



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$   
através da espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada**

**ARNALDO ALVES MIRANDA FILHO**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**

**São Paulo  
2021**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$   
através da espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada**

Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN

**ARNALDO ALVES MIRANDA FILHO**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**

**São Paulo**  
**2021**

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MIRANDA FILHO, A. A. ***Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub>, através da espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada.*** 2021. 84 f.

Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Miranda Filho, Arnaldo Alves

Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub>, através da espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada. / Arnaldo Alves Miranda Filho; orientador Artur Wilson Carbonari. -- São Paulo, 2021. 84 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Multiferróico. 2. Correlação Angular Perturbada. 3. Ferrita de Bismuto. I. Carbonari, Artur Wilson, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Arnaldo Alves Miranda Filho

Título: Investigação em escala atômica de óxidos multiferróicos Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub> através da espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Banca Examinadora

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, por estar sempre presente em minha vida.

Ao **Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**, pela oportunidade e confiança depositadas em mim para o desenvolvimento deste trabalho. Pelas aulas, dedicação e empenho prestado na minha orientação. Pela ajuda no laboratório e discussões que foram de grande valia para finalizar esta dissertação.

À **Prof. Dra. Tatiane da Silva Nascimento Sales**, por toda ajuda prestada no laboratório, mesmo quando estava atarefada. Por sua colaboração na produção das amostras, por suas contribuições no seminário de área e pelo incentivo que foram essenciais durante todo o trabalho.

Ao **Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca**, pela colaboração, sugestões e discussões deste trabalho, além dos conselhos e aprendizado no laboratório.

À **Prof. Dra. Cleidilane Sena Costa**, pelo incentivo e oportunidade em minha iniciação científica durante a graduação, sendo base para minha formação acadêmica.

À minha noiva, **Josiane Fonseca Pantoja**, por todo amor e carinho, mesmo que distante muitas vezes. Por seu apoio incondicional e principalmente pela paciência e compreensão em tantos momentos difíceis que passamos durante a realização deste trabalho.

À minha família, em especial a **Arline Miranda e Nelson da Silva** (*in memoriam*), pela oportunidade de iniciar a minha vida acadêmica, sou eternamente grato a vocês.

Aos amigos **Wanderson Ferreira e Bruno Corrêa** pelo apoio, incentivo e momentos de descontração que foram essenciais e principalmente pela amizade.

Agradeço a todos os membros do grupo do **Laboratório de Interações Hiperfinas** pela colaboração e troca de conhecimento.

À **Prof. Dra. Larissa Otubo** pelas medidas de MEV realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN.

Ao **IPEN**, por toda infraestrutura material e técnica prestadas no decorrer deste trabalho.

Ao **CNPq**, pelo suporte financeiro.

A todos os amigos e familiares que não foram citados, mas que de alguma maneira fazem parte da minha vida e que contribuíram para o desenvolvimento dessa dissertação.

**Muito obrigado,**

**Arnaldo Alves Miranda Filho**

## RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático das interações hiperfinas (campo hiperfino magnético e gradiente de campo elétrico), nos compostos de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  (onde  $x = 0$ , e  $0.15$ ), por meio da técnica de correlação angular perturbada (PAC, do inglês *Perturbed Angular Correlation*), utilizando o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  para investigação local. As amostras foram produzidas pelo método Sol-Gel, sendo caracterizadas pela técnica de difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por conseguinte, o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  foi utilizado para mensurar, tanto as interações de quadrupolo elétrico, como de dipolo magnético numa ampla faixa de temperatura. Foram caracterizados dois sítios (1 e 2) para a amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , sendo o sítio 2 atribuído ao  $^{111}\text{Cd}$  localizado na superfície da amostra. Os resultados da análise das medidas de PAC evidenciaram uma transição de fase antiferromagnética acima da temperatura de Néel ( $T_N = 370\text{ °C}$ ), ou seja, abaixo da temperatura de Néel observou-se o fenômeno característico dos multiferróicos: coexistência de uma ordem elétrica e magnética simultânea. Além disso, observou-se uma transição estrutural acima da temperatura Ferroelétrica ( $T_{FE} = 830\text{ °C}$ ) em  $850\text{ °C}$ , em que o composto parte da fase romboédrica do tipo R3c para a fase ortorrômbica Pbnm, mudança essa que é notável pela queda brusca no parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) que muda de  $0.07$  para  $0.72$ , como também no  $V_{zz}$  ( $10^{21}\text{ V/m}^2$ ) saindo de  $4.93$  para  $1.07$ , nas medidas em  $830\text{ °C}$  e  $850\text{ °C}$  respectivamente. Por outro lado, a transformada de Fourier que exibía três picos na medida à  $830\text{ °C}$  passa a exibir dois picos em  $850\text{ °C}$ , identificando assim a transição estrutural acima da  $T_{FE}$ .

Entretanto, na amostra dopada com 15% de La (BLFO15) utilizando o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ , identificou-se no refinamento de Rietveld a formação da fase R3c sem nenhuma fase espúria. Os resultados de PAC para a amostra BLFO15 indicam que a amostra se mantém antiferromagnética mesmo para medidas acima da temperatura de Néel, exibindo o fenômeno de interação hiperfina combinada.

Palavras-chave: Multiferróico, Correlação angular perturbada, Ferrita de Bismuto.

## ABSTRACT

In this work, a systematic study of the hyperfine interactions (magnetic hyperfine field and electric field gradient) in  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  compounds (with  $x = 0$ , and  $0.15$ ) was carried through Perturbed Angular Correlation  $\gamma - \gamma$  spectroscopy (PAC), using the  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  as probe nuclei for local investigation. The samples were produced by the Sol-Gel method, being characterized by the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Therefore, the  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  probe was used to measure both the electric quadrupole and the magnetic dipole interactions. Two sites (1 and 2) were characterized for the  $\text{BiFeO}_3$  sample, with 2 site being assigned to the  $^{111}\text{Cd}$  located on the sample surface. The results of the analysis of the PAC measurements showed an antiferromagnetic phase transition above the Néel temperature ( $T_N = 370$  °C), that is, below the Néel temperature, the characteristic phenomenon of multiferroics was observed: coexistence of an electrical and magnetic order simultaneous. Furthermore, a structural transition above the Ferroelectric temperature ( $T_{FE} = 830$  °C) at  $850$  °C was observed, in which the compound starts from the R3c rhombohedral phase to the Pbnm orthorhombic phase, a change that is notable for its sharp drop in the asymmetry parameter ( $\eta$ ) that changes from  $0.07$  to  $0.72$ , as well as in the  $V_{zz}$  ( $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) from  $4.93$  to  $1.07$ , in the measurements of  $830$  °C and  $850$  °C respectively. On the other hand, the Fourier transform, which exhibited three peaks at  $830$  °C, now exhibits two peaks at  $850$  °C, thus identifying the structural transition above the  $T_{FE}$ .

However, in the sample doped with 15% La (BLFO15) using the  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  as probe nuclei, the formation of the R3c phase without any spurious phase was identified in the Rietveld refinement. The PAC results for the BLFO15 sample indicate that the sample remains antiferromagnetic even for measurements above the Néel temperature, exhibiting the phenomenon of combined hyperfine interaction.

Keywords: Multiferroic, Perturbed Angular Correlation, Bismuth Ferrite.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Ponto de fusão e ebulição dos elementos utilizados na produção das amostras.....43
- Tabela 2** – Parâmetros obtidos após refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-25$ ).....58
- Tabela 3** – Valores da fração ( $f$ ), frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ),  $\eta$  ( $\eta$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e delta ( $\delta$ ) obtidos para o sítio A em função da temperatura para a amostra de  $\text{BiFeO}_3$ .....68
- Tabela 4** – Valores da frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) e delta ( $\delta$ ) do  $\text{BiFeO}_3$  comparados a dados da literatura.....70
- Tabela 5** – Valores da fração ( $f$ ), frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ),  $\eta$  ( $\eta$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e delta ( $\delta$ ) obtidos para o sítio A em função da temperatura para a amostra BLFO15.....73



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Representação da classe dos multiferróicos.....	20
<b>Figura 2</b> – Esquema bidimensional da distribuição dos momentos magnéticos para os sistemas antiferromagnético (a), paramagnético (b) e ferromagnético (c).....	21
<b>Figura 3</b> – Célula unitária do composto $\text{BiFeO}_3$ na fase R3c (a) e na fase Pbnm (b).....	23
<b>Figura 4</b> – Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , onde as fases $\alpha, \beta$ e $\gamma$ correspondem ao composto $\text{BiFeO}_3$ na fase romboédrica, ortorrômbica e cúbica respectivamente.....	24
<b>Figura 5</b> – Representação da contribuição orbital do campo hiperfino magnético, com as componentes do campo orbital ( $B_{\text{orb}}$ ) e momento orbital ( $M_{\text{orb}}$ ), sendo $r$ = raio dos elétrons.....	28
<b>Figura 6</b> – Esquema simplificado de um decaimento em cascata.....	34
<b>Figura 7</b> – Esquema simplificado para obtenção das coincidências entre $\gamma_1$ e $\gamma_2$ de um núcleo no estado intermediário nas direções $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ dentro dos ângulos sólidos $d\Omega_1$ e $d\Omega_2$ .....	35
<b>Figura 8</b> – Ilustração dos princípios básicos da correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada. Precessão do spin produzida pela interação entre momentos nucleares e campos extranucleares.....	37
<b>Figura 9</b> – Desdobramento dos níveis com spin 5/2 para o caso de interação magnética.....	38
<b>Figura 10</b> – Desdobramento do spin nuclear $I = 5/2$ sob efeito do EFG, com $\eta = 0$ (a) e $\eta > 0$ (b).....	41
<b>Figura 11</b> – Ilustração do processo de fabricação das amostras via Sol-Gel.....	44
<b>Figura 12</b> – Esboço da calcinação (500 °C/2h) utilizada na produção das amostras.....	45
<b>Figura 13</b> – Procedimento para selagem da amostra a vácuo após sinterização.....	45
<b>Figura 14</b> – Representação bidimensional da obtenção da Lei de Bragg.....	46
<b>Figura 15</b> – Difratoograma de raios X da amostra de $\text{BiFeO}_3$ .....	49
<b>Figura 16</b> – Exemplos de imagens geradas a partir do MEV-FEG.....	50
<b>Figura 17</b> – Esquema de PAC com 4 detectores em 90° acoplado ao forno de medidas.....	51

<b>Figura 18</b> – Esquema do decaimento em cascata do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .....	52
<b>Figura 19</b> – Esquema simplificado para obtenção de um espectro PAC.....	53
<b>Figura 20</b> – Refinamento de Rietveld das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ( $x= 0 - 0.25$ ), os traços na vertical representam a posição dos picos teóricos da fase romboédrica R3c.....	56
<b>Figura 21</b> – Ampliação do padrão de difração de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ( $x= 0-0.25$ ).....	57
<b>Figura 22</b> – Gráfico do volume da célula unitária (a), tamanho médio do cristalito (b), parâmetro de rede a (c) e parâmetro de rede c (d) em função da dopagem de La para as amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 25$ ), após refinamento de Rietveld.....	59
<b>Figura 23</b> – Padrão de difração da amostra $\text{BiFeO}_3$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) refinada pelo método de Rietveld. A linha sólida (em preto) representa o ajuste da função teórica a partir dos dados experimentais (círculos vermelhos), os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase de $\text{BiFeO}_3$ tipo R3c e em azul a diferença entre o ajuste e o dado experimental.....	60
<b>Figura 24</b> – Padrão de difração do $\text{BiFeO}_3$ após PAC, os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase de $\text{BiFeO}_3$ tipo R3c.....	61
<b>Figura 25</b> – Padrão de difração da amostra BLFO15 ( $^{111}\text{Cd}$ ) refinada pelo método de Rietveld. A linha sólida (em vermelho) representa o ajuste da função teórica a partir dos dados experimentais (círculos pretos), os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase de $\text{BiFeO}_3$ e em azul a diferença entre o ajuste e o dado experimental.....	62
<b>Figura 26</b> – Imagem de MEV da amostra de $\text{BiFeO}_3$ após calcinação (a) e após tratamento térmico (b).....	63
<b>Figura 27</b> – Imagem de MEV das amostras de BLFO15 (a) e BLFO20 (b) após calcinação.....	64
<b>Figura 28</b> – Espectros de perturbação para amostra de $\text{BiFeO}_3$ de 25 a 550 °C. A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica $[R(t)]$ em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a transformada de Fourier $[F(\omega)]$ com o EFG1 correspondente a fase R3c.....	66
<b>Figura 29</b> – Espectros de perturbação para $\text{BiFeO}_3$ de 700 a 850 °C. A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica $[R(t)]$ em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a transformada de Fourier $[F(\omega)]$ , com o EFG1 correspondente a fase R3c e o EFG2 a fase Pbnm.....	67

**Figura 30** – Principais parâmetros hiperfinos do  $\text{BiFeO}_3$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) em função da temperatura. A maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). A primeira linha branca na vertical corresponde a temperatura de Néel ( $T_N$ ) e a segunda à temperatura Ferrolétrica ( $T_{FE}$ ).....69

**Figura 31** – Espectros do  $\text{BiFeO}_3$  desse trabalho (a) comparado a literatura (b).....71

**Figura 32** – Espectros de perturbação para amostra BLFO15 com a sonda  $^{111}\text{Cd}$ . A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica [ $R(t)$ ] em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a Fourier [ $F(\omega)$ ]. O sitio 1 está representado pela linha sólida em vermelho e o sitio 2 pela linha sólida em preto.....72

**Figura 33** – Principais parâmetros hiperfinos do BLFO15 comparados ao  $\text{BiFeO}_3$  em função da temperatura. A maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). A linha pontilhada na vertical corresponde a temperatura de Néel ( $T_N$ ).....74

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Antiferromagnético
BFO	$\text{BiFeO}_3$
BLFO	amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 0.25$ )
BLFO5	amostra de $\text{BiFeO}_3$ dopada com 5% de La
BLFO10	amostra de $\text{BiFeO}_3$ dopada com 10% de La
BLFO15	amostra de $\text{BiFeO}_3$ dopada com 15% de La
BLFO20	amostra de $\text{BiFeO}_3$ dopada com 20% de La
BLFO25	amostra de $\text{BiFeO}_3$ dopada com 25% de La
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
EFG	Gradiente de Campo Elétrico (do inglês, <i>Electric Field Gradient</i> )
HF	Campo Hiperfino (do inglês, <i>Hyperfine Field</i> )
LIH	Laboratório de Interações Hiperfinas
LMM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
ME	Magnetoelétrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAC	Correlação Angular gama-gama Perturbada (do inglês, <i>Perturbed Angular Correlation</i> )
PM	Paramagnético
TT	Tratamento Térmico

## LISTA DE SÍMBOLOS

$B_{hf}$	Campo hiperfino magnético
$H_{HF}$	Hamiltoniana da interação hiperfina
$H_M$	Componente magnética de $H_{HF}$
$H_Q$	Componente elétrica de $H_{HF}$
$V_{zz}$	Componente principal do potencial elétrico
$\nu_M$	Frequência magnética
$\nu_Q$	Frequência quadrupolar elétrica
$R(t)$	Função de perturbação
$T_{FE}$	Temperatura Ferroelétrica
$T_N$	Temperatura de Néel antiferromagnética
$\delta$	Distribuição da frequência
$\eta$	Parâmetro de assimetria

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 <b>Objetivos.....</b>	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
2.1 <b>Materiais multiferróicos.....</b>	<b>20</b>
2.2 <b>Fundamentos do magnetismo.....</b>	<b>21</b>
2.3 <b>Ferrita de Bismuto (BiFeO<sub>3</sub>) .....</b>	<b>22</b>
2.3.1 Dopagem do BiFeO <sub>3</sub> com Lantânio (Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> ).....	24
<b>3 INTERAÇÕES HIPERFINAS.....</b>	<b>26</b>
3.1 <b>Interação hiperfina magnética.....</b>	<b>26</b>
3.1.1 Contribuição orbital.....	27
3.1.2 Contribuição dipolar.....	28
3.1.3 Contribuição de contato de Fermi.....	29
3.2 <b>Interação quadrupolar elétrica.....</b>	<b>29</b>
<b>4 CORRELAÇÃO ANGULAR <math>\gamma - \gamma</math>.....</b>	<b>33</b>
4.1 <b>Correlação Angular <math>\gamma - \gamma</math> não perturbada.....</b>	<b>33</b>
4.2 <b>Correlação Angular <math>\gamma - \gamma</math> perturbada.....</b>	<b>36</b>
4.2.1 Interação magnética.....	37
4.2.2 Interação elétrica.....	39
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
5.1 <b>Preparação das amostras via método Sol-Gel.....</b>	<b>42</b>
5.2 <b>Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X.....</b>	<b>46</b>
5.3 <b>Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>49</b>
5.4 <b>Medidas de espectroscopia de correlação angular <math>\gamma - \gamma</math> perturbada (PAC).....</b>	<b>50</b>
5.4.1 Tratamento dos dados de PAC.....	53
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
6.1 <b>Difração de raios X.....</b>	<b>56</b>
6.1.1 Amostras de Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> sem o núcleo radioativo.....	56
6.1.2 Amostras de Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> com o núcleo de prova <sup>111</sup> In( <sup>111</sup> Cd).....	60
6.2 <b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>63</b>
6.3 <b>Espectroscopia de correlação angular <math>\gamma - \gamma</math> perturbada (PAC).....</b>	<b>65</b>

6.3.1	Medidas de PAC para a amostra de BiFeO3 com o núcleo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .....	65
6.3.2	Medidas de PAC para a amostra de BLFO15 com o núcleo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .....	72
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em um mundo cada vez mais tecnológico a demanda por dispositivos eletrônicos com alto desempenho e maior versatilidade têm sido alvo de estudos e desenvolvimento de novos materiais que possam integrar duas ou mais propriedades físicas de alto interesse tecnológico [1]. Materiais que possuem essas características são chamados de materiais multiferróicos ou materiais ativos/inteligentes [1]. A inovação tecnológica atualmente necessita de dispositivos com maiores multifuncionalidades em um menor volume [2, 3]. A busca pela miniaturização desses dispositivos assim como a necessidade de elementos de armazenamento de dados mais densos e rápidos levou a um aumento significativo no interesse pelos materiais multiferróicos, pois com estes materiais um único dispositivo pode realizar mais de uma tarefa simultaneamente.

Materiais multiferróicos exibem simultaneamente ordenamento magnético e ferroeletricidade, com acoplamento magnetoelétrico (ME) ou também ferroelasticidade (relação de histerese tensão-deformação) [4, 5]. Um multiferróico magnetoelétrico ideal é um material que tem uma intensa polarização espontânea acoplada a uma intensa magnetização, de modo que ao inverter a polarização do primeiro pode-se inverter a magnetização do último e vice-versa. Esta propriedade pode ser usada para trocar um bit de informação armazenada ao longo da direção de magnetização simplesmente aplicando um campo elétrico sem recorrer a aplicação de um campo magnético ou uma corrente de polarização de spin. No entanto, tal multiferróico ME com uma fase única ainda não foi descoberto, uma vez que as propriedades necessárias que levam ao ordenamento magnético e ferroelétrico em um material monofásico são incompatíveis em muitos aspectos.

As restrições para a existência de um multiferróico ME são duas [5]:

a) Para sustentar uma polarização, os materiais multiferróicos devem ser bons isolantes. No entanto, materiais magnéticos geralmente são bons condutores metálicos. Em materiais isolantes, por outro lado, defeitos como impurezas e proporções inexatas de átomos são altamente prejudiciais a ferroeletricidade.

b) A polarização em multiferróicos ME surge quando os cátions não magnéticos se afastam do centro de seus ânions primeiros vizinhos. A não centralidade entre cargas positivas e negativas é o que dá origem ao momento de



dipolo elétrico. Mas em materiais magnéticos, os cátions magnéticos tendem a se situar exatamente no centro dos ânions ao redor, em posições centrossimétricas, de tal forma que nenhum momento de dipolo se forma.

O interesse atual em materiais multiferróicos é duplo: (a) ainda há inúmeras questões fundamentais que ainda precisam ser adequadamente abordadas assim como (b) existe um enorme potencial em aplicações tecnológicas. Ambos os aspectos se originam principalmente de uma questão comum, qual seja, o acoplamento intrínseco entre os diferentes parâmetros de ordem. O acoplamento magnetoelétrico está atraindo a maioria da atenção não apenas porque este fenômeno abre uma ampla gama de aplicações no campo de materiais spintrônicos emergentes. Esse continua sendo um foco importante e pode ter um tremendo impacto em áreas tão diversas quanto armazenamento de informações, sensores e atuadores, onde o controle de campo elétrico de spins magnéticos consumiria significativamente menos energia do que o controle de campo magnético, o que requer correntes elétricas para gerar campos magnéticos.

Existem dois tipos de materiais multiferróicos, tipo 1 e tipo 2, onde [11]:

- a) Multiferróico tipo 1: as fontes de ferroeletricidade e magnética são diferentes e o acoplamento é fraco.
- b) Multiferróico tipo 2: a ferroeletricidade é causada pelo magnetismo e o acoplamento é forte.

A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) é um multiferróico do tipo 1 com estrutura tipo perovskita [8], vem sendo estudada extensivamente por décadas, por apresentar ordenação magnética simultânea e uma temperatura Ferroelétrica ( $T_{FE}$ )  $\sim 830$  °C e uma temperatura de Néel antiferromagnética ( $T_N$ )  $\sim 370$  °C [4-6]. A coexistência da ordem ferroelétrica e magnética abre a possibilidade de controlar a polarização elétrica por aplicação de um campo magnético ou, ao contrário, a magnetização com um campo elétrico aplicado [7, 8]. Essas propriedades elétricas e magnéticas combinadas, tornam esses materiais candidatos em potenciais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de alto desempenho, incluindo armazenamento de dados e spintrônica [9-12].

O  $\text{BiFeO}_3$  puro cristaliza na estrutura tipo perovskita trigonal distorcida romboédrica pertencente ao grupo espacial  $R3c$  apresentando um

antiferromagnetismo inclinado tipo G com uma periodicidade de spin de 62 nm entre dois sucessivos planos ferromagnéticos. Como os spins não são exatamente antiparalelos nesta estrutura, mas estão ligeiramente inclinados, estes dão origem a um fraco ferromagnetismo. Esta modulação de longo alcance leva a uma estrutura de spin dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  espiralada que cancela a magnetização macroscópica e não permite a observação de efeito ME linear [13]. No entanto há dificuldade de obter uma amostra de  $\text{BiFeO}_3$  de fase única é devido a complexidade do diagrama de fase com a presença de compostos estáveis de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  [14]. Para superar estas dificuldades, algumas tentativas têm sido propostas: dopagem com elementos de terra raras para aumentar a estabilidade da fase  $\text{BiFeO}_3$  [15, 16]; a síntese de nanopartículas de BFO com tamanho de partícula inferior a 62 nm para obter um material ferromagnético destruindo a estrutura espiral de spin [17]; usar rotas de síntese química alternativas como o método de precursor ferrioxalato [15], o método de co-precipitação [18], a técnica de microemulsão [19] e o processo Sol-Gel [20]. A dopagem com La mostrou um significativo aperfeiçoamento das propriedades multiferróicas [15, 16], além de induzir diferentes tipos de mudança estrutural como relatado na literatura: partindo da estrutura romboédrica para a triclínica e desta para a ortorrômbica [21]; da estrutura romboédrica diretamente para a ortorrômbica [22]; também da estrutura romboédrica para a triclínica e desta para tetragonal [23].

