

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Amanda Beatriz da Silveira

Influência da Velocidade de Criomoagem nas Propriedades Estruturais e
Magnéticas da Ferrita de Bismuto

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá
2024

Amanda Beatriz da Silveira

Influência da Velocidade de Criomoagem nas Propriedades Estruturais e Magnéticas da Ferrita de Bismuto

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá
2024

Este trabalho é dedicado ao meu avô e a todas as 6.919.573 vítimas da COVID-19.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, meu irmão e minha avó por todo o apoio em meio às dificuldades em prosseguir com a graduação, e o suporte financeiro para me subsidiar fora de minha cidade natal onde eu poderia realizar meus sonhos. Todo o carinho recebido quando voltava para casa me deu forças para prosseguir, e a compreensão da minha ausência enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho.

À Bateria Exateria por me proporcionar momentos de lazer e um ambiente no qual fiz tantas amizades e também pude expressar minha criatividade.

Aos amigos por sempre acreditarem em mim e me fazerem sentir acolhida em uma cidade diferente, na qual eu estava longe de minha família, mas jamais sozinha.

À minha psiquiatra e minha psicóloga por trazer seus conhecimentos profissionais em busca da saúde mental necessária para prosseguir com o curso de Física.

Ao meu avô, que mesmo tendo partido em meio à minha caminhada acadêmica se fez presente, nas memórias de quem sempre acreditou que a escolha da minha profissão fazia sentido, em nossos abraços quando eu voltava para visitá-lo, e todas as perguntas para compreender melhor o que eu estudava e quem eram meus professores. Um homem de empatia e simpatia invejável, sua falta foi sentida em todos os momentos, sua memória seguirá como meu maior exemplo de humanidade.

Ao meu orientador, por todo o conhecimento me passado, toda a paciência com minhas dificuldades, e pela chance de trabalhar com um profissional exemplar, o qual sempre acreditei ser a melhor escolha para o meu crescimento intelectual e profissional. Todo o seu esforço comigo foi memorável.

RESUMO

Intrinsecamente ligado ao crescimento da demanda tecnológica, o estudo de materiais que possuem aplicações interessantes à área da eletrônica, torna-se necessário. Nesse contexto, é atrativo o estudo do composto $BiFeO_3$, dadas suas características estruturais, as quais definem o material como um composto multiferroico magnetoelétrico, no qual há comportamento ferroelétrico e antiferromagnético à temperatura ambiente, diversificando sua aplicação tecnológica, como, por exemplo, nos dispositivos de memória não volátil, de armazenamento de dados, optoeletrônicos, entre outros. Com o propósito de melhorar sua baixa resposta magnética (comportamento antiferromagnético), o método de Moagem em Altas Energias, mais precisamente a aplicação da criomoagem no $BiFeO_3$, foi escolhido para nanoestruturar o composto. A nanoestruturação é um dos métodos encontrados na literatura que podem melhorar a resposta magnética de materiais multiferroicos, no caso do $BiFeO_3$, pela quebra da cicloide de spins, e assim possibilitar sua aplicabilidade tecnológica. A técnica de moagem a altas energias, aliada a um choque térmico, provou ser eficiente na fabricação de pós cerâmicos de $BiFeO_3$. Isso resultou em amostras com uma relação de intensidade do pico principal da fase secundária em relação ao pico do $BiFeO_3$, de 1,5%. A avaliação de Scherrer mostrou que os pós criomoídos em duas velocidades distintas (100 e 300 RPM) exibiram tamanhos de cristalito inferiores à amostra sem criomoagem (0 min), sugerindo que a elevação da velocidade de moagem diminuiu o tamanho de cristalito. A amostra de 300 RPM teve sua dimensão reduzida de 99 nm para 8 nm ($92\% \pm 173\%$), enquanto a de 100 RPM teve uma redução de 37 nm ($63\% \pm 12\%$). O aumento do nível de micro-strain foi de 0,09% para 0,26% a 100 RPM e de 1,13% a 300 RPM, o que representa um valor $335\% \pm 303\%$ maior que o maior nível de strain observado para a amostra criomoída em 100 RPM. O material também apresentou um aumento na resposta magnética (magnetização à 15 kOe), com um crescimento de 59% a 100 RPM e de 147% a 300 RPM, sugerindo que a velocidade de 300 RPM foi a mais eficiente para aprimorar a resposta magnética.

SUMÁRIO

1	Introdução	6
2	Fundamentação Teórica	8
2.1	Estruturas Cristalinas	8
2.2	Materiais Multiferroicos Magnetoelétricos	13
2.3	Ordenamentos Magnéticos	14
2.3.1	Materiais Ferroelétricos	21
2.4	Materiais Nanoestruturados	22
2.5	Breve Revisão Bibliográfica do $BiFeO_3$	23
2.5.1	Estrutura Cristalina	23
2.5.2	Estrutura Magnética	24
2.5.3	Efeitos da nanoestruturação no $BiFeO_3$	25
3	Técnicas Experimentais	26
3.1	Moagem em Altas Energias	26
3.1.1	Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas	27
3.1.2	Velocidade de Moagem	27
3.1.3	Tempo de Moagem	27
3.2	Sinterização	27
3.3	Difratometria de Raios X	28
3.3.1	Método de Scherrer e Debye-Scherrer	30
3.4	Criomoagem	31
3.5	Magnetometria de Amostra Vibrante	32
4	Procedimento Experimental	34
4.1	Moagem em Altas Energias	34
4.2	Sinterização	35
4.3	Criomoagem	35
4.4	Difratometria de Raios X	35
4.5	Magnetometria de Amostra Vibrante	36
5	Resultados e Discussão	38
6	Conclusão	51
	REFERÊNCIAS	53

Introdução

A Física da matéria condensada é definida, pelo dicionário Houaiss de física, como o estudo das propriedades físicas da matéria, em particular, é a que se ocupa com o comportamento de sistemas macroscópicos, e atualmente, aparece como o maior campo de estudo da física contemporânea. Antes chamada de física do estado sólido, que hoje é o nome de um de seus subcampos, a física da matéria condensada foi nomeada pelo motivo de que seus conceitos e técnicas desenvolvidas para estudos de sólidos, na verdade, aplicam-se também a sistemas de fluidos [1]. Ao refletir sobre a física da matéria condensada, e seu subcampo, a física do estado sólido, adentramos à Ciência dos Materiais. Esta, definida por Kittel, como o estudo das propriedades marcantes exibidas por átomos e moléculas nos seus arranjos regulares no interior de um cristal [2]. Inserido nesse contexto, temos um instigante composto cristalino, o $BiFeO_3$, o qual é interessante por fazer parte de um grupo seletivo de materiais, os materiais multiferroicos magnetoelétricos.

Para compreender os multiferroicos magnetoelétricos é preciso primeiramente entender o que são os materiais multiferroicos. Alguns materiais podem apresentar ordenamento elétrico, magnético ou elástico, sendo estes ordenamentos conhecidos como ordens ferroicas. Caso um material apresente duas ou mais destas ordens, ele é denominado multiferroico. Por sua vez, materiais multiferroicos magnetoelétricos são caracterizados pelo acoplamento entre seus parâmetros de ordem elétrica e magnética. O que torna esse material interessante para estudos e aplicações é sua interação com campos, sendo possível aplicar um campo elétrico para controlar sua magnetização e utilizar um campo magnético externo para polarizá-lo. Essa relação fornece um novo grau de liberdade, que permite o desenvolvimento de dispositivos inéditos, como diodos ópticos, dispositivos moduladores

de amplitude, polarização e fase de ondas ópticas, conversores de frequência, amplificadores e memórias não voláteis de múltiplo estado (através destas pode-se armazenar dados tanto na polarização magnética quanto na elétrica) [3, 4].

Nesse contexto é onde se insere o objetivo desse trabalho, o estudo de diferentes velocidades dentro do processo de criomoagem, induzido pelos trabalhos anteriores do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais acerca dos processos de moagem em altas energias e criomoagem da ferrita de bismuto [5, 6, 7]. A moagem em altas energias é um processo que resulta na redução de tamanho de partículas e que envolve o uso de moinhos de alta energia, nesse caso sendo utilizado o moinho planetário juntamente com esferas de moagem. No processo, a energia mecânica é transferida intensamente às partículas do material, causando colisões entre elas e colisão das esferas com a parede do vaso de moagem que quebra as partículas em tamanhos menores, sendo eficaz na produção de materiais nanométricos e na modificação de estruturas cristalinas. No entanto, a moagem em altas energias pode induzir efeitos indesejados, como soldagem a frio, que ocorre quando as partículas se fundem devido ao calor gerado durante o processo de moagem. Por esse motivo a criomoagem, por ser conduzida em baixas temperaturas e em regime de altas energias, tem a capacidade de minimizar os processos de soldagem a frio, característicos da moagem em altas energias, e assim promover a nanoestruturação de materiais. Desse modo, ao ser aplicada no processamento de pós do composto $BiFeO_3$, poderá induzir sua nanoestruturação e, conseqüentemente, a intensificação de suas propriedades ferroicas, em especial suas propriedades magnéticas.

Fundamentação Teórica

Ao longo desse capítulo serão abordados os conceitos teóricos que embasam o estudo para a síntese e compreensão do composto $BiFeO_3$ no trabalho. Os tópicos abordados versarão sobre conceitos relacionados a estruturas cristalinas, propriedades magnéticas e elétricas dos materiais e métodos de sinterização.

2.1 Estruturas Cristalinas

Visando compreender a cristalinidade do composto $BiFeO_3$, é importante definir o que caracteriza uma estrutura cristalina. Esta possui componentes de um material sólido, que podem ser tanto seus átomos quanto suas moléculas, organizados de forma periódica de longo alcance. Devido ao seu arranjo estrutural, surgem propriedades como minimização das repulsões íon-íon e os componentes do cristal se organizam da maneira mais compacta possível; assim, o caráter direcional das ligações covalentes é satisfeito, fazendo com que o material tenha a menor energia livre por volume. O resultante é um arranjo periódico tridimensional chamado estado cristalino [8].

Esses arranjos são redes constituídas por infinitos pontos, para os quais todo ponto tem a mesma vizinhança, e é na rede onde encontra-se a célula unitária (Figura - 2.1), a qual é caracterizada pelos parâmetros de rede, a , b e c e os ângulos da estrutura, α , β e γ .

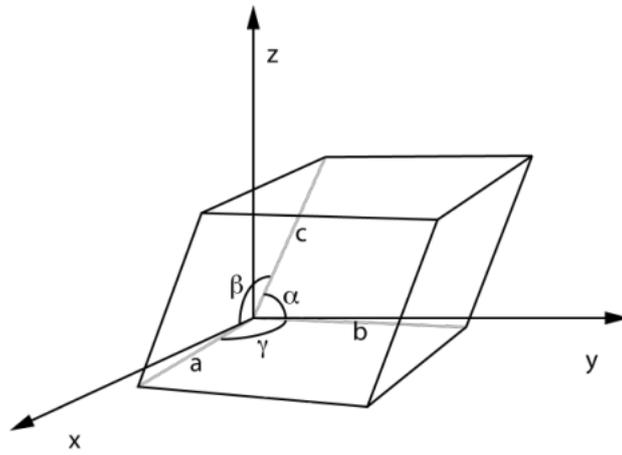


Figura 2.1: Célula unitária e seus parâmetros de rede a , b e c e α , β , γ .

Estes parâmetros determinam as sete simetrias possíveis, denominadas simetrias de Bravais vistas na figura Figura - 2.2 [9].

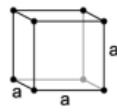
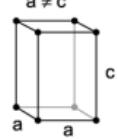
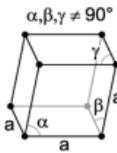
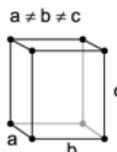
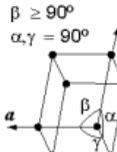
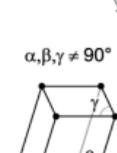
Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos Interaxiais	Geometria
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Figura 2.2: As sete simetrias de Bravais diferenciadas pelas suas relações axiais e ângulos de correlação.[10].

Definidas as simetrias de Bravais, ainda existe outra classificação para as estruturas cristalinas, esta chamada Redes de Bravais. No total, são 14 tipos diferentes, dispostos na Figura - 2.3.

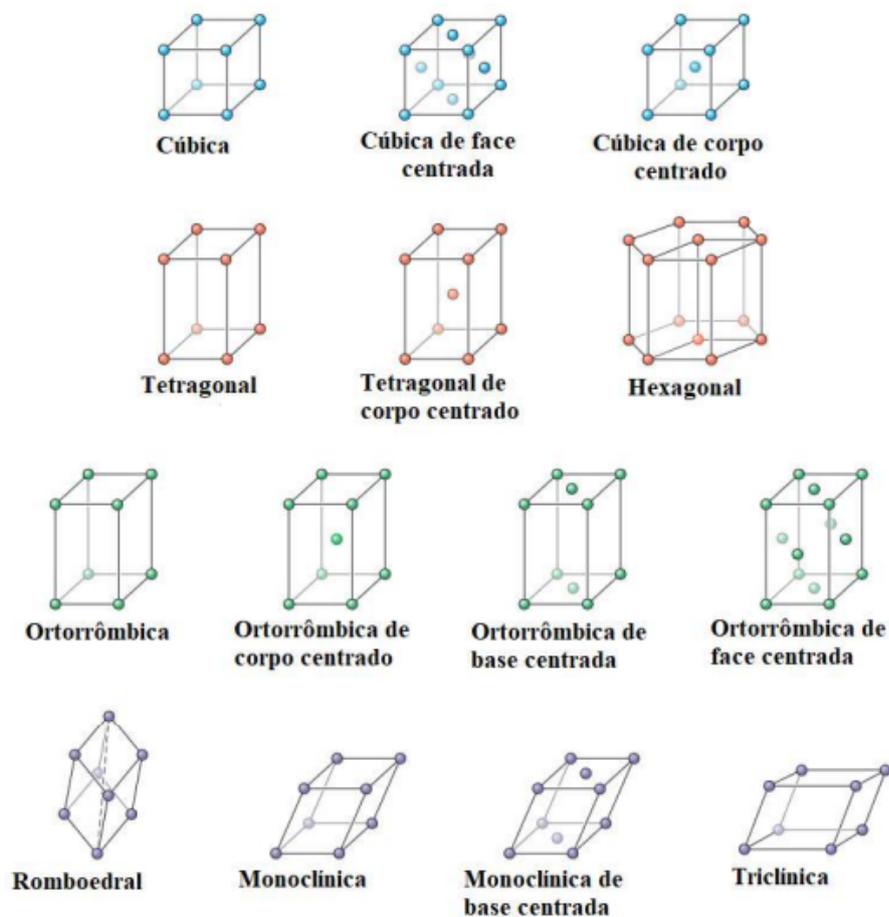


Figura 2.3: As 14 redes de Bravais[10].

Em 1839, William Hallows Miller (1801-1880) desenvolveu um sistema para categorizar planos e direções cristalográficas, o qual é uma ferramenta muito útil nos estudos de materiais cristalinos. Este sistema faz uso dos índices de Miller, dados por $(h, k e l)$ para referenciar essas direções e planos da estrutura cristalina do material [9, 11]. Para a determinação de uma direção cristalográfica, os seguintes passos devem ser seguidos:

1. Se constrói um sistema de coordenadas cartesianas e por conveniência se coloca a origem em um canto da célula unitária;
2. Determina-se um vetor que passa pela origem até o ponto desejado;
3. A projeção do vetor sobre os eixos do sistema de coordenadas é determinado em termos dos parâmetros de rede;

4. Reduz-se os valores das projeções à mínimos inteiros;
5. Representa-se os valores entre colchetes na forma $[uvw][10]$.

