

Estudo Experimental e Teórico de Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no BiFeO₃

Igor Barbosa Catellani Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, Maio/2016



Estudo Experimental e Teórico de Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no BiFeO₃

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

Igor Barbosa Catellani Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, Maio/2016

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

Catellani, Igor Barbosa C358e Estudo experimental e teórico de propriedades estruturais, ferroicas e multiferroicas de compostos baseado no BiFeO₃ / Igor Barbosa Catellani. - -Maringá, 2016. 146f. : il. color., figs., tabs. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016. 1. Materiais multiferroicos. 2. Magnetoelétricos. 3. Ferroelétricos. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título. CDD 21. ed.530.413 MGC-001424

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador e amigo Professor Dr. Luiz Fernando Cótica pela orientação nestes últimos anos, pela oportunidade de realizar este trabalho e a oportunidade de fazer Doutorado Sanduíche e estudar na Universidade do Texas em San Antonio (UTSA) nos Estados Unidos.

Queria agradecer aos professores Dr. Gustavo Sanguino Dias, Dr. Valdirlei Fernandes Freitas e Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo pelas disponibilizações das medidas de Difração de raios X, difração de nêutrons e XAFS de suas amostras.

E mais um obrigado aos professores Dr. Gustavo Sanguino Dias, na ajuda para fazer os refinamentos de difração de nêutrons e nos ajustes de XAFS e Dr. Valdirlei Fernandes Freitas pela ajuda nos refinamentos de difração de nêutrons.

E um grande obrigado ao Dr. Guilherme Maia Santos pela amizade e pelo suporte nas pesquisas nos últimos anos.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais, principalmente ao Professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, os quais tive o prazer de conviver nos últimos anos, por toda colaboração e amizade.

Aos Professores e alunos que tive o prazer de trabalhar na UTSA, em especial ao Prof. Dr. Amar Bhalla e a Profa. Dra. Ruyan Guo.

Aos Professores, Dr. Breno Ferraz de Oliveira pelo suporte com o Linux, sem sua ajuda não conseguiríamos trabalhar com o Siesta, Dr. Matheus Lima pelo minicurso sobre o Siesta na XXIII Semana da Física realizada na UEM, Dr. José Eduardo Padilha de Sousa pela ajuda nas discussões a respeito das simulações.

Ao LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ANL - Argonne National Laboratory, pelas medidas de síncrotron.

Ao Dr. Fabiano Yokaichiya pela colaboração nos dados de difratometria de nêutrons.

Aos Departamento de Física e Pós-Graduação em Física da UEM.

À Mônica Loiola, funcionária da pós-graduação em física, pela competência em seu trabalho sempre disposta a resolver problemas de ordem burocrática.

A minha namorada Ana Paula Taborda pelo apoio e ajuda nas correções relacionada ao Português.

i

E não menos importante a minha família, minha mãe Disnair Maria Aparecida Barbosa Catellani, a meu pai Altair Catellani, minha irmã Ana Paula Catellani, com certeza seus apoios foram determinantes para a conclusão desse projeto.

E a CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Durante a última década tem-se dedicado uma considerável atenção às investigações de cristais do tipo perovskita que apresentam propriedades multiferroicas devido às suas possibilidades de aplicações em dispositivos multifuncionais. Nesta classe de materiais destaca-se o BiFeO₃ por apresentar tanto ferroeletricidade como magnetismo em altas temperaturas. Uma das abordagens para melhorar as propriedades ferroelétricas e magnéticas do BiFeO₃ é a síntese de soluções sólidas com outros materiais ferroelétricos. Neste trabalho optou-se a estudar o BiFeO3 puro, e as soluções sólidas $(0,6)BiFeO_3 - (0,4)PbTiO_3$ dopado com lantânio (La) e $(1 - x)BiFeO_3 - (x)BaTiO_3$ estas combinações melhoram as propriedades ferroelétricas e magnéticas, apenas modificando as concentrações dos seus precursores. Neste trabalho, foram preparadas amostras por meio das técnicas de co-precipitação e moagem de altas energias, a partir das amostras preparadas foram investigadas as estruturas, utilizando vários grupos espaciais até encontramos as estruturas estáveis, as técnicas utilizadas foram a difração raios X juntamente com o Método da Máxima Entropia (MEM) para o cálculo de densidades eletrônicas, a difração nêutrons de modo a investigar as propriedades estruturais e magnéticas, técnicas de XAFS (Espectroscopia de absorção fina de Raios X) para estudar a estrutura local. Logo após, foram realizados estudos de primeiros princípios das estruturas estáveis baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o software SIESTA. A partir desta técnica foram feitas análises do comportamento das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas desse sistema. E por fim, foram feitas as análises das densidades eletrônicas calculadas por MEM e DFT investigando a origem do ferroeletricidade, e partir das densidades eletrônicas podemos confirmar a atuação dos lone pairs distorcendo a estrutura.

Palavras chaves: BiFeO₃, multiferroicos, ferroelétricos, magnetismo.

Abstract

During the last decade it has devoted considerable attention to the research of perovskite crystals that have multiferroicas properties due to their possible applications in multifunctional devices. In this class of materials highlight the BiFeO₃ to present both ferroelectricity and magnetism at high temperatures. One approach to improve the ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ is the synthesis of solid solutions with other ferroelectric materials. In this work we chose to study pure BiFeO₃, and solid solutions (0.6) BiFeO₃ - (0.4) PbTiO₃ doped with lanthanum (La) and (1 - x) BiFeO₃ - (x) BaTiO₃ these combinations improve the properties ferroelectric, magnetic, changing only the concentrations of the precursors. In this work, different samples were prepared by the techniques of co-precipitation and milling of high energy, starting at prepared samples structures were investigated using different space groups to find the stable structures, In this context, this paper studied the crystal structures of these compounds using combinations of various techniques of structural characterizations. The diffraction techniques X – ray with the Maximum Method Entropy to calculate electron densities were used, the neutron diffraction order to investigate the structural and magnetic properties, techniques XAFS (X-ray absorption fine structure) to study the local structure. Soon after, studies were performed first principles of stable structures based on density functional theory (DFT) using the SIESTA software. From this technique we were made analysis of the behavior of structural, electrical and magnetic that system. Finally, we made the analysis of electron densities calculated by MEM and DFT investigating the origin of ferroelectricity, and from the electron densities can see confirm the acting of lone pairs distorting the structure.

Keywords: BiFeO₃, multiferroic, ferroelectrics, magnetism.

Lista de Siglas

- AE All Electrons
- $BFO BiFeO_3$
- $BF BiFeO_3$
- $PT PbTiO_3$
- $BT BaTiO_3$
- DFT Teoria do Funcional da Densidade
- DOS Density of States
- DRX Difração de Raios X
- FE Ferroelétricos
- GGA Generalized Gradient Approximation
- LDA Local-Density Approximation
- ME Magnetoelétrico
- MEM Método da Máxima Entropia
- MED Densidade Eletrônica Mínima
- PBE Perdew-Burke-Ernzerhof
- PS Pseudopotencial
- SIESTA Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
- XAFS X-ray absorption fine structure
- EXAFS Extended X-ray absorption fine structure
- XANES X-ray Absorption Near Edge Structure
- ANL Argonne National Laboratory
- LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Sumário

1	Introdução	3
2	Fundamentação teórica	6
	2.1 Cristais	6
	2.2 Difração de raios X	8
	2.3 Difração de nêutrons	9
	2.3.1 Espalhamento de Nêutrons	9
	2.3.2 Espalhamento magnético	. 11
	2.4 Lei de Bragg	. 13
	2.5 Método Rietveld	. 14
	2.6 MEM – Método da Máxima Entropia	. 16
	2.7 Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X – XAFS	. 21
	2.7.1 Teoria EXAFS	. 25
	2.7.2 A equação padrão EXAFS	. 27
	2.8 Teoria do Funcional da Densidade	. 29
	2.8.1 Equação de Schrödinger	. 30
	2.8.2 Aproximação de Born – Oppenheimer	. 32
	2.8.3 O teorema de Hohenberg – Kohn	. 32
	2.8.4 As equações de Kohn-Sham	. 35
	2.8.5 Derivação das equações de Kohn – Sham	. 37
	2.8.6 Aproximação de Densidade Local (LDA)	. 39
	2.8.7 Funcionais semilocais GGA	. 40
	2.9 Perovskita	. 40
3	Revisão Bibliografica	. 46
	3.1 Materiais Multiferróicos	. 46
	3.2 O composto BiFeO ₃	. 46
	3.2 Solução sólida (0,6)BiFeO ₃ – (0,4)PbTiO ₃ dopado com lantânio (La).	. 55
	3.3 Solução sólida (x)BiFeO ₃ – $(1 - x)BaTiO_3$. 59
	3.4 Preparação das amostras	. 63
	3.4.1 BFO	. 63
	3.4.2 (0,6)BF-(0,4)PT dopada com La.	. 64
	3.4.3 Solução sólida (x)BiFeO3-(1-x)BaTiO3	. 64
4	Procedimentos Experimentais e teóricos	. 66
	4.1.1 Difração raios X	. 66

	4.1.3 Argonne National Laboratory (ANL)	67
	4.2 Difração de Nêutrons: Helmholtz – Zentrum Berlin für Materialien und Energie	68
	4.3 Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X – XAFS	68
	4.4 MEM – Método da Máxima entropia	69
	4.5 DFT – Teoria do Funcional da densidade	69
5	Resultados e Discussão	71
	5.1 Difração de Raios X de Alta Resolução	71
	5.1.1 O composto BiFeO ₃	71
	5.1.2 Refinamento estrutural do composto BiFeO ₃	78
	5.1.3 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT dopado com 3% de lantânio La	84
	5.1.4 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT dopado com 5% de lantânio La	85
	5.1.5 Solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT	88
	5.1.6 Solução sólida (0,9)BF – (0,1)BT	90
	5.2 Difração de Nêutrons	92
	5.2.1 O composto BiFeO ₃	93
	5.2.2 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT	97
	5.2.3 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT com 3 e 30% de Lantânio	. 100
	5.2.4 Solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT	. 102
	5.2.5 Solução sólida (0,9)BF – (0,1)BT	. 104
	5.3 XAFS (Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X)	. 105
	5.3.1 XANES	. 105
	5.3.2 EXAFS	. 107
	5.3.3 Solução sólida (0,4)BF – (0,6)PT + 3 % de Lantânio	. 114
	5.3.4 Soluções sólidas (0,3)BF – (0,7)BT e (0,9)BF – (0,1)BT	. 116
	5.4 Teoria do Funcional da densidade - DFT	. 117
	5.5 Mapas de densidade eletrônica por DFT e MEM	. 122
	5.5.1 O composto BiFeO ₃	. 123
	5.5.2 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT	. 127
	5.5.3 Solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT	. 131
	5.5.4 As densidades eletrônicas da fase romboedral	. 135
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	. 137
7	Bibliografia	. 141

Capítulo 1

1 Introdução

Materiais que mostram propriedades multiferróicas, ou seja, que acoplam simultaneamente pelo menos dois parâmetros de ordem ferróicos como o (anti)ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade têm atraído muita atenção nos últimos anos por causa de seu potencial para aplicações industriais, tais como novos tipos de sensores e dispositivos de memória. Embora a maioria desses materiais exibem a multiferroicidade em baixa temperatura, materiais com as mesmas funcionalidades a temperatura mais elevada são desejados para aplicações reais [1].