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar e caracterizar em escala atômica, por meio de medidas de interações hiperfinas utilizando a técnica de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada (PAC, do inglês *Perturbed Angular Correlation*) no núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ , o material multiferróico  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  (BLFO) produzido via processo Sol-Gel. Com os resultados pretende-se contribuir para o entendimento do papel das distorções locais nas propriedades ferroelétricas e da concentração do dopante La no comportamento antiferromagnético do material.

O presente trabalho encontra-se subdividido em 7 capítulos. O primeiro capítulo, já apresentado, consiste na **Introdução** a qual aborda de forma clara e objetiva a relevância do estudo e seus objetivos.

O segundo capítulo trata-se da **Revisão Bibliográfica** acerca dos materiais multiferróicos, dando ênfase a ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ), bem como suas estruturas, propriedades elétricas, magnéticas e físicas.

O terceiro capítulo refere-se aos conceitos sobre as **Interações Hiperfinas** magnéticas e elétricas que são estudadas e discutidas nesse trabalho.

No quarto capítulo é exposto os conceitos sobre a técnica de **Correlação Angular  $\gamma - \gamma$** , base desse estudo e alvo de discussões sobre as propriedades do material estudado.

No quinto capítulo há a apresentação dos **Materiais e Métodos** utilizados no desenvolvimento dessa dissertação. Destaca-se o método Sol-Gel utilizado para a síntese das amostras, a técnica de difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura utilizadas para a caracterização do  $\text{BiFeO}_3$  e a espectroscopia de correlação angular perturbada utilizada na obtenção das propriedades magnéticas e elétricas em função da temperatura.

No sexto capítulo estão presentes os **Resultados e Discussões** obtidos durante a realização do trabalho. Por fim, mas não menos importante é apresentado no sétimo capítulo as **Conclusões**, onde é feita uma análise geral do presente estudo, demonstrando os objetivos que foram alcançados bem como suas perspectivas futuras.

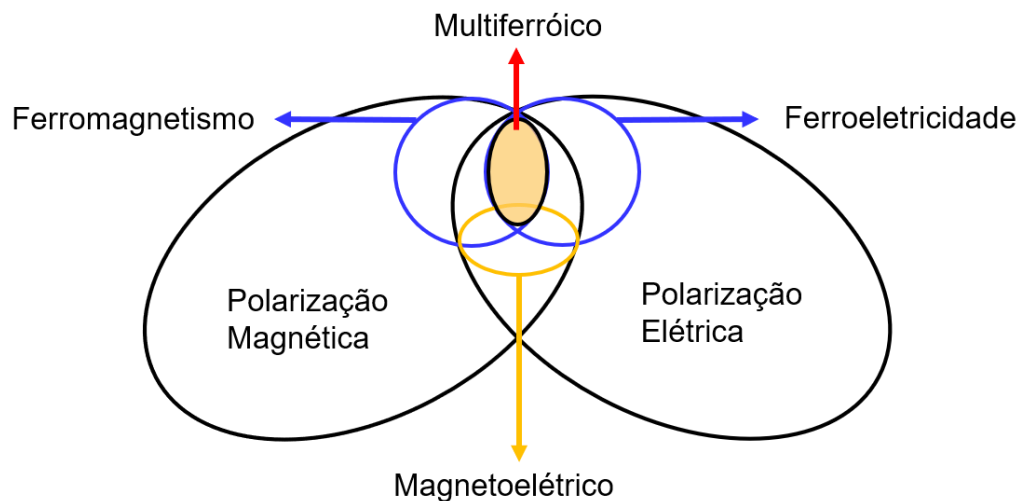
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os conceitos teóricos utilizados no desenvolvimento e discussão dos resultados obtidos após a investigação do composto  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ .

### 2.1 Materiais multiferróicos

Materiais multiferróicos são aqueles que exibem simultaneamente ordenamento magnético e ferroeletricidade, com acoplamento magnetoelétrico (ME) ou também ferroelasticidade [24], como representados na Figura 1.

**Figura 1** – Representação da classe dos multiferróicos.



Fonte: autor da dissertação.

Um multiferróico magnetoelétrico ideal é um material que tem uma intensa polarização espontânea acoplada a uma intensa magnetização, de modo que ao inverter a polarização do primeiro pode-se inverter a magnetização do último e vice-versa. Esta propriedade pode ser usada para trocar um bit de informação armazenada ao longo da direção de magnetização simplesmente aplicando um campo elétrico sem recorrer a aplicação de um campo magnético ou uma corrente de polarização de spin [25].

A partir de uma perspectiva tecnológica o indutor inicial foi o potencial para controlar e manipular o ferromagnetismo por meio de campos elétricos. Esse continua sendo um foco importante e pode ter um tremendo impacto em áreas tão diversas quanto armazenamento de informações, sensores e atuadores e a spintrônica, onde o controle de campo elétrico de spins magnéticos consumiria significativamente

menos energia do que o controle de campo magnético, o que requer correntes elétricas para gerar campos magnéticos.

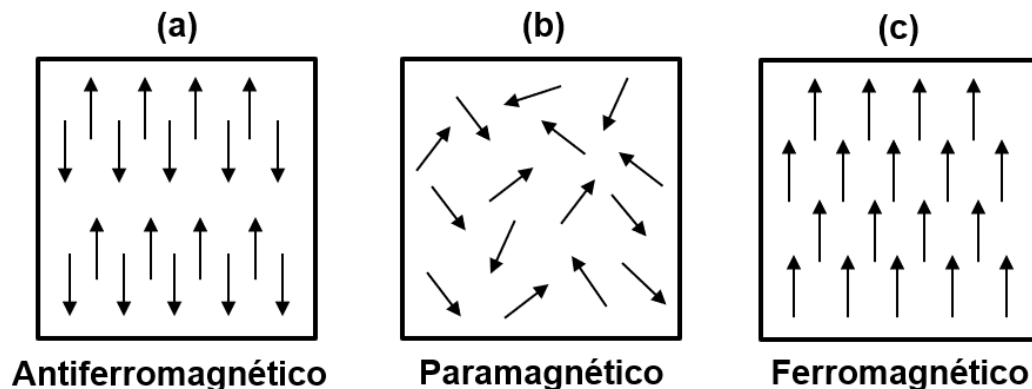
A maioria dos multiferróicos tipo 1 intensamente estudados se enquadra em uma classe de materiais conhecidos como óxidos complexos - compostos que compreendem dois ou mais cátions de metais de transição (geralmente 3d) e o ânion oxigênio. Os óxidos complexos são atraentes porque são quimicamente inertes e não tóxicos e porque seus elementos constituintes são abundantes. A natureza intermediária iônica-covalente das ligações metal de transição-oxigênio leva a uma forte polarização - uma propriedade desejável em ferroelétricos - e os elétrons 3d localizados no metal de transição de natureza fortemente correlacionados dão origem a comportamentos magnético exóticos.

## 2.2 Fundamentos do magnetismo

Neste trabalho foram estudados os compostos de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  que podem apresentar até três diferentes comportamentos magnéticos, o antiferromagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo [36].

Existem cinco tipos principais de magnetismo que podem descrever o comportamento de um material, o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Nesta sessão serão discutidos, sucintamente, somente os comportamentos magnéticos observados pelos compostos que são objetos desse estudo, que estão representados esquematicamente na Figura 2.

**Figura 2** – Esquema bidimensional da distribuição dos momentos magnéticos para os sistemas antiferromagnético (a), paramagnético (b) e ferromagnético (c).



Fonte: adaptado da referência [37].

- (a) O antiferromagnetismo, ocorre quando os spins magnéticos se alinham de forma antiparalela, e apresentam uma magnetização resultante

igual a zero. Esse alinhamento desaparece acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ), ocorrendo uma transição de fase, na qual o sistema se torna paramagnético [27, 38].

- (b) O paramagnetismo é um dos tipos fundamentais de magnetismo, sendo que, os outros comportamentos magnéticos, tais como, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, podem evoluir a partir dele. Em um material paramagnético cada spin do elétron individual não é afetado por seu vizinho, possuindo uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos. Mas os spins de um material paramagnético podem ser alinhados pela aplicação de um campo magnético externo. Em geral, esse alinhamento é fraco e dura somente na presença do campo magnético externo [38].
- (c) O ferromagnetismo é caracterizado por um alinhamento paralelo espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance. Tal alinhamento resulta em um momento não nulo, no interior de um domínio e na ausência de um campo externo. Esse alinhamento paralelo dos spins desaparece acima da temperatura Ferroelétrica ( $T_{FE}$ ). Acima desta temperatura, o material ferromagnético não apresenta magnetização espontânea, mas se for aplicado um campo externo, surge uma magnetização não-nula, como no caso de um material paramagnético.

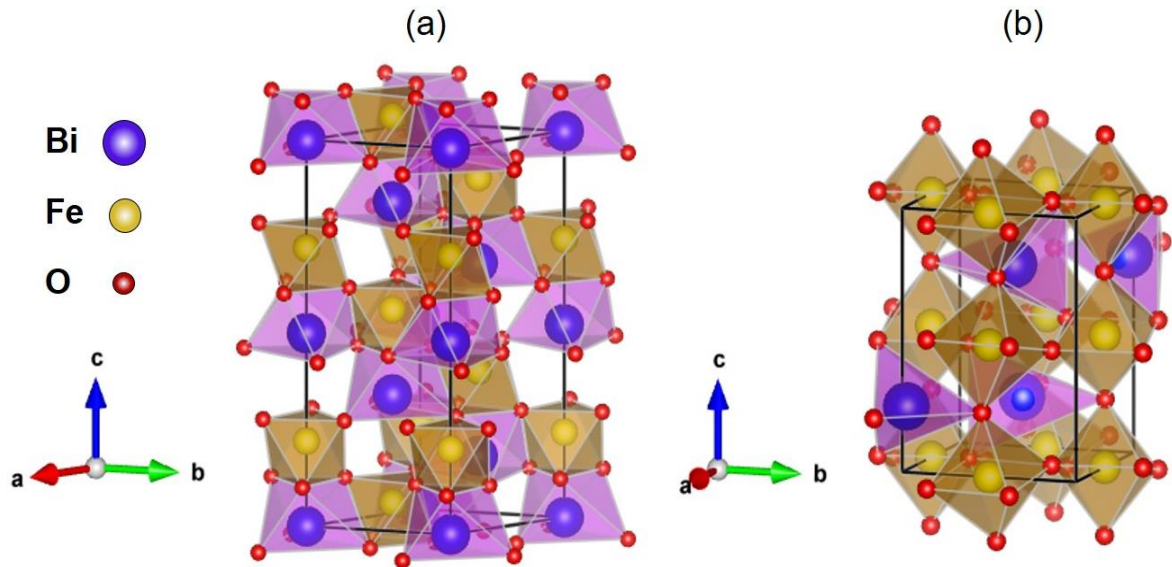
### 2.3 Ferrita de Bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ )

A estrutura do tipo perovskita apresenta propriedades multiferróicas devido às suas possibilidades de aplicações em dispositivos multifuncionais como memórias e sensores [44]. Nesta classe de materiais destaca-se a ferrita de bismuto por apresentar tanto ferroeletricidade como magnetismo em altas temperaturas. Uma das abordagens para melhorar as propriedades ferroelétricas e magnéticas do  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) é a síntese de soluções sólidas com outros materiais ferroelétricos. Neste trabalho optou-se por estudar o BFO puro e dopado com Lantânio (BLFO), a fim de investigar localmente o comportamento das propriedades elétricas e magnéticas do material, modificando as concentrações dos seus precursores [13].

A ferrita de bismuto cristaliza na estrutura perovskita, em que os sítios A são ocupados pelos átomos de Bi enquanto que os sítios B são ocupados pelos

átomos de Fe. Esse composto apresenta distorções a partir da estrutura cúbica ideal formando uma estrutura romboédrica com grupo espacial de simetria  $R3c$  [45], sua célula unitária apresenta 125 átomos com 29 poliedros, ver Figura 3 (a), podendo ocorrer uma transição para a fase ortorrômbica do tipo  $Pbnm$  [22], que contém 60 átomos e 16 poliedros, como representado na Figura 3 (b).

**Figura 3** – Célula unitária do composto  $\text{BiFeO}_3$  na fase  $R3c$  (a) e na fase  $Pbnm$  (b).

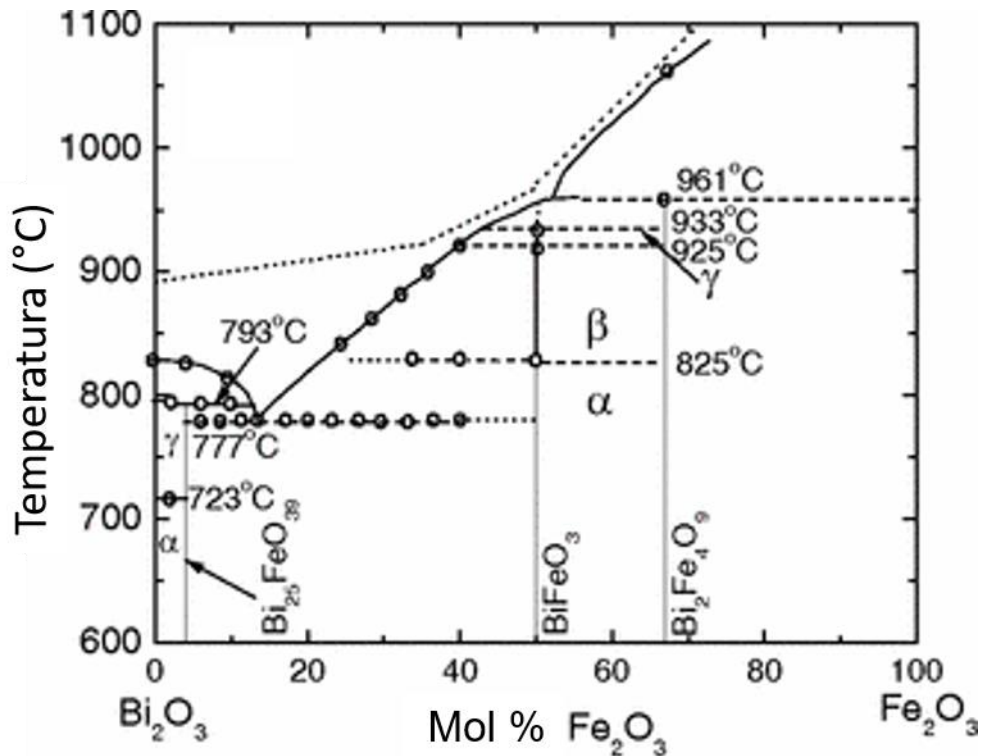


Fonte: autor da dissertação.

Os parâmetros de rede romboédricos desse composto são  $a = b = c = 5.63 \text{ \AA}$ , ou alternativamente, na representação hexagonal são  $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.87 \text{ \AA}$  [39, 46, 47].

Na Figura 4, é mostrado o diagrama de fases na formação do  $\text{BiFeO}_3$  de fase única, em que materiais baseados em BFO são propensos a apresentar fases espúrias que tendem a nuclear-se nos contornos de grãos, as fases mais comuns identificadas na literatura são  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , geralmente associadas aos ganhos e perdas de bismuto, respectivamente, no processo de síntese do material, devido à alta volatilização do mesmo [14, 63].

**Figura 4** – Diagrama de fases do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , onde as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  correspondem ao composto  $\text{BiFeO}_3$  na fase romboédrica, ortorrômbica e cúbica respectivamente.



Fonte: adaptado de PALAI et al., 2008 [63].

GABBASOVA et al. (1991), doparam o sítio do bismuto com diferentes átomos e diferentes concentrações, encontrando coexistência de ordenamento elétrico e magnético. Também encontraram transições de fase estruturais múltiplas com o aumento da concentração de íons dopantes. Estas transições foram relacionadas com tipos de simetria que levam a aparição de efeitos magnetoelétrico. Também, é encontrado, para o caso da dopagem com La, o aparecimento de uma magnetização remanescente entre  $x = 0.2$  e  $x = 0.3$ , indicando uma mudança no ordenamento magnético dos íons de ferro no composto, ocorrendo assim ferromagnetismo e ferroeletricidade respectivamente. Desde então, tem sido apresentados muitos trabalhos com dopagens no sítio do bismuto levando a um comportamento não antiferromagnético e abrindo a possibilidade de preparar materiais multiferróicos com potenciais aplicações tecnológicas.

### 2.3.1 Dopagem do $\text{BiFeO}_3$ com Lantânio ( $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ )

Um dos sistemas mais estudado durante os últimos anos é a dopagem com o Lantânio (La), onde tem-se obtido melhorias das propriedades do  $\text{BiFeO}_3$  com a adição do La em sua rede cristalina, favorecendo a estabilidade da fase R3c do



composto BFO, bem como um aumento da resistividade da amostra, importante para poder determinar comportamento ferroelétrico. Além disso, a dopagem leva ao aparecimento de histerese magnética, atingindo um ponto máximo de magnetização remanente. Entretanto, as propriedades elétricas são reduzidas devido a substituição e conseguinte a diminuição do par de elétrons do bismuto por outros átomos, neste caso o lantânio [64-69]. Observa-se também uma transição de fase estrutural em torno de  $x = 0.30$ , passando de uma fase  $R3c$  para uma ortorrômbica  $Pbnm$  [22].

Embora a mudança de simetria leve o sistema para uma estrutura próxima da estrutura do  $\text{BiFeO}_3$  e a estrutura cicloidal não seja totalmente quebrada, um pequeno aumento na magnetização pode corresponder a uma reorientação dos spins numa configuração antiferromagnética, que faz com que ocorra uma pequena magnetização remanente [65, 66]. Quanto à ferroeletricidade, ainda persistem problemas de condutividade que mascaram o efeito, apresentando uma diminuição da polarização remanente. Quanto a dependência da polarização com a dopagem existe ainda questões abertas. Por exemplo, YUAN, OR, CHAN (2007) encontraram uma transição ferroelétrica, enquanto ZHANG *et al* (2006) não observaram nenhuma transição de fase elétrica [22, 23]. O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura apresenta valores baixos e um pequeno decréscimo em função da frequência, característico dos materiais multiferróicos [69]. O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura estudado por CHENG *et al* (2008) exhibe um comportamento anômalo cuja temperatura para o valor máximo da constante dielétrica aumenta com a concentração de  $\text{La}$ , assim como um forte comportamento de tipo dispersivo também é observado [66]. Este comportamento está aparentemente relacionado com um aumento na temperatura de transição magnética, pois o  $\text{LaFeO}_3$  apresenta uma transição de fase em  $T_N = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  com estrutura antiferromagnética tipo-G. É relatado que esta anomalia na constante dielétrica ocorre por causa da transição magnética, pois um reordenamento de spins deveria mudar o ordenamento elétrico. Neste tipo de compostos esses dois comportamentos estão relacionados via rede cristalina [65, 66].

### 3 INTERAÇÕES HIPERFINAS

As interações hiperfinas estão na origem da estrutura hiperfina espectral que pode ser observada e investigada por meio de diversas técnicas. O termo estrutura hiperfina se refere a pequenas mudanças e divisões nos níveis de energia atômica, iônica ou molecular, que resultam das interações do núcleo com campos elétricos e magnéticos externos ao núcleo [26].

As interações hiperfinas são de “mão dupla” entre núcleo e elétrons. Foi primeiramente observada nos espectros atômicos com a influência do núcleo nos elétrons. Posteriormente, foi observado no núcleo e então foram desenvolvidas técnicas nuclear de investigação destas interações. Em ordem de importância, as interações do tipo dipolar magnética e quadrupolar elétrica são dominantes e, portanto, as mais estudadas da interação hiperfina. A hamiltoniana da interação hiperfina ( $H_{HF}$ ) pode ser escrita como a soma de duas componentes, uma componente magnética ( $H_M$ ) e outra elétrica ( $H_Q$ ):

$$H_{HF} = H_M + H_Q \quad (1)$$

A componente elétrica aparece para casos de compostos com simetria diferente da cúbica, e essa interação pode fornecer informações sobre a simetria local do sítio onde está localizada a ponta de prova e sobre a densidade de cargas ao seu redor [27].

#### 3.1 Interação hiperfina magnética

As interações hiperfinas magnéticas podem ser expressas pelo produto do vetor momento de dipolo magnético nuclear ( $\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$ ) e um campo hiperfino magnético ( $\vec{B}_{hf}$ ) gerado pela densidade de spins eletrônicos ao redor do núcleo.

Onde  $\mu_N$  é o magnéton nuclear,  $g_N$  é o fator-g nuclear e  $\vec{I}$  é o momento angular total do núcleo.

Desta forma, a hamiltoniana da interação hiperfina magnética dar-se-á por [27]:

$$H_M = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (2)$$

Podendo assim ser calculada a frequência de Larmor ( $\omega_L$ ) em função do campo hiperfino magnético, como descrito a seguir:

$$\omega_L = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_{hf} \quad (3)$$

Para o caso particular de um átomo livre, o campo  $\vec{B}_{hf}$  pode ter até três contribuições: a contribuição orbital ( $B_{hf}^{orb}$ ), a contribuição dipolar ( $B_{hf}^{dip}$ ) e a contribuição do campo de contato de Fermi ( $B_{hf}^c$ ). Portanto, o campo hiperfino magnético poderá ser escrito da seguinte forma:

$$B_{hf} = B_{hf}^{orb} + B_{hf}^{dip} + B_{hf}^c \quad (4)$$

Cada contribuição será descrita sucintamente a seguir:

### 3.1.1 Contribuição orbital

Classicamente, pode-se dizer que a contribuição orbital ocorre por conta dos movimentos dos estados estacionários da função de onda de um elétron (orbitais), realizado pelos elétrons que estão localizados nas camadas abertas, gerando uma corrente, que, conseqüentemente, produz um campo magnético nesse núcleo. Tal contribuição pode ser descrita como:

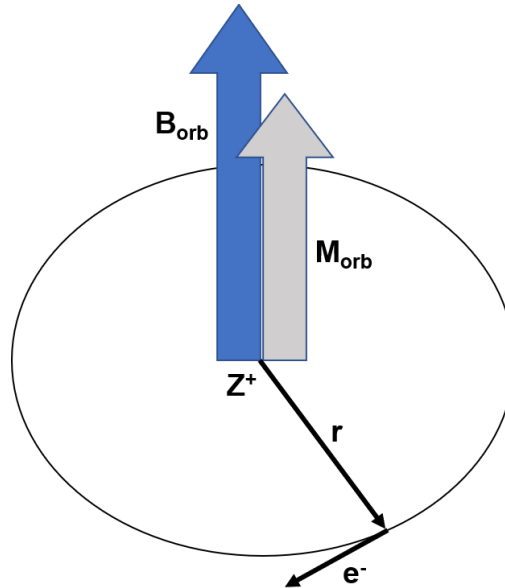
$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} \quad (5)$$

Que se reduz à,

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{I}}{r^3} \quad (6)$$

Onde o momento angular orbital da camada é dado por  $\vec{I}$ , o raio dos elétrons é dado por  $\vec{r}$ , a velocidade de um elétron é  $v$  e  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  é o magneton de Bohr (sendo  $m$  a massa de um elétron). Estando representada esquematicamente na Figura 5.