A representação da projeção vetorial na célula unitária e um modelo do processo de indexação podem ser observadas na Figura - 2.4.

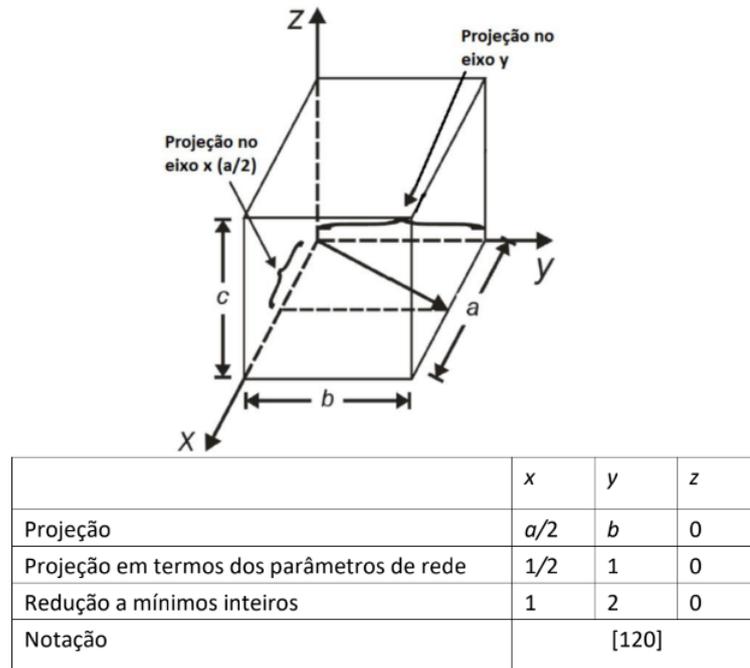
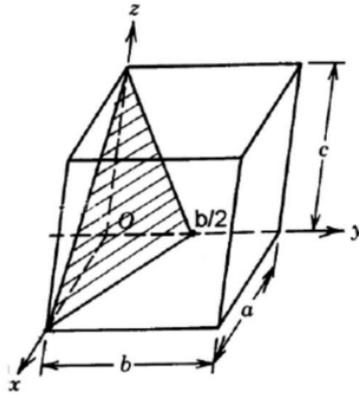


Figura 2.4: Representação da indexação de uma direção cristalográfica e exemplo de indexação.

O plano cristalográfico, o qual faz uso dos índices de Miller, requer certificar-se de que o plano não passe pela origem do sistema, caso isso ocorra, deve-se construir um plano paralelo dentro da célula unitária, feito isso, é necessário então determinar as coordenadas para os pontos onde o plano intersecta os eixos do plano cartesiano, o que deve ser feito em termos dos parâmetros de rede, em seguida, toma-se o valor inverso dos pontos de intersecção do plano com os eixos cristalográficos. Caso o plano seja paralelo a algum eixo, considera-se o ponto de intersecção no infinito, os valores obtidos são multiplicados por fatores comuns a fim de obter valores inteiros. Os três índices são apresentados entre parênteses, por exemplo h, k e l [12] de tal forma que o índice de Miller pode ser escrito como $(h\ k\ l)$. A Figura - 2.5 demonstra o plano cristalográfico em uma célula unitária e fornece uma demonstração da dedução do índice de Miller para este plano.



	x	y	z
Pontos de Intercepção	a	b/2	c
Pontos de Intercepção em termos de a, b e c	1	1/2	1
Inversos	1	2	1
Inversos Reduzidos	1	2	1
Notação	(121)		

Figura 2.5: Modelo de um plano cristalográfico de índice de Miller (121) [9].

2.2 Materiais Multiferroicos Magnetoelétricos

Um material multiferroico é aquele que possui mais de uma ordem ferroica em uma mesma fase. Além de possuir mais de uma ordem ferroica, em alguns casos, elas podem interagir entre si. Um material magnetoelétrico é aquele em que ocorre um acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. Esse acoplamento permite a polarização ser controlada por um campo magnético externo; já a magnetização pode ser controlada por um campo elétrico aplicado.

O acoplamento representado na Figura - 2.6 entre as propriedades ferroelétrica e ferromagnética abre uma variedade de oportunidades para aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores, memórias de acesso aleatório RAM (random access memory) não voláteis e dispositivos de armazenamento de dados. Em dispositivos de memória, o acoplamento entre magnetização e polarização pode permitir o desenvolvimento de memórias não voláteis de baixo consumo de energia. Além disso, em sensores, esses materiais podem oferecer maior sensibilidade e controle. Outras aplicações incluem dispositivos de processamento de informação e transdutores de energia. [13]

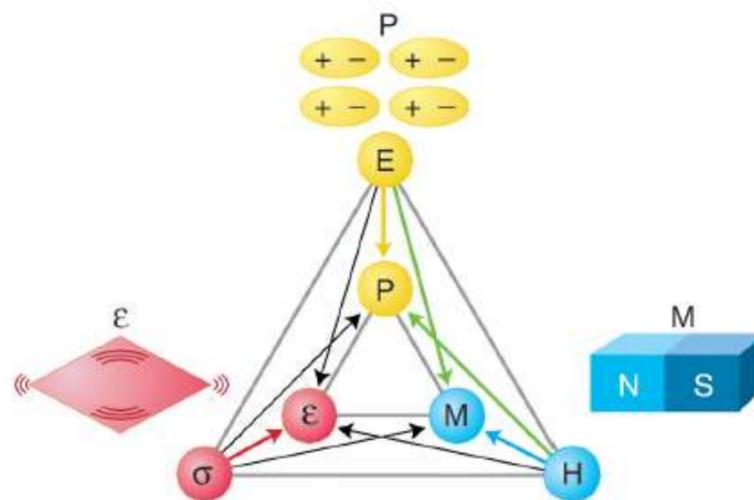


Figura 2.6: Esquema da interação entre os diferentes tipos de ordenamentos ferroicos. O campo elétrico E (amarelo) controla a polarização P (amarelo), o campo magnético H (azul) controla a magnetização M (azul) e o stress ϵ (vermelho) controla o strain σ (vermelho). Nos materiais multiferroicos pode ocorrer a interação entre duas ou mais ordens ferroicas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P e um campo elétrico pode controlar a magnetização M (flechas verdes) [14].

Embora os materiais multiferroicos magnetoelétricos tenham um grande potencial, há desafios significativos a serem superados. Isso inclui encontrar materiais que exibam fortes acoplamentos a temperaturas ambiente, melhorar a eficiência desses materiais e compreender os mecanismos subjacentes ao acoplamento entre as ordens elétricas e magnéticas.

2.3 Ordenamentos Magnéticos

O fenômeno magnetismo é conhecido desde a Grécia antiga, pela primeira vez citado pelo filósofo Tales de Mileto, séc. XI a.C., na região da Ásia chamada de Magnésia. Foi notado o comportamento magnético ferromagnético no minério Magnetita; acreditou-se que esse comportamento se dava pela “alma” que o minério possuía.

Há vários tipos de ordenamentos magnéticos, antes de entrar em detalhes sobre cada um, é preciso estabelecer a origem do Momento Magnético (intensidade magnética). Uma contribuição está relacionada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo, ou

seja, está relacionada ao momento angular orbital, este depende do estado eletrônico ocupado pelo elétron que é definido por:

$$\mu_{orbital} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.1)$$

sendo μ_B o magneton de Bohr, que é uma quantidade fundamental do magnetismo e l o número quântico do momento angular orbital, que pode assumir valores inteiros não negativos, sendo usados para determinar as características do movimento rotacional orbital da partícula.

A segunda contribuição está associada ao momento angular intrínseco do elétron, ou seja, está associada ao seu momento de spin. Por sua vez, o spin de um elétron é definido pelo seu número quântico s que pode ser $\pm 1/2$. O momento de spin está associado a um momento magnético e pode ser escrito como:

$$\mu_{spin} = \mu_B g \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.2)$$

onde g é o fator giromagnético de valor aproximado 2; esse fator tem esse valor para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z , seja aproximadamente μ_B . Uma vez que os momentos magnéticos orbitais e de spin são grandezas vetoriais, o momento magnético total de um átomo é a soma vetorial desses momentos. O comportamento magnético macroscópico é oriundo do alinhamento desses momentos magnéticos, que depende da soma vetorial dos mesmos, e há dois possíveis resultados para sua soma. Os momentos magnéticos podem estar orientados de forma a se cancelarem, resultando em um momento magnético total nulo. Em qualquer outra orientação, eles resultam em um momento magnético total não nulo, resultando assim, por meio das forças de interação, em um ordenamento magnético macroscópico do material [15, 10].

Sabendo dessa condição inicial, é preciso fundamentar que, cada ordenamento magnético (diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo) é intrínseco a cada material, e por consequência, cada ordenamento corresponde a uma resposta diferente ao campo magnético aplicado. A explicação para existirem esses ordenamentos se dá pelas seguintes interações:

- Interação dipolo-dipolo: dependente da distância entre os dipolos e suas orientações, com momentos magnéticos que tendem a se alinhar paralelamente uns aos outros para minimizar a energia do sistema. Tem sua interação direta pequena o suficiente para não causar resposta macroscópica, desse modo, outras interações se sobrepõem.

- Interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM): pode levar a padrões de spin helicoidais e afetar as propriedades magnéticas do material, logo que o hamiltoniano que descreve a interação de troca entre dois spins contem um produto escalar dos dois spins S_1 e S_2 , sendo a energia minimizada se eles forem colineares, qualquer desvio está associado a um custo energético, a interação DM tem tendência de rotacionar os spins em pequenos ângulos buscando um ganho energético. Ocorre em antiferromagnéticos resultando no efeito conhecido como ferromagnetismo fraco [16].
- Interação de supertroca: interação de troca magnética indireta entre íons magnéticos que são separados por íons não magnéticos em um material. Tem sua resposta de longo alcance, e acontece geralmente em óxidos, logo que as interações magnéticas são intermediadas por átomos vizinhos (átomos não magnéticos).
- Interação de troca direta: responsável pela orientação paralela ou antiparalela dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente. Acontece dada a sobreposição eletrônica das funções de onda de dois átomos vizinhos. A energia de troca entre dois átomos é definida pela diferença entre as configurações de spin paralelos e antiparalelos, dependendo da distância entre spins ou momentos magnéticos. Tem sua resposta de curto alcance que em geral não sobrepõe aos efeitos térmicos.

Diamagnetismo

Os átomos que compõem os materiais diamagnéticos não possuem momento magnético; portanto, na falta de um campo magnético externo, esses materiais não exibem momento de dipolo magnético. Quando expostos a um campo magnético externo, esses materiais apresentam seu momento de dipolo magnético alinhado de forma antiparalela ao campo [11]. Na ausência de um campo magnético externo, tais materiais não apresentam momento de dipolo magnético e, desta forma, não é observada certa dependência do mesmo com a temperatura [12].

Paramagnetismo

O fenômeno conhecido como paramagnetismo ocorre quando materiais com momentos magnéticos permanentes ou induzidos tendem a se alinhar com um campo magnético externo; entretanto, a agitação térmica desse material age de maneira contrária ao alinhamento dos momentos de dipolo, diminuindo sua susceptibilidade magnética [12].

Na Figura - 2.7 está representado os comportamentos característicos de um material paramagnético. Em (a) é possível ver a ilustração dos átomos do material com seus momentos de dipolo na ausência de um campo magnético externo, que não interagem entre si e não apresentam uma direção preferencial de alinhamento, podendo ser observada uma magnetização resultante nula. Em (b) é possível constatar que com o aumento da temperatura também aumenta o inverso da susceptibilidade magnética do material, o que traz maior desordem aos momentos magnéticos dos átomos. E em (c) está a curva característica de magnetização dos materiais paramagnéticos, que com o aumento do campo também há aumento de sua magnetização, a qual, não havendo outras forças contrárias, pode ter seus momentos magnéticos alinhados, havendo grande resposta magnética.

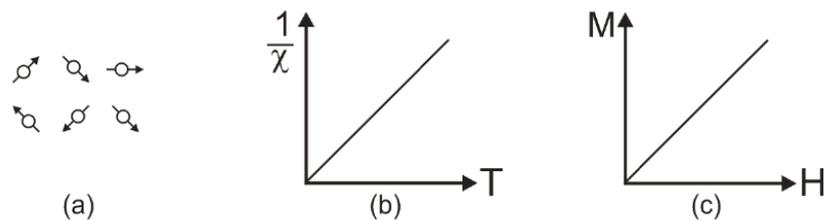


Figura 2.7: Comportamento de um material paramagnético: (a) átomo de um material paramagnético com setas representando seu momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética (facilidade com que um material pode ser magnetizado) em função da temperatura e (c) magnetização em função do campo externo aplicado [12]

Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos, na ausência de um campo magnético externo, têm seus domínios magnéticos (região microscópica em um material magnético onde os momentos magnéticos dos átomos ou íons estão alinhados em uma direção particular) determinadamente arranjados, o que faz com que exista magnetização macroscópica. Sendo submetidos a um campo externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção desse campo, aumentando a magnetização do material. Ao remover esse campo, observa-se uma magnetização remanescente não nula, como pode ser observado na Figura - 2.8(c). Essa magnetização remanescente ocorre pois parte dos domínios magnéticos permanece alinhada com o campo que foi removido. [11]

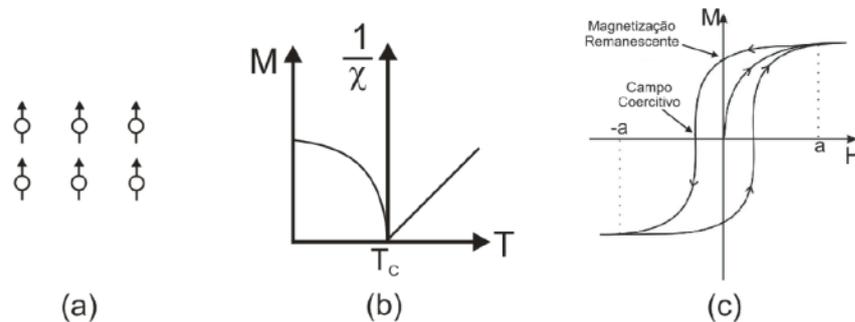


Figura 2.8: Comportamento de um material ferromagnético: (a) átomo de um material ferromagnético com setas representando seu momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética (facilidade com que um material pode ser magnetizado) em função da temperatura e (c) magnetização em função do campo externo aplicado.[10]

Os materiais ferromagnéticos ao serem submetidos a altas temperaturas podem perder sua magnetização espontânea e então se comportarão como um material paramagnético (domínios magnéticos desalinhados sem aplicação de um campo magnético externo). A temperatura acima da qual ele se torna um material paramagnético é conhecida como temperatura Curie (T_c). A Figura - 2.8 (a) apresenta o comportamento dos momentos de dipolo magnético dos átomos de um material ferromagnético após a aplicação de um campo magnético externo, alinhados e ordenados. Na Figura - 2.8 (b) observa-se o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Na Figura - 2.8 (c) é apresentado o comportamento da curva de magnetização em função do campo aplicado para um material ferromagnético, onde nota-se a magnetização de saturação, em $(-a$ e $a)$, a magnetização remanescente ao retirar o campo magnético externo e o campo coercitivo, que é o campo necessário para remover a magnetização remanescente do material [10].