A maioria dos multiferroicos estudados pertencem a uma classe de materiais conhecidos como óxidos complexos – compostos que possuem dois ou mais cátions de metais de transição (geralmente 3d) e o oxigênio. Na prática os óxidos complexos são atrativos porque são quimicamente inertes e atóxicos, e porque seus elementos constituintes são abundantes. No aspecto científico a natureza intermediária iônica-covalente das ligações metal de transição - oxigênio leva a uma forte polarizabilidade – uma propriedade desejável nos ferroelétricos – e os elétrons 3d altamente localizados dos metais de transição estão associados a comportamentos magnéticos complexos [2].

Portanto, devido à importância dos multiferroicos na compreensão em aplicações tecnológicas, se faz necessário o estudo experimental e teórico das propriedades físicas intrínsecas dos óxidos multiferroicos.

Um dos exemplos mais proeminentes de tais materiais é a ferrita de bismuto, BiFeO₃ (BFO). O BFO é um dos poucos materiais que apresenta ambas propriedades magnéticas e ferroelétricas próximas a temperatura ambiente, sendo um candidato promissor para ser aplicado em uma nova geração de dispositivos multifuncionais.

Muitos estudos foram realizados para se elucidar as estruturas cristalina e magnética do BFO. Na qual foi caracterizada com uma estrutura perovskita distorcida com simetria romboedral (grupo espacial *R*3*c*).

Entretanto, recentemente (2012), I. Sosnowska *et al.* [3] revisitaram a estrutura do BFO policristalino e monocristalino por difração de raios X de alta resolução usando radiação sincrotron e demostraram que o BFO poderia ser melhor explicado por uma uma estrutura perovskita distorcida com simetria monoclínica (grupo espacial *Cc*). A espiral magnética encontrada no BiFeO₃ é incomum para a simetria R3c, a espiral magnética não concorda com a simetria de 3-*fold*, muitos se têm investigado e discutido da discrepância entre a modulação cicloidal no BiFeO₃ e a simetria de 3-*fold*.

Apesar de existirem centenas de artigos publicados nos últimos anos os resultados continuam sendo conflitantes [4].

O BFO apresenta propriedades multiferroicas únicas próximas da temperatura ambiente. No entanto existem inconvenientes que prejudicam a ferroeletricidade, que são a baixa resistividade (o material permite a passagem de corrente elétrica) e o alto campo coercivo (aplicar alto campo magnético ou elétrico para a aparecimento da histerese), que são problemáticos para a aplicação em dispositivos reais [4].

Uma das abordagens para melhorar a propriedade ferroelétrica é a síntese de uma solução sólida com outros materiais ferroelétricos. Um candidato promissor para tais aplicações é a solução sólida $(0,6)BiFeO_3 - (0,4)PbTiO_3$ dopada com lantânio (La) ((0,6)BF - (0,4)PT+xLa), para a qual tem sido reportado uma melhora na ferroeletricidade e também o aparecimento de ordens magnéticas. Estas propriedades podem ser melhoradas aumentando ou diminuindo as concentrações dos seus precursores, no entanto a utilização de chumbo não é interessante por ser tóxico [5].

Outro exemplo é a solução sólida com BaTiO₃ (BTO), outro material ferroelétrico do tipo perovskita bem conhecido. O $(1 - x)BiFeO_3 - (x)BaTiO_3 [(1 - x)BF - (x)BT]$, apresenta polarização espontânea acima de $x \sim 0,5$ na temperatura ambiente além disso, apresenta semelhanças com a solução sólida com PT. Ordens magnéticas foram também observadas [6].

Houve muitos estudos sobre estas estruturas, porém existem contradições entre as propriedades físicas macroscópicas e as estruturas que são relatadas em muitos artigos e trabalhos [7].

Desta forma, em nosso trabalho propomos o estudo da estrutura cristalina do BFO, (0,6)BF - (0,4)PT + xLa e (1 - x)BF - (x)BT por difração de raios X de alta resolução utilizando radiação síncrotron. A difração de alta resolução pode nos fornece informações sobre todos os efeitos de espalhamento coerente que aparecem em materiais policristalinos com muito mais precisão que outras técnicas de difração. Adicionalmente, a difração de nêutrons fornece informações precisas sobre a posição dos oxigênios nos materiais e principalmente nos fornece informações sobre a estrutura magnética do material. Ainda, a técnica XAFS (espectroscopia de absorção fina de raios X) nos fornece informações sobre a estrutura local dos materiais. Para completar a investigação em nível fundamental, propomos o uso de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na qual podemos correlacionar a estrutura atômica com a estrutura eletrônica e obter dados fundamentais como mapas de densidade eletrônica, diagramas de densidade de estados e estrutura de bandas. Experimentalmente pode-se utilizar o Método da Máxima Entropia (MEM) para obter, de uma maneira eficiente, as informações relacionadas as densidades eletrônicas dos materiais. Esta é uma técnica de alta resolução muito bem estabelecida, cujos mapas de densidade eletrônica são calculados a partir dos dados obtidos da técnica de Difração de Raios X.

Portanto, o objetivo deste trabalho é fazer um estudo profundo e rigoroso sobre as estruturas atômicas estáveis dos materiais propostos utilizando as técnicas de difração de raios X, difração de nêutrons e XAFS, técnicas complementares entre si e fazer uma análise das densidades eletrônicas tanto por MEM e DFT e suas implicações nas suas propriedades ferroicas e multiferroicas.

Este trabalho foi dividido em capítulos para uma melhor organização. Inicialmente apresentamos no capítulo 2 as técnicas utilizadas para realizar os estudos dos compostos, capítulo 3 uma revisão da literatura a respeito das estruturas cristalinas, magnetismo, ferroeletricidade, materiais multiferroicos e uma revisão bibliográfica do que já foi publicado a respeito do BFO, BF – PT e BF – BT. Em seguida, no capítulo 4, apresentamos os procedimentos experimentais e teóricos, capítulo 5 ilustramos os principais resultados obtidos durante a pesquisa juntamente com a discussão de possíveis interpretações físicas para os comportamentos observados, Por fim, o capítulo 6 temos a conclusão e as perspectivas futuras.

Capítulo 2

2 Fundamentação teórica

2.1 Cristais

Em um cristal ideal os átomos (íons ou moléculas) estão arranjados em três dimensões por uma matriz periódica. Essa periodicidade é responsável pela maioria das propriedades elétricas e magnéticas [8].

Uma rede cristalina tridimensional pode ser convenientemente definida através de três vetores de translação a, b, c ao longo dos eixos x, y, z, tais que o arranjo de átomos no cristal parece o mesmo quando visto do ponto \vec{r} e quando vista do ponto $\vec{r'}$. Isto significa que para qualquer átomo nas coordenadas (x_1a, y_1b, z_1c) há um átomo idêntico em $((x_1 \mp p)a, (y_1 \mp q) b, (z_1 \mp r) c)$ em que p, q, e r são números inteiros.

Os vetores de translação da rede a, b e c fornece uma descrição completa da rede cristalina em 3D, o paralelepípedo (figura 2.1) delimitado por eles são conhecidos como célula unitária, esta é geralmente e descrita em termos dos comprimentos das arestas, a, b e c dos vetores de rede e os ângulos, α , β , $e \gamma$, estes seis parâmetros são conhecidos como os parâmetros de rede.

Existem sete tipos de sistemas cristalinos distintos, resultante das diferentes combinações dos parâmetros de rede, os sistemas são apresentados na figura 2.1.



Figura 2.1: Os tipos de sistemas cristalinos tridimensionais.

Para os átomos de uma célula unitária podemos escrever matematicamente com base na posição do átomo *n* dentro da célula unitária

$$\boldsymbol{r}_n = \boldsymbol{x}_n \boldsymbol{a} + \boldsymbol{y}_n \boldsymbol{b} + \boldsymbol{z}_n \boldsymbol{c}. \tag{2.1}$$

Onde x_n , y_n , z_n são coordenadas fracionadas do átomo *n* com respeito a origem da célula unitária.

2.2 Difração de raios X

O estudo da estrutura cristalina não é possível por meio da microscopia óptica, uma das técnicas para estudar cristais é através da difração de fótons, nêutrons e elétrons. A difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado a difração consiste em estudar a forma como a estrutura cristalina difrata ondas cujo comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas [9].

Os raios X (cujo comprimento de onda está compreendido na região de 0,1 – 10 Å), são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada, de suficiente energia cinética é rapidamente desacelerada. Normalmente são utilizados como partículas aceleradas elétrons, um dos equipamentos mais utilizados para produzir raios X são os tubos de raios X na qual um elétron acelerado incide em um alvo que pode ser cobre, cromo, ferro e etc. Quando o elétron acelerado incide em um alvo (como por exemplo cobre, ferro, molibdênio) este arranca um elétron do alvo na qual emite raios X característico deste átomo.

Uma outra fonte de raios X utilizada são as da radiação síncrotron ela é a fonte de raios X mais poderosa usada atualmente em experimentos de difração de pó. A combinação da alta intensidade do feixe e coerência das ondas eletromagnéticas e um espectro de comprimento de onda contínuo conduz a um grande número de vantagens significativas sobre as fontes de laboratório por sua precisão [10].

Quanto maior a resolução maior a nitidez e mais bem resolvidos são picos de difração e, sendo assim, as posições dos picos podem ser determinadas com maior precisão. Isto é particularmente favorável para indexar os padrões de interferência e atribuir corretamente o grupo espacial das fases iniciais na solução da estrutura. Na análise do perfil, o controle da forma da linha é importante para o refinamento de Rietveld [12, 13].

A radiação síncrotron faz uso da eletrodinâmica clássica para explicar o fenômeno: quando um feixe de elétrons ou pósitrons é acelerado em uma órbita circular o feixe de partículas emite um espectro de energia eletromagnética, e se a magnitude da velocidade do seu movimento é comparável à velocidade da luz é emitido raios X.

2.3 Difração de nêutrons

O experimento de difração de nêutrons é realizado com comprimento de onda em entorno de 1 - 10 Å, estes são chamados de nêutrons térmicos e são fortemente difratados por cristais, as duas técnicas são complementares, mas a técnica de difração de nêutrons tem vantagens sobre a difração de raios X [11].

Entretanto, a técnica de difração de nêutrons por ter alto custo raramente é a primeira técnica a ser usada para o estudo de materiais. Geralmente a técnica de difração de nêutrons é usada para obter dados críticos.