**Figura 5** – Representação da contribuição orbital do campo hiperfino magnético, com as componentes do campo orbital ( $B_{orb}$ ) e momento orbital ( $M_{orb}$ ), sendo  $r$  = raio dos elétrons.



Fonte: autor da dissertação.

### 3.1.2 Contribuição dipolar

A contribuição dipolar é proveniente da interação entre o momento dipolar magnético do núcleo e o momento dipolar magnético do spin. Esta parcela é derivada dos elétrons desemparelhados e sua dedução é realizada através do potencial vetor ( $\vec{A}$ ) produzido pelo momento de dipolo magnético ( $\vec{\mu}_S = -\mu_B g_S \vec{s}$ ) associado ao spin intrínseco do elétron ( $s$ ), a uma distância  $\vec{r}$  do núcleo. Desta forma, temos:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_S \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (7)$$

E a densidade de fluxo correspondente pode ser dada por  $\vec{B} = rot\vec{A}$ . Portanto a contribuição dipolar se reduz à:

$$B_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[ -\frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s})}{r^5} \right] \quad (8)$$

Essa contribuição pode ser entendida como sendo gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. Aparecendo para uma distribuição de spins com simetria cúbica [57].

### 3.1.3 Contribuição de contato de Fermi

Essa contribuição é devido aos elétrons de condução do tipo  $s$  que podem introduzir uma densidade de spin diferente de zero na posição do núcleo. Esta contribuição pode ser dividida em duas outras contribuições.

A primeira sendo a polarização do caroço, que ocorre devido a polarização dos elétrons  $s$  do caroço (camadas internas e fechadas) pelas camadas incompletas  $d$  ou  $f$  do mesmo átomo. Por interação de troca, os elétrons de condução “atraem” para si os elétrons  $s$  que apresentam spins paralelos ao seu e pelo mesmo mecanismo “repele” aqueles antiparalelos, empurrando-os para o núcleo. Isso causa a polarização das camadas  $s$  do caroço e aumento na densidade de spin eletrônico no núcleo, culminando em uma descompensação nas densidades de spins (“up” e “down”) do volume nuclear. Com essa descompensação nas densidades de spin do núcleo, a magnetização do núcleo cresce contrariamente ao momento magnético local do átomo, ampliando negativamente o campo de contato de Fermi [58].

E existe também, a Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), que é uma forma de polarizar os elétrons de condução. A interação de troca indireta, RKKY, ocorre entre íons magnéticos mediada por elétrons de condução. No caso de sistemas metálicos com terras raras o spin  $S$  é blindado por elétrons de condução que são polarizados pela interação de troca. Essa interação prevê que o ordenamento magnético .com a temperatura é proporcional ao fator de Gennes,  $J_{sf}^2(g - 1)^2J(J + 1)$ , [58, 59].

## 3.2 Interação quadrupolar elétrica

A interação de quadrupolo elétrico ocorre quando há interação entre o momento de quadrupolo elétrico ( $\vec{Q}$ ) e o gradiente de campo elétrico (EFG, do inglês *electric field gradient*) gerado por cargas ao redor do núcleo.

As camadas eletrônicas com momento angular diferente de zero apresentam uma deformação espacial que geram no sitio nuclear um gradiente de campo elétrico,  $V_{a,b}$  ( $a, b$  sendo as coordenadas cartesianas), que interage com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo,  $Q$ , e contribui para o campo hiperfino.

A energia total para o sistema da interação hiperfina elétrica pode ser dada por:

$$E = \int \rho(r)\phi(r)d^3r \quad (9)$$

onde  $\rho(r)$  é a densidade de carga nuclear e  $\phi(r)$  é o potencial eletrostático que origina o campo. A partir do potencial eletrostático é feita uma expansão em série de Taylor, desta maneira cada termo da expansão deve representar uma certa configuração de cargas.

Então, o gradiente de campo elétrico pode ser dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático, sendo que suas componentes  $V_{ij}$  formam uma matriz 3 x 3. E no sistema de eixos principais da matriz o tensor EFG contém somente três componentes não nulas,  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ ,  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , que podem ser abreviadas como  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  respectivamente.

Essas três componentes não são independentes, pois devem obedecer a equação de Laplace na região onde a densidade de carga é nula:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (10)$$

Desta forma, o gradiente de campo elétrico pode ser definido com apenas duas componentes independentes: a maior componente  $V_{zz}$  relacionada com a intensidade do EFG; e o parâmetro de assimetria  $\eta$  que contém as outras duas componentes  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$ , sendo capaz de descrever desvios do EFG da sua simetria axial, dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (11)$$

Por convenção,  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ , fazendo com que o parâmetro de assimetria assumira valores de  $0 \leq \eta \leq 1$ . Isso significa que para  $\eta = 0$  o tensor EFG é axialmente simétrico em torno do eixo z e para  $\eta = 1$  a distorção da rede cristalina é máxima, com  $V_{xx} = 2V_{yy}$  e  $V_{yy} = V_{zz}$ .

Portanto, a hamiltoniana da interação elétrica pode ser escrita em função do EFG ( $V_{zz}$ ) e do parâmetro de assimetria  $\eta$ :

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (12)$$

onde  $e$  é a carga elementar e  $I_+$  e  $I_-$  são os operadores de momento angular do núcleo, definidos por  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$  [27].

Com uma distribuição de cargas axialmente simétricas, o gradiente de campo elétrico deverá ter um parâmetro de assimetria igual a zero, portanto, os autovalores da hamiltoniana da Equação 12 resultam em energia ( $E_m$ ) e estão descritos na Equação 13.

$$E_m = [3m^2 - I(I+1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (13)$$

A Equação 13 pode ser simplificada mostrando que a diferença energética fornece o valor da frequência quadrupolar de cada transição, conforme representado na Equação 14.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (14)$$

Essa interação provocará um desdobramento dos níveis de energia do núcleo e para cada diferença de energia terá uma frequência de precessão. Desta maneira, pode-se definir o valor mínimo da frequência de transição ( $\omega_0$ ) entre os subníveis  $m$ , sendo:

$$\text{para } I(\text{inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 3\omega_Q$$

$$\text{para } I(\text{semi-inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 6\omega_Q$$

As outras frequências prováveis são múltiplos inteiros de  $3\omega_Q$  ou  $6\omega_Q$ . Podendo então definir a frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ) em função do EFG, como:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar}$$

(15)

Portanto, obtendo o momento de quadrupolo nuclear ( $Q$ ) pode-se determinar o EFG ( $V_{zz}$ ) que atua no sitio do núcleo em investigação [27, 61].



## 4 CORRELAÇÃO ANGULAR $\gamma - \gamma$

Os parâmetros hiperfinos serão medidos pela técnica de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada (PAC), que investiga interações hiperfinas em núcleos de prova específicos colocados artificialmente em uma rede cristalina. Estas interações provocam um desdobramento dos níveis de energia do núcleo em seus subníveis. A detecção das transições entre estes subníveis de energia por meio da radiação gama emitida fornece informações sobre os campos elétricos e magnéticos gerados na vizinhança do núcleo de prova. Classicamente, a técnica PAC mede a dependência temporal do padrão de emissão dos raios gama, esta dependência pode ser criada por uma rotação ou precessão da distribuição angular da radiação gama, sendo que, a origem desta precessão é a interação hiperfina. Por outro lado, quanticamente, o PAC mede os desdobramentos dos níveis intermediários de uma cascata gama.

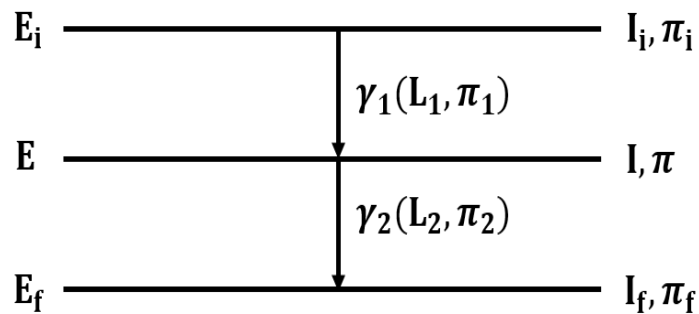
### 4.1 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ não perturbada

A espectroscopia de correlação angular  $\gamma - \gamma$  é uma técnica nuclear que, de modo geral, investiga as interações hiperfinas dos materiais através das radiações nucleares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) emitidas por um núcleo radioativo instável. Para o caso específico da correlação angular  $\gamma - \gamma$ , o princípio básico consiste no fato de que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência angular ( $\theta$ ) entre o eixo de spin nuclear e a direção de emissão da radiação característica, que pode ser expressa através de uma função de probabilidade de emissão ( $W(\theta)$ ).

Sabendo que a probabilidade de emissão de um fóton por um núcleo radioativo depende, em geral, do ângulo entre o spin nuclear e a direção de emissão, pode-se dizer que a emissão da radiação gama é diretamente dependente da orientação do spin do estado excitado do núcleo emissor. O padrão de emissão de um conjunto de núcleos radioativos é isotrópico, pois seus spins estão dispostos aleatoriamente no espaço e com isso, existe uma mesma probabilidade de emissão de um fóton em todas as direções. Para se realizar medidas de correlação angular da radiação gama emitida por um conjunto de núcleos radioativos, o padrão de emissão desses núcleos deve ser anisotrópico, ou seja, seus spins devem estar orientados em uma direção preferencial.

Contudo, o alinhamento do conjunto de núcleos pode ser atingido resfriando o núcleo ou aplicando campos elétricos ou magnéticos intensos. Esta distribuição anisotrópica, consiste em selecionar apenas os núcleos dos quais seus spins estejam em uma direção preferencial. Isso pode ocorrer se o núcleo radioativo decair através da emissão de duas radiações gama sucessivas,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  (cascata gama), passando por um nível de energia intermediário com spin  $I$ , como mostra a Figura 6. Fixando-se a direção de observação da primeira radiação  $\gamma_1$ , pode-se selecionar um subconjunto de núcleos com spins que estejam nessa mesma direção, obtendo o estado intermediário. Dessa forma, a radiação  $\gamma_2$  emitida por esse subconjunto de núcleos poderá apresentar um padrão anisotrópico, e uma correlação angular em relação a direção da radiação  $\gamma_1$ . A distribuição angular que se forma com o subconjunto do estado intermediário é chamada de correlação angular  $\gamma - \gamma$  [28].

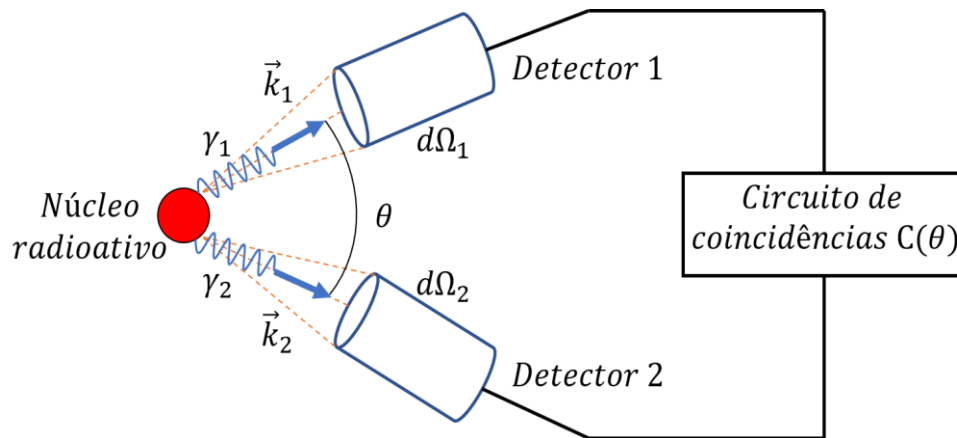
**Figura 6** – Esquema simplificado de um decaimento em cascata.



Fonte: adaptado de Atomic Energy Review, 1979 [28].

Assim, a radiação  $\gamma_1$  será emitida na direção  $\vec{k}_1$  e então detectada num detector 1, e a radiação  $\gamma_2$  será emitida na direção  $\vec{k}_2$  sendo detectada pelo detector 2, colocado num mesmo plano, formando um ângulo  $\theta$  com a direção  $\vec{k}_1$  (como exemplificado na Figura 7).

**Figura 7** – Esquema simplificado para obtenção das coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  de um núcleo no estado intermediário nas direções  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  dentro dos ângulos sólidos  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ .



Fonte: autor da dissertação.

Dessa forma, com a aquisição dos fótons em cascata  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  de um mesmo núcleo tem-se uma função de probabilidade para observar uma coincidência entre as detecções dos dois fótons segundo um ângulo  $\theta$  entre as duas direções de emissão, então, a probabilidade de  $\gamma_2$  ser emitido em um elemento de ângulo sólido  $d\Omega$ , pode ser escrita na forma:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (16)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre as duas radiações ( $\gamma_1$ - $\gamma_2$ ),  $W(\theta)$  é o número de coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ,  $0 < k < \min$  é o mínimo entre  $(2I, 2L_1, 2L_2)$ , onde  $I$  é o spin do estado intermediário,  $L_1$  e  $L_2$  são as multipolaridades das transições,  $P_k(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre de ordem par, pois há conservação da paridade em transições eletromagnéticas, os coeficientes de correlação  $A_{kk}$  dependem dos spins e das multipolaridades.  $A_k(\gamma_1)$  depende da primeira transição,  $I_i, I$  e  $L_1$ ,  $A_k(\gamma_2)$  depende da segunda transição,  $I, I_f$  e  $L_2$ , sendo escritos como,  $A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2)$ , denominado de coeficiente de correlação angular gama-gama. Normalmente, dois coeficientes são utilizados para descrever a correlação angular, podendo ser escrita na forma:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta) \quad (17)$$

Portanto, por meio da correlação angular não perturbada é possível determinar parâmetros nucleares, ordens multipolares e razões de mistura.

#### 4.2 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ perturbada

A técnica baseia-se no estudo das interações hiperfinas magnéticas e elétricas entre os momentos nucleares do núcleo de prova e campos magnéticos ou elétricos externos ao núcleo de prova. Essas interações ocorrem em níveis atômicos onde o núcleo radioativo, mais comumente chamado de núcleo de prova, provoca um desdobramento dos níveis de energia do núcleo em seus níveis inferiores (subníveis), dando origem ao fenômeno de decaimento em cascata. A detecção das transições entre estes subníveis de energia por meio da radiação gama emitida fornece informações sobre os campos elétricos e magnéticos gerados na vizinhança do núcleo de prova.

Quando o núcleo emissor da cascata gama está inserido dentro de um material, podendo ser uma impureza ou mesmo um núcleo do próprio sistema cristalino, os momentos nucleares interagem com os campos eletromagnéticos gerados pelos elétrons ao seu redor. A interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos hiperfinos provocam um novo alinhamento dos spins durante a permanência do núcleo no estado intermediário. Com a mudança de direção do spin, a população dos subestados magnéticos é modificada, provocando desta forma mudanças na direção da emissão do  $\gamma_2$ , causando uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina, que no caso particular de amostras policristalinas, tal interação pode ser representada por:

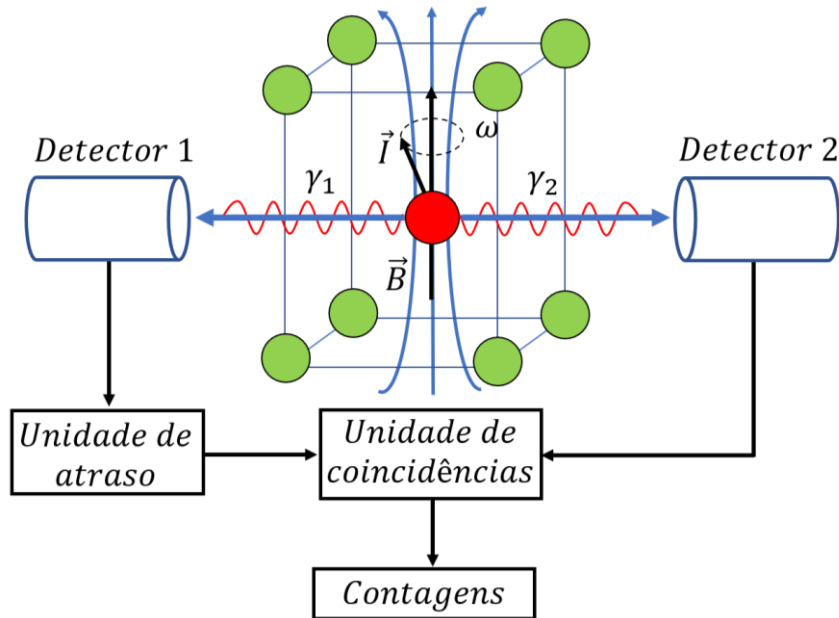
$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (18)$$

Onde,  $G_{kk}(t)$  é chamado coeficiente de perturbação, que contém informações detalhadas sobre a interação eletromagnética, e  $A_{kk} P_k(\cos\theta)$  é a parte que descreve a função correlação angular como vista anteriormente.

Na Figura 8, é mostrado um esquema da influência de um campo extra nuclear sobre a correlação angular de uma cascata gama. Para perturbações estáticas tem-se a frequência de precessão dada como  $\omega$ , no caso de interações

magnéticas  $\omega$  será dado pela frequência de Larmor e no caso de interações quadrupolares  $\omega$  será a frequência quadrupolar [28].

**Figura 8** – Ilustração dos princípios básicos da correlação angular  $\gamma - \gamma$  perturbada. Precessão do spin produzida pela interação entre momentos nucleares e campos extranucleares.



Fonte: autor da dissertação.

#### 4.2.1 Interação magnética

A presença de um momento de dipolo magnético no núcleo de prova radioativo possibilita a detecção de campos magnéticos presentes em seu sítio. O campo magnético  $\vec{B}$  interage com o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu} = \mu_N g \vec{I}$ , onde  $\mu_N$  é o magnéton nuclear,  $g$  é o fator giromagnético do estado intermediário e  $\vec{I}$  é o spin correspondente ao nível intermediário, provocando uma precessão do spin nuclear em torno da direção do campo  $\vec{B}$ , com uma frequência  $\omega_L$ . Após um tempo  $t$ , o spin nuclear sofre uma rotação dada pelo ângulo  $\omega_L \cdot t$ . Se a permanência do núcleo no estado intermediário da cascata gama for suficientemente longa ( $> 10^{-9}$  s) a interação magnética provoca uma mudança na direção do spin do estado intermediário e conseqüentemente altera a direção de emissão da segunda radiação  $\gamma_2$  da cascata [62].

Para um campo magnético na direção do eixo z o Hamiltoniano da interação hiperfina magnética é dado por:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I}_z \vec{B}_z$$

(19)

desta maneira, os autovalores de  $E_m$  são dados por:

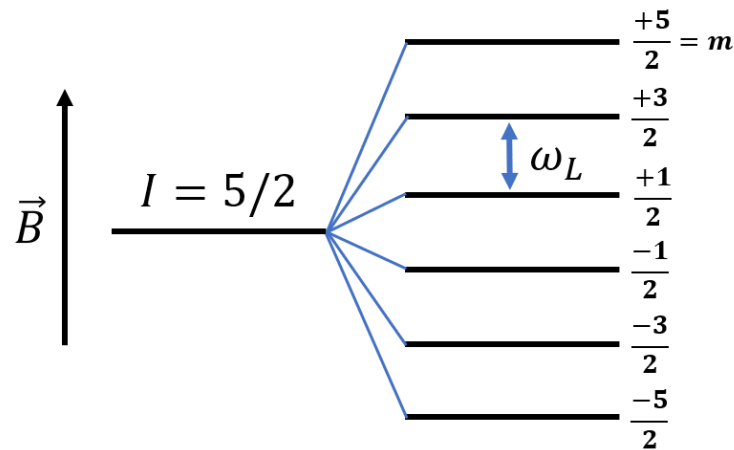
$$E_m = -g\mu_N\vec{B}_z m \quad (20)$$

sendo  $m = -I, \dots, +I$ . A interação magnética estática da Equação 20 produz um desdobramento Zeeman no nível intermediário energeticamente equidistante  $(2I + 1)$ , onde a frequência de Larmor  $\omega_L$  será dada por:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g\mu_N\vec{B}_z \quad (21)$$

Para exemplificar, na Figura 9 é mostrado o caso de um estado com spin  $5/2$ , onde a interação magnética separa o nível em seis componentes Zeeman.

**Figura 9** - Desdobramento dos níveis com spin  $5/2$  para o caso de interação magnética.



Fonte: autor da dissertação.

Para o caso de amostras policristalinas de ordem ferromagnéticas, em que seus domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente, a função de perturbação pode ser escrita como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t)$$

(22)

considerando apenas os termos com  $k = 2$  e  $4$ , temos:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} [1 + 2 \cos(\omega_L t) + 2 \cos(2\omega_L t)] \quad (23)$$

$$G_{44}(t) = \frac{1}{9} [1 + 2 \cos(\omega_L t) + 2 \cos(2\omega_L t) + 2 \cos(3\omega_L t) + 2 \cos(4\omega_L t)] \quad (24)$$

Em casos onde o coeficiente  $A_{44} \ll A_{22}$ , a frequência de Larmor e o campo magnético serão determinados experimentalmente através da medida do coeficiente  $G_{22}(t)$  em função do tempo.