Antiferromagnetismo

Os domínios magnéticos de um material antiferromagnético se organizam inversamente, com intensidades iguais. Ao ocorrer esse fenômeno, os momentos magnéticos resultam em uma magnetização líquida total quase nula. Isso ocorre porque os momentos magnéticos opostos em diferentes domínios magnéticos compensam [12].

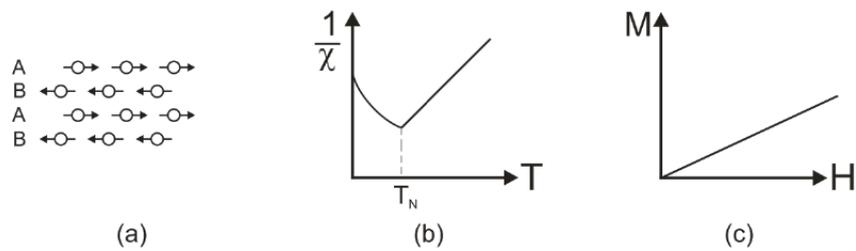


Figura 2.9: Comportamento de um material antiferromagnético: (a) átomo de um material antiferromagnético com setas representando seu momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética (c) magnetização em função do campo externo aplicado.[10]

Na Figura - 2.9 (a) observamos os átomos de uma estrutura cristalina com seus momentos de dipolo organizados de forma antiparalela e com mesma intensidade, em (b) é visto o decaimento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura até atingir a temperatura de Néel, que é quando o material transita para o comportamento paramagnético. A partir desse momento, o gráfico cresce linearmente como o esperado de um material paramagnético, e em (c) há o crescimento da magnetização em função do campo magnético aplicado, logo que ao ser aplicado um intenso campo magnético parte dos momentos de dipolo se alinham paralelamente ao campo externo aplicado. Para que todos os momentos de dipolo sejam alinhados paralelamente, é necessária a aplicação de um campo magnético extremamente intenso, sendo dessa forma praticamente inalcançável a saturação da magnetização em um material antiferromagnético [12].

Ferrimagnetismo

Por outro lado, ordenamentos magnéticos organizados de forma inversa também podem ser vistos no ferrimagnetismo; entretanto, a resposta magnética que surge é o que faz a diferença principal. As intensidades magnéticas dos domínios magnéticos em materiais ferrimagnéticos variam; assim, a magnetização líquida não é nula mesmo quando os alinhamentos são opostos.

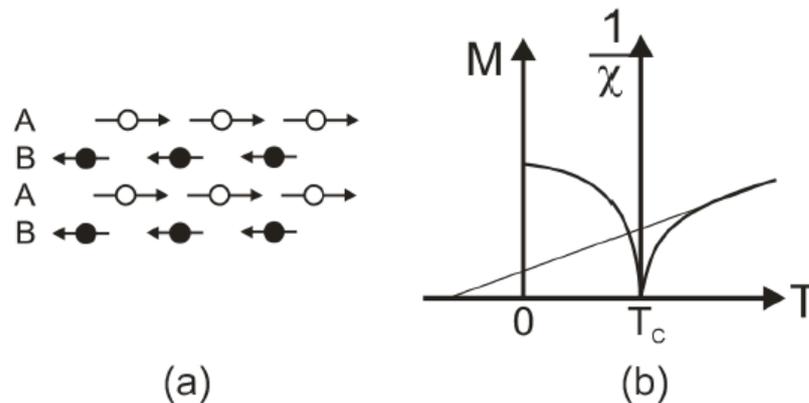


Figura 2.10: Comportamento de um material ferrimagnético: (a) átomo de um material ferrimagnético com setas representando seu momento de dipolo magnético, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética e magnetização em função da temperatura.[12]

Os materiais ferrimagnéticos, assim como os ferromagnéticos, exibem uma magnetização espontânea, possuindo o fenômeno de saturação de magnetização e histerese magnética. Na Figura - 2.10 (a) é representado os átomos de um material ferrimagnético com seus momentos de dipolo alinhados antiparalelamente com intensidades diferentes, e em (b) é observada a magnetização do material e o inverso da susceptibilidade em função da temperatura, na qual sua magnetização espontânea desaparece acima da temperatura de Curie (T_c) comportando-se como um material paramagnético [12].

Ordenamento Espiral

Os ordenamentos em espiral, mesmo ocorrendo com menor frequência, são importantes para o trabalho, uma vez que o composto $BiFeO_3$ apresenta ordenamento cicloidal. Sendo a estrutura magnética colinear ou não colinear, esse tipo de ordenamento é encontrado geralmente em materiais cujos átomos magnéticos que os compõem estão dispostos em camadas. Algumas dessas estruturas são apresentadas na Figura - 2.11.

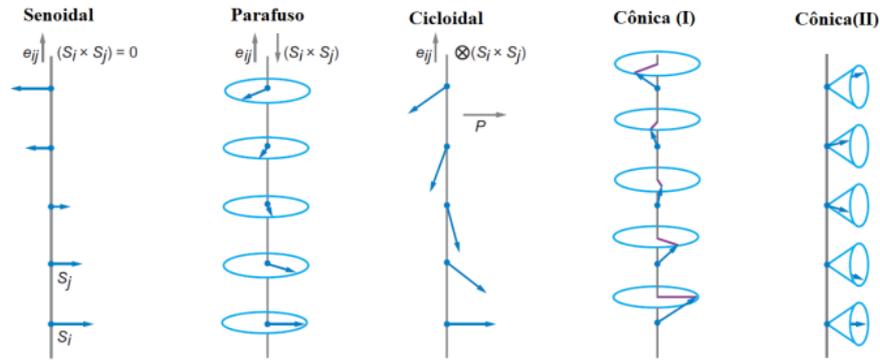


Figura 2.11: Ilustração esquemática de estruturas magnéticas (a) senoidal, (b) parafuso, (c) cicloidal e (d)-(e) cônicas, todas apresentam a mesma direção mas diferentes graus de ordenamento.

Os vetores de rotação estão dentro de um plano tal que os componentes da rotação ao longo de dois eixos em ângulos retos no plano têm uma variação periódica ao longo de alguma direção arbitrária no cristal[10]. O ordenamento cicloidal, representado pela ferrita de bismuto, tem o vetor diretor \vec{e}_{ij} ligando os vizinhos i e j , na qual o produto de $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ é perpendicular a \vec{e}_{ij} [7].

2.3.1 Materiais Ferroelétricos

A principal característica da ferroeletricidade é a reversibilidade da polarização espontânea por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Esse fenômeno possibilita obter a curva que é característica dos ferroelétricos, conhecida como histerese ferroelétrica (Figura - 2.12). Esses materiais são compostos por regiões que apresentam o mesmo alinhamento dos dipolos elétricos; essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos. Quando aplicado um campo oscilante (AC) em um material ferroelétrico, observamos um comportamento não linear, diferentemente de um dielétrico comum. A polarização aumenta com a aplicação do campo até atingir uma polarização de saturação (P_s) na qual todos os dipolos estão alinhados na mesma direção do campo. Ao diminuir o campo aplicado, a polarização diminui até a completa remoção do campo, em que se observa uma polarização remanescente (P_r), ou seja, ao remover o campo externo ainda há um resíduo de polarização. Já a quantidade de campo necessária para levar a zero P_r é conhecida por campo coercitivo (E_c). Ao inverter o campo elétrico aplicado, o ciclo de histerese se fecha. [6]

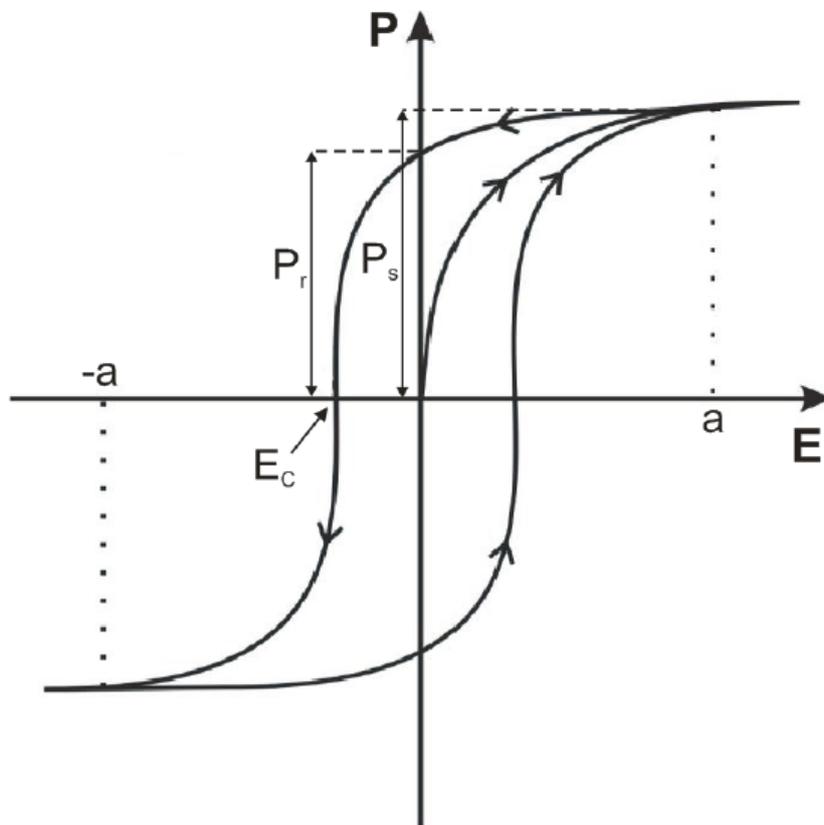


Figura 2.12: Curva de histerese ferroelétrica característica. A aplicação de um campo elétrico externo induz a movimentação das paredes de domínio dando origem ao comportamento ferroelétrico [12].

Os materiais ferroelétricos podem ser subdivididos em grupos, de acordo com sua estrutura. Esses podem apresentar estruturas cristalográficas dos tipos Perovskita, Aurivillius e Tungstênio Bronze. Os ferroelétricos que têm sido talvez mais estudados são aqueles que apresentam estrutura Perovskita, devido não só à sua simplicidade, possuindo uma composição química geral muito simples, dada na forma ABO_3 , mas também pela capacidade de intensificação das propriedades físicas do material, em relação às outras estruturas, o que gera um grande número de aplicações, como diodos ópticos e memórias não voláteis [17].

2.4 Materiais Nanoestruturados

O desenvolvimento de novos métodos de síntese de materiais nanocristalinos e o avanço de técnicas de caracterização permitiram e continuam permitindo uma melhor

compreensão da relação entre as dimensões e as propriedades de um determinado material. Os materiais são, em geral, classificados como nanoestruturados quando uma de suas dimensões está entre 1 e 100 nm [5]. Um material nanométrico apresenta propriedades distintas ou intensificadas quando comparado ao material com dimensões maiores, entre elas suas propriedades quânticas, que são amplificadas, afetando as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos materiais, alta relação área-superfície, que pode levar a uma maior reatividade química, e ainda o aumento da resistência mecânica.

Materiais nanoestruturados podem ser obtidos por meio de duas classes de sínteses (Figura - 2.13). No processamento conhecido como *Bottom-Up*, parte-se de átomos ou moléculas para consolidar o material, seja em nanopartículas, nanotubos, nanofios etc. Em geral, esse tipo de técnica se dá por meio de rotas químicas de síntese, como co-precipitação, sol-gel ou condensação de gases. Por outro lado, existem os processamentos chamados de *Top-down*, que partem de sólidos com tamanho micrométrico ou ainda maiores para materiais nanoestruturados por meio de sua decomposição estrutural. A técnica *Top-down* mais comum aplicada para obtenção de materiais nanoestruturados é a moagem em altas energias, que utiliza choques mecânicos a fim de formar compostos ou diminuir o tamanho das partículas [6].

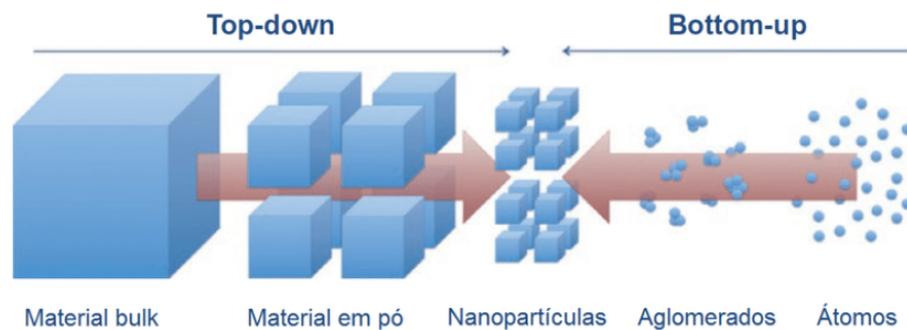


Figura 2.13: Representação dos processos de *Bottom-Up* e *Top-down* [18].

2.5 Breve Revisão Bibliográfica do $BiFeO_3$

2.5.1 Estrutura Cristalina

O $BiFeO_3$, é um composto cristalino magnetoelétrico, e por meio de estudos de espectroscopia Mössbauer foi possível classificar a célula unitária do $BiFeO_3$ como uma perovskita [19]. Ademais, estudos realizados por meio de difração de nêutrons e difração de raios X, em pós policristalinos e monocristais, respectivamente, permitiram

analisar a célula unitária ainda mais a fundo, determinando que esta pertence ao grupo espacial $R3c$, de simetria romboédrica [20]. A estrutura cristalina da Ferrita de Bismuto, representada na Figura - 2.14, tem a distorção de rede concedida ao material de natureza multiferroica, nesse caso apresentando dois comportamentos ferroicos simultaneamente: ferroeletricidade e ferromagnetismo. [21].

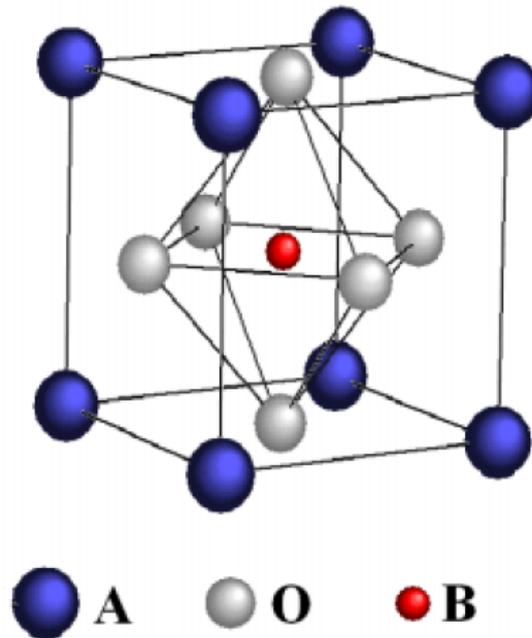


Figura 2.14: Representação da estrutura Perovskita do tipo ABO_3 , A B e C representam respectivamente os íons de bismuto, ferro e oxigênio. Tem simetria romboédrica e polarização elétrica ao longo da direção [111] [7].

Além disso, pesquisas envolvendo análise térmica diferencial encontraram que o material possui transições de fase de ferroelétrica para paraelétrica por volta de $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ e transição magnética de antiferromagnética para paramagnética em torno de $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22], o que estabelece que a ferrita de bismuto tem comportamento ferroelétrico e antiferromagnético à temperatura ambiente, atraindo estudos para a diversificação na sua aplicação tecnológica.