As vantagens em comparação a difração de raios X são listadas a baixo:

(a) Espalhamento Nuclear – O comprimento de espalhamento não depende do número atômico;

(b) A visibilidade de elementos leves são excelentes.

(c) Elementos adjacentes na tabela periódica são muitas vezes são facilmente distinguidos;

(d) Pode detectar isótopos diferentes (por exemplo, hidrogênio e deutério);

(e) O espalhamento e a absorção do nêutron é normalmente baixa, porém tem penetração elevada;

(f) Taxas de contagem e resolução são geralmente mais baixos do que para fontes de raios X;

(g) Espalhamento magnético.

2.3.1 Espalhamento de Nêutrons

O processo fundamental em que ocorre a difração de nêutrons é a interação dos nêutrons com os átomos individuais na amostra. Este é um processo que difere substancialmente do espalhamento de raios X [11].

Os raios X são espalhados pelos elétrons, os nêutrons são espalhados principalmente pelos núcleos dos átomos. No caso especial de materiais magnéticos os nêutrons também são espalhados pela interação do momento magnético dos átomos.

A geometria do espalhamento é ilustrada na figura 2.2. Um nêutron incidente com vetor de onda k é espalhado pela amostra (alvo), e a onda espalhada é colhida por um detector de nêutrons numa posição definida pelo ângulos polares $\theta \in \phi$ que descrevem um ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$.



Figura 2.2: Geometria do experimento de espalhamento de nêutrons (adaptado da ref. [11])

Para um fluxo de nêutrons incidentes N (nêutrons por segundo por unidade de área), o fluxo de nêutrons espalhados medido pelo detector será

$$N\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)d\Omega\tag{2.2}$$

o qual define a seção transversal de espalhamento diferencial $d\sigma/d\Omega$. Podemos considerar que o núcleo de espalhamento é fixo e que nenhuma transferência de energia ocorre entre o núcleo e o nêutron, ou seja, a dispersão é completamente elástica. Se os nêutrons incidentes são descritos por uma onda plana $\psi = e^{ikz}$, a onda espalhada pode ser representada por uma onda esférica $\psi = -(b/r)e^{ikr}$. Onde $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda, e r é a distância entre o núcleo de espalhamento e o detector. A constante b é a quantidade mais importante no experimento de difração de nêutrons e é conhecida como comprimento de espalhamento (*scattering length*). Este tem dimensões de comprimento e é o equivalente ao fator de espalhamento (ou fator de forma) dos raios X (f). A seção transversal de espalhamento pode ser obtida mediante a integração da equação

 $\sigma = fluxo \ do \ espalhamento \ de \ neutrons/fluxo \ incidente$

$$= 4\pi r^{2} \nu \frac{\left|(-b/r)e^{ikr}\right|^{2}}{\nu |e^{ikz}|^{2}}$$
$$= 4\pi b^{2}$$
(2.3)

para nêutrons com velocidade v. O comprimento de espalhamento b é uma quantidade complexa com a parte imaginária sendo responsável pela absorção dos nêutrons. Felizmente, a maioria dos elementos e isótopos têm absorção relativamente pequena e b pode ser considerado como uma constante real [11].

2.3.2 Espalhamento magnético

O momento magnético do nêutron também permite que ele interaja com os momentos magnéticos dos átomos em um sólido.

O espalhamento magnético por um único átomo (ou íon) é devido aos *spins* dos elétrons desemparelhados, ocorrendo assim efeitos de espalhamento, o que leva a um fator de forma magnético. Apenas elétrons mais externos estão envolvidos no espalhamento magnético.

A geometria do espalhamento magnético de nêutrons está ilustrada na figura 2.3.



Figura 2.3: Espalhamento de nêutrons pelo momento magnético do átomo (adptado da ref. [11])

Os vetores unitários \hat{k} , $\hat{\mu} \in \hat{P}$ definem, respectivamente, o vetor de espalhamento, o momento magnético do átomo e o vetor de polarização. O vetor magnético de interação q é escrito como:

$$\boldsymbol{q} = \hat{\boldsymbol{k}} \times (\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \hat{\boldsymbol{k}}) = \hat{\boldsymbol{\mu}} - (\hat{\boldsymbol{k}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}})\hat{\boldsymbol{k}} \quad \text{com } |\boldsymbol{q}| = \sin \alpha \quad (2.4)$$

onde α é o ângulo entre $\hat{k} \in \hat{\mu}$. A partir da definição de q podemos escrever a seção de choque diferencial de espalhamento para nêutrons magnéticos por átomo para uma estrutura magnética ordenada:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = q^2 S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{m_e c^2}\right)^2 f^2 \tag{2.5}$$

no caso especial em que apenas os momentos de *spin* são considerados. Aqui S é o número quântico de spin do átomo envolvido, e representa a carga do elétron, m_e sua massa, c a velocidade da luz, γ é o momento magnético do nêutron (1,913 magnétons nucleares) e f é o fator de forma magnético. É importante notar que, por meio do número quântico S, a seção de espalhamento transversal depende do estado de valência do átomo ou íon (por exemplo Fe²⁺ e Fe³⁺ tem S igual a 2 e 5/2, respectivamente, bem como diferentes fatores de forma). Em casos onde os momentos orbitais também contribuem, 2S é substituído por gJ onde g é o fator de divisão de Landé

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(2.6)

Para um sistema que contém muitos átomos, o grau de correlação entre os momentos magnéticos dos átomos é crítico. Podendo variar desde zero (paramagnético) até diferente de zero (magneto abaixo da temperatura de Curie). Para um sistema completamente desordenado ou paramagnético, a média de todas as orientações sobre q é $\pi/4$ e o espalhamento é incoerente, não ocorre interferência ou efeitos de difração.

Quando os momentos magnéticos nucleares são altamente correlacionados como nas estruturas magnéticas ordenadas, o espalhamento magnético é coerente e dá origem a um forte efeito de difração. É conveniente definir um comprimento de espalhamento coerente (*scattering length*) b_{coe} magnético como:

$$p = \left(\frac{e^2\gamma}{2m_ec^2}\right)gJf \tag{2.7}$$

Uma consideração importante é a forma como o espalhamento magnético interage com a dispersão nuclear. A natureza do vetor de espalhamento magnético significa que o espalhamento magnético é altamente dependente da polarização do feixe incidente de nêutrons. A seção transversal total pode ser considerada como tendo cinco termos:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{coe} + \sigma_{incoe} + \sigma_{NM} + \sigma_M + \sigma_{pol}$$
(2.8)

Onde σ_{coe} e σ_{incoe} são as seções de espalhamento nuclear coerente e incoerente, σ_{NM} é o termo interferência magnética-nuclear, σ_M é a seção transversal do espalhamento magnético e σ_{pol} é o termo dependente da polarização. Ignorando o espalhamento incoerente e analisando as estruturas magnéticas simples, com momentos colineares, a seção transversal diferencial torna-se

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = b^2 + 2bp\widehat{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{q} + p^2q^2 \tag{2.9}$$

onde \hat{P} é um vetor unitário que determina a direção de polarização do feixe incidente de nêutrons. Se observa que nesta estrutura simples, os termos de polarização (σ_{pol}) são zero, ficamos com apenas os termos de interação nuclear, magnética e nuclear magnética. Se o feixe incidente de nêutrons não é polarizada, as médias dos termo de interação vai para zero (ou seja, \hat{P} pode tomar todas as orientações possíveis) [11].

2.4 Lei de Bragg

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de uma onda (interferência construtiva ou destrutiva) dependem da diferença do caminho percorrido e do comprimento de onda da radiação incidente.

Na figura 2.4 são mostrados os feixes incidentes e espalhados, na qual podemos observar que a diferença de caminho óptico entre os feixes espalhados pelos planos *A* e *B* é dada por: $\overline{CD} = 2dsen\theta$. Quando esta diferença for um múltiplo inteiro do comprimento de onda teremos um máximo de interferência construtiva. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, dada pela relação [8]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.10}$$

Onde λ é comprimento de onda da radiação incidente, "*n*" é um número inteiro (ordem de difração), "*d*" a distância interplanar para o conjunto de planos (*h k l*) (índices de Miller) da estrutura cristalina e " θ " é o ângulo de incidência da onda (medida entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



Figura 2.4: Representação dos feixes incidentes e espalhados por um cristal, mostrando a diferença de caminho óptico.

A partir da lei de Bragg podemos correlacionar o ângulo de espalhamento com as distâncias interplanares e consequentemente com a estrutura cristalina. No entanto, nada podemos concluir com relação à intensidade dos picos de difração, a qual depende do tipo e posição dos átomos que constituem o cristal [8].

Para uma descrição mais detalhada do fenômeno de difração faz-se necessário um estudo da dinâmica da interação da radiação com os elétrons e com os núcleos atômicos.

2.5 Método Rietveld

Em 1969 e 1970, Rietveld [12] desenvolveu um modelo para o refinamento de estruturas através de difratogramas, que no início era apenas aplicado a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977 o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios X [11]. O método de Rietveld de refinamento

estrutural baseia-se na construção de um padrão de difração calculado a partir de informações fornecidas pelo usuário. O termo refinamento no método de Rietveld referese ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo possível do observado. O princípio do modelo é a inclusão apropriada dos dados cristalográficos como: parâmetros da célula unitária, coordenadas atômicas, ocupação e simetria do grupo espacial. Partindo deste modelo ele permite um cálculo ponto a ponto da intensidade para assim ser simulado um padrão de difração. A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método dos mínimos quadrados [12]. A quantidade minimizada é

$$\bar{S} = \sum_{i} w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2, \qquad (2.11)$$

onde $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ são as intensidades observada e calculada para cada ponto do padrão de difração. Obviamente, o modelo refinado deve permanecer razoável do ponto de vista físico e químico.

Um padrão de difração pode ser simulado através do uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada passo:

$$y_{i} = s \sum_{K} L_{K} |F_{K}|^{2} \phi(2\theta_{i} + 2\theta_{K}) P_{K} A + y_{bi} . \qquad (2.12)$$

Onde:

s é o fator de escala.

K representa os índices de Miller, h k l, para a reflexão de Bragg.

 L_k este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade.

 F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg.

 Φ é a função perfil de reflexão.

 $2\theta_i$ é o ângulo do i-ésimo ponto no padrão.

 $2\theta_f$ é o ângulo de Bragg calculado.

 P_k é a função orientação preferencial.

A é o fator de absorção.

 y_{bi} é a intensidade da linha de base no i-ésimo passo.

A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede, grupo espacial e por meio da lei de Bragg.

O modelo inicial de refinamento requer uma aproximação razoável das muitas variáveis livres e em seguida pode ser refinado efetivamente através do método dos mínimos quadrados.