#### 4.2.2 Interação elétrica

A interação de quadrupolo elétrico ocorre quando há a interação entre o momento de quadrupolo elétrico  $Q$  do estado intermediário e o gradiente de campo elétrico (EFG, do inglês *Electric Field Gradient*) gerado pela distribuição das cargas ao redor do núcleo. O EFG é a segunda derivada espacial do potencial eletrostático do sólido  $V(r)$ , que é um vetor. Portanto, o EFG é um tensor  $3 \times 3$ , que pode ser diagonalizado e contém três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$ , porém tais componentes não são linearmente independentes devido a condição em que  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , desta forma, o gradiente de campo elétrico pode ser definido utilizando apenas dois parâmetros, a maior componente do potencial eletrostático ( $V_{zz}$ ) e pelo parâmetro de assimetria  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , com  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  tal que  $0 \leq \eta \leq 1$ . Lembrando então que o Hamiltoniano da interação de quadrupolo elétrico pode ser escrito em função de  $V_{zz}$ ,  $\eta$  e dos operadores de momento angular  $I_+$  e  $I_-$ , como:

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (25)$$

Para o caso em que o EFG é axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ), os autovalores da interação de quadrupolo elétrico são dados por:

$$E_m = [3m^2 - I(I + 1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I - 1)} \quad (26)$$

Essa interação produz um desdobramento dos subníveis de energia duplamente degenerados, a diferença de energia e a frequência de transição entre os níveis são dados por:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I - 1)} |m^2 - m'^2| \quad (27)$$

A frequência de precessão mínima de transição entre os subníveis  $m$  será:

para  $I =$  inteiro

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I - 1)\hbar} = 3\omega_Q \quad (28)$$

para  $I =$  semi-inteiro

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I - 1)\hbar} = 6\omega_Q \quad (29)$$

A frequência de interação quadrupolar normalmente é definida como:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (30)$$

Neste caso, o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  será dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{max}} S_{kn} \cos(\omega_{0n}t) \quad (31)$$



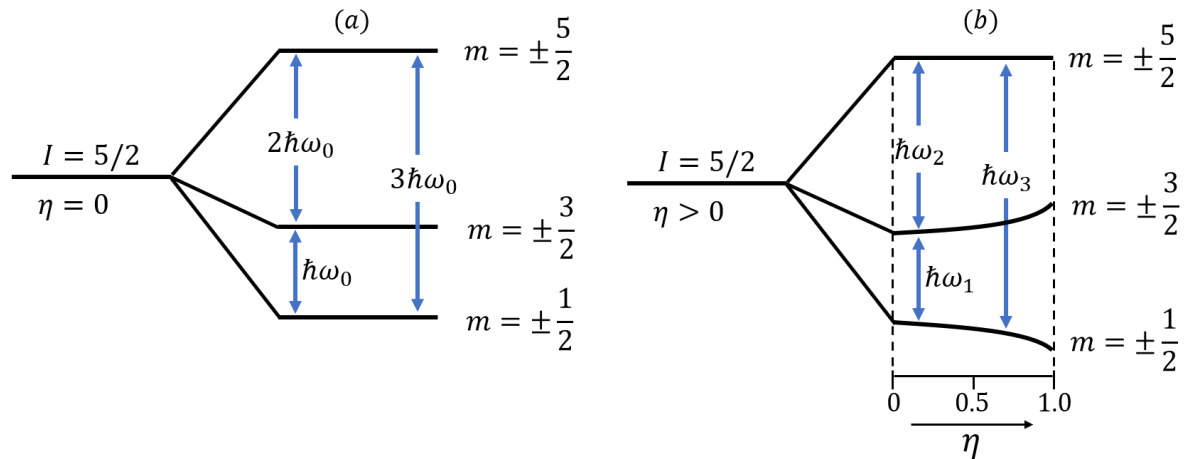
Onde  $S_{kn}$  são as amplitudes das frequências de transição, que dependem diretamente do spin do estado intermediário. Para núcleos com spin  $5/2$  do nível intermediário e  $k_{max} = 2$ , observa-se a ocorrência de três frequências:  $\omega_{01} = \omega_0$ ;  $\omega_{02} = 2\omega_0$ ;  $\omega_{03} = 3\omega_0$ . Então,  $G_{kk}(t)$  torna-se:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (32)$$

Onde os coeficientes  $S_{2n}$  são as amplitudes das frequências de transição, que dependem diretamente do spin do estado intermediário  $I$ , [2, 62].

No caso de  $\eta > 0$ , a Hamiltoniana deve ser diagonalizada para cada valor de  $\eta$ , pois os operadores de momento angular,  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ , projetam transições entre os diferentes sub-estados  $m$ , como consequência as frequências de transição  $\omega_n$  mudam com o valor de  $\eta$ , como mostrado na Figura 10.

**Figura 10** – Desdobramento do spin nuclear  $I = 5/2$  sob efeito do EFG, com  $\eta = 0$  (a) e  $\eta > 0$  (b).



Fonte: autor da dissertação.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia experimental utilizada na confecção do composto  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  via síntese Sol-Gel juntamente com a inserção da sonda de  $^{111}\text{In}$  (núcleo pai) que decai para o  $^{111}\text{Cd}$  (núcleo filho), a técnica de difração de raios X, a microscopia eletrônica de varredura e a técnica de espectroscopia de correlação angular perturbada.

### 5.1 Preparação das amostras via síntese Sol-Gel

O processo Sol-Gel modificado utilizado, conhecido também como método de Pechini [40], em que se refere à preparação de óxidos de metais cujo processo envolve dois estágios: (1) a produção de uma dispersão coloidal chamada sol e (2) a agregação deste sol para formar um gel. O sol é uma dispersão coloidal cujo dispersante é líquido e o disperso é sólido. O gel, por sua vez, é uma dispersão coloidal cujo dispersante é sólido e o disperso é líquido. Havendo desta maneira uma diferença do gel para o sol no que é descrito por uma rede tridimensional estrutural e química. De modo que, a fase sólida do gel é contínua e encerra a fase líquida que neste caso também é contínua [29]. A fase sol compreende a formação de uma dispersão de partículas coloidais com dimensões entre 1 e 100 nm estável em um fluido, enquanto que, a fase gel pode ser entendida como uma rede de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que aprisiona a fase líquida em seus interstícios [30].

O processo Sol-Gel é muito empregado atualmente na produção de materiais cerâmicos, onde este apresenta uma boa homogeneidade, fácil controle de espessura (relacionado a filmes finos), e custo relativamente baixo comparado a outras técnicas ou métodos de síntese de amostras em pó, como por exemplo, o método de decomposição térmica. Em relação as desvantagens desse processo, são observadas por exemplo, grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo [29].

Dentre suas vantagens face aos métodos tradicionais, pode-se destacar a diversidade de materiais (partícula, filme, fibras, compósitos, entre outros) que se podem obter, baixa temperatura nos processos químicos e por ser um método econômico, ele tem sido uma alternativa de síntese viável de materiais em diferentes campos de pesquisas, tanto para a física, química, como para biomateriais [31].

Os materiais utilizados na preparação das amostras foram: Bismuto metálico (Bi) reembalado por Carlo Erba 99,95%, Ferro metálico (Fe) da Alfa Division 99,99%, Lantânio metálico (La) da Alfa Aesar 99,9%, ácido nítrico para dissolução dos metais, ácido cítrico na proporção 1:1 e etileno glicol. Cada elemento foi pesado separadamente nas proporções estequiométricas desejadas, com excesso de 5% de Bi na solução, pois o elemento é muito volátil e apresenta pontos de fusão e ebulição baixos comparado aos outros materiais que serão utilizados (La e Fe) como pode ser observado na Tabela 1, o que facilita sua evaporação [32].

**Tabela 1** - Ponto de fusão e ebulição dos elementos utilizados na produção das amostras.

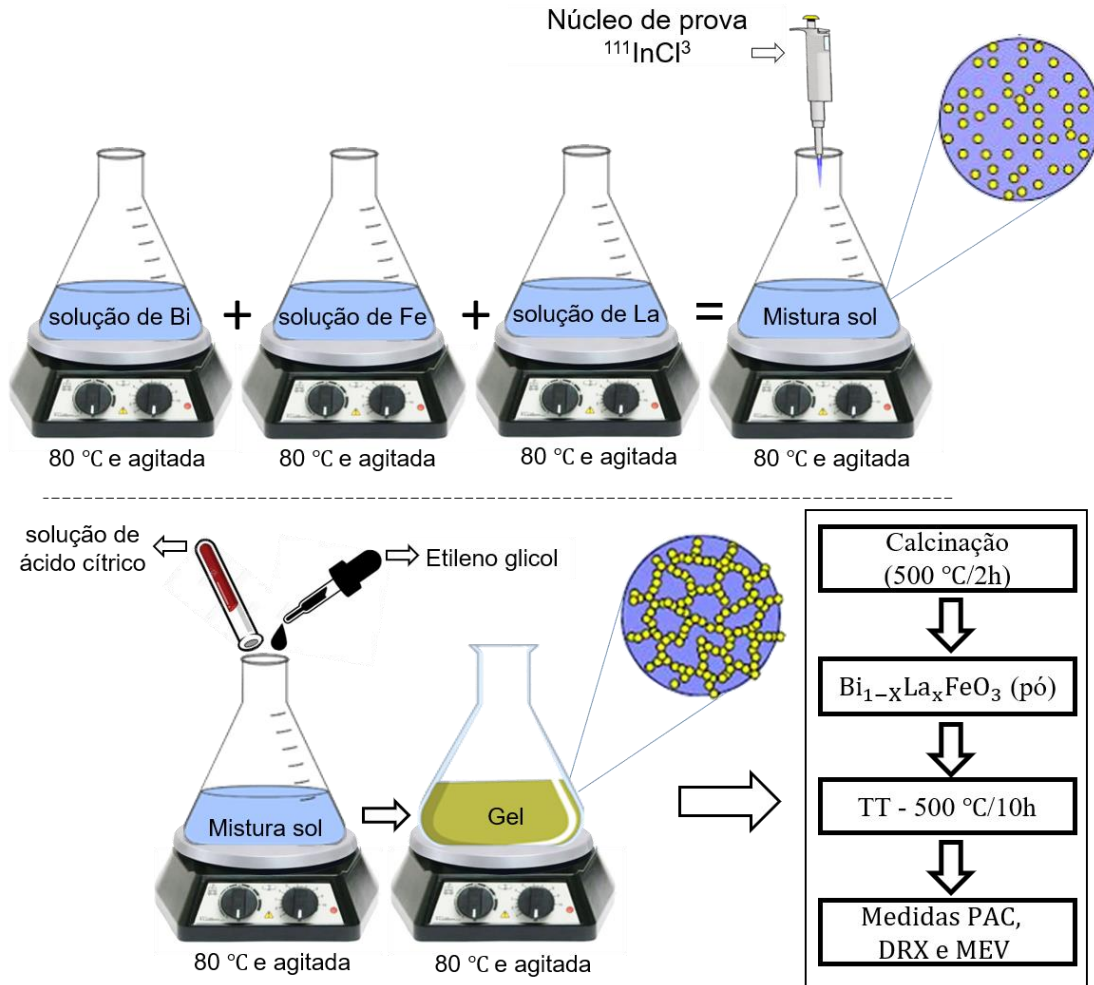
<b>Elemento</b>	<b>Ponto de fusão (°C)</b>	<b>Ponto de ebulição (°C)</b>
<b>Bi</b>	271,4	1564
<b>Fe</b>	1538	2861
<b>La</b>	918	3464

Fonte: Adaptado de Tabela Periódica<sup>1</sup>, 2021.

Após a pesagem os materiais metálicos foram dissolvidos em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e aquecidos separadamente, observou-se que o elemento Fe demora mais para dissolver (aproximadamente 30min) em relação ao Bi e La, após a dissolução completa dos elementos (Bi, Fe e La) os mesmos são misturados e aquecidos (80 °C) denominada de fase Sol, utilizando uma barra magnética para agitação, posteriormente adiciona-se a ponta de prova somente para as amostras medidas no PAC proveniente do cloreto de Índio radioativo (<sup>111</sup>InCl<sub>3</sub>) importado da empresa MS Nordion do Canadá pelo centro de radiofármacia do IPEN, em seguida acrescenta-se o ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) diluído em água deionizada e algumas gotas de etileno glicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), sendo aquecido e agitado até a formação do gel, como mostrado na Figura 11.

<sup>1</sup> Disponível em: <https://www.tabelaperiodica.org/>, acesso em 10 de agosto de 2021.

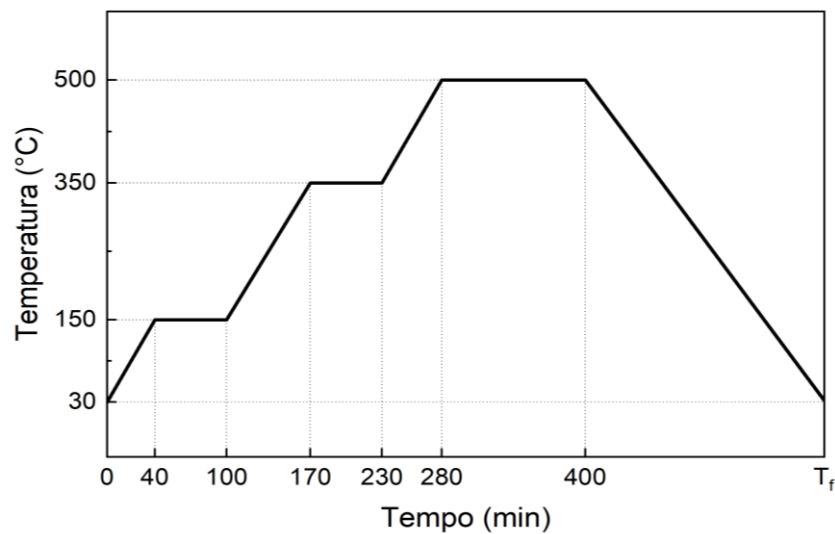
**Figura 11** – Ilustração do processo de fabricação das amostras via Sol-Gel.



Fonte: autor da dissertação.

Posteriormente à formação do gel, é realizada a calcinação em 500 °C por 2h (Figura 12) para formação do  $\text{BiFeO}_3$  em forma de pó de coloração laranja. Posteriormente, a amostra é prensada (40 MPa por 30s) formando uma pastilha com 10 mm de diâmetro. Por fim, é realizado um tratamento térmico (TT) a 500 °C por 10h, para remoção de materiais orgânicos que possam favorecer a formação de fases indesejadas.

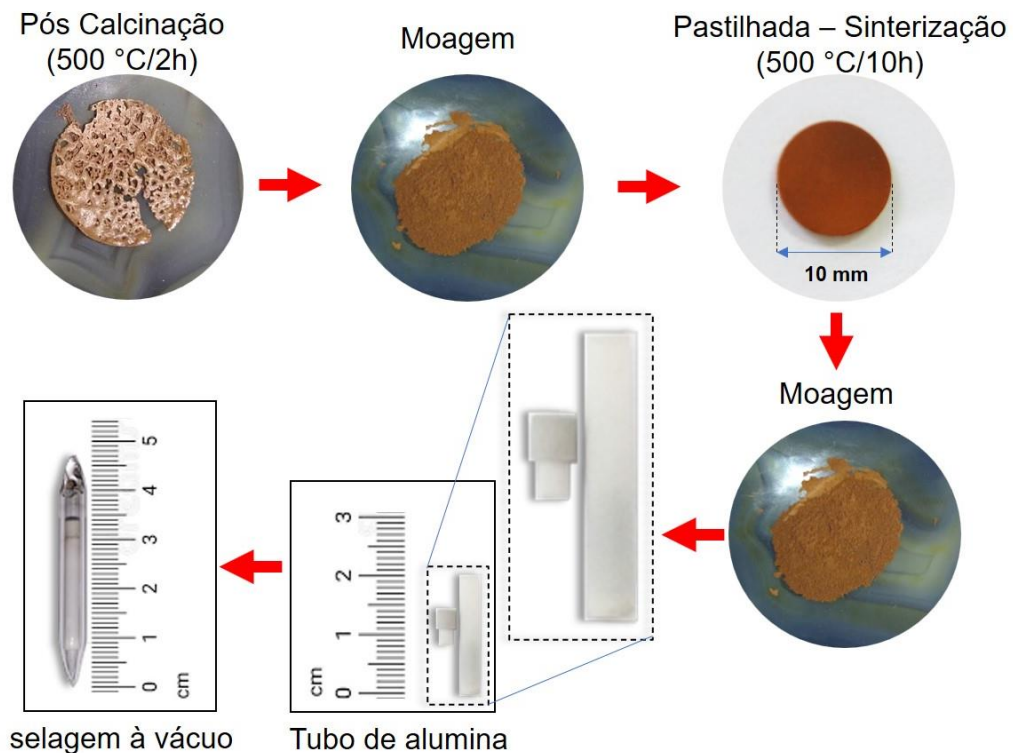
**Figura 12** – Esboço da calcinação (500 °C/2h) utilizada na produção das amostras.



Fonte: autor da dissertação.

Posteriormente à calcinação a amostra é moída, pastilhada e colocada para realizar o tratamento térmico (TT) em 500 °C por 10h para remover qualquer vestígio de material orgânico que não evaporou na calcinação, ao fim do TT a amostra é moída novamente e colocada no tubo de alumina que será selado a vácuo em um tubo de quartzo, conforme mostrado na Figura 13, para realização de medidas de PAC, além de parte da amostra ser utilizada para realização das análises de DRX e MEV.

**Figura 13** – Procedimento para selagem da amostra a vácuo após sinterização.



Fonte: autor da dissertação.

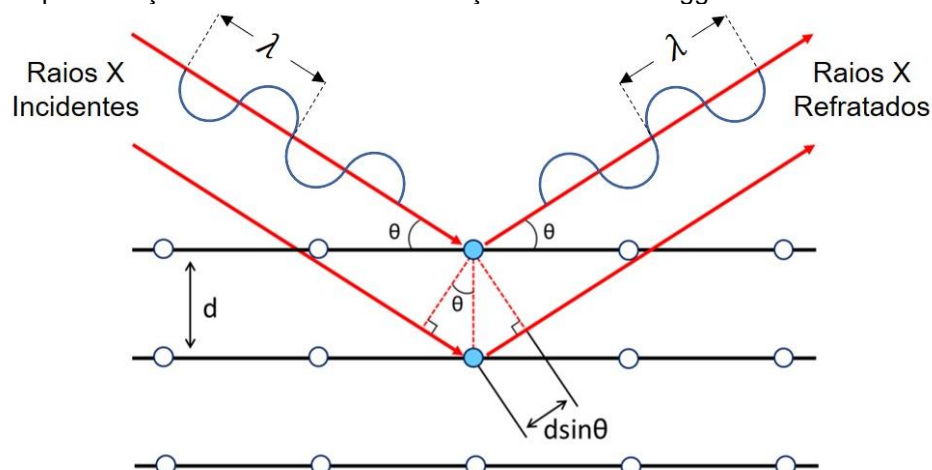
## 5.2 Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X

Em 1913, W. H. e W. L. Bragg descobriram que materiais cristalinos refletiam radiação na faixa dos raios X, em direções incidentes bem definidas. Assim, conseguiram obter picos mais intensos de radiação chamados picos de Bragg. De modo geral raios X são ondas eletromagnéticas da ordem de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ), ou seja, possuem comprimento de onda  $\lambda$  da ordem de grandeza das distâncias interatômicas [33].

A técnica de difração de raios X é indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração [34]. A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades de materiais no estado cristalino, bem como da unidade celular do cristal e sua simetria [33].

Considerando os planos paralelos na rede cristalina de um material, que estão separados por uma distância  $d$ , em que o feixe de raios X incidente sobre esses planos forma um ângulo  $\theta$ , que por trigonometria é possível determinar a diferença de caminho para os raios X refletidos pelos planos adjacentes, conforme Figura 14, [33].

**Figura 14** - Representação bidimensional da obtenção da Lei de Bragg.



Fonte: adaptado de Pngwing<sup>2</sup>, 2021.

A difração de raios X resultante da relação trigonométrica, mostrado na Figura 14, dá origem a Lei de Bragg (Equação 33), a qual estabelece a relação entre

<sup>2</sup>Diponível em: <https://www.pngwing.com/pt/free-png-tvowwy>, acesso em 13 de agosto de 2021.

o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (33)$$

Onde:

$n$ : número inteiro (1,2,3...);

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X

$d$ : distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, bem como das propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria. Assim, conhecendo o comprimento de onda dos raios X incidentes, é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração. Além disso, por DRX pode-se determinar o tamanho médio do cristalito, que pode ser obtido pela equação de Scherrer, conforme Equação 34, onde são utilizados os picos mais intensos para calcular uma média do tamanho do cristalito, através dos dados da largura a meia altura de cada pico e também o ângulo de reflexão correspondente [43]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (34)$$

Onde:

$D$  = tamanho médio do cristalito (nm);

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg (radianos);

$\beta$  = largura a meia altura do pico de maior intensidade (radianos);

$K$  = constante de proporcionalidade.

A constante de proporcionalidade  $K$  é uma função da forma geométrica da partícula. Para medidas da largura do pico a meia altura,  $K$  atinge valores entre 0,84 e 0,89 dependendo da geometria. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos, admite-se uma geometria esférica com o valor de 0,9.

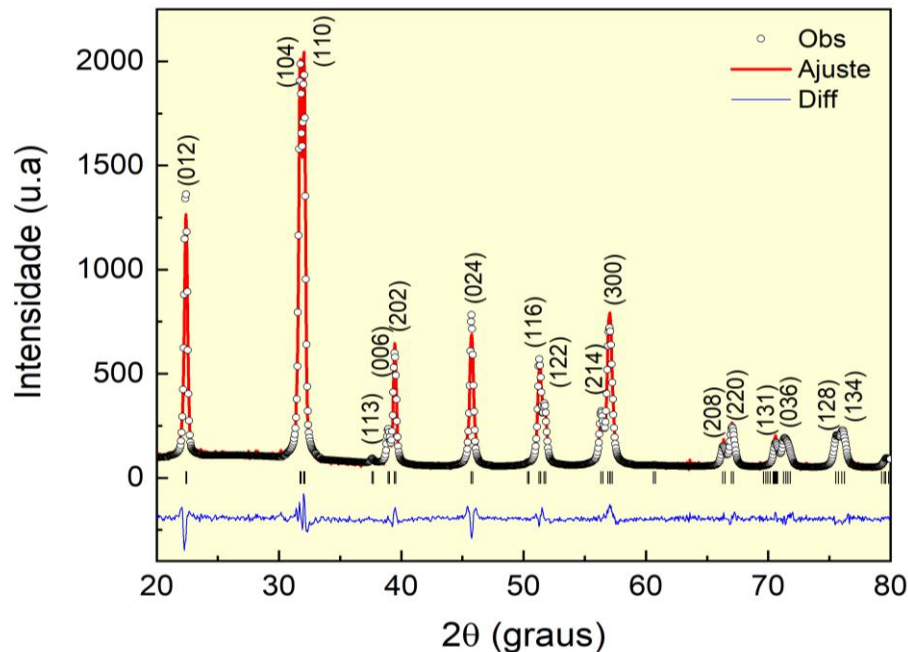
Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais policristalinos e uma análise quantitativa destas fases.

Com a difração do pó, materiais orgânicos e inorgânicos são analisados pelos seguintes parâmetros: análise qualitativa de fases, determinação dos parâmetros e rede cristalina, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalinos. Muitos desses métodos podem ser aplicados na análise de filme finos cristalinos e em materiais sob atmosfera controlada com auxílio de acessórios de alta ou baixa temperatura [34].

Um exemplo do difratograma do  $\text{BiFeO}_3$  é mostrado na Figura 15, onde é possível ver os reflexões de Bragg, exibindo entre parênteses os índices de Miller (hkl). Ressalta-se que todos os difratogramas apresentados neste trabalho foram medidos em temperatura ambiente.



**Figura 15** - Difratoograma de raios X da amostra de  $\text{BiFeO}_3$ .



Fonte: autor da dissertação.

### 5.3 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

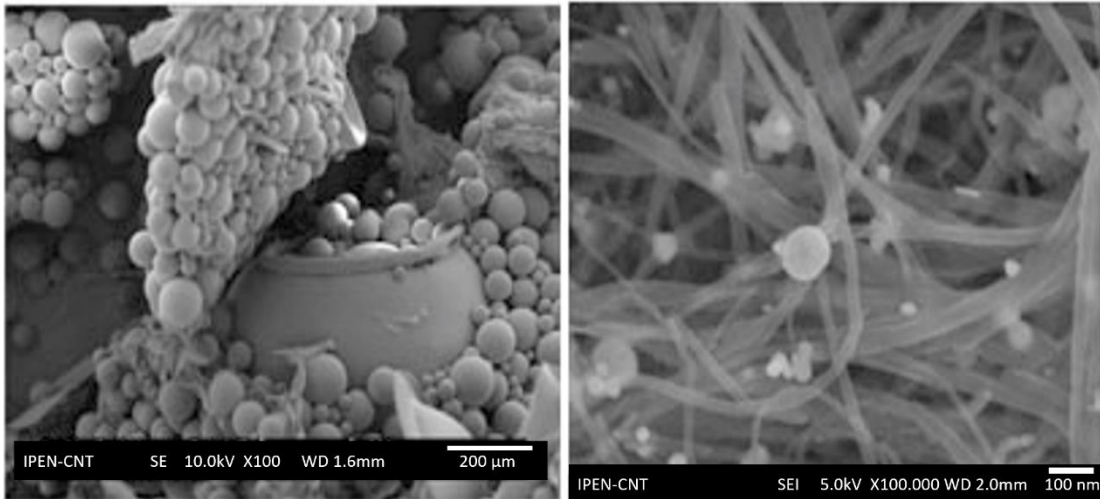
Com o objetivo de estudar a morfologia das amostras produzidas, imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN, utilizando um microscópio modelo JSM-6701F da Jeol Thermocientific.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tornou-se um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, física da matéria condensada e engenharia dos materiais. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características micro estruturais (topografia da superfície e variação da composição), possíveis de serem observadas no MEV. Sendo este, um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise micro estrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise micro estrutural com a microanálise química são fatores que em

muito contribuem para o amplo uso desta técnica [49]. Na Figura 16, é mostrado imagens geradas a partir da utilização do MEV que está localizado no CCTM.