2.5.2 Estrutura Magnética

É importante compreender o papel da estrutura magnética do $BiFeO_3$, caracterizada por um ordenamento cicloidal de spins (causado pela Interação Dzyaloshinskii-Moriya) com comprimento de correlação de 64 nm , que resulta em uma magnetização macroscopi-

camente nula [23]. Este fato restringe fortemente a aplicação tecnológica deste composto, por consequência, a técnica de criomoagem aparece como uma possível candidata à otimização de suas propriedades ferroicas [24], visto que a nanoestruturação do composto a tamanhos inferiores ao período de correlação de sua estrutura magnética, assim como a inserção de micro-strain em sua rede cristalina, tem o potencial de maximizar suas respostas ferroicas [25].

2.5.3 Efeitos da nanoestruturação no $BiFeO_3$

Há um grande interesse no entendimento de como a nanoestruturação do $BiFeO_3$ afeta suas propriedades, principalmente as propriedades magnéticas, ferroelétricas e ainda o acoplamento entre elas. Essas propriedades fundamentais são as chaves para a evolução desse sistema ao nível de aplicações tecnológicas. O composto $BiFeO_3$ encontra dificuldades em ser utilizado para o desenvolvimento de dispositivos por dois principais motivos, devido a altas correntes de fuga e devido à presença da cicloide de spins. As altas correntes de fuga podem ser resultado de vazamentos de carga, impurezas, defeitos na estrutura do material ou outras causas que podem fazer com que o dispositivo use muita eletricidade, diminuindo sua eficiência e causando aquecimento indesejado. Já a presença da cicloide de spins pode alterar o comportamento magnético de materiais e as propriedades de dispositivos magnéticos [6].

Tratando das propriedades ferroelétricas, parâmetros estruturais vêm sendo usados para descrever a relação entre a polarização espontânea e o tamanho de partícula. Do ponto de vista magnético, a nanoestruturação pode acarretar em uma mudança do comportamento antiferromagnético, característico do $BiFeO_3$ para um comportamento ferrimagnético [26]. Uma explicação para esse fenômeno se dá pela quebra da cicloide de spins que se forma. Caso o tamanho das partículas seja menor que o período da cicloide (64 nm), uma magnetização resultante é observada [27, 6].

Apesar de claramente as propriedades magnéticas possuírem relação com a cicloide de spins, outros fenômenos podem estar associados ao aumento da magnetização, como magnetização induzida pela superfície devido a um desequilíbrio nos spins da superfície ou ainda um aumento na inclinação dos spins causado por strain na rede cristalina. [6]

Técnicas Experimentais

Para contextualizar alguns procedimentos experimentais com sua fundamentação teórica, esse capítulo trará informações sobre características da moagem em altas energias, sinterização, criomoagem, difratometria de raios X e análise de amostra vibrante.

3.1 Moagem em Altas Energias

O processo de moagem em altas energias, desenvolvido pelo laboratório da International Nickel Company em 1966, parte de um conceito relativamente simples: utilizar um cadinho e esferas metálicas, ambos de alta dureza, para tornar uma mistura em pó de precursores em uma composição homogênea. Por meio de um moinho, o cadinho é rotacionado e esse movimento faz com que as esferas metálicas no seu interior se choquem; porém, devido à presença do pó, este se encontra entre as esferas e o vaso de moagem durante as colisões, absorvendo a energia dessas colisões. Através deste método pode-se realizar transformações físico-químicas e químicas na amostra [28]. É importante então compreender como estas colisões proporcionam misturas mais homogêneas. Os impactos fazem com que as partículas colididas sejam soldadas, aumentando em tamanho; então novas colisões fraturam e laminam a superfície das novas partículas. De início, estas novas partículas são frágeis e tendem a se aglomerar, mas com o passar do tempo se tornam mais rígidas e as fragmentações diminuem. Após um certo período, é atingido um equilíbrio entre as taxas de fratura e as taxas de soldagem das partículas; logo, o tamanho das partículas chega a um limite. Os tópicos a seguir explicam as principais características do processo de moagem em altas energias.

3.1.1 Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas

Como a transferência de energia no processo de moagem em altas energias ocorre devido às colisões, o número de esferas influencia diretamente na quantidade de energia transferida à amostra em um determinado intervalo de tempo. Aumentar o tempo de moagem permite que ocorram mais colisões, assim como aumentar a massa das esferas. Ou seja, é possível atingir certo nível de energia na amostra, tanto variando o tempo de moagem, quanto aumentando a quantidade de esferas, ou seja, alterando a razão entre as massas das esferas e dos pós precursores. É comum durante a prática experimental fixar uma destas variáveis e alterar a outra, de forma que os efeitos da variação sejam controlados.

3.1.2 Velocidade de Moagem

A quantidade de energia transferida para a amostra é diretamente proporcional à velocidade de moagem, porém pode ser uma fonte de problemas durante os trabalhos experimentais e deve ser trabalhada com cautela. É intuitivo se imaginar que apenas aumentar a velocidade do moinho pode acelerar o processo experimental, transferindo a energia desejada rapidamente; entretanto, elevar a velocidade e a energia do sistema faz com que a temperatura no recipiente do material aumente, o que pode gerar contaminações na amostra, tanto pelas esferas e pelo cadinho, quanto pela formação de fases indesejadas na amostra.

3.1.3 Tempo de Moagem

Este influencia na quantidade de energia transferida para o sistema, assim como as demais variáveis mencionadas. A variação do tempo possibilita também melhor controle da temperatura do cadinho, sendo possível controlar a moagem com pausas estratégicas para que o vaso de moagem resfrie, evitando que o pó seja contaminado por fases secundárias.

3.2 Sinterização

A sinterização é o método mais antigo para a fabricação de cerâmicas, especialmente de tijolos, telhas, pisos, azulejos e utensílios. A sinterização de pós é também largamente aplicada na produção de refratários, polímeros, metais e de alguns tipos de materiais compósitos. O material estudado no presente trabalho é um exemplo multiferroico que

pode ser obtido através desse mecanismo. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrômetros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união pela fusão de superfícies adjacentes; muitas vezes as partículas em contato podem ser até milimétricas. Caso a temperatura do ambiente ultrapasse o ponto de fusão de algumas partículas, ocorrerá a sinterização pela formação de uma fase líquida. No processo de sinterização, as áreas de contato formadas durante a compactação apresentam redução da área superficial e do raio de curvatura, podendo ocorrer uma perda do contorno original da partícula. A movimentação dos átomos propicia a união das partículas por meio da formação de um pescoço de sinterização, que eleva a resistência do material.

3.3 Difratometria de Raios X

O método da difratometria de raios X permite acessar mais informações a respeito da amostra analisada, como identificar a formação de fases cristalinas, o que ocorre por meio da interação entre o raio X e a estrutura cristalina do material. O princípio físico fundamental por trás deste método é a difração, um conceito bastante conhecido na área de física do estado sólido. Por meio da difração, é possível aplicar a lei de Bragg, a qual expressa a relação entre a difração de ondas eletromagnéticas e a estrutura cristalina dos materiais, de tal forma que, quando satisfeita, pode-se observar interferências construtivas no detector. Devido à natureza periódica de um cristal, é possível encontrar planos cujos átomos são espaçados de maneira regular entre si. Em consequência, ao incidir uma onda eletromagnética com comprimento de onda da ordem do espaçamento interplanar, condição satisfeita por fótons de raio X, no material, esta é refletida specularmente por mais de um plano e, por causa da distância entre tais planos, os sinais gerados pelo raio X incidente ficam defasados. Para que a interferência entre estes raios seja construtiva, é necessário que a sua diferença de fase seja um múltiplo inteiro de 2π . Pela Figura - 3.1 é possível visualizar a trajetória de dois feixes incidentes em planos cristalinos separados por uma distância d . Tais feixes possuem tanto o mesmo comprimento de onda λ quanto o mesmo ângulo de incidência θ . Logo, é viável deduzir que, para que a defasagem seja 2π , é preciso que a diferença entre os caminhos dos feixes seja um múltiplo inteiro de λ , o que permite então formular a lei de Bragg:

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

Na qual d é a distância entre os planos de átomos no cristal, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro (o número de ordem do pico de difração) e λ é o comprimento de onda dos raios X.

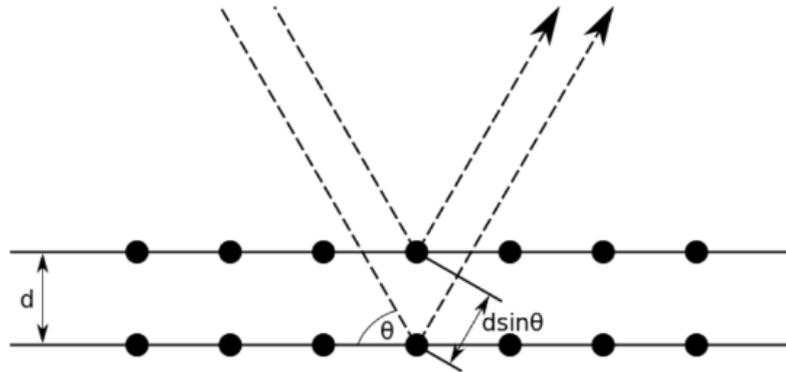


Figura 3.1: Raios X incidentes em planos cristalinos [23]

Existem dois métodos de análise de difratometria, um trabalha com mais de um comprimento de onda com um ângulo fixo, enquanto o outro varia o ângulo de incidência de um feixe monocromático. O primeiro é mais adequado para pesquisas que envolvem monocristais, já o segundo método, o qual é empregado no presente trabalho, é utilizado para materiais policristalinos. Na Figura - 3.2 podemos ver um exemplo de uma difratometria de raios x feita durante o trabalho, de uma amostra não criomóida de $BiFeO_3$.

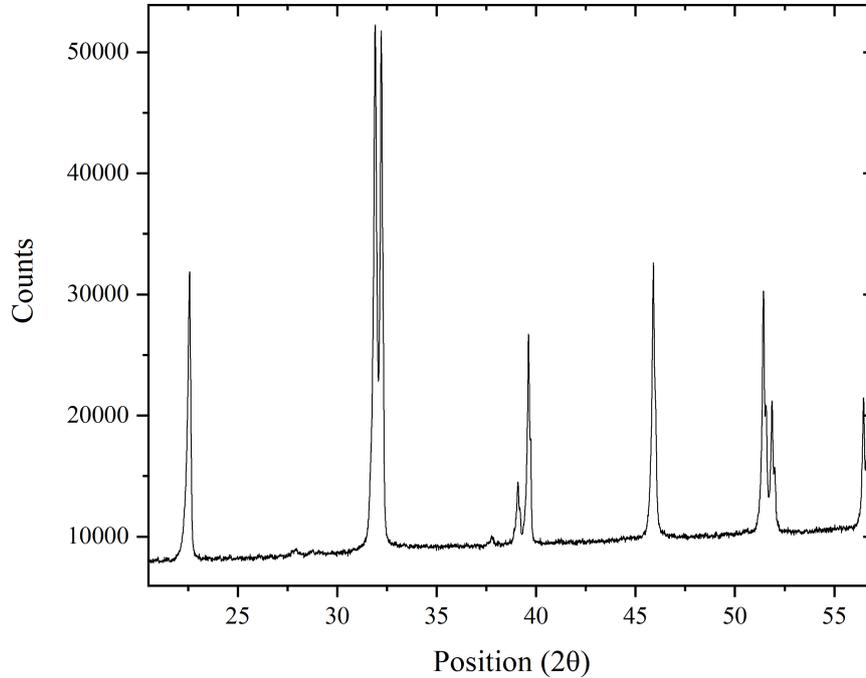


Figura 3.2: Difratoograma de raios x obtido no trabalho, com seus eixos representando o pico de difratometria nas posições 2θ .

3.3.1 Método de Scherrer e Debye-Scherrer

O método de Scherrer é um método simples para determinar o tamanho de cristalito que compõe as partículas de um determinado material por meio da análise da largura a meia altura de um dos picos presentes no difratograma. Existem três fatores que contribuem com a largura a meia altura em um difratograma: (i) Contribuição instrumental, (ii) Tamanho de cristalito e (iii) strain [29, 6]. Um cristalito representa a menor partícula que reflete a estrutura cristalina de um sólido, e micro-strain caracteriza pequenas deformações em um material em escala microscópica. A largura a meia altura do pico de Bragg é uma combinação de efeitos dependentes do instrumento e da amostra. Para dissociar essas contribuições, é necessário coletar um padrão de difração e descontar a largura a meia altura encontrada com a ajuda da equação (3.2) [25].

$$B_c^2 = (B_{medido})^2 - (B_{instrumental})^2. \quad (3.2)$$

Na qual, B corresponde à largura a meia altura medida e da contribuição instrumental, e B_c a largura a meia altura do material. Em um caso ideal esse alargamento instrumental não existiria. Porém, é possível determiná-lo realizando uma medida utilizando LaB_6 e ajustando a largura a meia altura com a função de Caglioti (3.3) na qual o parâmetro W nos dá a largura instrumental [6].

$$B_{instrumental}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W. \quad (3.3)$$

Normalmente, no procedimento de Scherrer, todas as contribuições provenientes de micro deformações (micro-strain ou σ) são ignoradas. A contribuição para a largura e altura, excluindo a instrumental, é decorrente do tamanho do cristalito. Obtendo a equação que retrata o alargamento dos picos, vinculando-a exclusivamente ao tamanho do cristalito [25], na seguinte forma:

$$B_c = \frac{k\lambda}{L \cos\theta}; \quad (3.4)$$

sendo λ o comprimento de onda do raio X utilizado, θ é o ângulo de incidência em radianos, também conhecido como ângulo de Bragg, k é o fator de forma geralmente utilizado como 0,9 quando se trabalha com partículas de morfologia preferencialmente esférica, L é o tamanho de cristalito e B_c é a largura a meia altura.

Para determinar o valor de micro-strain das amostras, é utilizado o método de Debye-Scherrer, no qual em sua equação (3.5), leva em conta o ângulo de difração e sua largura a meia altura com a correção da contribuição instrumental pela equação (3.6) (B_{strain}) [30].

$$\sigma = \frac{B_{strain}}{4 \tan\theta}, \quad (3.5)$$

$$B_{strain}^2 = (B_{medido})^2 - (B_{instrumental})^2. \quad (3.6)$$

3.4 Criomoagem

A criomoagem pode ser considerada como uma extensão da moagem em altas energias que, neste caso, utiliza nitrogênio líquido (a $-171^\circ C$) com o propósito de reduzir a temperatura do sistema de moagem. A criomoagem pode ser aplicada tanto em moinhos do tipo Shaker quanto em moinhos planetários. Inicialmente, a moagem em baixas temperaturas foi pensada e aplicada para obtenção de nanopartículas metálicas em larga escala. Kumar e colaboradores [31], em 2016, obtiveram nanopartículas de prata entre

2 e 15 nm a partir de partículas micrométricas após 400 min de criomoagem. Dentre as vantagens da aplicação da criomoagem na nanoestruturação de compostos, podemos citar [32]:

- 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 das “micro-deformações” da rede cristalina [33].