Para um refinamento bem sucedido é necessário ter bons dados do padrão de difração além da experiência e capacidade do usuário para selecionar corretamente uma sequência de parâmetros a serem refinados. Mesmo o método Rietveld tendo uma longa história, cada usuário tem seus próprios conjuntos de parâmetros únicos e "estratégias" para fazer um refinamento estável e correto [11].

2.6 MEM – Método da Máxima Entropia.

A formação de imagens na difração de raios X não é diferente da formação de imagens em outros ramos da óptica, ela obedece às mesmas equações matemáticas. No entanto, a inexistência de lentes para feixes raios X torna necessária a utilização de métodos computacionais para obter a imagem através da transformada de Fourier do padrão de difração.

O método da máxima entropia (MEM) é uma abordagem versátil para a estimativa de um modelo a partir de uma quantidade limitada de dados utilizando informações fornecidas pela maximização da entropia consistentes com quantidades físicas observadas [13].

Esta técnica tem sido aplicada para determinação da densidade eletrônica e nuclear a partir de dados de difração de raios X e nêutrons baseada na análise de Rietveld. Este procedimento utiliza a intensidade de cada pico de reflexão e o fator de estrutura observado. Estes são analisados pelo MEM para fornecer a densidade eletrônica e nuclear em 3D (figura 2.5) [14].



Figura 2.5: Esquema do tratamento dos dados, obtidos pelo metodo Rietveld da construção da densidade eletrônica pelo programa Rietan (Adapado da ref. [13]).

O método da máxima entropia (MEM) é uma técnica de teoria da informação e teoria estatística que foi desenvolvida pela primeira vez no domínio da radioastronomia para melhorar a informação obtida a partir de dados com ruídos. O MEM é aplicado em conjunto com o método de Rietveld o que possibilita a precisão da análise da densidade eletrônica e da deformação causada por dopagens. A densidade eletrônica é calculada a partir de F_o (\vec{H}) na síntese de Fourier.

O fator de estrutura é uma função de distribuição de probabilidade eletrônica que descreve a posição dos átomos na célula unitária.

$$F(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$
(2.13)

A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é obtida pela transformada inversa de Fourier.

$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{H}) \exp(-2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{H}$$
(2.14)

Onde $F(\vec{H})$ é o fator de estrutura complexo. Como $F(\vec{H})$ é descrito como um conjunto do pontos discretos na rede recíproca \vec{H} , podemos escrever como uma somatória

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp\left(-2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}\right) d\vec{H} \quad . \tag{2.15}$$

Entretanto para o cálculo da densidade eletrônica a fase da difração dos raios X é perdida no processo da medida. Esta perda é conhecida como o problema central da cristalografia [15]. Utilizando a técnica do MEM esta informação faltante é corrigida a partir da "recuperação" desta fase e então a imagem 3D da densidade eletrônica é construída.

O princípio geral do método da máxima entropia (MEM) é encontrar as informações relativas à entropia S. Esta teoria se baseia nas equações da termodinâmica estatística.

O método da máxima entropia foi utilizado na cristalografia pela primeira vez por Collins (1982) baseado na expressão da entropia da informação. Este método expressa a distribuição da soma sobre todos os M pixels ao longo dos três eixos cristalográficos *a*, *b*, *c* da célula unitária usando a expressão de Jaynes:

$$S[\rho(\vec{r})] = -\sum_{j=1}^{M} p(\vec{r}) \ln\left(\frac{p(\vec{r})}{m(\vec{r})}\right)$$
(2.16)

Onde M é o numero total de pixels no interior de uma célula unitária, $p(\vec{r})$ é densidade eletrônica normalizada na direção de \vec{r} na rede espacial em 3D e $m(\vec{r})$ é densidade eletrônica, *a priori*, estas são quantidades fracionadas definidas como:

$$p(\vec{r}_j) = p_j = \frac{\rho(\vec{r}_j)}{\sum_{j=1}^M \rho(\vec{r}_j)}$$
(2.17)

e

$$m(\vec{r}_j) = m_j = \frac{\rho_0(\vec{r}_j)}{\sum_{j=1}^M \rho_0(\vec{r}_j)}$$
(2.18)

O subscrito zero se refere à densidade *a priori*. Observe que $p(\vec{r}_j)$ é proporcional a probabilidade de se encontrar um elétron em \vec{r}_j , e $m(\vec{r}_j)$ é proporcional a probabilidade *a priori* de se encontrar o elétron em \vec{r}_j .

Em um procedimento iterativo, a entropia $S[\rho(\vec{r})]$ é maximizada sob as seguintes restrições:

$$\rho_j > 0 \tag{2.19}$$

$$C[p(\vec{r})] = \chi^2 = \frac{1}{M_F} \sum_{K=1}^{N} \left[\frac{|F_K^{obs}(\vec{H}) - F_K^{cal}(\vec{H})|}{\sigma(F_K)} \right]^2 = N$$
(2.20)

$$\sum_{j=1}^{N_b} \vec{\rho}_j = 1 \tag{2.21}$$

Onde $C[p(\vec{r})]$ se refere a estatística do tipo χ^2 , definida pela teoria dos erros onde N é o numero total de reflexões com fase conhecida, $F_K^{cal}(\vec{H})$ é o fator de estrutura calculado para a reflexão \vec{H} , $F_K^{obs}(\vec{H})$ é o fator de estrutura observado e $\sigma(F_K)$ é o desvio padrão de $F_K^{cal}(\vec{H})$. A densidade $\vec{\rho}_j$ (j = 1,2,3 ... N), que maximiza S é refinada iterativamente utilizando os multiplicadores de Lagrange, que são muito utilizados para a resolução de problemas de otimização de funções não lineares que encontram algum tipo de restrição em seus extremos.

A normalização de (2.21) mantém a distribuição da densidade eletrônica na célula unitária. $F(\vec{h}_K)$ é obtido pela soma sobre todos os pontos M da rede e é dado por

$$F(\vec{h}_K) = \frac{V_{cel.\ unit.}}{M} \sum_{j=1}^M \rho(\vec{r}_j) \exp\{2\pi i \vec{h}_K \cdot \vec{r}_j\}$$
(2.22)

Sendo que $V_{cel.\ unit.}$ é o volume da célula unitária e \vec{h}_K é o vetor da rede recíproca. Para impor a S as restrições 2.19, 2.20 e 2.21 utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange λ na função de minimização

$$L(\lambda) = S\left(\rho(\vec{r}_j)\right) - \lambda \chi^2 \qquad (2.23)$$

O gradiente da função deve ser minimizado, portanto ser igual a zero.

$$\nabla_{\rho}(L) = \nabla_{\rho}(S) - \lambda \nabla_{\rho}(\chi^2) = 0 \tag{2.24}$$

de forma equivalente:

$$\nabla_{\rho}(S) = \lambda \nabla_{\rho}(\chi^2) \tag{2.25}$$

para cada ponto da rede j, isto corresponde

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_j} = \lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial \rho_j} \quad . \tag{2.26}$$

No caso de uma densidade *a priori* uniforme $\rho_0(\vec{r}_j) = \rho_{0j} = \rho_0$ para todos os pontos da rede *j*, usando a diferencial de S na equação 2.27, temos

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_j} = -\frac{1}{\sum_{j=1}^M \rho_j} \ln\left(\frac{\rho_j}{A}\right)$$
(2.27)

sendo A uma constante. Substituindo na equação 2.27, então

$$\rho_j = A \exp\left\{-\lambda(\sum \rho_j)\frac{\partial C}{\partial \rho_j}\right\}$$
(2.28)

a constante A pode ser selecionada como:

$$A \approx \exp\{\sum \rho_j \ln \rho_j\}$$
(2.29)

A constante A é a quantidade esperada longe de qualquer átomo, ela é uma média ponderada logarítmica.

Assim:

$$\frac{\partial F_{cal}(\vec{H})}{\partial \rho_{j}} = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{j})$$
(2.30)

a densidade ρ_j na iteração $(n{+}1)^o$ é obtida com a equação (2.30) como [15]:

$$\rho(\vec{r}_{j}, n+1) = \exp\left[\ln\sum_{j} p_{j} \ln \rho_{j}(n) + \lambda F(0) \sum_{\vec{H}} \frac{2}{\sigma(\vec{H})} |F_{obs}(\vec{H}) - F_{cal}(\vec{H})| \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{j})\right]$$
(2.31)

com:

$$F(0) = \frac{V_{cel.unit.}}{M} \sum_{j=1}^{M} \rho(\vec{r}_j)$$
(2.32)

2.7 Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X – XAFS

Este capítulo tem como objetivo fornecer uma breve descrição da Espectroscopia de Absorção de Raios X XAS (do inglês - *X-ray absorption spectroscopy*), a qual é composta pelas regiões de XANES (do inglês - *X-ray absorption near-edge structure*) e EXAFS (do inglês - *X-ray absorption fine structure*).

A espectroscopia fina de Absorção de raios X - EXAFS é uma técnica de caracterização local de propriedades estruturais de um material, ou seja, podemos analisar a estrutura atômica local mais próxima do átomo alvo. Com este experimento podemos analisar informações estruturais como o estado de valência do átomo absorvedor, a identificação do átomo vizinho, as distâncias interatômicas e número de coordenação. Uma grande vantagem desta técnica é que não é necessário a estrutura ser periódica, no entanto amostras ordenadas, tais como monocristais, muitas vezes aumentam o número de informações que podemos utilizar para a análise.

Utilizando uma fonte de luz sincrotron, variando a energia dos raios X, pode-se estudar todos os elementos da tabela periódica. Se focalizamos o feixe de raios X no átomo desejado e monitoramos a energia que será absorvida e refletida, o espectro de XAFS exibirá pequenas oscilações devido a espalhamento e retroespalhamento devido a estrutura atômica.

O experimento de XAFS mede a transição de um elétron durante o processo de absorção dos raios X, saindo de um estado ligado para um estado excitado não ligado que se encontra desvinculado acima do potencial de ionização E_0 do átomo.

A figura 2.6 mostra um gráfico típico de XAFS da borda L_3 da platina obtido a partir de uma folha fina como dito, o espectro é composto por duas regiões, a primeira (XANES) contém informações sobre o potencial de ionização e estado de oxidação da espécie química e muitas vezes exibe características das estruturas moleculares específicas. A segunda região (EXAFS) codifica as informações estruturais, tais como a distância e o tipo e número de átomos vizinhos. O que podemos ver no espectro de XAFS são as inúmeras pequenas oscilações a cima da borda de absorção, essas oscilações resultam do ambiente atômico local que afeta a probabilidade de o átomo alvo absorver os fótons de raios X. Esta parte do espectro contém informações sobre, ambiente local ao redor de um átomo absorvedor.

Embora seja difícil medir essas pequenas mudanças, o fluxo de fótons é alto e estável permitindo fazê-lo com exatidão e precisão.