**Figura 16** - Exemplos de imagens geradas a partir do MEV-FEG.



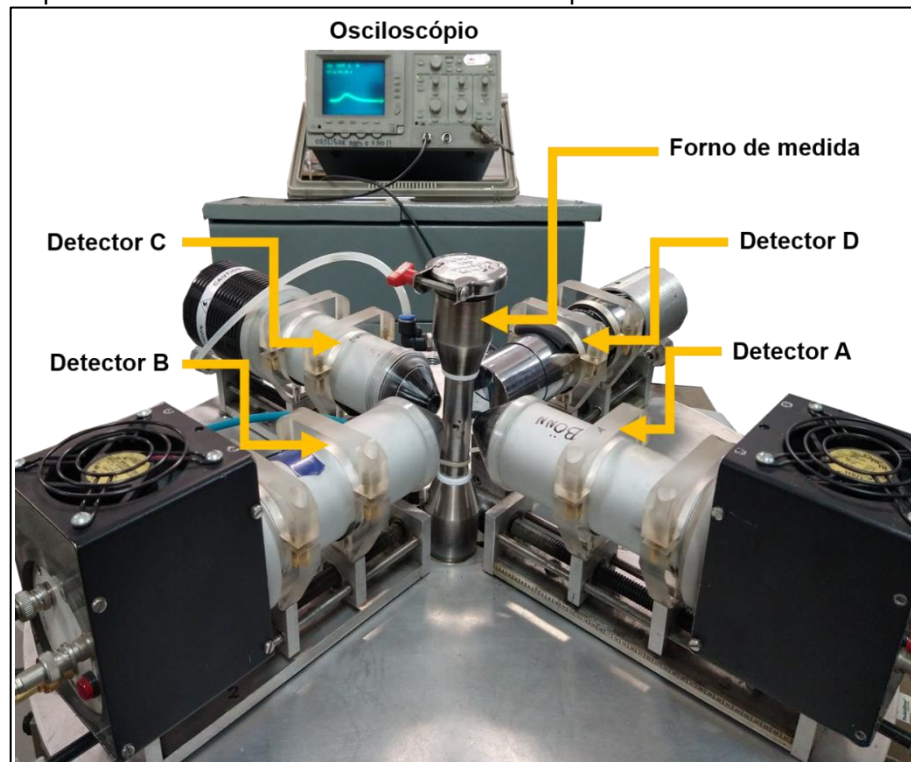
Fonte: adaptado de IPEN<sup>4</sup>, 2021.

#### 5.4 Medidas de espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (PAC)

A técnica de PAC é utilizada para investigar os parâmetros hiperfinos das amostras a partir do decaimento de um núcleo de prova radioativo, medindo a interação desse núcleo com os campos elétricos e magnéticos extra nucleares. Onde se mostrou eficiente para a investigação local das propriedades de materiais multiferróicos [56].

Neste trabalho as medidas de PAC nos compostos  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  (com  $x = 0$  e  $0.15$ ) foram realizadas no Laboratório de Interação Hiperfina (LIH) do IPEN, utilizando o núcleo de prova de  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  em um espectrômetro com 4 detectores de  $\text{BaF}_2$  acoplados a um forno de medidas para realização de medidas na faixa térmica de 25 à 850 °C (ver Figura 17).

**Figura 17** - Esquema de PAC com 4 detectores em 90° acoplado ao forno de medidas.



Fonte: autor da dissertação.

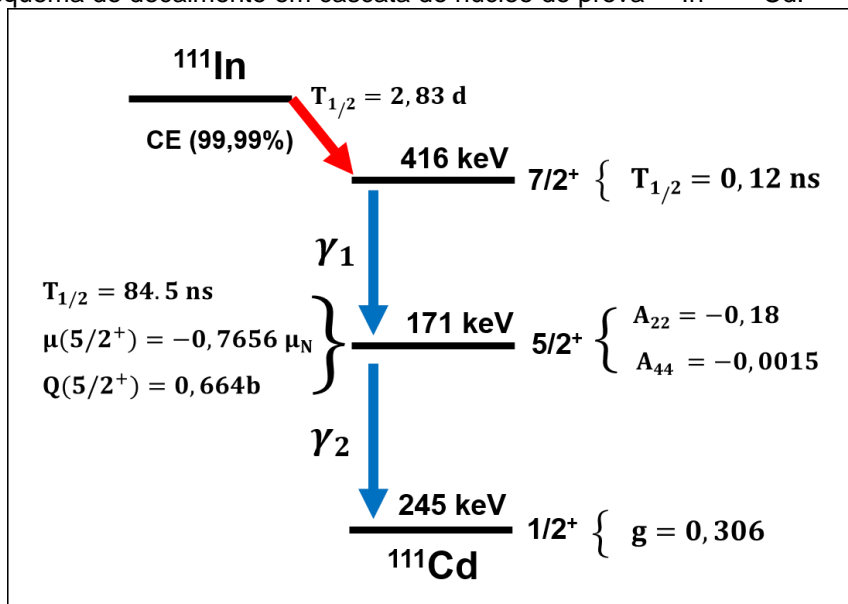
Na Figura 17, é mostrado o espectrômetro com 4 detectores de  $\text{BaF}_2$ , que possui uma geometria planar gerando 12 espectros de coincidência simultaneamente, sendo 8 espectros formando um ângulo de 90° entre os detectores e 4 espectros com os detectores em 180°.

Para possibilitar as medidas em altas temperaturas, o forno de medidas mostrado na Figura 17 conta com um sistema de refrigeração através da circulação constante de água, além de operar em vácuo com a possibilidade de controlar remotamente a temperatura do forno, contando ainda com um dispositivo de segurança para evitar o superaquecimento devido a cortes de energia ou outros problemas.

Uma das características mais importante de um experimento PAC é a habilidade de observar a perturbação dependente do tempo de uma correlação angular  $\gamma - \gamma$ . Dessa forma, requer um isótopo radioativo que emita dois raios  $\gamma$  consecutivos,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . O ideal seria que o núcleo de prova escolhido tenha as mesmas propriedades químicas do elemento localizado no sítio em que se deseja medir a interação, pois assim o núcleo de prova pode substituir esse elemento de maior afinidade química com mais facilidade.

O isótopo escolhido foi o  $^{111}\text{In}$ , que possui meia-vida de 2,83 dias e decai para os níveis excitados do  $^{111}\text{Cd}$  por captura eletrônica (CE) populando o nível de 416 keV. Este nível decai para o estado fundamental através da cascata gama 171–245 keV. Seu nível intermediário tem meia-vida de 84.5 ns, spin  $5/2$  e momento de quadrupolo elétrico  $Q = 0,664$  (7) b [48], como mostrado na Figura 18. Uma vantagem deste núcleo é que o seu fator  $g$  do estado intermediário de 245 keV da cascata de  $^{111}\text{Cd}$  é bem conhecido ( $g = 0.306$ ), o qual é necessário para a determinação do campo hiperfino magnético. No laboratório de interações hiperfinas do IPEN, o  $^{111}\text{In}$  vem na forma de  $^{111}\text{InCl}_3$  e é importado da empresa MS Nordion do Canadá [50-52].

**Figura 18** - Esquema do decaimento em cascata do núcleo de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .

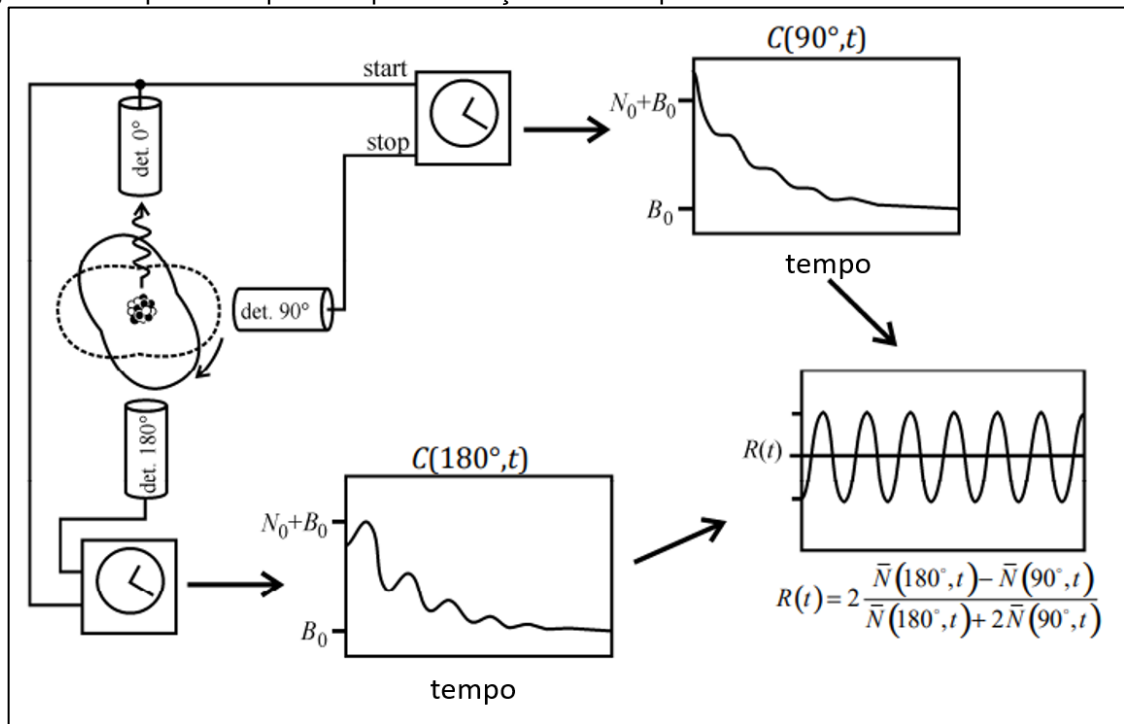


Fonte: autor da dissertação.

Para as medidas de PAC utilizou-se a implantação do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  diretamente na síntese Sol-Gel, através da adição do cloreto de índio ( $^{111}\text{InCl}_3$ ) radioativo na solução Sol (ver Figura 11). Estes núcleos irão substituir os átomos que ocupam o sítio de rede em que se deseja investigar as interações hiperfinas locais, sendo que a ocupação ocorre geralmente por afinidade química entre os núcleos sonda e os átomos do composto.

O principal objetivo nas medidas com a utilização da espectroscopia PAC é analisar as modulações na taxa de contagem da coincidência armazenada em um analisador multicanal na forma de histogramas para cada par de detectores. Na Figura 19, é mostrado o processo simplificado utilizado para obtenção de um espectro PAC.

**Figura 19** - Esquema simplificado para obtenção de um espectro PAC.



Fonte: adaptado de Zacate, 2011, [52].

#### 5.4.1 Tratamento dos dados de PAC

Os 12 espectros de coincidência gerados pela correlação angular entre as radiações gama capturadas por uma combinação de qualquer par de detectores são acumulados em um multicanal, sendo que, o número de contagens correspondentes a um tempo  $t$  para a ocorrência de eventos entre os detectores  $i$  e  $j$  é dada por  $C_{ij}(\theta_{ij}, t) = N_{ij}(\theta_{ij}, t) + B_{ij}(\theta_{ij}, t)$ , onde  $\theta_{ij}$  é o ângulo entre os detectores  $i$  e  $j$ ,  $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$  é o número de coincidências verdadeiras e  $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$  é o número de coincidências acidentais (que forma o “background”) para um determinado ângulo  $\theta_{ij}$ . As coincidências verdadeiras ocorrem quando ambos os raios gama detectados são originados de um mesmo núcleo, sendo que,  $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$  é proporcional a função correlação angular  $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$ . As coincidências acidentais ocorrem quando os raios gama originados em diferentes núcleos são detectados, portanto,  $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$  é independente de  $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$  e pode-se escrever,  $N_{ij}(\theta_{ij}, t) = N_{0,ij} \exp(-t/\tau_N) W_{ij}(\theta_{ij}, t)$ , onde  $N_{0,ij}$  é o número de contagens em  $t = 0$  o qual depende basicamente da taxa de decaimento do núcleo pai, da eficiência do detector, do tempo de resolução e dos fatores de absorção da radiação gama e  $\tau_N$  é a vida média do estado nuclear intermediário. Assim, pode-se obter a equação,

$$C_{ij}(\theta_{ij}, t) = N_{0,ij} \exp(-t/\tau_N) W_{ij}(\theta_{ij}, t) + B_{ij}(\theta_{ij}, t) \quad (35)$$

As modulações na taxa de contagem das coincidências estão contidas inteiramente em  $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$ . Sabendo que  $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$  é causado pela detecção das coincidências acidentais de raios gama não correlacionados (que não pertencem ao mesmo núcleo) e é determinado como a média aritmética das contagens armazenadas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário, deve subtraído do espectro medido para assim obter um espectro de coincidências verdadeiras  $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$  e a função perturbação experimental pode então ser calculada utilizando as diversas combinações dos detectores  $i$  e  $j$ . A configuração mais comum para os espectrômetros PAC é de quatro detectores arranjados formando ângulos de  $90^\circ$  entre eles em um mesmo plano. Tem-se, então doze espectros de coincidência, sendo oito  $N(90^\circ, t)$  e quatro  $N(180^\circ, t)$  para todas as combinações dos quatro detectores e a função de correlação de spin nuclear  $R(t)$  é dada por uma combinação de espectros de coincidência:

$$R(t) = A_{22} G_{22}(t) = 2 \frac{N_{av}(180^\circ, t) - N_{av}(90^\circ, t)}{N_{av}(180^\circ, t) + 2N_{av}(90^\circ, t)} \quad (36)$$

$$\text{Onde, } N_{av}(90^\circ, t) = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 N(90^\circ, t)} \quad \text{e} \quad N_{av}(180^\circ, t) = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 N(180^\circ, t)}$$

são os valores acumulados das contagens no canal calibrado no tempo  $t$  para os pares de detectores em ângulos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , respectivamente.

A interação hiperfina entre os momentos eletromagnéticos do núcleo emissor gama e os campos gerados pela vizinhança eletrônica do meio no qual está inserido modifica a correlação angular. Sendo  $G_{kk}(t)$  a função de perturbação que leva em conta este efeito, pode-se escrever então,

$$R(t) = \sum_{k=2}^{k_{max}} A_{kk} G_{kk}(t) \quad (37)$$

onde  $A_{kk}$  é o parâmetro de anisotropia, com  $k$  par.

A curva  $R(t)$  para amostras policristalinas são ajustadas pelo programa PACFIT baseado em algoritmos de regressão não linear, a função de perturbação, no caso de interações magnéticas e elétricas será:

Interação magnética:

$$A_{22}G_{22}^M(t) = A_{22} \left[ 0.2 + 0.4 \sum_{n=1}^2 \cos(N\omega_L) \right] \Delta(\omega_L, \tau) \Delta(\omega_L, \tau, \delta) \quad (38)$$

onde  $\delta$  é a distribuição da frequência,  $\tau$  é um termo que leva em consideração a resolução em tempo do espectrômetro,  $\Delta(\omega_L, \tau) = \exp\left(-\frac{\omega_L^2 \tau^2}{2}\right)$  e  $\Delta(\omega_L, \tau, \delta) = \exp\left(-\frac{\omega_L^2 \delta^2 t}{2}\right)$

Interação elétrica:

$$A_{22}G_{22}^Q(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(g_{2n} \nu_Q t) \Delta(\nu_Q t, \tau) \Delta(g_{2n}, \delta, \tau) \quad (39)$$

onde  $S_{2n}$  e  $g_n$  são coeficientes que depende do parâmetro de assimetria  $\eta$  [52].

Como pode ser visto, a partir da função  $R(t)$ , determinada experimentalmente, é possível obter os parâmetros hiperfinos através de um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais com funções teóricas. Os parâmetros obtidos são, no caso magnético, a frequência de Larmor  $\omega_L = g\mu_N B_{hf}/\hbar$ , a partir da qual pode-se determinar o campo hiperfino magnético  $B_{hf}$ , e no caso de interação elétrica, a frequência quadrupolar  $\nu_Q = eQV_{ss}/h$  e o parâmetro de assimetria  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ , obtendo, portanto, a intensidade da maior componente do tensor gradiente de campo elétrico ( $V_{zz}$ ) e informações sobre a simetria local [52]. Estes resultados poderão ser então relacionados às condições de medida (temperatura) e características da amostra (estequiometria, composição, etc.), sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades exibidas para cada composto.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

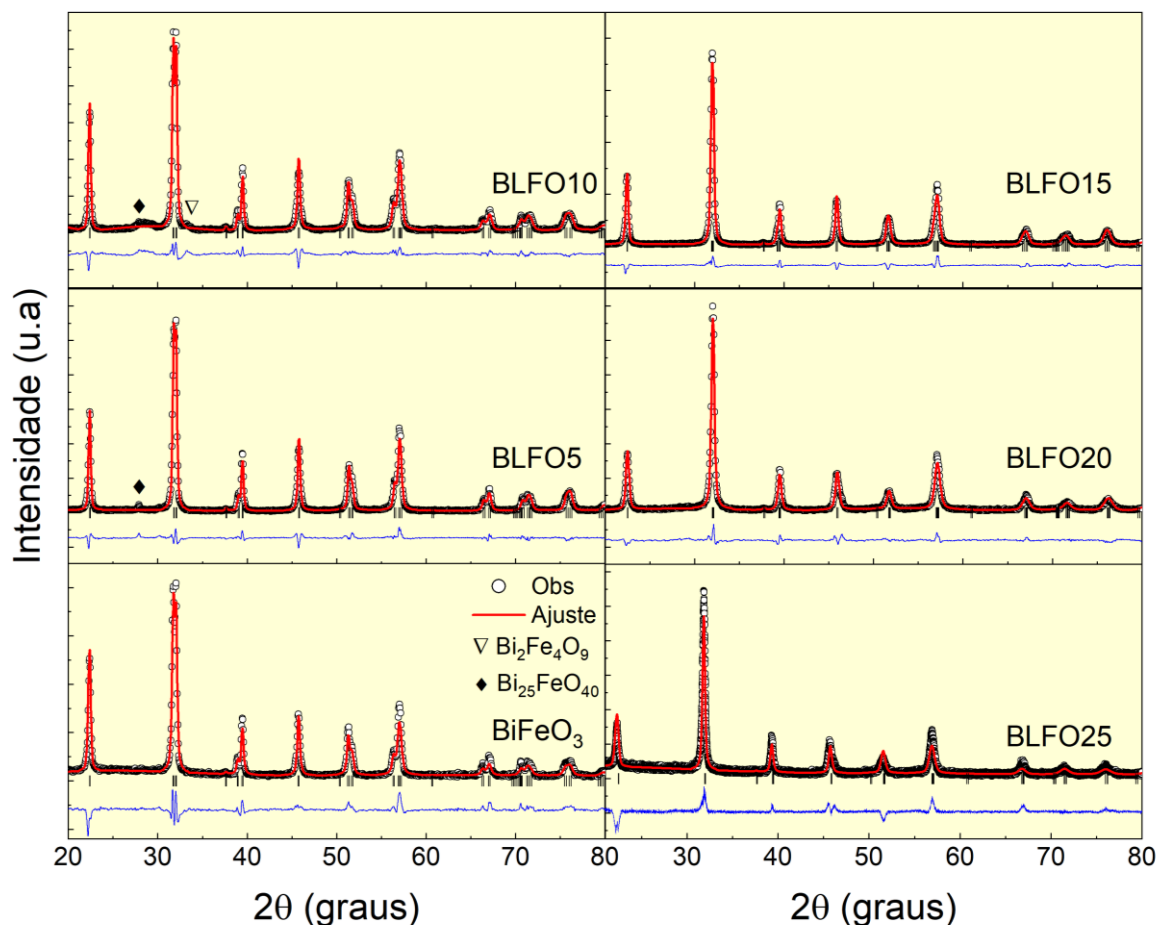
### 6.1 Difração de raios X

#### 6.1.1 Amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ sem o núcleo radioativo.

Após o processo de fabricação, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro da marca Rigaku modelo SMARTLAB, localizado no Centro do Reator Nuclear de Pesquisas (CERPq) do IPEN, todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Na Figura 20, é mostrado os difratogramas dos compostos de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  e  $0.25$ ), nominados como  $\text{BiFeO}_3$ , BLFO5, BLFO10, BLFO15, BLFO20 e BLFO25 as amostras dopadas com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de La respectivamente, refinados pelo método de Rietveld com a utilização do programa GSAS via interface EXPGUI [41, 42].

**Figura 20** – Refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0.25$ ), os traços na vertical representam as posições dos picos teóricos da fase romboédrica R3c.

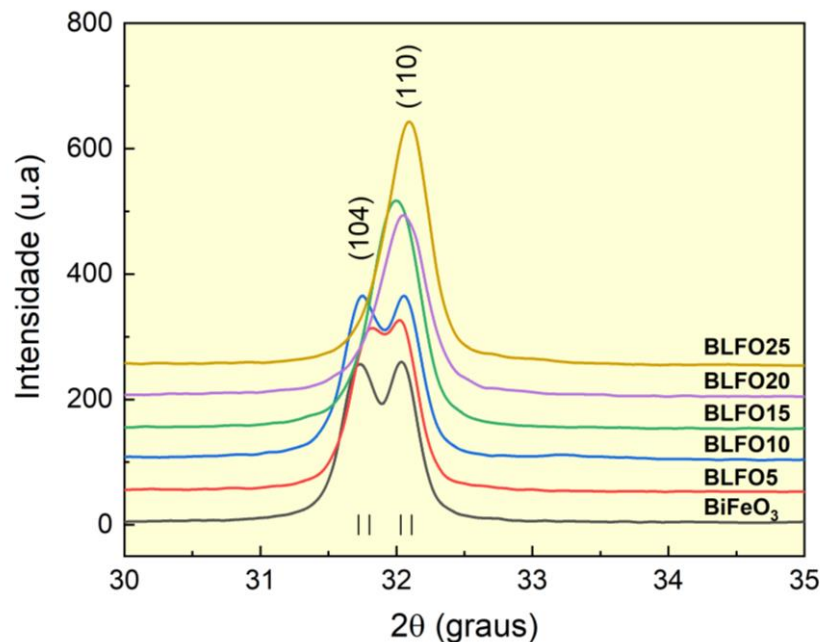


Fonte: autor da dissertação.