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. [6]

3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica para caracterizar compostos magnéticos de maneira rápida, simples e com baixo custo de operação [34]. O funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante é simples e um esquema do aparato é apresentado na Figura - 3.3. A amostra é fixada em uma haste rígida ligada a um elemento vibrante (em geral utilizam-se alto-falantes) comandado por um gerador de funções. A amostra é então submetida a um movimento vibratório e, em seguida, submetida a um campo magnético gerado por um eletroímã. O campo magnético aplicado age perpendicularmente ao movimento da amostra, fazendo com que os momentos magnéticos do composto se alinhem na direção do campo. Desta forma, a orientação magnética provocada pelo campo aplicado induz um campo magnético resultante que, devido ao movimento vibratório, induz uma variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras, também chamadas de *pick-ups*. A variação do fluxo magnético, por sua vez, induz uma diferença de potencial (ddp) que é amplificada por um sistema *lock-in* que tem como função principal filtrar as frequências, tendo como referência a frequência do alto-falante. O campo elétrico induzido nas bobinas coletoras pode ser expresso por:

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft). \quad (3.7)$$

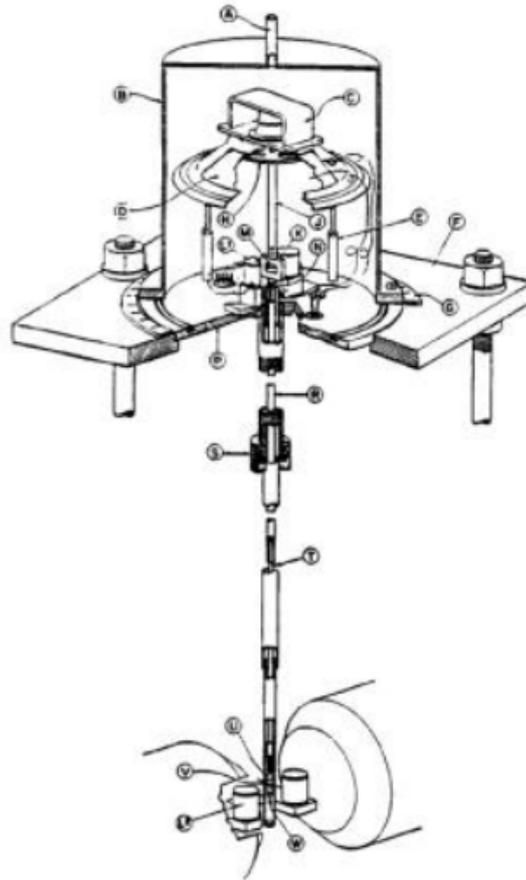


Figura 3.3: Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante [35].

Com σ representando o momento magnético da amostra, G uma variável dependente da geometria das bobinas *pick-ups*, A a amplitude de vibração, f a frequência de vibração e t o tempo utilizado para a medida. Sendo assim, conhecendo todos esses parâmetros, é possível obter o valor do momento magnético σ da amostra [33]. Esses parâmetros não são fáceis de serem obtidos, por este motivo, é utilizado softwares que, com a variação do campo magnético aplicado, constroem a curva de histerese magnética discutida anteriormente [6].

Procedimento Experimental

Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos de Moagem em Altas Energias, Sinterização, Criomoagem, Difractometria de Raios X e Magnetometria, que foram utilizados ao longo do trabalho.

4.1 Moagem em Altas Energias

Primeiramente, foram calculadas estequiometricamente as quantidades necessárias de cada óxido precursor, o óxido de ferro Fe_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,945%) e o óxido de bismuto Bi_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,979%), para se compor o pó cerâmico de $BiFeO_3$. Em seguida, por meio de uma balança analítica de precisão (10^{-5} g), Shimadzu AUW220D, as massas dos precursores foram aferidas e, por fim, transferidas para um almofariz de ágata, onde foram homogeneizados, durante 5 a 10 minutos, com o auxílio de um pistilo, também de ágata. O próximo passo foi transferir o pó para o vaso de moagem, fabricado em aço endurecido VC-131, que lhe garante sua alta dureza. Neste vaso também são depositadas as esferas responsáveis pela transferência de energia entre o moinho e o pó; tais esferas possuem 5 mm de diâmetro e são feitas de aço-cromo. O presente trabalho utiliza a razão entre a massa de esfera e massa de amostra de 40:1. Com o pó cerâmico e as esferas inseridas no vaso de moagem, colocou-se este no moinho utilizado ao longo do trabalho, um moinho planetário Retsch PM 100. Manteve-se uma velocidade de 200 RPM ao longo do estudo, durante 60 minutos. Tais parâmetros foram selecionados com base em pesquisas realizadas pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais da Universidade Estadual de Maringá, os quais demonstram que estes são adequados para a obtenção de pós monofásicos [6, 10].

4.2 Sinterização

Para iniciar o processo de sinterização, primeiramente é necessário compactar e conformar os pós em pastilhas. Com a ajuda de um pastilhador de 6 mm de diâmetro, é inserida cerca de 0,3 g da amostra e prensadas com uma prensa uniaxial por cerca de 60 segundos. Após as pastilhas serem retiradas do pastilhador, inicia-se o tratamento térmico. É feito o pré-aquecimento do forno a 900°C e um sistema Arduíno irá controlar a posição da amostra dentro do forno, visando que a temperatura na qual a amostra será submetida seja a mais próxima possível de 875°C. A pastilha, com a ajuda de uma pinça, é disposta sobre um tubo de quartzo, que por sua vez conduzirá a amostra até o interior do forno, e ficará exposta ao calor por 60 segundos; depois será exposta à temperatura ambiente, ocasionando o choque térmico. Finalizando essa operação, a pastilha será macerada com o auxílio de um pistilo e almofariz de ágata.

4.3 Criomoagem

A realização da criomoagem se deu pela utilização de um aparato impresso em uma impressora 3D acoplado ao moinho utilizado anteriormente. O $BiFeO_3$ foi inserido em outro vaso de moagem de aço endurecido com 40 esferas de 10 mm para as velocidades de 100 e 300 RPM. Cada sessão de 30 ou 15 minutos (variação de tempo é justificada pela possível rápida saturação da curva de histerese para a velocidade de 300 rpm) de criomoagem foi subdividida em ciclos com tempos iguais a 7,5 minutos para reabastecimento do aparato com nitrogênio líquido, visando manter a temperatura o mais próxima possível de 100 K. Após cada ciclo de 30 minutos de criomoagem, uma alíquota de 125 mg de amostra foi retirada para que análises estruturais e magnéticas fossem conduzidas. As sessões de criomoagem aconteceram com velocidades de 100 e 300 rpm para diferentes amostras, e a quantidade de sessões feitas em cada uma dessas amostras se desenvolveu conforme os resultados da caracterização magnética.

4.4 Difratometria de Raios X

As medidas de difração de raios X foram obtidas por meio de um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), localizado nas instalações do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, que utiliza um feixe monocromático e varia o ângulo de

incidência deste na amostra. As medidas foram todas realizadas à temperatura ambiente e de modo contínuo com variações angulares conforme a necessidade de cada análise, com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, ou pelo método *one-shot*, técnica de coleta de dados que coleta toda a informação de difração em uma única exposição. Pelos difratogramas obtidos é possível verificar a formação de fases e analisar possíveis variações da largura a meia altura do composto criomóido, comparando estas com fichas catalogadas, como o arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [9].

4.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

Para analisar a resposta/comportamento magnético em função do campo magnético dos materiais sintetizados foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM). O sistema consiste em um eletroímã GMW 3473-70A responsável por gerar o campo magnético externo. Para promover a vibração da amostra é utilizado um auto-falante conectado a um Lock-In SRS830 que é utilizado para a detecção do sinal induzido nas bobinas coletoras, sendo todos controlados via computador bem como a coleta de dados. Ao iniciar o sistema, este é calibrado utilizando uma amostra já conhecida de níquel metálico puro, disposta entre suas coordenadas x, y e z de forma que aumente seu sinal no sistema e sua curva de histerese seja proporcional nos intervalos positivos e negativos, em seguida a amostra a ser estudada é inserida no local que o níquel estava e também são reguladas suas disposições. As análises foram conduzidas no intervalo de -15 kOe a 15 kOe [6].

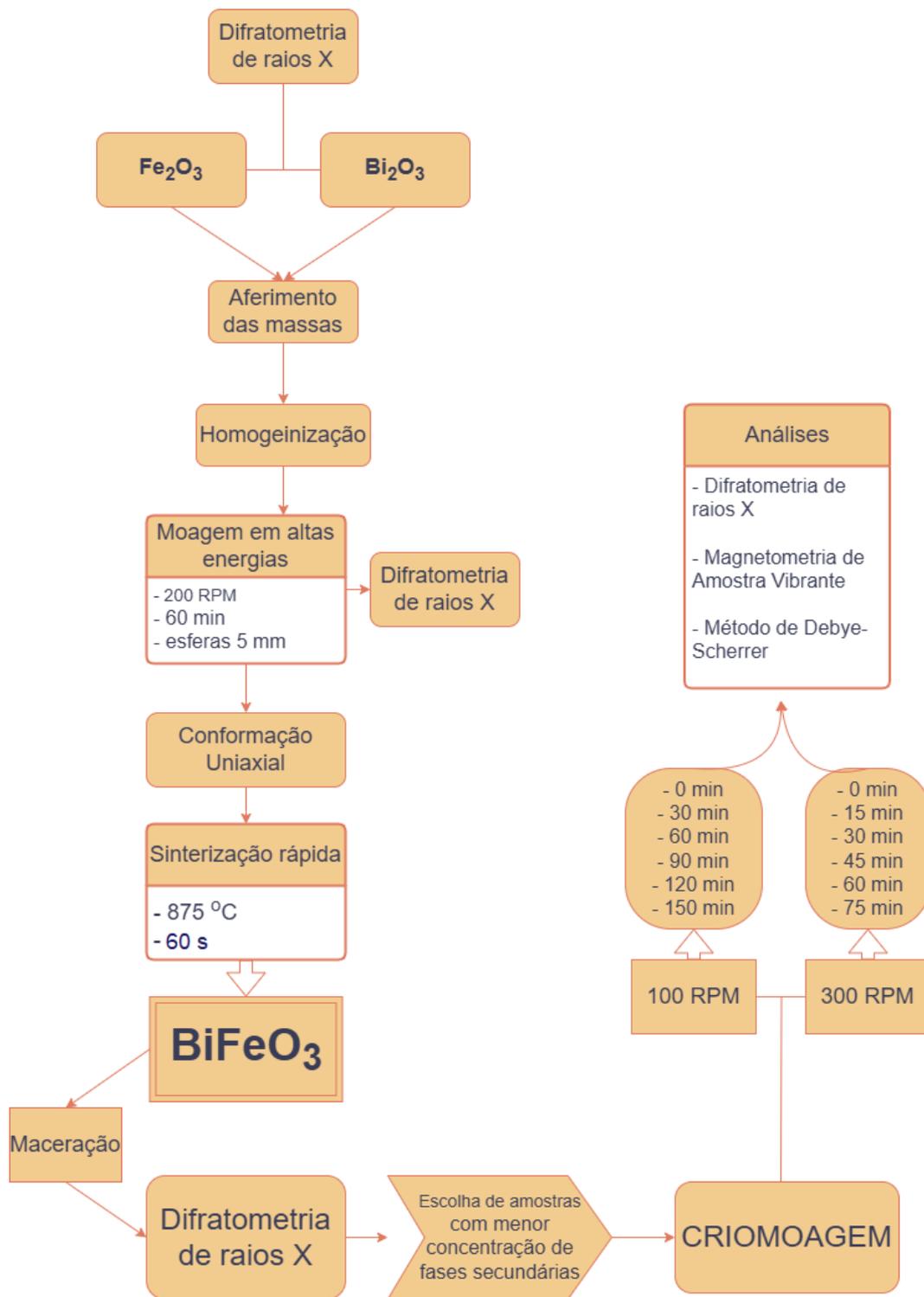


Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese das amostras de $BiFeO_3$ estudadas.

Resultados e Discussão

Para iniciar o processo de síntese do composto $BiFeO_3$, primeiramente foi realizada a análise de difratometria de raios X dos pós precursores, com o intuito de verificar se os mesmos eram monofásicos. Desse modo, foram obtidos os difratogramas na Figura - 5.1 para os pós de Fe_2O_3 e Figura - 5.2 para o Bi_2O_3 . O pó precursor Fe_2O_3 foi identificado como monofásico pela ficha cristalográfica 01-089-0597 [36], e o pó precursor Bi_2O_3 pela ficha cristalográfica 01-071-0465 [37].

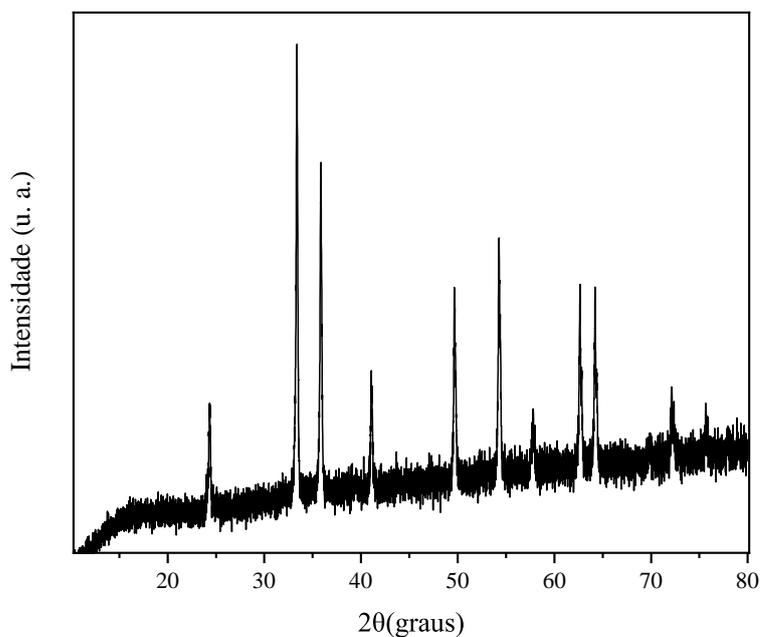


Figura 5.1: Análise de difratometria de raios X do composto Fe_2O_3 , o qual se mostra monofásico a partir da ficha cristalográfica 01-089-0597 [36].

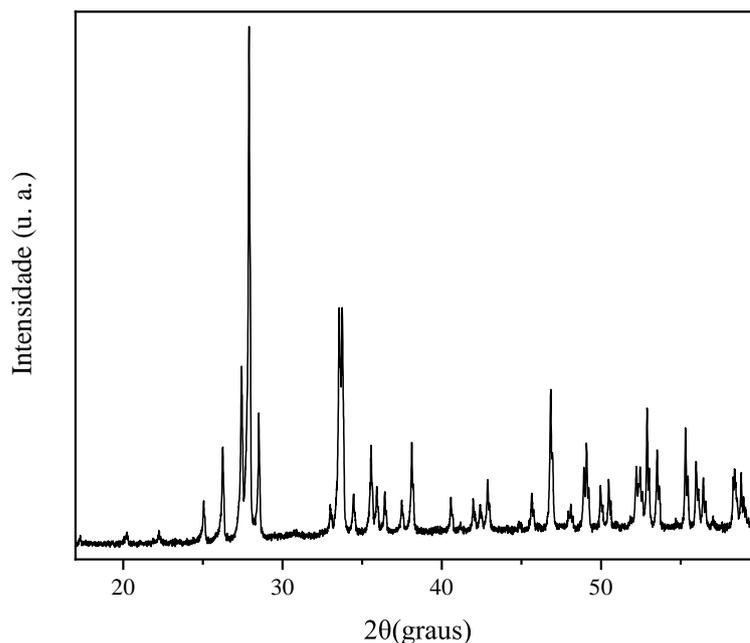


Figura 5.2: Análise de difratometria de raios X do composto Bi_2O_3 , o qual se mostra monofásico a partir da ficha cristalográfica 01-071-0465 [37].