Qualitativamente esse processo pode ser pensado da seguinte forma: Depois de se arrancar um fotoelétron ele se propagada por todo o material como uma onda esférica, este pode no caminho encontrar uma nuvem eletrônica que vai retroespalhar a onda esférica. Existem várias formas de um fotoelétron se retroespalhar. Um caminho simples corresponde a apenas uma camada de coordenação até voltar ao átomo alvo. Quando o fotoelétron é espalhado por várias camadas até retornar. Temos um espalhamento múltiplo.



Figura 2.6: Típico espectro de XAFS de uma folha de platina, a região de XANES contém informação sobre o potencial de ionização e estado de oxidação de uma espécie química e muitas vezes exibe características das estruturas moleculares específicas. As oscilações que começam aproximadamente em 30 eV além da borda de absorção são chamados de estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS). A região EXAFS codifica informações estruturais, tais como a distância e o tipo e número dos átomos vizinhos (Adapado da ref. [16]).

A intensidade do feixe de raios X, no átomo alvo, é determinada pelo decaimento do feixe de intensidade I com a distancia x do material. Um segundo detector monitora o feixe transmitido que irá seguir a lei de Beer [16]

$$I = I_0 e^{-\mu(E)L}.$$
 (2.33)

Onde $\mu(E)$ é a energia dependente do coeficiente de absorção da amostra, *L* espessura da amostra e *E* é a energia do feixe incidente.

Geralmente $\mu(E)$ diminui com o aumento da energia, mas em certas regiões há um aumento acentuado nos valores da energia, que corresponde a energia necessária para ejetar um elétron do núcleo eletrônico para o continuo produzindo assim um fotoelétron, estes picos são chamados de borda de absorção, os quais são característicos para cada elemento.

Os raios X são focados ao longo de uma borda de absorção de um elemento alvo. No experimento monitoramos a intensidade $I \in I_0$, medimos $\mu(E)$ versus E para esse elemento.

Se um único elétron absorve toda a energia do fóton dos raios X, então por conservação de energia o átomo libera (ioniza) o fotoelétron livremente com uma energia cinética $(E - E_0)$.

No experimento de XAFS, o elétron é ejetado dos orbitais mais baixos do átomo (orbitais 1s, 2s, $2p_{1/2}$, ou $2p_{3/2}$). O limite de absorção devido à excitação do elétron 1s é chamado de borda K, enquanto os menos fortemente ligado 2s, $2p_{1/2}$, e $2p_{3/2}$ elétrons são chamados de bordas L_1 , L_2 e L_3 , respectivamente como mostrado na figura 2.7 (b).



Figura 2.7: a) fóton elétron. b) bordas de absorção de raios x e a excitação dos elétrons. c) coeficiente de absorção de raios x como uma função da energia do fóton incidente, quatro bordas de raios x são mostradas (Adapado da ref.[16]).

Após o pico da absorção, as oscilações que começam em cerca de 30 eV para além da borda e que persistem por mais 1000 eV são conhecidas como estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS). Nesta região, a energia cinética dos fotoelétrons é grande em comparação com a sua energia de interação com átomos próximos, o que é da ordem de 3 eV. O EXAFS codifica a maior parte dos parâmetros da estrutura local, tais como a distância R dos átomos mais próximos, o número N e número atômico Zdesses átomos. A estreita região que começa um pouco antes da borda de absorção e estende-se cerca de 30 eV para além do pico também se refere a estrutura e é conhecida como estrutura próxima à borda de absorção de raios X (XANES). Nesta região o fotoelétron tem menos energia cinética e suas interações com o ambiente local são mais difíceis de interpretar. No entanto, os pesquisadores perceberam que o estado de oxidação do átomo absorvente pode ser extraído a partir do espectro de XANES. Originalmente, as regiões XANES e EXAFS foram pensados para refletir diferentes processos físicos. Mas cálculos cada vez mais precisos cálculos indicaram que com poucas exceções, todos os picos e vales nos espectros XANES, incluindo o máximo de absorção da borda, pode ser explicado pela mesma física que leva à EXAFS. Hoje, ambas as regiões são referidas em conjunto como XAFS.

2.7.1 Teoria EXAFS

A estrutura fina estendida (EXAFS) é uma consequência direta da natureza ondulatória dos fotoelétrons com velocidade ν , transmitida pela energia dada pelo fóton dos raios X.

Quando um elétron é ejetado de um átomo isolado o estado final do fotoelétron pode ser representado por uma onda esférica em expansão. Mas quando o átomo absorvente não está isolado os fotoelétrons podem espalhar a partir dos átomos mais próximos. As altas energias dos fotoelétrons na região de EXAFS faz os fotoelétrons se espalhar apenas uma vez (aproximação de espalhamento simples), o estado final dos elétrons é então uma superposição das ondas dispersas de saída do átomo alvo.

A interferência entre duas componentes da onda afeta a probabilidade P(E) na qual o átomo alvo absorve o fótons de raios X de entrada.

Então, as oscilações EXAFS resultam da interferência entre a onda do fotoelétron que saem do átomo alvo e as componentes da onda retroespalhada no material.

Se o fotoelétron é espalhado elasticamente por um átomo mais próximo, então a onda retroespalhada permanecerá coerente com a onda de saída do átomo alvo. Como pode ser visto na figura 2.8, as duas ondas irão interferir no átomo de absorção, aumentando ou diminuindo a amplitude do estado final. A quantidade de interferência depende da amplitude e a fase da onda retroespalhada.



Figura 2.8: Exemplo do que ocorre nas oscilações de xafs. O fotoelétron ejetado é descrito pela onda saindo do átomo alvo (em azul), após ser retroespalhado pelos vizinhos (em vermelho) formando os padrões de interferência (Adapado da ref.[16]).

A fase depende da distância entre os átomos de absorção e de espalhamento e no comprimento de onda de fotoelétron λ . Este comprimento de onda está relacionado com o momento *p* de fotoelétron por meio da relação de Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{2.34}$$

em que h é a constante de Planck. O momento é uma função da energia cinética do elétron,

$$p = \sqrt{2m(E - E_0)} \tag{2.35}$$

em que *m* é a massa de elétrons, portanto o comprimento de onda do fotoelétrons depende da sua energia cinética

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_0)}},\tag{2.36}$$

a medida que a energia *E* dos raios X aumenta, o comprimento de onda λ do fotoelétron diminui. A fase relativa entre as ondas de saída e retroespalhada muda e altera a amplitude da função de onda do estado final. Assim, a seção transversal do átomo foto absorvente se modifica tornando-se uma função da energia de raios X.

Uma vez que a amplitude da onda retroespalhada irá variar dependendo da posição R do átomo retroespalhador (com R^{-2}) e do tipo de átomo (uma vez que a função do espalhamento depende do número atómico Z do espalhador), todos os átomos no ambiente local irão modificar unicamente a absorção do átomo livre. Nas redes cristalinas e moléculas são muitas vezes altamente simétricas. Um número de átomos idênticos envolverá o átomo alvo num raio comum. Em uma molécula complexa ou estrutura do estado sólido, numerosas camadas estarão alinhadas em torno do átomo alvo, então podese construir um modelo no qual o fotoelétron não espalhará a partir de átomos individuais, mas a partir de camadas individuais (veja a figura 2.9).



Figura 2.9: A estrutura local em torno de um átomo alvo pode ser modelada com uma série de camadas esféricas, onde cada camada tem um raio único e contém um número finito de átomos idênticos. Um fotoelétron que retroespalha de uma camada particular e adquire uma fase única dependente da energia e amplitude, então isto contribui para o EXAFS. O gráfico superior mostra parte de um espectro medido EXAFS (linha azul) e seu ajuste teórico (linha vermelha). O gráfico abaixo mostra as três ondas que compõem o ajuste. Cada onda corresponde a um retroespalhamento a partir de uma camada diferente. As ondas são representadas graficamente como uma função do vetor da onda k = $2\pi/\lambda$ (Adapado da ref.[16]).

2.7.2 A equação padrão EXAFS.

Na derivação de um modelo para o EXAFS, assumimos que o ambiente local perturba o coeficiente μ_0 da absorção do átomo livre. A medida do coeficiente de absorção é $\mu(k)$:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$$
(2.37)

onde $\chi(k)$ descreve o fenômeno EXAFS e k = $2\pi/\lambda$ é a magnitude do vetor de onda do fotoelétron. Ao incorporar os pressupostos discutidos acima (ou seja, fotoelétrons com energias cinéticas de ~ 30 eV ou superior e apenas espalhamento simples, podemos derivar a expressão padrão para EXAFS)

$$\chi(k) = \sum_{j} A_{j}(k) e^{-\beta_{j}(k)} \sin\left(2kR_{j} + \Phi_{j}(k)\right), \qquad (2.38)$$

esta equação é uma soma sobre ondas senoidais amortecidas exponencialmente, onde cada onda representa o espalhamento de um elétron sobre uma camada de átomos (o índice j faz referência a uma camada). O termo $2kR_j$ no argumento da função seno resulta da mudança de fase do fotoelétron quando ele deixa o átomo absorvente, retroespalhado a partir de um átomo na posição R_j e retorna. A mudança de fase adicional $\Phi_j(k)$ é a mudança de fase do fotoelétron espalhado pelo átomo *j*. A amplitude de $A_j(k)$ de cada onda é dada por

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} f_j(k) S_0^2,$$
 (2.39)

onde N_j é o número de átomos do mesmo tipo em cada camada a uma distância R_j e $f_j(k)$ representa a magnitude de retroespalhamento do átomo *j*. O último termo S_0^2 é um termo de perda que corresponde a redução eletrônica passiva.

Vemos que a amplitude de cada onda é uma função dos parâmetros de N_j e Rj. Em adição $f_j(k)$, bem como a mudança de fase $\Phi_j(k)$, é uma função do número atómico Z_j . Assim, podemos extrair essas três peças primárias de informação para cada camada nos dados EXAFS. Mas a amplitude diminui à medida que R_j^{-2} aumenta, então as contribuições dos espalhamentos mais distantes diminuem rapidamente com a distância. O EXAFS muitas vezes não é útil para a obtenção de informações a partir das camadas que estão a distâncias maiores do que 4 ou 5 angstrons do átomo alvo.
O termo de amortecimento exponencial na equação (2.39) é responsável por processos adicionais que modificam a função de onda do estado final. Este termo também é um produto

$$e^{-\beta_j(k)} = e^{\frac{-2R_j}{\lambda_e}} e^{-2k^2 e_j^2}$$
(2.40)

a primeira exponencial leva em conta ao espalhamento inelástico. A segunda exponencial representa o fato de que os átomos estão em constante movimento, portanto, as posições dos átomos dentro de uma camada são distribuídos sobre uma média do raio R_j . Os fotoelétrons se espalham a partir de cada átomo com uma leve diferença de fase, como se fossem "manchas" do EXAFS. Deformação localizada (desordem estática) irá afetar as posições atômicas. Assumindo que as posições variam de acordo com uma distribuição de Gauss, nós podemos derivar a forma exponencial do termo de correção, em que o parâmetro σ_j atua em pares com o fator de Debye-Waller do átomo absorvedor e do átomo espalhador. Os distúrbios térmicos e estáticos são modelados pela segunda exponencial.