Analisando os difratogramas mostrados na Figura 20, verificou-se a formação da fase predominante de  $\text{BiFeO}_3$  correspondente a estrutura romboédrica do tipo R3c, além da identificação de pequenas impurezas nas amostras com 5 e 10% de La, atribuído aos compostos de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  que também foram relatados em outros trabalhos [13, 14, 36]. Uma hipótese é que a alta volatilidade do Bi pode ter favorecido a formação das fases espúrias, sendo uma pobre e outra rica em Bi ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , respectivamente).

**Figura 21** - Ampliação do padrão de difração de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0.25$ ).



Fonte: autor da dissertação.

A partir da ampliação do difratograma das amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , mostrado na Figura 21, é possível observar um estreitamento e deslocamento dos picos mais intensos (104 e 110) em função da dopagem de La, na qual o pico correspondente a família de planos 104 vai perdendo intensidade até ser completamente suprimido na dopagem de 15 à 25% de La, permanecendo apenas o pico que corresponde ao plano 110. Tal característica sugere uma mudança estrutural que poderia ter origem na diferença entre o íon de  $\text{Bi}^{+3}$  ( $r^3 = 1.03 \text{ \AA}$ ) e o  $\text{La}^{+3}$  ( $r = 1.16 \text{ \AA}$ ), ocasionando uma distorção na rede cristalina do material, levando a uma transição estrutural da fase R3c (romboédrica) para a fase Pbnm (ortorrômbica) apenas com a dopagem de La, como relatado na literatura [35, 55]. O íon de  $\text{La}^{+3}$  introduz deslocamentos dos íons de Fe e O em relação ao centro da célula unitária,

<sup>3</sup> Raio iônico.

devido ao par solitário (*lone pair*), o que levaria a uma mudança no volume e na simetria do cristal.

Após a realização do refinamento de Rietveld foi possível obter os dados apresentados na Tabela 2, referentes aos parâmetros de rede ( $a = b, c$ ), o volume da célula unitária ( $V_{\text{cel}}$ ), o índice de qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) deve estar mais próximo do 1, o fator de perfil ( $R_p$ ) indica a qualidade do ajuste (deve estar o mais próximo de zero) e o tamanho médio do cristalito ( $D$ ) obtido pela equação de Scherrer.

**Tabela 2** - Parâmetros obtidos após refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 25$ ) após a calcinação para o grupo espacial R3c.

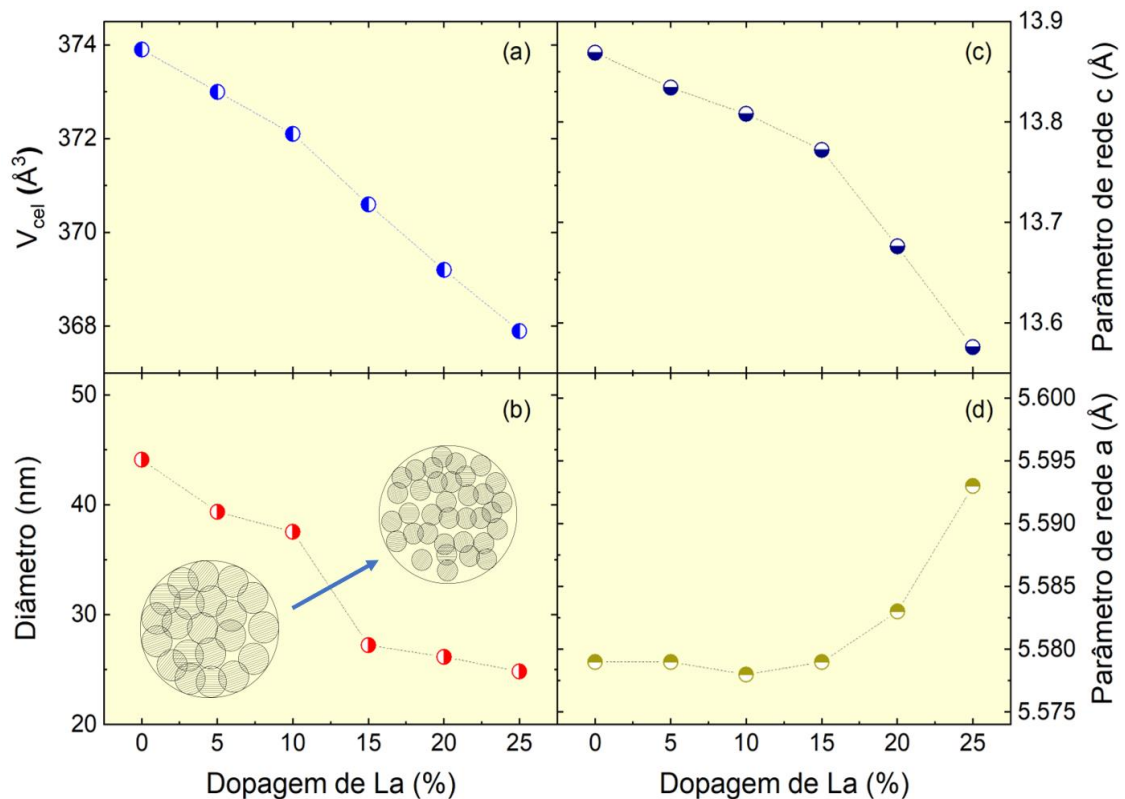
<b>Composto</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>c</math> (Å)</b>	<b><math>V_{\text{cel}}</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\chi^2</math></b>	<b><math>R_p</math> (%)</b>	<b><math>D</math> (nm)</b>
<b>Literatura<sup>4</sup></b>	5.587	13.867	374.9	-	0.09	-
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	5.579	13.869	373.9	1.31	0.029	44.1
<b>BLFO5</b>	5.579	13.834	373.0	2.03	0.047	39.38
<b>BLFO10</b>	5.578	13.808	372.1	2.85	0.048	37.53
<b>BLFO15</b>	5.579	13.772	370.6	1.65	0.029	27.25
<b>BLFO20</b>	5.583	13.676	369.2	1.69	0.042	26.18
<b>BLFO25</b>	5.593	13.576	367.9	3.32	0.053	24.86

Fonte: autor da dissertação.

A partir dos dados analisados após o refinamento de Rietveld foi possível plotar os gráficos exibidos na Figura 22 referentes ao volume da célula unitária, parâmetros de rede 'a' e 'c' e também os dados sobre o tamanho médio do cristalito obtidos através do uso da equação de Scherrer, que calcula o tamanho médio do cristalito a partir dos picos de maior intensidade do difratograma [43].

<sup>4</sup> Segundo a literatura encontrada na referência [39].

**Figura 22** – Gráfico do volume da célula unitária (a), tamanho médio do cristalito (b), parâmetro de rede a (c) e parâmetro de rede c (d) em função da dopagem de La para as amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  ( $x = 0 - 0.25$ ), após refinamento de Rietveld.



Fonte: autor da dissertação.

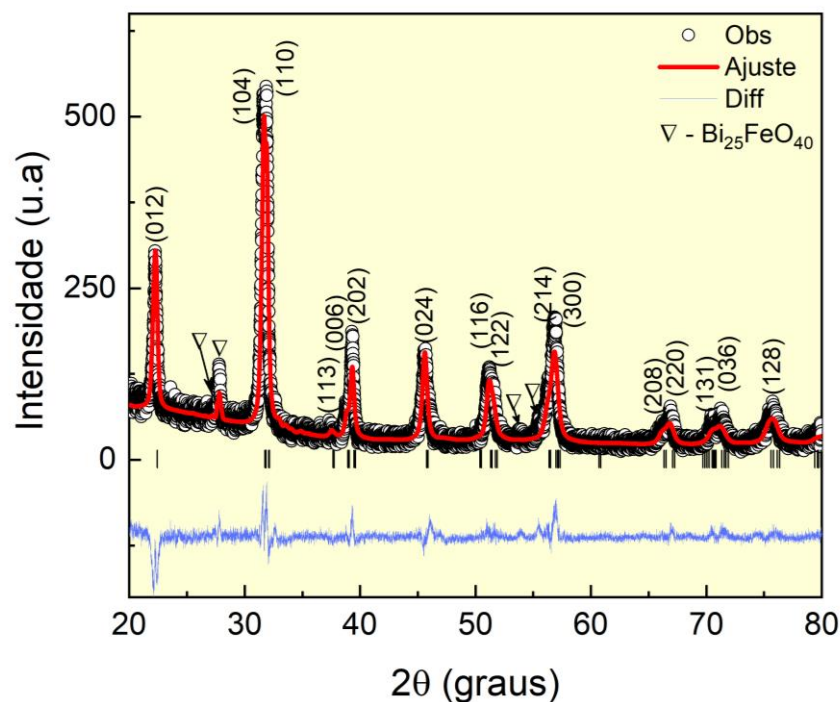
Na Figura 22 (a) é notável uma contração do volume da célula unitária acompanhada pela diminuição do parâmetro de rede 'c' (Figura 22 c) e aumento do parâmetro 'a' (Figura 22 d), o que indica um achatamento na vertical e alargamento na direção horizontal da célula unitária em função do aumento da dopagem de La, tal comportamento é mais evidente a partir da dopagem de 15% de La, o que sugere uma transição da fase R3c (romboédrica) para a fase Pbnm (ortorrômbica), estando desta maneira de acordo com a análise da Figura 21 em que ocorre a supressão do pico 104 a partir da dopagem de 15% de La, conforme mencionado na literatura [35].

Por outro lado, o tamanho médio do cristalito, mostrado na Figura 22 (b), indica uma redução do cristalito em função da dopagem de La, que também é mais evidente a partir da dopagem de 15% de La, ou seja, a substituição do íon de  $Bi^{+3}$  pelo  $La^{+3}$  aponta para um fenômeno de inibição do crescimento dos grãos em função do aumento da dopagem de lantânio.

### 6.1.2 Amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .

Para a amostra pura ( $\text{BiFeO}_3$ ) obteve-se o refinamento mostrado na Figura 23, onde verificou-se a formação de duas fases, a primeira de  $\text{BiFeO}_3$  (~ 98%) correspondente ao grupo espacial R3c e a segunda atribuída ao composto  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (~ 2%).

**Figura 23** – Padrão de difração da amostra  $\text{BiFeO}_3$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) refinada pelo método de Rietveld. A linha sólida (em vermelho) representa o ajuste da função teórica a partir dos dados experimentais (círculos pretos), os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase R3c e em azul a diferença entre o ajuste e o dado experimental.



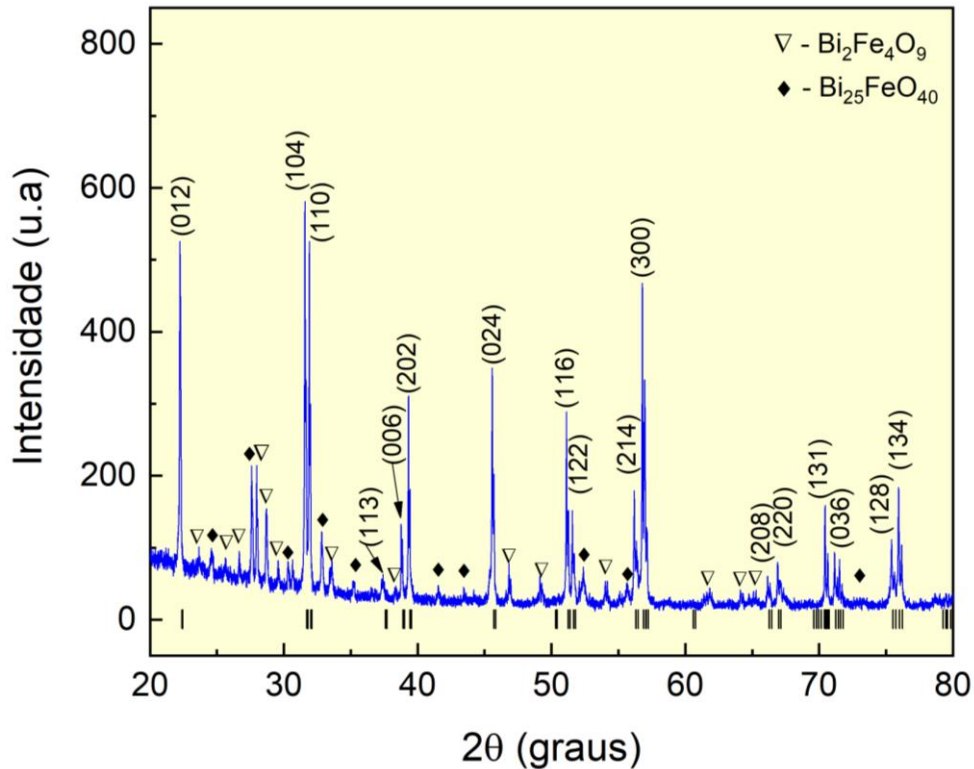
Fonte: autor da dissertação.

A formação da fase espúria de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  pode estar relacionada ao excesso de 5% de Bismuto na síntese favorecendo a formação da impureza, bem como pela complexidade na formação de fase única devido ao seu diagrama de fases, pois esta é uma das fases estáveis listada no diagrama de fases do  $\text{BiFeO}_3$  (ver Figura 4).

Após a realização das medidas de PAC efetuou-se novamente a difração de raios X da amostra de  $\text{BiFeO}_3$  para verificar as alterações provenientes da permanência do composto em altas temperaturas. Conforme mostrado na Figura 24, o difratograma indica que a amostra sofreu alterações em sua estrutura, visto que permaneceu em média 7 dias no forno em diferentes temperaturas (25 - 850°C), ocasionando uma sinterização em cada patamar térmico medido, o que favoreceu o

aumento da fase do  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (identificada após síntese) além do surgimento da fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , algo já esperado como visto em outros trabalhos [14, 36].

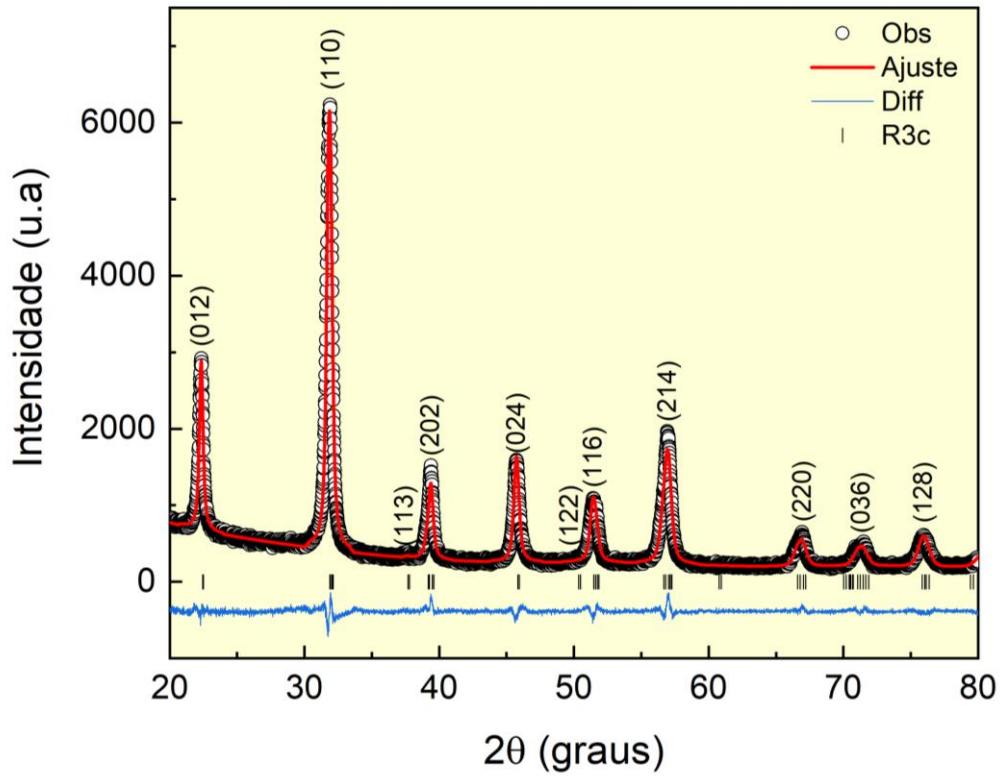
**Figura 24** – Padrão de difração do  $\text{BiFeO}_3$  após PAC, os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase R3c, o símbolo triângulo representa a fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e o símbolo losango a fase de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ .



Fonte: autor da dissertação.

Para a amostra  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  (BLFO15), com inserção do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  na síntese, obteve-se o difratograma mostrado na Figura 25. Onde identificou-se apenas a fase R3c sem nenhuma formação de fase espúria, o que confirma a eficácia da síntese via Sol-Gel com a substituição do dopante, além de ter suprimido o problema ocorrido na amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , em relação ao surgimento de fases espúrias. Ressaltasse novamente a ocorrência da supressão do pico (104) em função da dopagem de La, como já observado na amostra de BLFO15 sem o núcleo radioativo (ver Figura 21), que como discutido anteriormente pode estar relacionado a mudança da fase R3c para Pbnm, que entretanto não foi possível verificar no refinamento de Rietveld.

**Figura 25** – Padrão de difração da amostra BLFO15 ( $^{111}\text{Cd}$ ) refinada pelo método de Rietveld. A linha sólida (em vermelho) representa o ajuste da função teórica a partir dos dados experimentais (círculos pretos), os traços na vertical representam as reflexões angulares da fase de  $\text{BiFeO}_3$  e em azul a diferença entre o ajuste e o dado experimental.



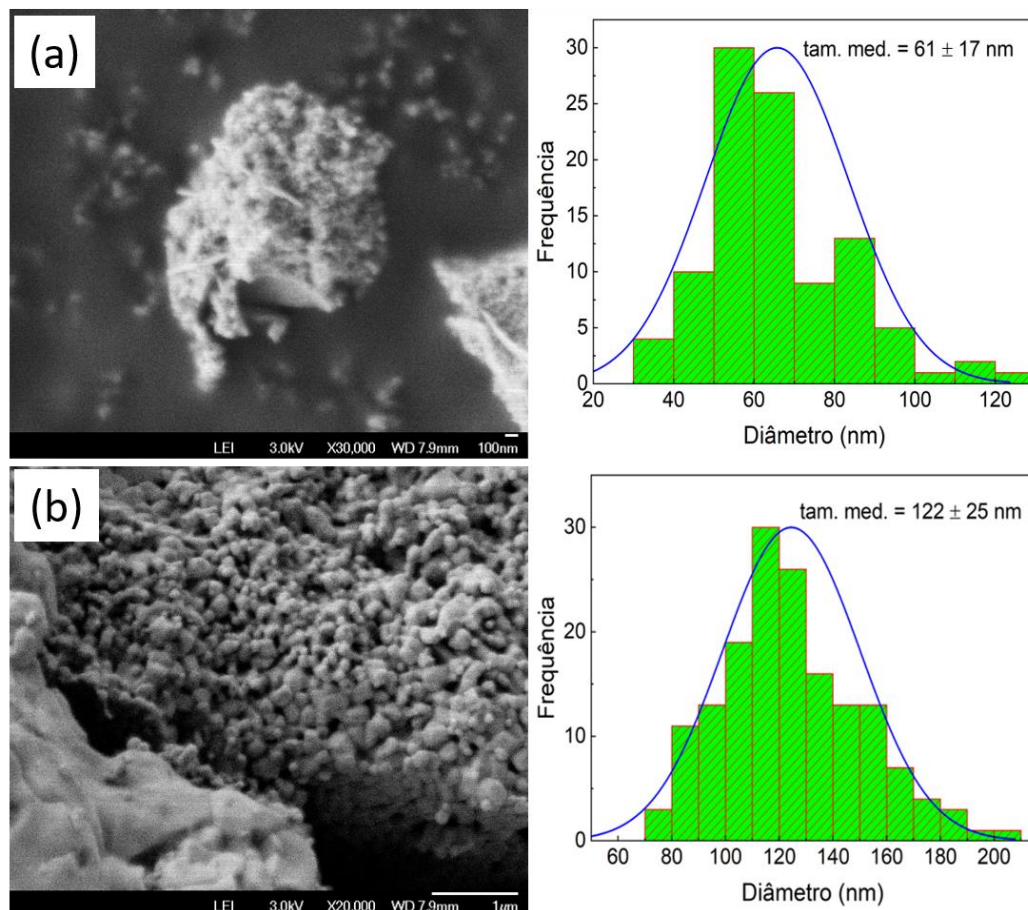
Fonte: autor da dissertação

## 6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de MEV para as amostras discutidas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Microanálise e Microestrutura (LMM) localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

Para a amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , os resultados das medidas de MEV são mostrados na Figura 26, exibindo a amostra após calcinação (Figura 26 a), sendo esta, predominantemente porosa com grãos muito pequenos e com tamanho médio das partículas igual a 61 nm, entretanto, com a realização do tratamento térmico (Figura 26 b) as partículas cresceram para um tamanho médio de 122 nm, o que já era esperado, pois as partículas tendem a aumentar gradativamente com o aumento da temperatura da mesma.

**Figura 26** - Imagem de MEV da amostra de  $\text{BiFeO}_3$  após calcinação (a) e após tratamento térmico (b).

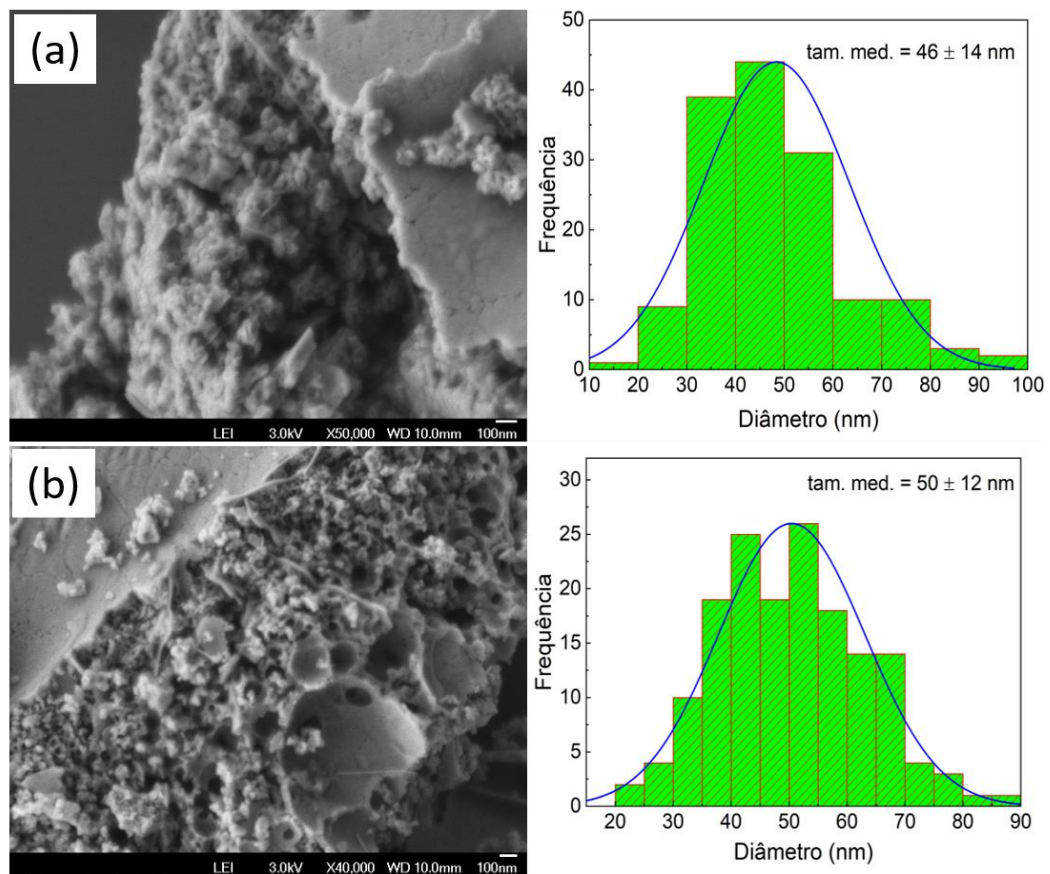


Fonte: autor da dissertação.