Definida sua qualidade para a continuidade dos trabalhos, foram calculados estequiometricamente e homogenizados os pós precursores Fe_2O_3 e Bi_2O_3 para principiar a síntese da ferrita de bismuto. Ao final da realização da síntese do composto, esta realizada com moagem de 60 minutos a 200 RPM, e sinterização a $875^\circ C$ durante 60 segundos, foi preciso encontrar as amostras que possuem menor concentração de fases secundárias para o avanço dos trabalhos no processo de criomoagem. Como o nosso material é metaestável, e de difícil produção sem que haja fases secundárias, é necessária a comparação entre as análises de difratometria de raios X de cada pastilha sinterizada, assim, os picos de difração são a nossa fonte de informação sobre a qualidade do processo para obter o $BiFeO_3$ monofásico. Todas as amostras sinterizadas compartilhavam o mesmo comportamento de picos, correspondente à ficha cristalográfica 01-086-1518 [38], apresentando apenas uma fase secundária de Bi_2O_3 representada pela ficha cristalográfica 01-077-0374 [39], foi estimado o valor da concentração de fase secundária através da comparação entre o pico principal do $BiFeO_3$ e o pico do Bi_2O_3 , que correspondeu a cerca de 1,5% do composto, e somadas, as amostras obtiveram um total de 9,876 g. A simetria do composto está de acordo com a literatura [20], sendo de simetria romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$.

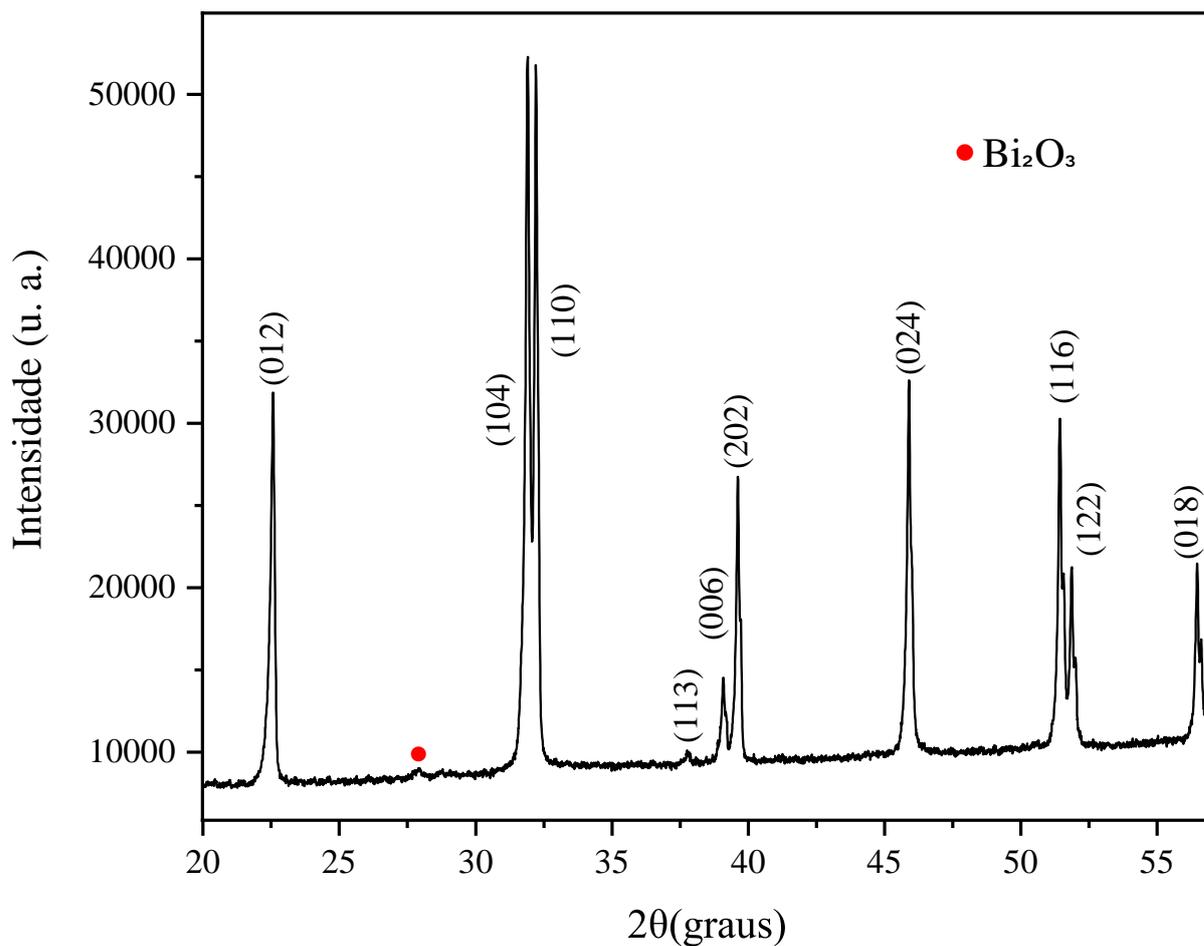


Figura 5.3: Análise de difratometria de raios X do composto monofásico $BiFeO_3$, os picos indexados com os índices (hkl) correspondem à ficha cristalográfica 01-086-1518 [38], e a fase secundária, indicada pela marcação em vermelho, de Bi_2O_3 corresponde a ficha cristalográfica 01-077-0374 [39].

Evocando os objetivos deste trabalho, diferentes velocidades de criomoagem foram testadas a fim de verificar como as propriedades magnéticas variam em função da velocidade de criomoagem, que nesse caso foram escolhidas as velocidades de 100 e 300 RPM. Partindo das 9,876 g de $BiFeO_3$ começamos o processo de criomoagem. A massa utilizada para cada velocidade foi de 2,00 g e colocada no cadinho com as 40 esferas de 10 mm. A cada 30 minutos de sessão de criomoagem, para a velocidade de 100 RPM, e 15 minutos para a velocidade de 300 RPM (com pausas a cada 7,5 minutos para reabastecer o aparato com nitrogênio líquido) foram retiradas amostras de 0,125 g para análise, totalizando 10 amostras com 30, 60, 90, 120, 150 minutos para a velocidade de 100 RPM e 15, 30, 45, 60, 75 minutos para a amostra de 300 RPM, além da amostra

de 0 minutos; as amostras de cada velocidade se encontram na Tabela - 5.1 para melhor entendimento.

Tabela 5.1: Tempo de criomoagem e suas respectivas amostras de cada tempo.

Velocidade de Criomoagem (RPM)	Tempo da criomoagem (min)
100	0, 30, 60, 90, 120, 150
300	0, 15, 30, 45, 60, 75

Na Figura - 5.4 podem ser vistos os diferentes tempos de criomoagem para a amostra de 100 RPM, a qual teve a fase secundária de Bi_2O_3 minimizada com o passar do tempo, até que a partir de 90 minutos de criomoagem já não é mais possível identificá-la. Comparando os picos (012) de cada tempo, é possível constatar o crescimento da largura à meia altura.

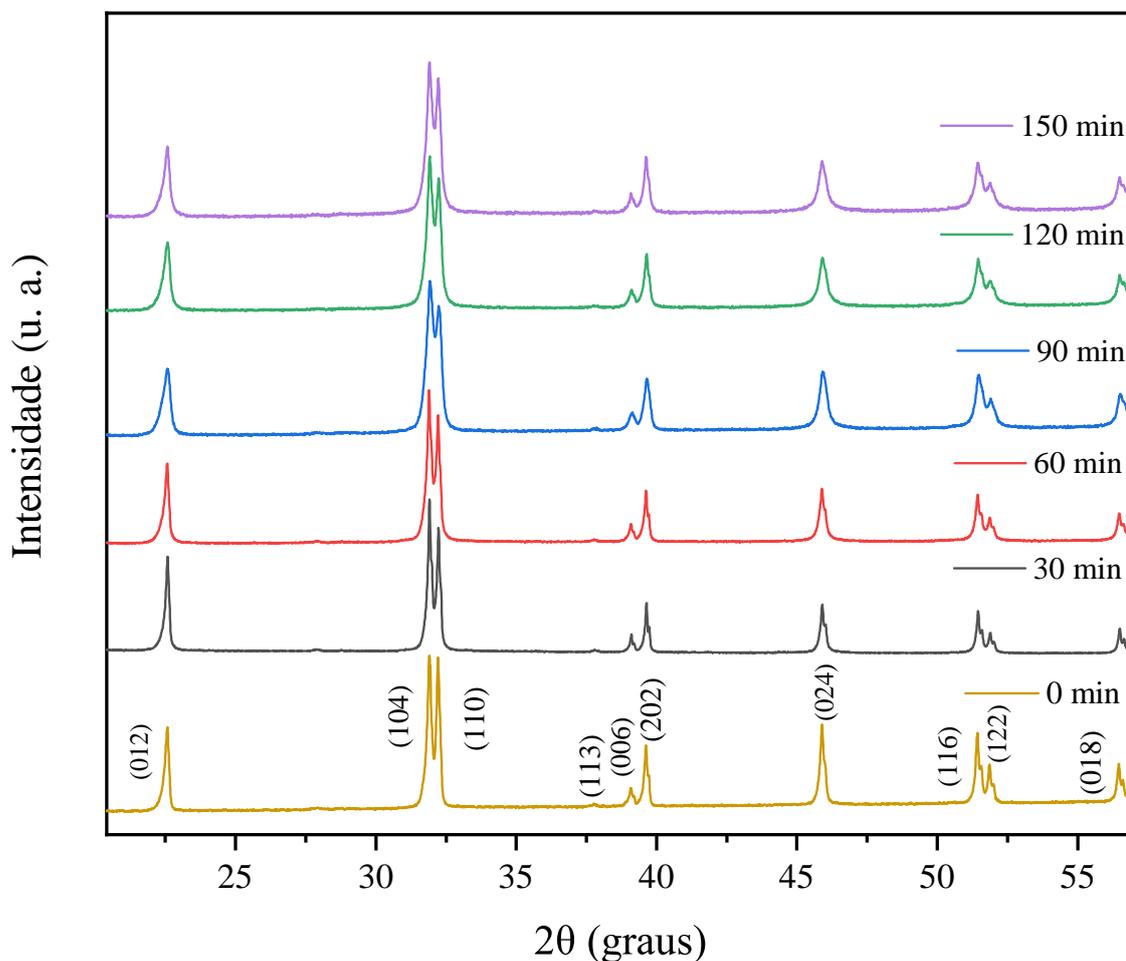


Figura 5.4: Padrão de difração de raios X, em função do tempo, das amostras criomoídas com velocidade de rotação de 100 RPM.

Na Figura - 5.5 podem ser vistos os diferentes tempos de criomoagem para a amostra de 300 RPM, a qual teve a fase secundária de Bi_2O_3 de difícil identificação a partir dos primeiros 15 minutos de criomoagem. Comparando os picos (012) de cada tempo, é possível constatar o aumento da largura a meia altura, sendo a maior velocidade utilizada no trabalho. Há um aumento da linha de base (background) possivelmente causado pela grande inserção de energia na amostra, além do comportamento amorfo que a amostra começa a apresentar a partir de 30 min [40, 41].

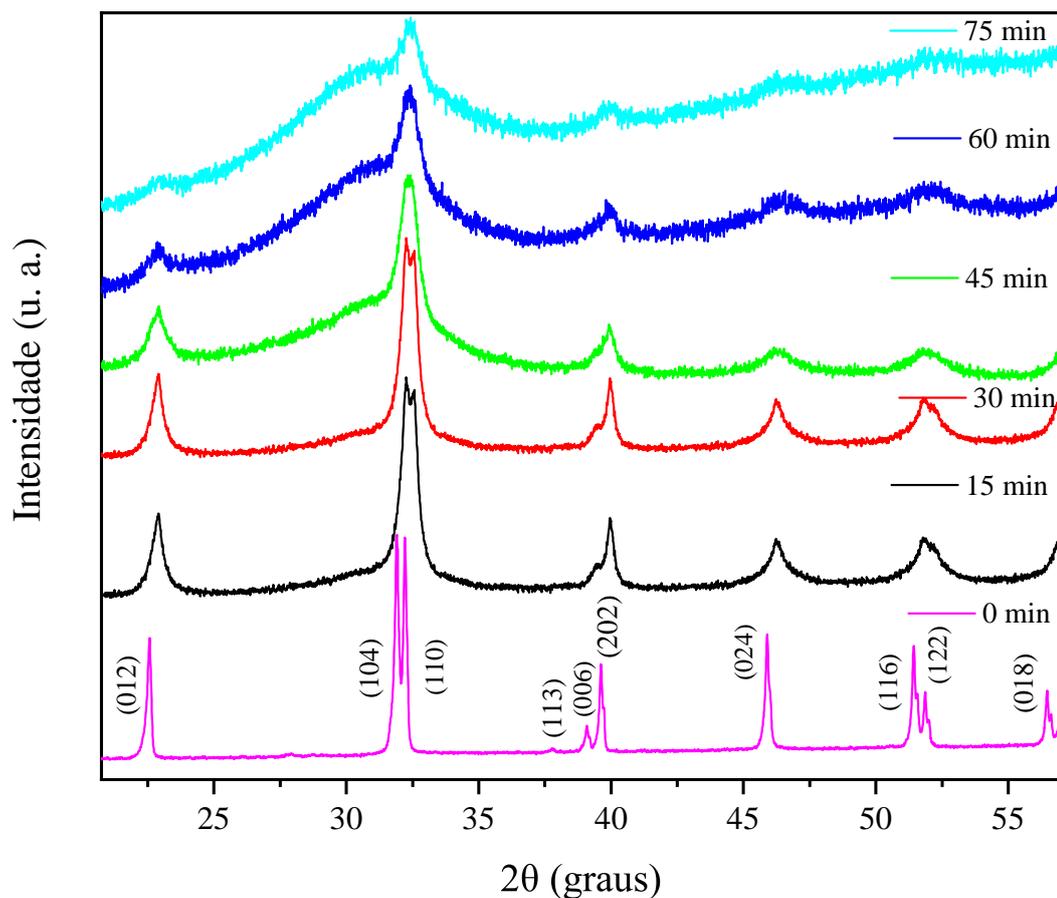


Figura 5.5: Padrão de difração de raios X, em função do tempo, das amostras criomoídas com velocidade de rotação de 300 RPM.

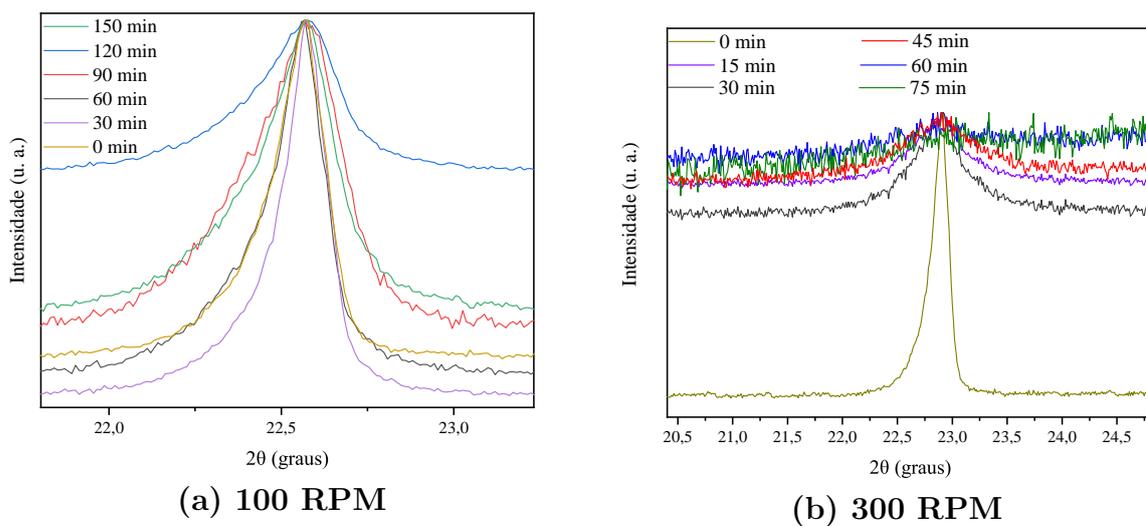


Figura 5.6: Evolução da largura à meia altura do pico (012) após intervalos de criomogem. Dados normalizados em relação ao máximo do pico (012).