Em 1971, Stern, Sayers, e Lytle mostraram que a Equação (7) pode ser analisada por uma transformada de Fourier. O EXAFS, $\chi(k)$, que é parametrizado em termos do vetor de onda k, pode ser transformada numa estrutura radial com função $\chi(R)$ que representa os dados em termos da distância a partir do átomo absorvedor. As posições dos picos em função dessa estrutura radial correspondem aproximadamente aos raios dos espalhamentos das camadas.

Assim, os parâmetros atômicos, tais como N, R, e Z podem ser extraídos diretamente a partir dos dados de EXAFS.

2.8 Teoria do Funcional da Densidade

É extremamente difícil trabalhar com um sistema de muitos elétrons interagentes. Esta tarefa tornou-se possível graças à existência de abordagens de aproximação para o problema completo. Os estudos de primeiros princípios utilizam os conhecimentos da mecânica quântica juntamente com os avanços tecnológicos, que proporcionarm um aumento significativo no processamento computacional, rapidamente tornaram-se uma ferramenta bastante útil na ciência dos materiais. A teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) é uma das mais populares técnicas de primeiros princípios para a simulação de materiais nos dias atuais. O DFT está se tornando uma das "ferramentas padrões" para diversos problemas de modelagem de materiais em física, química, ciência dos materiais e vários ramos da engenharia [19,20].

Desde que Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química em 1998 pelo desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, este método de simulação de materiais ganhou muita atenção da comunidade científica [17].

No presente capítulo discutiremos uma visão geral do DFT e demonstraremos os potenciais de troca e correlação mais utilizados.

2.8.1 Equação de Schrödinger

A Teoria do Funcional da Densidade é uma das mais versáteis técnicas de simulação de materiais, utilizada em cálculos para prever propriedades dos átomos, moléculas e sólidos [17].

Para ter um melhor entendimento a respeito do DFT precisamos recordar alguns elementos da Mecânica Quântica. Antes de falarmos sobre o problema de muitos corpos, vamos olhar para um problema de um único corpo, consideraremos a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um único corpo sobre um potencial v(r).

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi. \tag{2.41}$$

O estado caracterizado por Ψ contém todas as informações que queremos do sistema, entretanto são poucos os sistemas em que podemos obter uma solução exata para equação de Schrödinger. Para átomos de muitos elétrons a sua solução exata se torna impossível.

O Hamiltoniano para um sistema de muitos corpos com n elétrons e b núcleos pode ser escrito da seguinte forma:

$$\widehat{H} = -\sum_{I=1}^{b} \frac{1}{2M_{I}} \nabla_{I}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{b} \sum_{J\neq I}^{b} \frac{Z_{I}Z_{J}}{|\overrightarrow{R_{I}} - \overrightarrow{R_{J}}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq I}^{n} \frac{Z_{i}Z_{j}}{|\overrightarrow{r_{I}} - \overrightarrow{r_{j}}|} - \sum_{I=1}^{b} \sum_{i=I}^{n} \frac{Z_{I}}{|\overrightarrow{R_{I}} - \overrightarrow{r_{i}}|}.$$
(2.42)

Onde:

 $\vec{r_l}, \vec{r_l}; Z_i$;: Representa as coordenadas.

 $\overrightarrow{R_I}$, Z_I ; M_I : Representa as coordenadas e massa dos núcleos.

 $\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$: Representa operador de energia cinética dos elétrons.

 $\hat{V}_{nb} = -\sum_{I=1}^{b} \sum_{i=I}^{n} \frac{Z_{I}}{|\vec{R}_{I} - \vec{r}_{i}|}$: Representa o operador de atração elétron-núcleo.

 $\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|}$: Representa o operador energia de repulsão entre os

elétrons.

$$\hat{T}_b = -\sum_{I=1}^{b} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$$
: Representa o operador energia cinética dos núcleos.
$$\hat{V}_{bb} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{b} \sum_{J\neq I}^{b} \frac{Z_I Z_J}{|\overline{R_I} - \overline{R_J}|}$$
: Representa a energia de repulsão entre os núcleos.

As constantes físicas foram suprimidas do Hamiltoniano, podemos escrever massa do elétron, a carga do elétron, o raio de bohr, a constante de Planck divido por 2π são igualadas a 1:

Em um sistema de n elétrons Ψ depende de 3n variáveis. Por isso, em sistemas de muitos elétrons a equação se torna impossível de se resolver numericamente. A solução desta equação envolve termos que acoplam movimentos dos elétrons, núcleos e interação entre núcleos e elétrons.

A aproximação usual da equação de Schrödinger (ES) pode ser sumarizada em uma sequência:

$$v(\vec{r}) \stackrel{(ES)}{\Longrightarrow} \Psi(\vec{r}_1, \ \vec{r}_2, \dots, \ \vec{r}_N) \stackrel{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle}{\longrightarrow} observavel.$$

Primeiro em um sistema específico, escolhemos o potencial v(r), então resolvemos a equação de Schrödinger para a função de onda Ψ e finalmente calculamos os observáveis tomando os valores esperados dos operadores com esta função de onda. Um dos observáveis é a densidade eletrônica.

Para o DFT tomamos o caminho para a aproximação da solução da equação de Schrödinger se utiliza da densidade eletrônica no estado fundamental

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$
(2.43)

desta forma a densidade eletrônica se torna a variável chave. Podemos pensar o DFT da seguinte maneira:

$$n_0(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow E_0.$$
(2.44)

2.8.2 Aproximação de Born – Oppenheimer

Em nosso trabalho vamos analisar exclusivamente as estruturas eletrônicas de átomos em compostos cristalinos.

A primeira aproximação que temos que fazer é relacionada com o movimento e vibração dos núcleos, consideramos que este movimento é lento em relação aos elétrons. Podemos supor que os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos e sempre mantendo uma configuração de mínima energia. Desta forma, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer, esta aproximação desacopla o movimento dos elétrons e núcleos, de tal forma que o potencial gerado no núcleo e nos elétrons aparece apenas como um potencial efetivo.

Nesse tratamento, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a interação coulombiana núcleo-núcleo torna-se constante, de modo que a função de onda depende apenas das coordenadas eletrônicas, então a equação simplificada fica:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq I}^{n} \frac{Z_{i}Z_{j}}{|\vec{r_{I}} - \vec{r_{j}}|} - \sum_{I=1}^{b} \sum_{i=I}^{n} \frac{Z_{I}}{|\vec{R_{I}} - \vec{r_{i}}|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}.$$
(2.45)

Neste modelo apenas os elétrons são responsáveis pela energia cinética do sistema, então os núcleos apenas exercem um potencial externo ao sistema. Com esse desacoplamento a uma simplificação considerável na resolução matemática no estudo quântico dos materiais. Entretanto este modelo supõe que saibamos resolver a parte eletrônica, e isto ainda requer aproximações [18].

2.8.3 O teorema de Hohenberg – Kohn

Seguindo as ideias de Thomas [19] e Fermi [20], os quais propuseram escrever a energia total de um sistema eletrônico como um funcional da densidade eletrônica, Hohenberg-Kohn (HK) [21] propôs dois teoremas:

"A densidade de carga $n(\vec{r})$ do estado fundamental do sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ ". A prova deste teorema é dada a seguir.

Dada a densidade eletrônica no estado fundamental $n_0(\vec{r})$, a energia total do sistema pode ser escrita como

$$E_{\nu,0} = \min_{\Psi \to n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle$$
(2.46)

Onde:

 $E_{v,0}$ é a energia do estado fundamental sobre um potencial $v(\vec{r})$;

 \hat{T} é a energia cinética do sistema;

 \widehat{U} é o termo de interação entre os elétrons;

 \hat{V} é a energia potencial externa gerada pelos núcleos.

A equação (2.46) diz que, para uma dada densidade $n_0(\vec{r})$ a função de onda do estado fundamental Ψ_0 é aquela que reproduz este $n_0(\vec{r})$ e minimiza a energia.

Para provar este teorema consideremos a existência de dois potenciais diferentes $\hat{V} \in \hat{V'}$ estes dois potenciais nos leva a duas funções de onda no estado fundamental Ψ_0 e Ψ'_0 respectivamente, supondo que ela nos leve a mesma densidade eletrônica *n*

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi_0 = E_0\Psi_0$$
 (2.47)

$$\left(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'\right)\Psi'_{0} = E'_{0}\Psi'_{0}.$$
(2.48)

Onde E_0 e E'_0 são energias do estado fundamental. Pelo princípio variacional de Reyleigh-Ritz teremos

$$E_{0} = \left\langle \Psi_{0} \middle| \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} \middle| \Psi_{0} \right\rangle < \left\langle \Psi_{0}' \middle| \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} \middle| \Psi_{0}' \right\rangle.$$
(2.49)

Então:

$$E_0 < \left\langle \Psi'_0 \right| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' \left| \Psi'_0 \right\rangle$$

$$E_{0} < \left\langle \Psi'_{0} \middle| \widehat{H}' + \widehat{V} - \widehat{V}' \middle| \Psi'_{0} \right\rangle$$

$$E_{0} < E'_{0} + \left\langle \Psi'_{0} \middle| \widehat{V} - \widehat{V}' \middle| \Psi'_{0} \right\rangle$$

$$E_{0} < E'_{0} + \int d^{3}r \ n(\vec{r}) \left[v - v' \right]$$
(2.50)

ou

$$E'_{0} < E_{0} - \int d^{3}r \, n(\vec{r}) \left[v - v' \right]$$
(2.51)

a soma das equações acima resulta em

$$E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0. (2.52)$$

Usando a suposição inicial que n = n', chegamos ao absurdo. Isto nos mostra que dois estados fundamentais diferentes nos levam a diferentes densidades eletrônicas.

O segundo teorema de HK: O funcional de energia E_v [n₀] é mínimo para a correta densidade n₀ do estado fundamental.

Podemos calcular a energia do estado fundamental em um potencial $v(\vec{r})$ e, de acordo com o princípio variacional, o mínimo obtido para $E_v[n]$ é maior (ou igual) do que a energia do estado fundamental $E_{v,0} = E_v[n_0]$:

$$E_{\nu}[\mathbf{n}_0] \le E_{\nu}[\mathbf{n}'],$$
 (2.53)

$$E_{\nu,0} = E_{\nu} \left[\Psi_0 \right] = \left\langle \Psi_0 \middle| \widehat{H} \middle| \Psi_0 \right\rangle \le \left\langle \Psi' \middle| \widehat{H} \middle| \Psi' \right\rangle = E_{\nu} \left[\Psi' \right]. \tag{2.54}$$

Onde n_0 é a densidade no estado fundamental no potencial \hat{V} e n' é qualquer outra densidade. A energia E_v obtida por uma função Ψ' que não está no estado fundamental, não poderá nunca obter uma energia abaixo da energia do estado fundamental, $E_{v,0}$.