Para a amostra dopada com 15 e 20% de La (BLFO15 e BLFO20 respectivamente) obteve-se as imagens de MEV mostradas na Figura 27. Onde, o

composto BLFO15 (Figura 27 a) apresenta alta porosidade como visto na amostra de  $\text{BiFeO}_3$  após calcinação com um tamanho médio de partículas igual a 46 nm, e na amostra dopada com 20% de La (Figura 27 b) também há a formação de partículas porosas com tamanho médio igual a 50 nm, ou seja, para as amostras dopadas com 15 e 20% de La as partículas são menores que na amostra pura, resultado esperado já que também observou-se um comportamento de redução de grão no cálculo de tamanho médio de cristalito (ver Figura 22).

**Figura 27** - Imagem de MEV das amostras de BLFO15 (a) e BLFO20 (b) após calcinação.



Fonte: autor da dissertação.



### 6.3 Espectroscopia de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (PAC)

Essa técnica consiste em detectar dois fótons em cascata como resultado do decaimento de níveis excitados do núcleo de prova.

As medidas de PAC para amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , com o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  introduzido diretamente na síntese (*in situ*), foram realizadas no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN, nas temperaturas de 25 a 850 °C.

Os dados obtidos para a função  $R(t)$  nas medidas deste trabalho foram ajustados com auxílio dos programas "TDPAC" e "PACFIT", ambos desenvolvidos no LIH, e a transformada de Fourier foi gerada no programa OriginLab<sup>5</sup> a partir dos dados do ajuste da função  $R(t)$ .

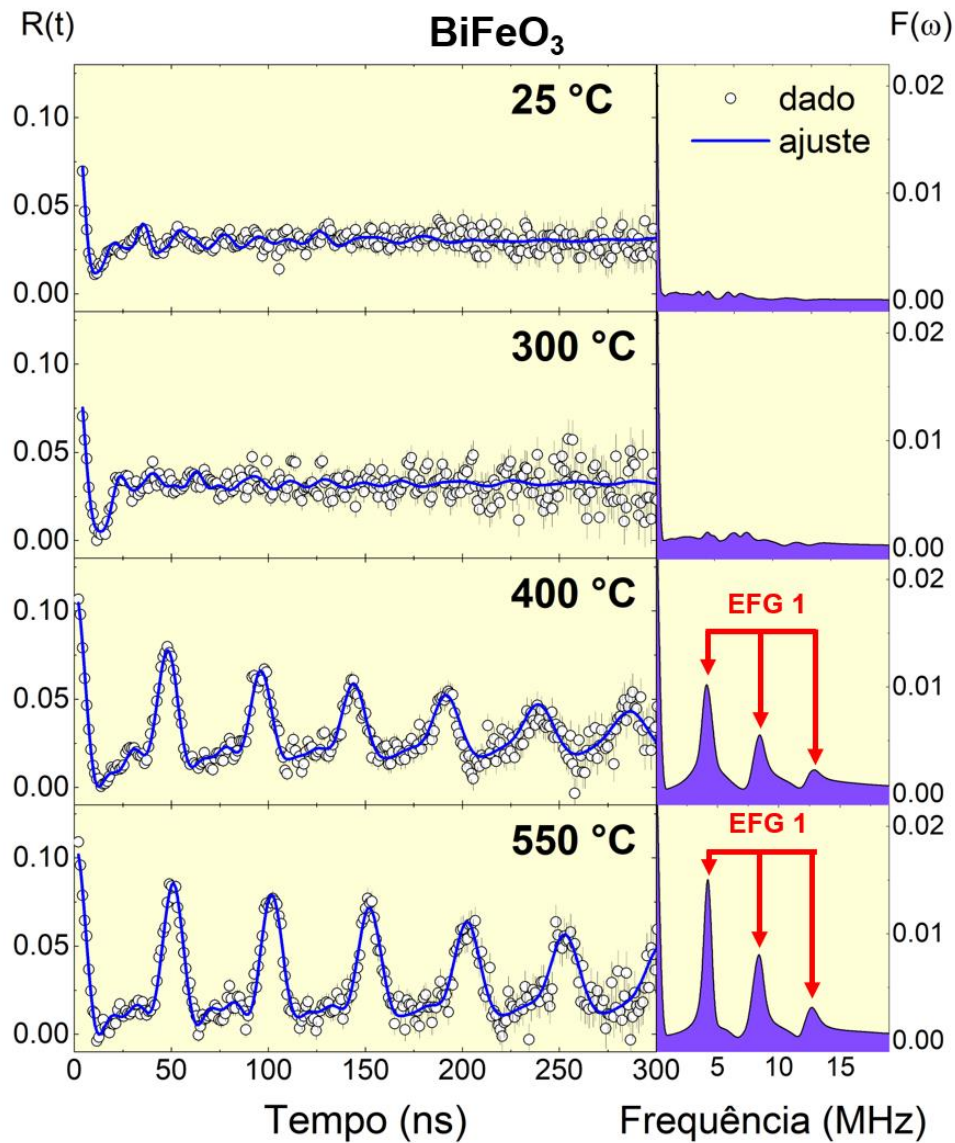
#### 6.3.1 Medidas de PAC para a amostra de $\text{BiFeO}_3$ com o núcleo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .

Com o uso dos programas TDPAC e PACFIT caracterizou-se dois sítios (1 e 2) na amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , sendo o primeiro (sítio 1) o que teve a maior contribuição nesse trabalho, pois o sítio 2 é muito distribuído sendo atribuído ao ( $^{111}\text{In}$ ) que possivelmente se alojou na superfície dos grãos visto que a morfologia das amostras é extremamente porosa, por conseguinte, as discussões serão feitas baseadas nos dados provenientes do sítio 1.

---

<sup>5</sup> Disponível em <<https://www.originlab.com/>>, acesso em 30 de setembro de 2021.

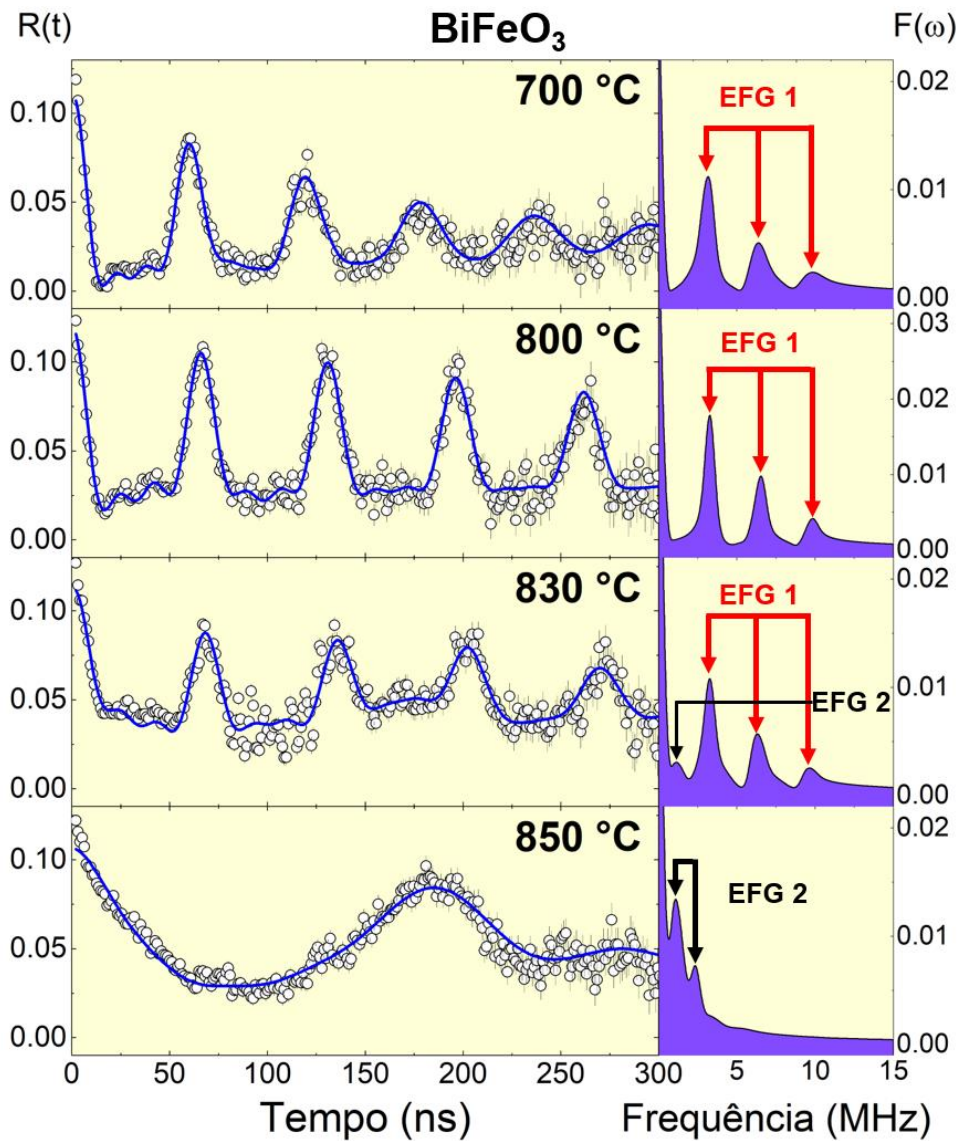
**Figura 28** – Espectros de perturbação para amostra de  $\text{BiFeO}_3$  de 25 a 550 °C. A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica  $[R(t)]$  em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a transformada de Fourier  $[F(\omega)]$ , com o EFG1 correspondente a fase R3c.



Fonte: autor da dissertação.

Nos espectros obtidos no *range* de temperatura de 25-550 °C (ver Figura 28) é possível notar uma transição de fase entre os espectros de 300 e 400 °C acompanhada de alteração na Fourier  $[F(\omega)]$ , que passa a apresentar três picos bem definidos na temperatura superior a  $T_N$  (370 °C) o que não ocorre nos espectros anteriores à essa transição (25 e 300 °C) em que a Fourier é considerada indefinida. Portanto, o primeiro gradiente de campo elétrico (EFG1) encontrado acima da temperatura de Néel está relacionado a fase romboédrica R3c.

**Figura 29** – Espectros de perturbação para  $\text{BiFeO}_3$  de 700 a 850 °C. A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica  $[R(t)]$  em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a transformada de Fourier  $[F(\omega)]$ , com o EFG1 correspondente a fase R3c e o EFG2 a fase Pbnm.



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 29 é possível observar os espectros na faixa térmica de 700 a 850 °C, onde é notável a continuidade dos três picos da transformada de Fourier até a medida em 830 °C (temperatura Ferroelétrica), onde é observado um pico a mais associado a fase Pbnm que se concretiza na medida a 850 °C, ocorrendo uma mudança na Fourier que passa a exibir apenas dois picos ao invés de três, acompanhada de uma mudança brusca na frequência quadrupolar vista no espectro  $R(t)$ , o que indica uma transição de fase, em que o composto parte da fase R3c (romboédrica) para a fase Pbnm (ortorrômbica) acima da temperatura Ferroelétrica.

No espectro a 830 °C ocorre uma leve desordem por volta de 100 ns, sendo atribuído a problemas na conexão dos cabos no equipamento que posteriormente foi resolvido, entretanto, no espectro à 700 °C há uma leve relaxação na frequência quadrupolar que pode ter sido ocasionada por problemas de *after effects*<sup>6</sup>, mas que mantém o comportamento dos outros como discutidos a seguir.

Os dados ajustados com a utilização do programa PACFIT para os espectros gerados no PAC são exibidos na Tabela 3, fornecendo os valores dos parâmetros hiperfinos em cada espectro atribuído ao sítio A.

**Tabela 3** – Valores da fração ( $f$ ), frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e delta ( $\delta$ ) obtidos para o sítio A em função da temperatura para a amostra de  $\text{BiFeO}_3$ .

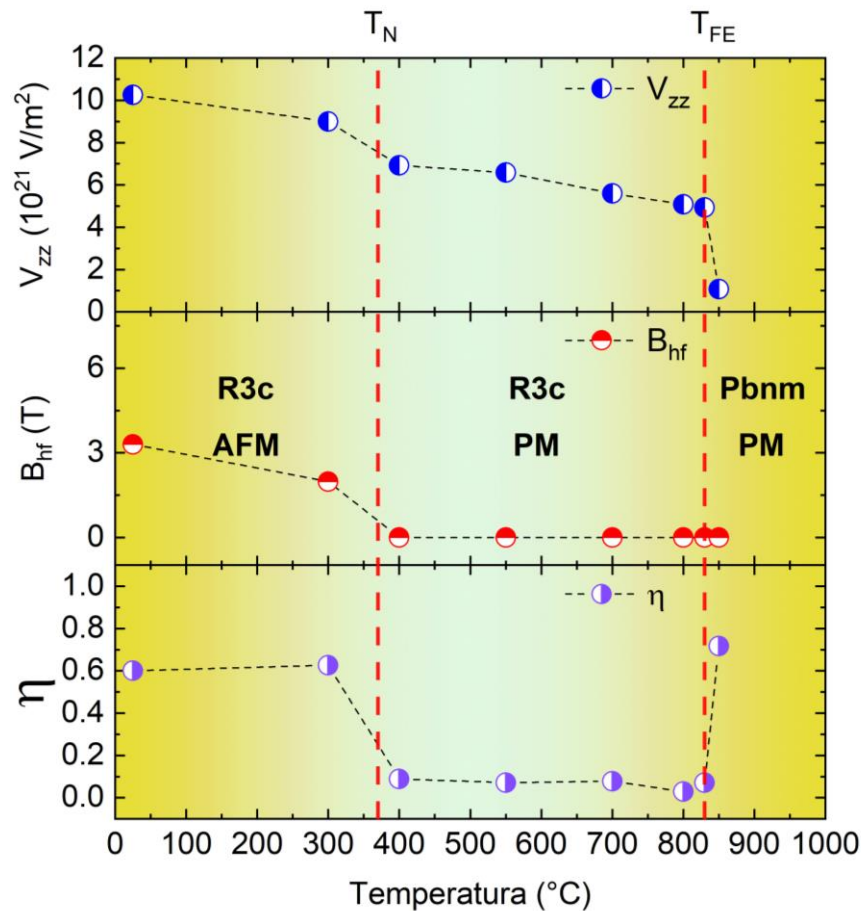
Temp. (°C)	$f$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (%)
25	41.08	205.95	10.26	0.60	3.3	0.035
300	44.11	180.77	9.00	0.62	1.98	0.035
400	54.6	139.15	6.93	0.09	0	0.029
550	77.2	132.02	6.58	0.07	0	0.024
700	78.06	112.17	5.6	0.08	0	0.054
800	78.3	101.98	5.08	0.03	0	0.021
830	70.5	98.90	4.93	0.07	0	0.031
850	79.6	21.51	1.07	0.72	0	0.010

Fonte: autor da dissertação.

A partir dos dados da Tabela 3, foi possível plotar o gráfico exibido na Figura 30, onde estão alguns dos parâmetros hiperfinos mais importantes para a discussão desse trabalho em função das temperaturas medidas no PAC, lembrando que o composto permaneceu em média 14 horas em cada patamar térmico.

<sup>6</sup> Uma transmutação produzida na captura eletrônica durante o decaimento ( $^{111}\text{In}(\text{CE})/^{111}\text{Cd}$ ), dando origem a um processo de relaxação eletrônica chamado de after-effects.

**Figura 30** – Principais parâmetros hiperfinos do  $\text{BiFeO}_3$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) em função da temperatura. A maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). A primeira linha branca na vertical corresponde a temperatura de Néel ( $T_N$ ) e a segunda à temperatura Ferroelétrica ( $T_{FE}$ ).



Fonte: autor da dissertação.

A partir da análise da Figura 30 é possível notar um declínio dos parâmetros hiperfinos até a medida em 400 °C, acima dessa temperatura não há mais a identificação do campo hiperfino magnético, e o parâmetro de assimetria diminui em função da temperatura até a medida em 830 °C, pois na medida em 850 °C ele sofre uma alteração brusca, saindo de 0.07 para 0.72, indicando uma mudança de fase.

Desta maneira, é possível verificar uma transição de fase antiferromagnética (AFM) com um campo hiperfino magnético igual a 3.3 T em 25 °C que declina para 1.98 T em 300 °C e vai à zero na medida a 400 °C, ou seja, acima da temperatura de Néel, tornando o material paramagnético (PM), o que confirma as mudanças no espectro de perturbação e na transformada de Fourier (ver Figura 28), o que evidencia a sensibilidade da espectroscopia de correlação angular mesmo para campos pequenos.

Portanto, na fase AFM o composto apresenta o fenômeno de interação combinada, onde há a presença das frequências magnética e quadrupolar elétrica simultaneamente. Tais propriedades, elétricas e magnéticas combinadas, tornam esse material candidato em potencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de alto desempenho, incluindo armazenamento de dados e spintrônica [9-12].

Além dessa transição, observa-se uma mudança estrutural acima de 830 °C associada a uma queda brusca no  $V_{zz}$  de 4.93 em 830 °C para 1.07 em 850 °C, acompanhada de alteração no parâmetro de assimetria, aumentando de 0.07 para 0.72, sendo também um forte indicativo de mudança de fase relacionado as interações hiperfinas, confirmando a mudança estrutural em que o composto parte da estrutura romboédrica (R3c) e chega na estrutura ortorrômbica (Pbnm), como relatado na literatura [36].

Na Tabela 4, é mostrado alguns dos parâmetros hiperfinos encontrados nesse trabalho na amostra de  $\text{BiFeO}_3$  comparados a literatura, nas medidas entre 800 e 850 °C [36].

**Tabela 4** – Valores da frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) e delta ( $\delta$ ) do  $\text{BiFeO}_3$  comparados ao trabalho de Marshick et al. (2020).

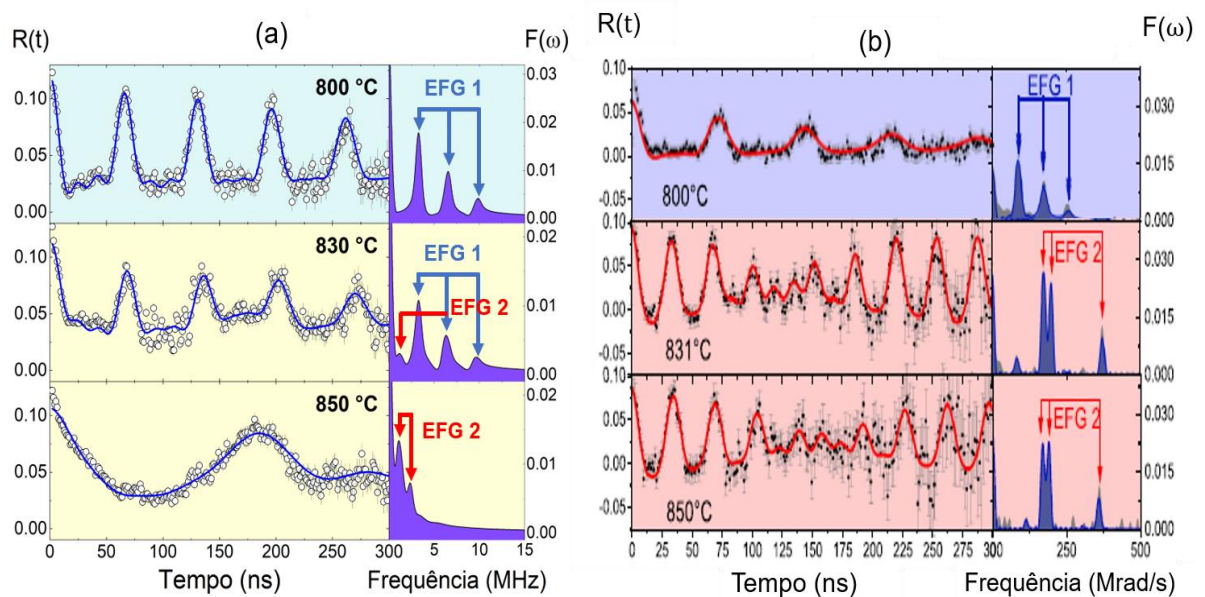
<b><math>\text{BiFeO}_3</math></b>				<b>Literatura [36]</b>		
<b>Temp. (°C)</b>	<b><math>\nu_Q</math> (MHz)</b>	<b><math>\eta</math></b>	<b><math>\delta</math> (%)</b>	<b><math>\nu_Q</math> (Mrad/s)</b>	<b><math>\eta</math></b>	<b><math>\delta</math> (%)</b>
<b>800</b>	101.98	0.03	0.02	86.6	0.10	5.3
<b>830</b>	98.90	0.07	0.03	109.2	0.84	0.6
<b>850</b>	21.51	0.72	0.01	105.3	0.86	0.5

Fonte: autor da dissertação.

Ao analisar os dados da Tabela 4 é notável as diferenças entre os valores tanto da frequência quadrupolar quanto do parâmetro de assimetria, indicando que a sonda de  $^{111}\text{Cd}$  introduzida via síntese Sol-Gel está em um sitio diferente do relatado por MARSHICK et al. (2020), ou seja, prefere o sitio do Fe e não do Bi. Trabalhos anteriores usando o mesmo núcleo para amostras de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , revelaram que o  $^{111}\text{Cd}$ , em ambas as amostras, tem preferência pelo sitio do Fe e não do Bi [63].

Para melhor visualização os espectros do  $\text{BiFeO}_3$  obtidos nesse trabalho são comparados ao trabalho de MARSCHICK et al. (2020) exibidos na Figura 31, onde verifica-se diferenças na frequência quadrupolar e no gradiente de campo elétrico (EFG), a literatura citada identificou dois EFG's, sendo o EFG1 relacionado a fase R3c e o EFG2 a fase Pbnm para os espectros medidos à 800, 830 e 850 °C (Figura 31 (b)), neste trabalho também houve a identificação do EFG1 e EFG2 (Figura 31 (a)). Entretanto, o EFG2 encontrado neste trabalho possui dois picos, sendo assim, divergente do relatado na literatura, em que há a ocorrência de três picos, uma hipótese para explicar tal diferença é que a sonda de  $^{111}\text{In}$  pode ter sido introduzida no sítio do Fe e não do Bi como relatado na literatura, já que foi utilizado um método de inserção distinto, onde a sonda foi introduzida diretamente na síntese e não por implantação [36].

**Figura 31** – Espectros do  $\text{BiFeO}_3$  desse trabalho (a) comparado a literatura (b).



Fonte: adaptado de MARSCHICK et. al., 2020 [36].