Ao comparar as Figura - 5.4 com a Figura - 5.5 referentes aos picos (012) de cada amostra de cada tempo, percebe-se o aumento da largura a meia altura desse pico conforme o tempo aumenta, o qual pode ser visto mais detalhadamente em Figura - 5.6 (a) e (b). Partindo do estudo prévio nas sessões anteriores sobre a relação entre a largura a meia altura com o tamanho de cristalito [3], no qual o tamanho de cristalito diminui e o nível de micro-strain aumenta conforme aumenta a largura a meia altura, é inevitável que haja a investigação da relação do tamanho de cristalito com o tempo e velocidade de criomoagem.

Devido à difratometria de raios X do equipamento utilizado, que funciona com um tubo emissor de raios X, não ser totalmente monocromática, a linha de emissão $K_{\alpha 2}$ não consegue ser deconvolucionada em todos os picos, resultando em “ombros” visíveis nos picos de maior intensidade, tornando mais complexo o cálculo da largura a meia altura. Assim, para determinar o tamanho do cristalito de cada amostra, utilizou-se o método de Debye-Scherrer, através da equação (3.4). Dada a dificuldade acarretada pelo feixe não ser monocromático, a aplicação do método de Williamson-Hall, recomendado para resultados mais exatos, não foi viável. Para realizar o cálculo de tamanho de cristalito e micro-strain, optou-se pelo pico (012), que possui a menor contribuição de $K_{\alpha 2}$, não deconvolucionado. Em virtude da diminuição do tamanho de cristalito, foram ademais investigados os valores para nível de strain, cujos valores foram encontrados pela equação (3.5) e a contribuição instrumental calculada pela (3.3). Nas Tabela - 5.2 e Tabela - 5.3 a seguir estão dispostos os valores de tamanho de cristalito e micro-strain para cada tempo e cada velocidade de criomoagem (não foi possível calcular o valor para 75 minutos da velocidade de 300 RPM devido ao comportamento amorfo que a amostra se encontrava), e em Figura - 5.7 (a) e (b) se encontram graficamente dispostos os resultados.

Tabela 5.2: Tempo de criomoagem e seus respectivos valores para tamanho de cristalito e nível de micro-strain para a velocidade de 100 RPM.

Tempo Criomoagem (min)	Tamanho Cristalito (nm)	Micro-strain %
0	99±16	0,09±0,06
30	70±9	0,13±0,05
60	45±7	0,21±0,07
90	27±3	0,35±0,08
120	34±4	0,28±0,07
150	37±4	0,26±0,07

Tabela 5.3: Tempo de criomoagem e seus respectivos valores para tamanho de cristalito e nível de micro-strain para a velocidade de 300 RPM.

Tempo Criomoagem (min)	Tamanho Cristalito (nm)	Micro-strain %
0	99 ± 16	$0,09 \pm 0,06$
15	18 ± 1	$0,53 \pm 0,11$
30	18 ± 1	$0,52 \pm 0,08$
45	11 ± 2	$0,85 \pm 0,24$
60	8 ± 15	$1,13 \pm 0,98$

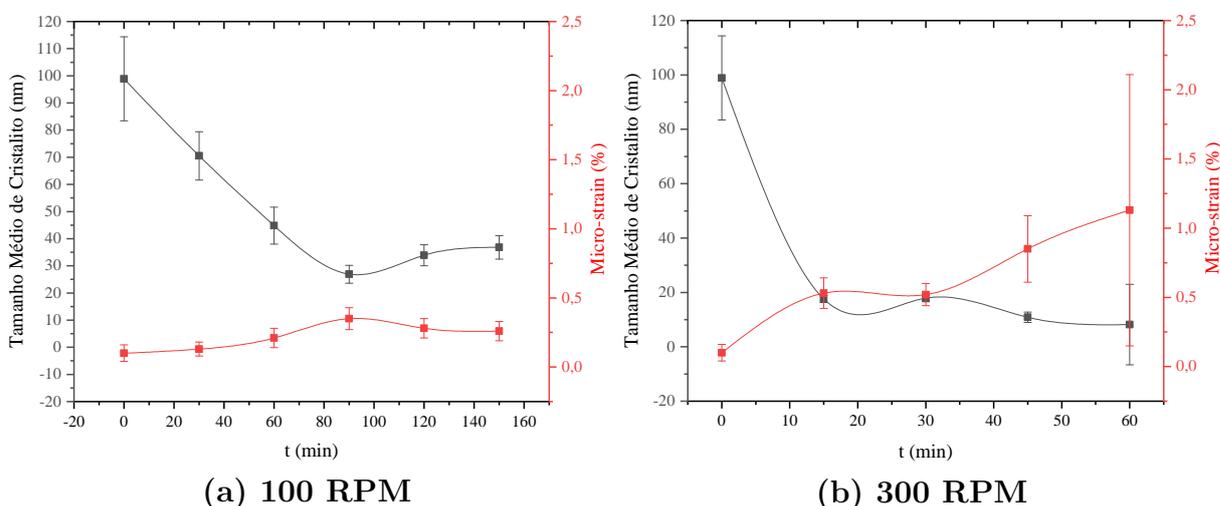


Figura 5.7: Nível de micro-strain e tamanho médio de cristalito em função do tempo de criomoagem.

Na Figura - 5.7 (a) e (b) foi utilizado o traço do tipo Spline apenas como guia aos olhos. Verifica-se na amostra de 100 RPM um grande crescimento do valor de micro-strain entre os tempos de 60 e 90 minutos, e estabiliza-se após 120 minutos, e o comportamento contrário para o tamanho de cristalito. Já na amostra de 300 RPM, apesar de haver o crescimento de micro-strain e diminuição do tamanho de cristalito, eles já não têm comportamento contrário, logo que, o tamanho de cristalito tem uma grande queda nos primeiros 15 minutos e depois estabiliza-se enquanto o nível de micro-strain tem seu maior crescimento entre 30 e 60 minutos.

As amostras de cada tempo e cada velocidade foram submetidas à análise de VSM (*Vibrating-Sample Magnetometer*), na qual cada amostra é exposta a um campo magnético externo e sua resposta magnética (magnetização) é medida em função do campo magnético

externo; seu comportamento é visto nas Figura - 5.8 (a) e (b). Na figura (a), que representa a amostra de 100 RPM, é possível ver um grande aumento da histerese magnética em relação à amostra de 0 min, que possui magnetização muito baixa, já nos primeiros 30 minutos de criomoagem. O cessar do aumento da magnetização máxima com o aumento do tempo de criomoagem acontece a partir de 120 minutos. Na figura (b), que representa a velocidade de 300 RPM, é visto um aumento menor na magnetização nos primeiros 15 minutos que cresce até 30 minutos; o cessar acontece em 45 minutos.

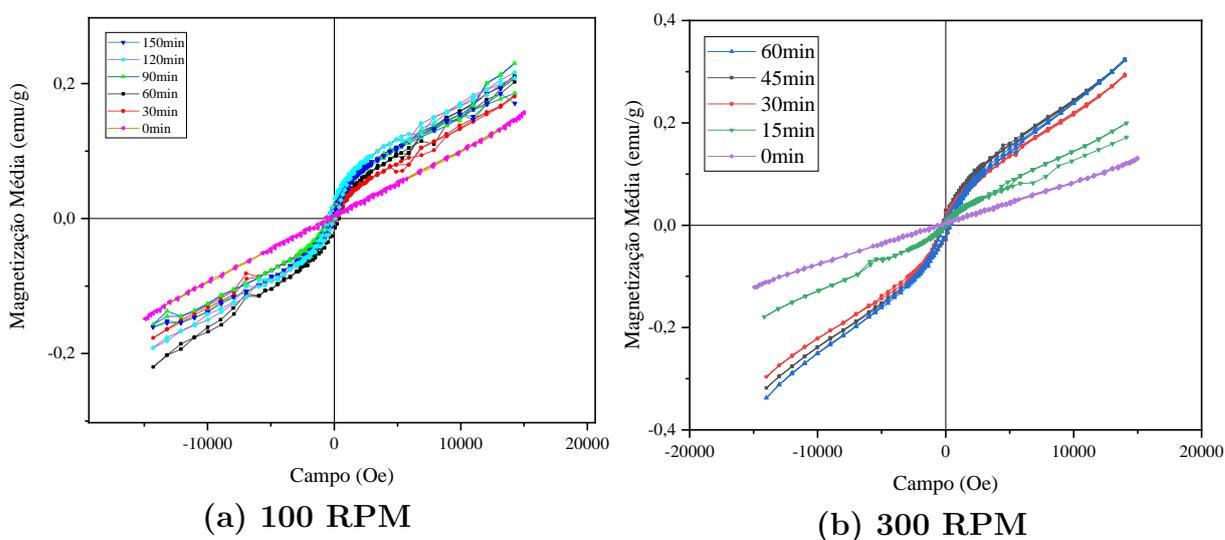


Figura 5.8: Histerese magnética do composto $BiFeO_3$ para os diferentes tempos de criomoagem.

Para compreender melhor o comportamento de magnetização de cada amostra, foram encontrados os valores de magnetização máxima e remanescente. Os dados obtidos para cada tempo de criomoagem encontram-se listados nas Tabela - 5.4 e Tabela - 5.5 e dispostos nos gráficos da Figura - 5.9.

Tabela 5.4: Tempo de criomoagem para a velocidade de 100 RPM e seus respectivos valores para magnetização máxima e remanescente (dados retirados da análise de VSM).

Tempo Criomoagem (min)	Magnetização Máxima (emu/g)	Magnetização remanescente (emu/g)
0	0,131	0,003
30	0,183	0,009
60	0,219	0,013
90	0,231	0,014
120	0,216	0,014
150	0,208	0,013

Tabela 5.5: Tempo de criomoagem para a velocidade de 300 RPM e seus respectivos valores para magnetização máxima e remanescente (dados retirados da análise de VSM).

Tempo Criomoagem (min)	Magnetização Máxima (emu/g)	Magnetização remanescente (emu/g)
0	0,13	0,003
15	0,20	0,005
30	0,29	0,026
45	0,32	0,027
60	0,32	0,022

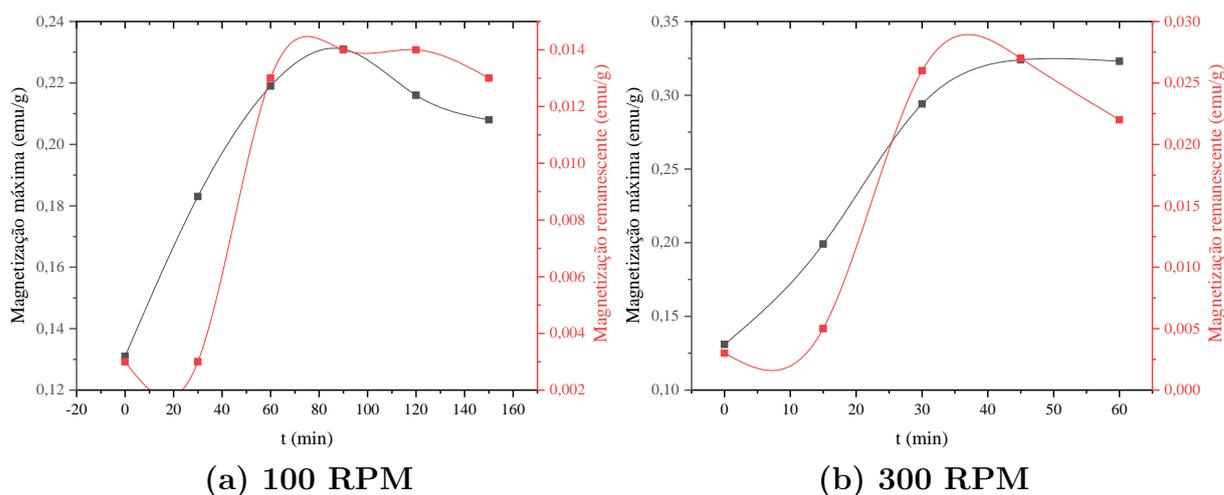


Figura 5.9: Relação entre valores encontrados de magnetização máxima e magnetização remanescente em função do tempo de criomoagem.

Na Figura - 5.9 (a) e (b) foi utilizado o traço do tipo Spline apenas como guia aos olhos, e apresenta como os dados obtidos pelo VSM de magnetização máxima e magnetização remanescente evoluem para cada tempo e velocidade de criomoagem. Na Figura - 5.9 (a) observa-se um aumento intenso da resposta magnética máxima e remanescente com o aumento do tempo de criomoagem, que se torna mais "suave" a partir de 90 minutos. Para a Figura - 5.9 (b), que representa a velocidade de 300 RPM, a magnetização remanescente e máxima estabilizam-se a partir de 30 minutos. As estabilizações nos tempos finais se dão pelo cessar da magnetização do composto, logo que não há mais diminuição no tamanho de cristalito e aumento da deformação de micro-strain. Ainda pelas Tabela - 5.4 e Tabela - 5.5, vemos que na amostra de 300 RPM os valores de magnetização máxima e remanescente são maiores que os valores encontrados para as amostras de 100 RPM. Nas Figura - 5.10 (a) e (b) temos a relação da magnetização máxima, nível de strain e tamanho de cristalito com o tempo de criomoagem.

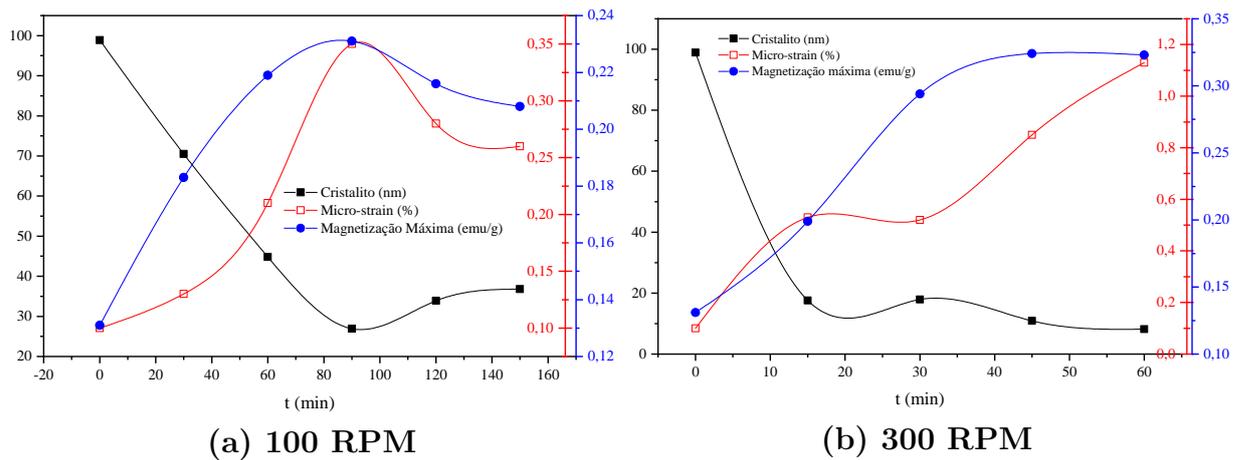


Figura 5.10: Relação entre os valores encontrados de tamanho de cristalito, magnetização máxima, nível de micro strain em função do tempo de criomoagem do composto $BiFeO_3$.