Desta forma, a energia total do funcional pode ser escrita como:

$$E_{v}[n] = \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int d^{3}r \ n(\vec{r}) \ v(\vec{r}) = F_{HK}[n] + V[n], \quad (2.55)$$

onde $F[n] = min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$ é independente do potencial $v(\vec{r})$ e é um funcional universal para todos os sistemas de *N* partículas e é conhecido como funcional Hohenberg-Kohn, portanto, ele é determinado pela estrutura dos operadores $\hat{T} e \hat{U}$. Este funcional determina a função de onda no estado fundamental Ψ_0 . De forma geral, as equações 2.54 e 2.55 provam o teorema de Hohenberg-Kohn [18].

2.8.4 As equações de Kohn-Sham.

W. Kohn e L. J. Sham [22] propuseram a solução para a obtenção da energia do sistema de partículas interagentes substituindo por um sistema de partículas não interagentes, criado a partir de conjuntos de orbitais, submetido a um potencial arbitrário, sendo a densidade eletrônica gerada a mesma do sistema original com interação, porém o teorema de KS não fornece um método claro para o cálculo do funcional energia da densidade eletrônica, o teorema apenas diz que este funcional existe.

Para um sistema de N elétrons não-interagentes, o estado fundamental é dado por um determinante de Slater, estados de partículas individuais. O preço pago para fazer isto e a autoconsistência. Como o potencial efetivo, depende da densidade eletrônica, nos cálculos começamos com uma densidade inicial tentativa. Deste modo obtemos uma nova densidade eletrônica, que por sua vez nos fornece um novo potencial efetivo. Esta equação é resolvida novamente, e o processo e repetido até alcancarmos a autoconsistência, isto e, os valores da densidade antes e depois de uma iteração, coincidam dentro de uma precisão pré-estabelecida. Vamos agora analisar matematicamente

Considere que os termos $\hat{T}[n] \in \hat{U}[n]$ são conhecidos, entretanto eles requerem aproximações. Para o termo de energia cinética $\hat{T}[n]$ podemos decompor este termo em duas partes, a primeira que vai representar a energia cinética da partícula de um sistema não-interagente de densidade *n*, chamado como $\hat{T}_s[n]$ e o termo remanescente denotado como $\hat{T}_c[n]$ (os termos subscritos representam a partícula livre e o termo de correlação respectivamente)

$$\hat{T}[n] = \hat{T}_{c}[n] + \hat{T}_{s}[n].$$
(2.56)

Podemos expressar $\hat{T}_s[n]$ em termos dos orbitais $\phi_i(\vec{r})$ de cada partículas independentes de um sistema não interagente com densidade *n*, então

$$\hat{T}_{s}[n] = -\frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{i}^{N} \int d^{3}r \, \phi_{i}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \, \phi_{i}(\vec{r}).$$
(2.57)

Uma vez que todos $\phi_i(\vec{r})$ são funcionais de $n(\vec{r})$, esta expressão para \hat{T}_s é um funcional orbital explícito, mas também um funcional densidade implícito, $T_s[n] = \hat{T}_s[\{\phi_i[n]\}]$, onde a notação indica que \hat{T}_s depende do conjunto completo de ocupação $\phi_i(\vec{r})$ orbitais, cada qual é um funcional de n.

Para a interação elétron-elétron faz-se de forma similar, divide-se \hat{U} em um termo conhecido, dado pela energia de Hartree,

$$\widehat{U}_{H} = \frac{1}{2} \int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
(2.58)

onde $n(\vec{r})$ é a densidade no posição \vec{r} , mais a correção U_{xc} . Esta correção pode ser escrita como a diferença entre $\hat{U} - \hat{U}_H$ Então podemos reescrever a energia como

$$\widehat{U}_{xc} = \widehat{U} - \widehat{U}_H. \tag{2.59}$$

Podemos escrever o funcional com

$$E[n] = \hat{T}[n] + \hat{U}[n] + V[n] = \hat{T}_{s}[\{\phi_{i}[n]\}] + \hat{U}_{H}[n] + \hat{E}_{xc} + \hat{V}[n], \quad (2.60)$$

onde E_{xc} é a soma das diferenças de $\hat{T} - \hat{T}_s$ (ou seja T_c) e $\hat{U} - \hat{U}_H$ que representa a energia de troca e correlação. A equação 2.60 é exata, mas infelizmente E_{xc} é desconhecido. Este termo é conhecido como termo de energia de troca e correlação (xc *exchange-correlation*). Ele geralmente é decomposto como $\hat{E}_{xc} = \hat{E}_x + \hat{E}_c$ onde \hat{E}_x é devido principio de Pauli e E_c é devido a correlação. A energia de troca pode ser escrita explicitamente em termos dos orbitais da partícula isolada

$$\hat{E}_{x}[\{\phi_{i}[n]\}] = -\frac{q^{2}}{2} \sum_{jk} \int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{\phi_{j}^{*}(\vec{r})\phi_{k}^{*}(\vec{r'})\phi_{j}(\vec{r})\phi_{k}(\vec{r})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}.$$
(2.61)

Este termo é conhecido como termo de Fock, entretanto nenhuma expressão exata em termos da densidade é conhecida. O fato é que o termo de troca e correlação tende a manter os elétrons separados [18].

2.8.5 Derivação das equações de Kohn - Sham

Como foi visto na seção anterior pelo segundo teorema de HK, a densidade eletrônica de um sistema no estado fundamental é a que possui a menor energia. Kohn e Sham sugeriram minimizar a Equação (2.60) em relação a n.

A condição de mínimo para o funcional de energia, $\delta E[n] = 0$, deve ser restrita, ou seja a um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do nosso sistema seja dado corretamente. O vínculo no número de partículas do nosso sistema seja dado corretamente, pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\int d\vec{r} \, n(\vec{r}) - N = 0 \tag{2.62}$$

e este vínculo será incluído na equação para a energia total por meio de um multiplicador de Lagrange, μ (que faz o papel de potencial químico). O funcional que devemos minimizar será:

$$E[n] - \mu \left[\int d\vec{r} \, n(\vec{r}) - N \right], \qquad (2.63)$$

minimizando-se o funcional de energia em relação à densidade eletrônica, que consiste em fazer as derivadas funcionais e igualar estas quantidades a zero:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ E[n] - \mu \left[\int d\vec{r} \, n(\vec{r}) - N \right] \right\} = 0.$$
(2.64)

Tem-se

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ E[n] - \mu \left[\int d\vec{r} \, n(\vec{r}) \right] \right\} = 0 \tag{2.65}$$

fazendo a derivada funcional em termos da densidade eletrônica para minimizar a energia, podemos escrever:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|r - r'|} + v + v_{xc}[n] = 0.$$
(2.66)

Logo

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v_s[n], \qquad (2.67)$$

onde v_{xc} é o potencial de correlação e troca

$$v_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})},\tag{2.68}$$

podemos, enfim, escrever a expressão para o potencial efetivo de Kohn-Sham:

$$v_{s}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + e^{2} \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})}{|r-r'|} + v_{xc}(\vec{r}).$$
(2.69)

Desta forma podemos utilizar a equação a Schrödinger para sistemas de corpos não interagentes submetidos a potencial v_s . Para este sistema em particular a equação auxiliar fica

$$\left[-\frac{\hbar\nabla^2}{2m} + \nu_s(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r})$$
(2.70)

aqui os orbitais ϕ_i são completamente diferentes dos Ψ . Os ϕ_i são autofunções de elétrons não-interagentes individuais. Entretanto, o sistema de interesse é o sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial $v_s(\vec{r})$. Os ϕ_i reproduzem os orbitais que reproduzem as densidades $n(\vec{r})$ do sistema original

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$
(2.71)

onde f_i é ocupação do i -ésimo orbital ocupado. As equações 2.69, 2.70 e 2.71 são conhecidas como equações de Kohn-Sham (*KS*) [18].

2.8.6 Aproximação de Densidade Local (LDA)

O mais importante tipo de aproximação para o termo de troca e correlação é a Aproximação da Densidade Local LDA (do inglês *local-density aproximation*). O termo da energia de troca e correlação de um sistema real não homogêneo é dividido em volumes infinitesimais e a densidade de cada um desses volumes é dada como sendo constante de forma que a energia de troca e correlação pode ser obtido tratando o sistema como sendo um gás de elétrons homogêneo. Portanto, o funcional de troca e correlação de um cristal pode ser escrito como:

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}, \qquad (2.72)$$

então temos

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \ n(\vec{r})^{4/3}.$$
 (2.73)

Este é o LDA para E_x . E para o termo de correlação $E_c[n]$ só é possível sua resolução por meio de cálculos de quantização via método de Monte Carlo realizados por Coperley e Alder [23]. Estas expressões são implementadas na maioria dos pacotes de programas de DFT.

O LDA para $E_{xc}[n]$ formalmente consiste em

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r \, e_{xc}^{hom}(n) \,|_{n \to n(\vec{r})} = \int d^3r \, e_{xc}^{hom}(n(\vec{r})), \quad (2.74)$$

onde $e_{xc}^{hom} = e_c^{hom} + e_x^{hom}$. O potencial *xc* correspondente é simplesmente

$$v_{xc}^{\text{LDA}}[n](\vec{r}) = \frac{\partial e_{xc}^{hom}(n)}{\partial n} \sum_{n \to n(\vec{r})}^{n \to n(\vec{r})}.$$
(2.75)

Essa aproximação é apenas utilizada para sistemas que possuem uma pequena variação na sua densidade. Em sistemas altamente não homogêneos como as moléculas,

os resultados não são satisfatórios, de forma que outros tipos de aproximação foram exploradas [18].

2.8.7 Funcionais semilocais GGA

No LDA foi explorado a densidade no ponto \vec{r} . Entretanto, qualquer sistema real é espacialmente heterogêneo, ou seja tem uma variação espacial na densidade $n(\vec{r})$.

No início dos anos oitenta, em vez de séries de potências como expansões sistemáticas do gradiente, experimentou-se funções mais gerais de $n(\vec{r}) \in \nabla n(\vec{r})$. Tais funcionais nas formas mais gerais são:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\mathbf{n}] = \int d^3r f\left(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\right). \tag{2.76}$$

Este funcional tem sido conhecido como aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Diferentes GGAs diferem na escolha do funcional $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. Dependendo do método de construção desta função podemos obter diferentes GGAs .

Nos dias atuais os GGAs mais populares são o PBE (funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof) [24] na física e BLYP (uma combinação do funcional de troca Becke com o funcional de correlação de Lee, yang e Parr) [25] na química. Muitos outros tipos de GGA estão disponíveis e muitos outros continuam a aparecer [26].