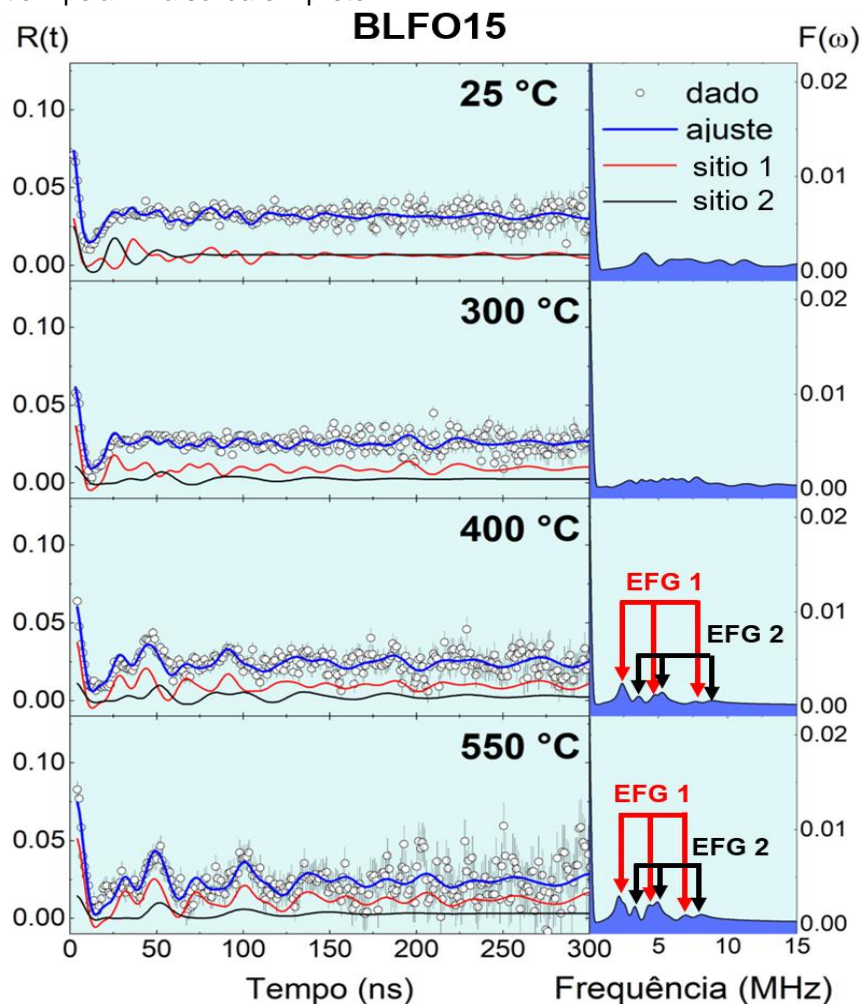
Outro importante fato que deve ser observado é o valor do  $V_{zz}$  (em unidade de  $10^{21} \text{ V/m}^2$ ), pois para medidas de PAC em perovskitas de  $\text{LaFeO}_3$  constatou-se que o valor do  $V_{zz}$  para o sítio do Fe ( $V_{zz} = 1.3$ ) é menor que no sítio do La-Bi ( $V_{zz} = 7.3$ ) [9]. Para este trabalho o valor de  $V_{zz}$  em temperatura ambiente é igual a 10.26, na literatura o valor é igual a 18.87 [36], portanto tudo indica que na amostra de  $\text{BiFeO}_3$  deste trabalho a sonda foi introduzida no sítio do Fe.

### 6.3.2 Medidas de PAC para a amostra de BLFO15 com o núcleo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ .

Para a amostra BLFO15 não foi possível realizar medidas em todas as temperaturas feitas na amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , devido à falta do  $^{111}\text{InCl}_3$  no LIH ocasionada em função da pandemia de Covid-19. Portanto, foram efetuadas medidas na faixa térmica de 25, 300, 400 e 550 °C, a fim de verificar como os parâmetros hiperfinos se comportariam com a inserção do dopante na amostra.

Com o uso dos programas TDPAC e PACFIT, de forma análoga a amostra pura, caracterizou-se dois sítios na amostra dopada com 15% de La, sendo o primeiro (sítio 1) o que teve a maior contribuição, pois o sítio 2 é muito distribuído conforme mostrado na Figura 32, portanto não foi possível obter propriedades relevantes desse sítio, sendo atribuído ao  $^{111}\text{Cd}$  na superfície dos grãos.

**Figura 32** – Espectros de perturbação para amostra BLFO15 com a sonda  $^{111}\text{Cd}$ . A linha sólida em azul representa o ajuste da função teórica  $[R(t)]$  em função do tempo (ns) e a área em destaque a direita corresponde a transformada de Fourier  $[F(\omega)]$ . O sítio 1 está representado pela linha sólida em vermelho e o sítio 2 pela linha sólida em preto.



Fonte: autor da dissertação.



Analisando os espectros de perturbação mostrados na Figura 32, verifica-se que no composto BLFO15 também houve a identificação de dois sítios (1 e 2) e dois gradientes de campo elétrico (EFG1 e EFG2) na medida de 400 e 550 °C, o que difere da amostra pura (ver Figura 28), onde houve a identificação apenas do EFG1. Já no espectro R(t), é notável que mesmo acima da temperatura de Néel, prevista para a amostra pura (370 °C), o composto ainda exibe comportamento antiferromagnético, ou seja, ainda é identificado um campo hiperfino magnético acima da  $T_N$ , além de não ocorrer a formação de um espectro de perturbação bem definido como visto na amostra de  $\text{BiFeO}_3$  e com a identificação de dois EFG's.

Os parâmetros hiperfinos obtidos com a utilização da espectroscopia de correlação angular  $\gamma - \gamma$  perturbada para a amostra BLFO15, são exibidos na Tabela 5.

**Tabela 5** – Valores da fração ( $f$ ), frequência quadrupolar elétrica ( $\nu_Q$ ), maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), eta ( $\eta$ ), campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e delta ( $\delta$ ) obtidos para o sítio 1 em função da temperatura para a amostra BLFO15.

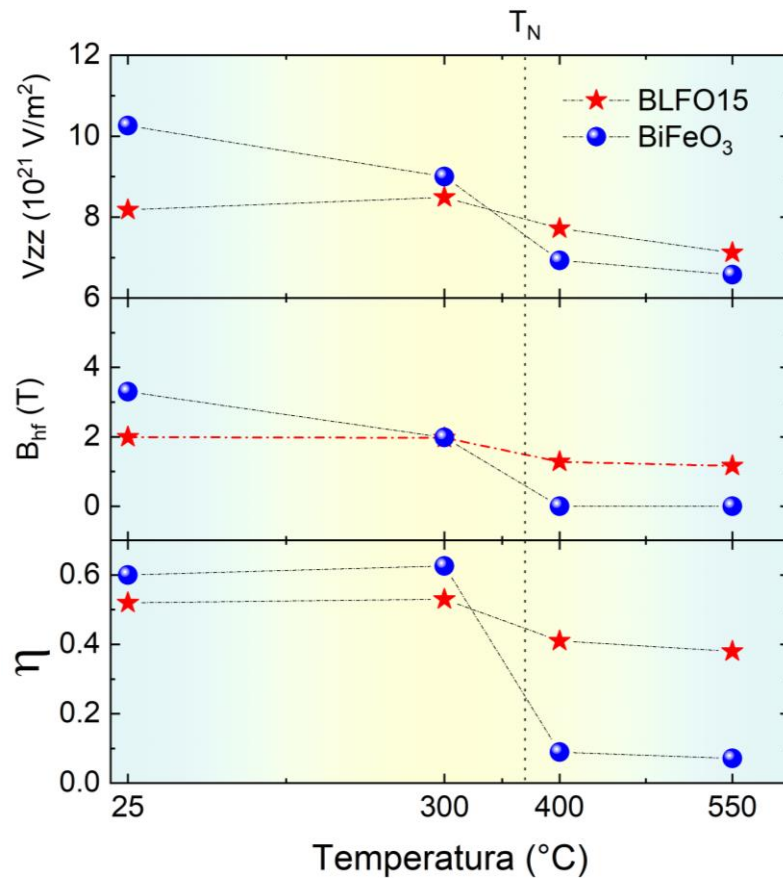
Temp. (°C)	$f$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (%)
25	71	164.33	8.18	0.52	1.99	0.35
300	67	170.4	8.49	0.53	1.97	0.35
400	65	154.93	7.72	0.41	1.28	0.35
550	55	142.86	7.12	0.38	1.16	0.35

Fonte: autor da dissertação.

Ao analisar a Tabela 5, é possível notar que a fração do sítio 1 diminui em função do aumento da temperatura, sendo o oposto do que se observou na amostra pura (Tabela 3), já os outros parâmetros seguem o mesmo comportamento da amostra pura, os quais diminuem em função do aumento da temperatura.

Para melhor visualização, os principais parâmetros hiperfinos ( $V_{zz}$ ,  $B_{hf}$  e  $\eta$ ) foram plotados na Figura 33, onde há a comparação entre os parâmetros obtidos para a amostra pura e a amostra dopada com 15% de La em determinadas temperaturas.

**Figura 33** – Principais parâmetros hiperfinos do BLFO15 comparados ao  $\text{BiFeO}_3$  em função da temperatura. A maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ), o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) e o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). A linha pontilhada na vertical corresponde a temperatura de Néel ( $T_N$ ).



Fonte: autor da dissertação.

Analisando a Figura 33, fica evidente que os principais parâmetros hiperfinos são similares entre a amostra pura ( $\text{BiFeO}_3$ ) e a dopada com 15% de La (BLFO15), onde:

A maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ) da amostra de BLFO15 exibe comportamento similar à  $\text{BiFeO}_3$ , sendo menor acima da temperatura de Néel (370 °C), com valores próximos ao da amostra pura, sendo necessária a realização de medidas de magnetização para obter o valor exato.

Por outro lado, o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ), é menor do que na amostra pura na medida em 25 °C, e se mantém quase que constante nas medidas posteriores, exibindo uma pequena queda após  $T_N$ , entretanto, não chega a zero como na amostra pura, isso significa que mesmo acima da  $T_N$  o composto ainda permanece na fase antiferromagnética, mesmo com campos tão fracos (1.28 - 1.16 T, 400 – 550 °C respectivamente), sendo de interesse para várias áreas tecnológicas [9-12].

O parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) é ligeiramente menor na amostra BLFO15 em relação a amostra pura abaixo da  $T_N$ , mesmo exibindo o comportamento de queda acima da  $T_N$  o composto BLFO15 não sofre uma queda tão brusca no  $\eta$  como na amostra pura, ou seja, a amostra BLFO15 é menos simétrica que a amostra pura nas medidas à 400 e 550 °C, o que sugere que a amostra BLFO15, conforme discutido anteriormente na análise de Rietveld e MEV, encontra-se em uma fase diferente da amostra pura, indicando que a dopagem com 15% de La ocasiona uma transição de fase R3c para Pbnm, como pode ser visto nas diferenças entre os parâmetros hiperfinos medidos com o PAC para a amostra pura e dopada com 15% de La (ver Figura 33).

Esse resultado, demonstra que mesmo acima da temperatura de Néel o composto BLFO15 ainda exibe comportamento magnético (fase antiferromagnética), com campos tão baixos, mas que são sensíveis a técnica de correlação angular  $\gamma - \gamma$  perturbada, mostrando sua eficiência na investigação das propriedades locais dos compostos estudados nesse trabalho.

## 7 CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado a fim de investigar e caracterizar em escala atômica, por meio da técnica de PAC com a sonda de  $^{111}\text{Cd}$  o material  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  produzido via síntese Sol-Gel, contribuindo para o entendimento das distorções locais nas propriedades ferroelétricas, bem como nas mudanças da concentração de La e no seu comportamento antiferromagnético obteve-se os resultados relatados a seguir.

Os resultados de DRX mostraram que o processo Sol-Gel é eficaz na produção da ferrita de bismuto pura e dopada com La, identificando dessa maneira a formação da fase R3c. Além disso, o refinamento de Rietveld demonstrou que ocorre uma contração lantanídea em dependência do aumento da dopagem, causando uma diminuição do parâmetro de rede “c” e aumento do parâmetro de rede “a”, ocorrendo portanto, uma contração da célula unitária que se acentua acima da dopagem com 15% de La, sugerindo uma transição de fase R3c para Pbnm somente com o aumento da dopagem de La (acima de 15%).

A utilização da sonda de  $^{111}\text{Cd}$  se mostrou eficiente no estudo sistemático dos parâmetros hiperfinos do composto  $\text{BiFeO}_3$ , onde foi possível identificar as transições do composto acima da temperatura de Néel e também acima da temperatura Ferroelétrica, estando em acordo com a literatura.

Os resultados das medidas de PAC na amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , com o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  introduzido diretamente na síntese indica que a sonda foi introduzida no sítio do Fe, caracterizando dois sítios, onde o sítio 2 é muito distribuído, sendo atribuído ao  $^{111}\text{Cd}$  localizado na superfície da amostra, que diminui à medida que amostra fica mais cristalina. Após a análise dos dados com o uso dos programas TDPAC e PACFIT identificou-se na fase antiferromagnética (25-300 °C) uma interação combinada (magnética e elétrica) com um campo hiperfino magnético igual a 3.3 T em 25 °C. Observou-se também uma transição estrutural acima da temperatura Ferroelétrica ( $T_{\text{FE}} = 830$  °C) partindo da estrutura romboédrica para a ortorrômbica na amostra de  $\text{BiFeO}_3$ .

Os resultados de PAC para a amostra dopada com 15% de La (BLFO15) indicam que o composto está na fase Pbnm, com dois EFG's abaixo da temperatura Ferroelétrica, exibindo comportamento antiferromagnético em todas as medidas (25 –

550 °C), ou seja, o composto exibe um campo magnético baixo, mas que não se anula acima da temperatura de Néel, permanecendo antiferromagnético.

As diferenças nas propriedades obtidas nesse trabalho, para a amostra de  $\text{BiFeO}_3$ , com o relatado por MARSCHICK et al. (2020), é um forte indicativo de que a sonda foi introduzida no sítio do Fe e não do Bi como relatado na literatura.

Por fim, destaca-se a importância de realização de medidas de PAC e magnetização para as amostras de  $\text{BiFeO}_3$  e BLFO15 em torno da temperatura de Néel e da temperatura Ferroelétrica, pois conforme relatado na literatura, a ferrita de bismuto sofre uma variação da temperatura de Néel com a dopagem de La. Além da realização de medidas de PAC para as outras amostras dopadas com La, obtendo um estudo sistemático desse material, tornando assim o trabalho mais completo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DONG, S. et al. A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 16, p. 3534-3536, 2004.
- [2] UCHINO, K. **Ferroelectric devices**. CRC press, 2018.
- [3] SUZDALEV, I. P. Multifunctional nanomaterials. **Russian Chemical Reviews**, v. 78, n. 3, p. 249, 2009.
- [4] KUMAR, M. M. et al. Ferroelectricity in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 19, p. 2764-2766, 2000.
- [5] KIMURA, T. et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 67, n. 18, p. 180401, 2003.
- [6] CHI, Z. H. et al. Manifestation of ferroelectromagnetism in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>. **Journal of applied physics**, v. 98, n. 10, p. 103519, 2005.
- [7] CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced materials**, v. 21, n. 24, p. 2463-2485, 2009.
- [8] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, James F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **nature**, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
- [9] RAMIREZ, F. E. N. et al. Magnetic and transport properties assisted by local distortions in Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> multiferroic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 405-413, 2015.
- [10] RAO, C. N. R.; SERRAO, C. R. New routes to multiferroics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 47, p. 4931-4938, 2007.
- [11] CHEONG, Sang-Wook; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature materials**, v. 6, n. 1, p. 13-20, 2007.
- [12] SINGH, A. et al. Direct evidence for multiferroic magnetoelectric coupling in 0.9 BiFeO<sub>3</sub>-0.1 BaTiO<sub>3</sub>. **Physical review letters**, v. 101, n. 24, p. 247602, 2008.
- [13] LAZENKA, V. V. et al. Structural transformation and magnetoelectric behaviour in Bi<sub>1-x</sub>GdxFeO<sub>3</sub> multiferroics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 12, p. 125002, 2012.
- [14] TYHOLDT, F. et al. Synthesis of oriented BiFeO<sub>3</sub> thin films by chemical solution deposition: phase, texture, and microstructural development. **Journal of materials research**, v. 20, n. 8, p. 2127-2139, 2005.

- [15] KAZHUGASALAMOORTHY, S. et al. Investigations on the properties of pure and rare earth modified bismuth ferrite ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 569-572, 2010.
- [16] SINGH, V. R.; GARG, A.; AGRAWAL, D. C. Structural changes in chemical solution deposited lanthanum doped bismuth ferrite thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 15, p. 152905, 2008.
- [17] GAO, F. et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. **Advanced materials**, v. 19, n. 19, p. 2889-2892, 2007.
- [18] SHETTY, S.; PALKAR, V. R.; PINTO, R. Size effect study in magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> system. **Pramana**, v. 58, n. 5, p. 1027-1030, 2002.
- [19] DAS, N. et al. Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques. **Materials Letters**, v. 61, n. 10, p. 2100-2104, 2007.
- [20] XU, Jia-Huan et al. Low-temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders via a sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 473-477, 2009.
- [21] GABBASOVA, Z. V. et al. Bi<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (R= rare earth): a family of novel magnetoelectrics. **Physics Letters A**, v. 158, n. 9, p. 491-498, 1991.
- [22] ZHANG, Shan-Tao et al. Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 162901, 2006.
- [23] YUAN, G. L.; OR, S. W.; CHAN, H. L. W. Structural transformation and ferroelectric-paraelectric phase transition in Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x= 0–0.25) multiferroic ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 4, p. 1196, 2007.
- [24] PRELLIER, W.; SINGH, M. P.; MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 30, p. R803, 2005.
- [25] SPALDIN, N. A.; CHEONG, Sang-Wook; RAMESH, Ramamoorthy. Multiferroics: Past, present, and future. **Phys. Today**, v. 63, n. 10, p. 38-43, 2010.
- [26] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A. Nuclear condensed matter physics. Nuclear methods and applications. 1996.
- [27] GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, Ivan S. **Magnetism and magnetic resonance in solids**. New York: Wiley, 1998.

- [28] ATOMIC ENERGY REVIEW. The use of selective nuclear techniques for the elucidation of chemical bonding, v. 17, n0 2, p. 479 – 551, (1979).
- [29] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.
- [30] ALFAYA, A. AS; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.
- [31] OWENS, G. J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in materials science**, v. 77, p. 1-79, 2016.
- [32] CAMEJO, Y. M. et al. Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto. 2017.
- [33] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [34] ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.
- [35] RINI, E. G. et al. Pbnm to R3-c phase transformation in (1-x) LaFeO3. xLaMnO3 solid solution due to modifications in structure, octahedral tilt and valence states of Fe-Mn. **arXiv preprint arXiv:2012.13824**, 2020.
- [36] MARSCHICK, G. et al. Multiferroic bismuth ferrite: Perturbed angular correlation studies on its ferroic  $\alpha$ -  $\beta$  phase transition. **Physical Review B**, v. 102, n. 22, p. 224110, 2020.
- [37] SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**. Cambridge university press, 2010.
- [38] STEFANITA, Carmen-Gabriela. **Magnetism: basics and applications**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [39] MOREAU, Jean-Michel et al. Ferroelectric BiFeO3 X-ray and neutron diffraction study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 32, n. 6, p. 1315-1320, 1971.
- [40] PECHINI, Maggio P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.
- [41] LARSON, A. C.; VON DREELE, Robert B. Gsas. **Report IAUR**, p. 86-748, 1994.
- [42] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of applied crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.



- [43] SCHERRER, Paul. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1912. p. 387-409.
- [44] MATHE, V. L.; PATANKAR, K. K. Studies on structural, dielectric and electrical properties of Dy x Bi 1- x FeO 3 solid solutions. **Journal of materials science**, v. 42, n. 1, p. 136-142, 2007.
- [45] SELBACH, Sverre M. et al. Size-dependent properties of multiferroic BiFeO3 nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 26, p. 6478-6484, 2007.
- [46] KUBEL, Frank; SCHMID, Hans. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO3. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 46, n. 6, p. 698-702, 1990.
- [47] FISCHER, P. et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO3. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 10, p. 1931, 1980.
- [48] HAAS, Heinz et al. Free Molecule Studies by Perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  Angular Correlation: A New Path to Accurate Nuclear Quadrupole Moments. **Physical Review Letters**, v. 126, n. 10, p. 103001, 2021.
- [49] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.
- [50] HOFFMAN, Gary S. et al. (Ed.). **Inflammatory diseases of blood vessels**. New York, NY: Marcel Dekker, 2002.
- [51] DOGRA, R. et al. Hyperfine interaction measurements in LaCrO3 and LaFeO3 perovskites using perturbed angular correlation spectroscopy. **Physical Review B**, v. 63, n. 22, p. 224104, 2001.
- [52] ZACATE, Matthew O.; JAEGER, Herbert. Perturbed Angular Correlation Spectroscopy—A tool for the study of defects and diffusion at the atomic scale. In: **Defect and Diffusion Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 3-38.
- [53] KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, S. "*Perturbed Angular Correlation*" North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [54] ACHTZIGER, N.; METZNER, H.; SIELEMANN, R. Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors ed G Langouche. 1992.
- [55] SURESH, Pittala; SRINATH, S. Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO3. **Journal of alloys and compounds**, v. 554, p. 271-276, 2013.

- [56] SCHELL, J.; HOFSSÄSS, H.; LUPASCU, D. C. Using radioactive beams to unravel local phenomena in ferroic and multiferroic materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 463, p. 134-137, 2020.
- [57] TORUMBA, Doru Cristian. Density functional theory studies in nuclear condensed matter physics: hyperfine interactions at lanthanide impurities in iron and the temperature dependence of electric-field gradients in metals. 2006.
- [58] DUBIEL, S. M. Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 18-22, 2009.
- [59] BLUNDELL, Stephen. Magnetism in condensed matter. 2003.
- [60] TORUMBA, Doru et al. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Physical Review B**, v. 74, n. 1, p. 014409, 2006.
- [61] SAITOVITCH, Henrique; SILVA, Paulo RJ; PASSOS, Fabio B. Interações hiperfinas em catalisadores metálicos. **Química Nova**, v. 28, p. 529-534, 2005.
- [62] WICHERT, T.; Perturbed Angular Correlation Studies of defects: Identification of defects in semiconductors. Michael Stavola, K. (Eds). Semiconductors and Semimetals, v. 51B, cap. 6, p. 297 – 405, (1999).
- [63] PALAI, Ratnakar et al.  $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic Bi Fe O 3. **Physical Review B**, v. 77, n. 1, p. 014110, 2008.
- [64] ZHANG, Shan-Tao et al. Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase Bi 1- x La x Fe O 3 (x= 0-0.40) ceramics. **Journal of applied physics**, v. 100, n. 11, p. 114108, 2006.
- [65] LIN, Yuan-Hua et al. Enhancement of ferromagnetic properties in Bi Fe O 3 polycrystalline ceramic by La doping. **Applied physics letters**, v. 90, n. 17, p. 172507, 2007.
- [66] CHENG, Z. X. et al. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, p. 07E507, 2008.
- [67] CHEN, J. R. et al. X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of (Bi1-xLax) FeO3 perovskites. **Journal of alloys and compounds**, v. 459, n. 1-2, p. 66-70, 2008.
- [68] JIANG, Qinghui et al. Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Hot-Pressed Bi0.95-xLa0.05TbxFeO3 Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 5, p. 1444-1447, 2007.

- [69] JIANG, Qing-Hui; NAN, Ce-Wen; SHEN, Zhi-Jian. Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2123-2127, 2006.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