Nas Figura - 5.10 (a) e (b) vemos o crescimento da magnetização máxima e nível de micro-strain, para a velocidade de 100 e 300 RPM e o contrário para o tamanho de cristalito, que decresce rapidamente, e depois todas as medidas estabilizam-se. Esse comportamento comprova a relação da magnetização com a diminuição de cristalito e aumento do nível de micro-strain. Alterando a característica antiferromagnética do $BiFeO_3$ para um comportamento ferrimagnético [26], dada a quebra de cicloide de spin inferior ao período da cicloide (64 nm), vista nas Figura - 5.4 e Figura - 5.5, juntamente a isso ainda existe a deformação de micro-strain que causa distorções na estrutura cristalina

da ferrita de bismuto, alterando o relacionamento entre os momentos magnéticos e a magnetização do material [6].

Para que seja possível a comparação da magnetização máxima, magnetização remanescente, tamanho de cristalito e nível de micro-strain em relação ao tempo de criomoagem de cada velocidade, foram construídos os gráficos Figura - 5.11 (a), (b), (c) e (d) utilizando o traço do tipo Spline apenas como guia aos olhos.

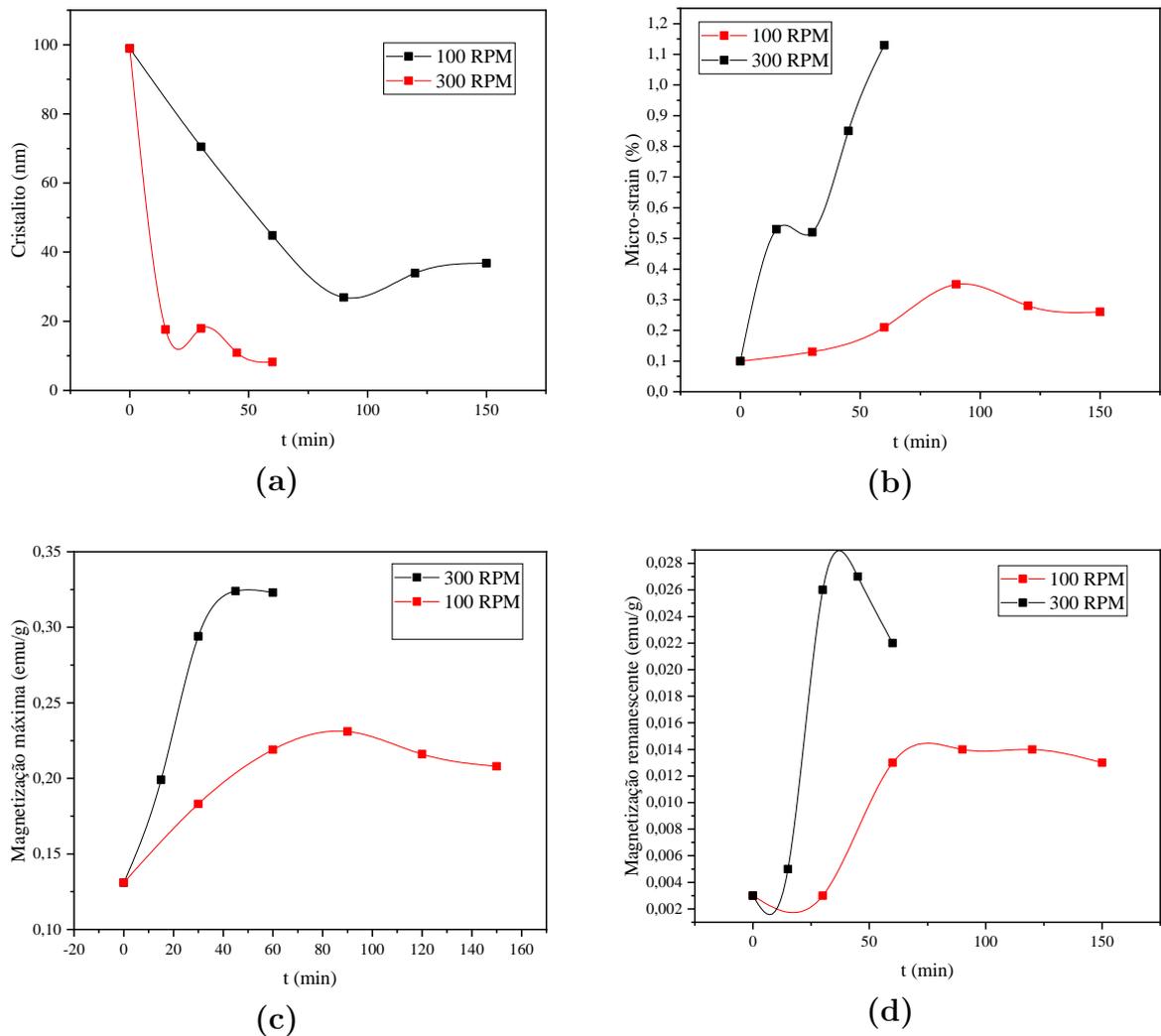


Figura 5.11: Valores de tamanho de cristalito (a), nível de micro-strain (b), magnetização máxima (c) e magnetização remanescente (d) das velocidades de criomoagem em função do tempo do composto $BiFeO_3$.

Inferimos pela Figura - 5.11 (a) que o tamanho de cristalito da velocidade de 300 RPM diminui muito mais rápido que a velocidade de 100 RPM, além de manter o seu tamanho menor durante todo o processo, chegando a um valor $78\% \pm 147\%$ menor que a amostra de 100 RPM. O nível de micro-strain apresentado pela amostra de 300 RPM chegou a 1,15%,

o que representa um valor $335\% \pm 303\%$ maior que o maior nível de strain observado para a amostra criomoída em 100 RPM. Isso acontece graças à maior inserção de energia na amostra de 300 RPM no processo de criomoagem, por possuir maior velocidade [6]. Nas Figura - 5.11 (c) (d) e (e) é possível ver as consequências da maior energia inserida na amostra de 300 RPM, a qual possui maior valor de magnetização máxima e remanescente. O valor de magnetização máxima e remanescente são, respectivamente, 55% e 69% maiores que o valor para a amostra de 100 RPM.

Conclusão

Em suma, a análise do composto $BiFeO_3$ e sua nanoestruturação através da criomoagem se mostra promissora para melhorar suas características magnéticas, ampliando suas utilizações tecnológicas. A técnica auxilia a ultrapassar a restrição da fraca resposta magnética do material, maximizando sua aplicação em aparelhos como memórias não voláteis e sistemas optoeletrônicos. Este estudo auxilia na compreensão e aprimoramento do desempenho do $BiFeO_3$, estabelecendo-o como um material significativo para a eletrônica e tecnologias emergentes. A aplicação da técnica de moagem a altas energias, seguida de choque térmico, provou ser eficiente na produção de pós cerâmicos do composto $BiFeO_3$, que produziu amostras com uma relação de intensidade do pico principal da fase secundária em relação ao pico principal do $BiFeO_3$ de 1,5%. Por meio de análises de Scherrer, notou-se que os pós criomoídos de diferentes velocidades, 100 e 300 RPM, em ordem, começaram a apresentar tamanhos de cristalito consideravelmente menores, inferiores aos registrados para a amostra que não passou pela criomoagem, 0 minutos. Nesse cenário, ficou claro o papel desempenhado pela velocidade no processo de nanoestruturação, pois o seu aumento resultou em reduções nos menores tamanhos de cristalito alcançados. De forma que a partir de 99 nm para amostra de 0 min, foi obtido 8 nm para a amostra de 300 RPM, e 37 nm para a amostra de 100 RPM, respectivamente houve uma diminuição de $92\pm 173\%$ e $63\pm 12\%$. Para os valores de micro-strain, obtidos pelo método de Debye-Scherrer, partindo de 0,09% para a amostra de 0 min, atingiu-se o valor de 0,26% (aumento de $189\pm 136\%$) para a amostra de 100 RPM, e 1,13% (aumento de $1156\pm 1777\%$) para a amostra de 300 RPM. Sobre a magnetização máxima (a 15 kOe) da ferrita de bismuto, houve aumento de 59% na amostra de 100 RPM, e 147% para a amostra de 300 RPM. Desse modo, é possível inferir que a velocidade de

criomoagem que mais trouxe ganhos para a resposta magnética do material foi a velocidade de 300 RPM.

REFERÊNCIAS

- [1] I. RODITI. *Dicionário Houaiss De Física*. Editora Objetivo, 2005.
- [2] I. S. OLIVEIRA; V. L. B. JESUS. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [3] N. A. HILL. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29):6694–6709, 2000.
- [4] M. FIEBIG. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8):R123, 2005.
- [5] D. LEBEUGLE; D. COLSON; A FORGET; M. VIRET; A. M. BATAILLE; A. GUKASOV. Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature. *Physical Review Letters*, 100(22):227602, 2008.
- [6] E. A. VOLNISTEM. Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas em nanopartículas do composto BiFeO₃. *Dissertação - Universidade Estadual de Maringá.*, 2017.
- [7] H. N. MACHADO. Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas em nanopartículas do composto BiFeO₃. *Dissertação - Universidade Estadual de Maringá*, 2022.
- [8] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*, volume 8. John Wiley Sons, Inc, 2005.
- [9] A. F. PADILHA; F. AMBROZIO FILHO. Técnicas de análise microestrutural. *Hemus*, 2004.
- [10] R. C. OLIVEIRA. Estudo de cerâmicas de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ sintetizadas sob condições extremas. *Dissertação - Universidade Estadual de Maringá*, page 131, 2019.

- [11] C. D. CULLITY, B. D.; GRAHAM. *Introduction to Magnetic Materials*, volume 2. John Wiley Sons, Inc, 2009.
- [12] G. S. DIAS. Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização. *Dissertação - Universidade Estadual de Maringá*, 2010.
- [13] S. N. ACHARY; O.D. JAYAKUMAR; A. K. TYAGI. 4 - multiferroic materials. In S. Banerjee and A.K. Tyagi, editors, *Functional Materials*, pages 155–191. Elsevier, London, 2012.
- [14] N. A. SPALDIN; M. FIEBIG. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733):391–392, 2005.
- [15] R. SAFI; H. SHOKROLLAHI. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite BiFeO_3 as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry*, 40(1-2):6–15, 2012.
- [16] J. M. da SILVA. Modelo de heisenberg com campo aleatório e interação dzyaloshinskii-moriya. dissertação. *Universidade Federal de Sergipe*, 2018.
- [17] M. C. O. SILVA. Dissertação: Propriedades estruturais e microestruturais de eletrocerâmicas baseadas em BaTiO_3 . *Universidade Federal de Uberlândia*, 2018.
- [18] D. CHRISCHON. Nanotubos magnéticos sintetizados por eletrodeposição em alumina anódica porosa. *Tese - Universidade Federal de Santa Maria*, 2016.
- [19] V. G. BHIDE; M. S. MULTANI. Mossbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO_3 . *Solid State Communications*, 3(9):271–274, 1965.
- [20] C. MICHAEL; J. M. MOREAU; G. D. ACHENBACH; R. GERSON; W. J. JAMES. The atomic structure of BiFeO_3 . *Solid State Communications*, 7(9):701–704, 1969.
- [21] G. D. ZAHRUR. Síntese sol-gel de ferrita de bismuto BiFeO_3 dopada com terras raras para obtenção de pigmentos “frios”. tese. *Tese - Universidade Federal de Santa Catarina*, 2020.
- [22] I. SOSNOWSKA; T. P. NEUMEYER; E. STEICHELE. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(23):4835, 1982.

- [23] F. HUANG; Z. WANG; X. LU; J. ZHANG; K. MIN; W. LIN; R. TI; T. XU; J. HE; C. YUE e outros. Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure. *Scientific Reports*, 3(1):1–7, 2013.
- [24] G. S. DIAS; E. A. VOLNISTEM; J. M. P. LEONARDO; D. M. SILVA; L. F. CÓTICA; I. A. SANTOS; D. GARCIA. On the unusual magnetic response of cryomilled BiFeO₃ polycrystals. *Ferroelectrics*, 534(1):146–151, 2018.
- [25] A. K. ZAK; W. H. MAJID; M. E. ABRISHAMI; R. YOUSEFI. X-ray analysis of zno nanoparticles by williamson–hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1):251–256, 2011.
- [26] T. J. PARK; G. C. PAPAETHYMIOU; A. J. VIESCAS; A. R. MOODENBAUGH; S. S. WONG. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Nano letters*, 7(3):766–772, 2007.
- [27] K. MIN; W. LIN; R. TI; T. XU; J. HE; C. YUE; J. ZHU;. Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure. *Sci. Rep*, 3:2907, 2013.
- [28] C. SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2):1–184, 2001.
- [29] C. SURYANARAYANA; M. G. NORTON. Practical aspects of x-ray diffraction. *X-ray Diffraction: A Practical Approach*, pages 63–94, 1998.
- [30] V. MANIKANDAN; R. ELANCHERAN; P. REVATHI; P. SUGANYA; K. KRISHNASAMY. Efficient photocatalytic degradation of crystal violet by using graphene oxide/nickel sulphide nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*, 43:1–10, 2020.
- [31] N. KUMAR; K. BISWAS; R. K. GUPTA. Green synthesis of ag nanoparticles in large quantity by cryomilling. *RSC Advances*, 6(112):111380–111388, 2016.
- [32] M. N. GUZIK; K. M. GOLASISNKI; F. J. PEDROSA; P. JENUS; A. BOLLERO; B. C. HAUBACK; S. DELLEDA. Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 721:440–448, 2017.
- [33] B. Q. HAN; J. YE; F. TANG; J. SCHOENUNG; E. J. LAVERNIA. Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by cryomilling. *Journal of Materials Science*, 42(5):1660–1672, 2007.

- [34] J. R. A. KASCHNY; S. R. VIEIRA. Simulando um amplificador lock-in utilizando a interface multimídia de um pc. *Scientia Plena*, 1(2), 2005.
- [35] S. FONER. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [36] V. A. SADYKOV; L. A. ISUPOVA; S. V. TSYBULYA; S. V. CHEREPANOVA; G. S. LITVAK; E. B. BURGINA; G. N. KUSTOVA; V. N. KOLOMIICHUK; V. P. IVANOV; E. A. PAUKSHTIS e outros. Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (iii) oxide with corundum-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 123(2):191–202, 1996.
- [37] H. A. HARWIG. On the structure of bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase. *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 444(1):151–166, 1978.
- [38] I. SOSNOWSKA; R. PRZENIOSLO; P. FISCHER; V. A. MURASHOV. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160:384–385, 1996.
- [39] P. D. BATTLE; C. R. A. CATLOW; J. DRENNAN; A. D. MURRAY. The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi_2O_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(17):L561, 1983.
- [40] E. A. VOLNISTEM; J. M. P. LEONARDO; V. SILVA; D. M. SILVA; G. S. DIAS; L. F. CÓTICA; I. A. SANTOS. Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO_3 nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain. *Powder Technology*, 347:215–219, 2019.
- [41] Y. S. CHO; C. C. KOCH. Mechanical milling of ordered intermetallic compounds: the role of defects in amorphization. *Journal of Alloys and Compounds*, 194(2):287–294, 1993.