Geralmente, os atuais GGAs fornecem resultados confiáveis nas mais diversas ligações químicas (iônicas, covalentes e pontes de hidrogênios). Mas para interações de Van der Waals os GGAs e LDAs mais comuns falham. Para estes tipos de ligações fracas vários tipos de aproximações tem sido desenvolvidas [18].

2.9 Perovskita

O primeiro composto do tipo perovskita foi o $CaTiO_3$ que foi descoberto nas montanhas Urais pelo geólogo Gustav Rose em 1839. Em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski, Gustav deu nome para composto de perovskita. Nos dias atuais este nome é dado a uma gama de compostos que tem a forma química do tipo ABX₃, nas quais os íons *B* estão rodeados por um octaedro formado pelos íons X. A subclasse mais estudada das perovskitas são do tipo ABO_3 , onde O é oxigênio B é um metal de transição, A pode ser um metal monovalente, bivalente ou trivalente.

As perovskitas são muito importantes na área tecnológica. São aplicadas em dispositivos fotossensíveis, eletrocrômicos e armazenamento de imagens. As suas propriedades elétricas e ferropiezoelétricas são utilizadas em outras aplicações, incluindo dispositivos de comutação, de filtragem, e superfície de processamento de sinal da onda acústica.

Muitas das perovskitas são catalizadores ativos, o desenvolvimento de sistemas de catalisadores de perovskitas para a oxidação de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e a redução dos óxidos de azoto foram propostas. As perovskitas também são empregadas em aplicações eletroquímicas incluindo a foto eletrólises da água para produzir hidrogênio [27].

O grupo espacial da estrutura cubica da perovskita é a $Pm\overline{3}m$ figura 2.10 com constate de rede em torno de 4 Å, porém são poucas as perovskitas que são cúbicas, tais como SrTiO₃, KTaO₃ e BaTiO₃ (acima da temperatura de transição ferroelétrica T_c). A maioria das perovskita são distorcidas da cubica ideal [27]. A distorção na perovskita reduz a simetria, como consequência temos o surgimento das propriedades magnéticas e elétricas.



Figura 2.10: Perovskita cúbica ABO₃.

As perovskita possuem um significante caráter covalente entre suas ligações, para explicar a sua estrutura se utiliza do modelo iônico, porém é um modelo muito fraco para se pensar sobre as propriedades eletrônicas do sistema.

O modelo iônico assume que os cátions A e B perdem elétrons para o oxigênio produzindo o íon 0^{2^-} . Para os cátions A, geralmente a valência química se torna por exemplo 1+, 2+ ou 3+. O estado iônico para o metal de transição B é determinado pela neutralidade da carga. Por exemplo se a carga do íon B é dita por q_b e o íon A denotado por q_a então q_b = 6 - q_a onde os três oxigênio contribuem para o fator 6.

Os íons B são determinados pelo número de elétrons na camada d remanescente da distribuição eletrônica, por exemplo para $SrTiO_3$ nós temos $Sr^{2+} e O^{2-}$ então o íon Titânio deve formar Ti⁴⁺ a configuração neutra do átomo de titânio é [Ar] $3d^24s^2$ para formar o Ti⁴⁺, quatro elétrons da camada exterior devem ser removidos para ficar com a configuração do átomo de argônio uma vez que o íon O^{2-} fica com a configuração do átomo Neônio assim todos os átomos do composto $SrTiO_3$ tem configuração de gás nobre.

Além das interações eletrostáticas, os íons podem interagir pela sobreposição das funções de onda dos elétrons. Pode ocorrer a hibridização entre os orbitais p e d e a formação de ligações covalentes entre os metais de transição e os íons de oxigénio. Frequentemente se supõem que em matérias isolantes as ligações são covalentes, como por exemplo o SrTiO₃. Quase todas as propriedades físicas e químicas das perovskitas são significantemente afetadas pela covalência e ionicidade das ligações químicas.

Os íons interagem entre eles de várias formas, umas das mais importantes é devido ao potencial de Madelung [27]. Os íons A e B são rodeados por íons negativos de oxigênio. Os elétrons orbitando esses íons sofrem repulsão eletrostática. Inversamente os elétrons orbitando os átomos de oxigênio sofre um potencial de Madelung atrativo. A estabilidade da perovskita se deve em grande parte as energias associadas com os potenciais de Madelung. O potencial atrativo dos oxigênios permite que os íons se liguem a dois elétrons. Se não existisse essa interação do oxigênio O²⁺ devido ao potencial repulsivo estes íons se tornariam O⁻, por exemplo para o composto SrTiO₃ os íons Ti⁴⁺ se tornaria Ti³⁺ que se ligaria com O⁻ fazendo o composto se tornar muito instável [27].

Considerando um modelo de aglomerado de íons para as perovskitas na qual o íon de metal de transição interage com os íons de oxigénio vizinhos mais próximos, a mistura covalente entre as funções de onda de cátions e dos aníons levam a uma ocupação parcial de orbitais d que no modelo iônico os consideravam vazios. Uma interpretação mecanicista da mistura covalente é que a sobreposição entre as funções de onde dos cátions e dos ânions fornece um meio de transferência de elétrons para frente e para trás entre os íons.

Claramente para uma estrutura cristalina estendida o mesmo mecanismo permitirá que os elétrons sejam compartilhados entre cátions nos clusters adjacentes. Cada oxigênio de um determinado cluster é compartilhado por cátions adjacentes, ou seja cátions podem interagir uns com os outros através do íon de oxigênio.

Um elétron em um cátion pode ser transferido para o íon de oxigênio e em seguida a partir do íon oxigênio para o segundo cátion. Quando ocorrem esses processos os elétrons tornam se delocalizados e então bandas de energia são formadas. É importante notar que a formação de bandas dos elétrons-d requer dois elétrons independentes no processo de transferência. A delocalização dos elétrons na camada *d*, portanto é de segunda ordem na sobreposição p-d.

Perovskitas isolantes podem tornar-se semicondutores ou metálicos por vários meios. Redução numa atmosfera de hidrogênio produz vacância de oxigênio. As vacâncias atuam como centros de doação; dois elétrons são doados por cada vacância (o próprio hidrogênio também pode permanecer na rede e agir como um doador). A concentração de elétron em uma quantidade de $10^{16} - 10^{20}$ elétrons por cm³ podem ser produzidos desta maneira. Reduzindo perovskitas isolantes para semicondutores do tipo*n* com o nível de Fermi muito perto da parte inferior da banda de condução π^* [27].

Uma das razões porque as perovskitas são particularmente valiosas para a pesquisa é que as propriedades eletrônicas podem ser variadas de forma controlada para produzir quase qualquer característica desejada. Por exemplo o nível de Fermi no composto $SrTiO_3$ pode ser variado em um intervalo de 3 eV, apenas modificando a deficiência de cátions e aníons na sua composição. O básico da estrutura de banda não se altera apreciavelmente de modo que as propriedades de tais composições são facilmente compreendidas e interpretadas em termos de uma estrutura de banda fixa [27].

A ocorrência do magnetismo na perovskita está ligado a existência do elétron na camada d. Na maioria dos casos o magnetismo existe porque os elétrons estão delocalizados.

Os materiais magnéticos apresentam magnetização espontânea à temperatura ambiente na ausência de campo magnético externo, devido ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos intrínsecos dentro dos domínios. A magnetização remanescente desaparece acima da temperatura crítica ou temperatura de transição de fase, conhecida como temperatura de *Neél*, a partir da qual esses materiais tornam-se paramagnéticos, onde se observa *spins* não orientados.

O estado antiferromagnético apresenta momentos de dipolos magnéticos alinhados antiparalelamente, desta forma esses momentos de dipolos se cancelam fazendo com que esses materiais não apresentem uma magnetização espontânea. Na perovskita o átomo que se encontra no sítio *B*, que se localiza no centro do octaedro de oxigênios é comumente um metal de transição, possuindo número de coordenação 6.

A estrutura do tipo perovskita, pode apresentar algumas configurações de estrutura ferromagnética ou antiferromagnética, Na figura 2.11 podemos ver algumas possíveis configurações magnéticas para a perovskita em uma célula unitária pseudocúbica formada pelos átomos no sítio B.



Figura 2.11: Alguns tipos de ordenamentos magnéticos para a perovskita destacando a célula unitária pseudocúbica formada pelo sitio B: (a) ferromagnético (FM) - os spins na mesma direção. (b), (c) e (d) antiferromagnético (AFM) - spins se alternando em uma direção.

Para o BFO temos o antiferromagnetismo do tipo - G. Como podemos observar temos uma alternância dos momentos magneticos do sitio B ocupado pelos íons Fe³⁺ na direção (111) da célula unitária pseudocúbica [2].

Capítulo 3

3 Revisão Bibliografica

3.1 Materiais Multiferróicos

Materiais que possuem propriedades multiferróicas tem atraído muita atenção nas últimas décadas por apresentarem potenciais aplicações tecnológicas, tais como sensores e dispositivos de memórias. Os ordenamentos ferróicos nestes compostos estão em uma mesma fase, onde as interações entre carga e *spin* podem ser manipuladas aplicando-se um campo magnético ou elétrico. Este comportamento pode ser explorado, por exemplo, em aplicações no recente campo da spintrônica na fabricação de memorais [7].

3.2 O composto BiFeO₃

A maioria dos materiais multiferróicos monofásicos apresentam propriedades multiferróicas em temperaturas baixas. Ou seja, são raros os materiais monofásicos que apresentam propriedades multiferróicas em temperatura ambiente. Dentre este materiais raros, o composto mais estudado nas últimas décadas é a ferrita de bismuto (BiFeO₃ – BFO). Este é um dos materiais monofásicos mais promissores atualmente para aplicações em temperatura ambiente porque possui um ordenamento ferroelétrico abaixo de $T_c \sim 1100K$ e um ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N \sim 643K$ [28].

Porém, uma das grandes dificuldades é a obtenção do BFO sem a presença de fases secundárias. Várias tentativas já foram feitas utilizando métodos de síntese como os métodos de sol-gel [29], precipitação/coprecipitação [4], síntese hidrotérmica [30], moagem em altas energias [30]. Mesmo com os vários métodos de obtenção citados acima, é comum o aparecimento de fases secundárias indesejadas tais como Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₄₀, e Bi₃₆Fe₂₄O₅₇ [31].

O diagrama de fases para o sistema BFO é mostrado na figura 3.1. O BFO é obtido usando quantidades molares iguais de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , mas o mesmo pode se decompor e voltar aos constituintes iniciais em altas temperaturas.



Figura 3.1: Diagrama de fases do sistema binário Bi_2O_3/Fe_2O_3 (figura adaptada da ref. [4]).

A estrutura do BFO tem sido estudada desde a década de 1960 [32]. Desde os primeiros trabalhos o BFO foi identificado com uma estrutura perovskita romboedral distorcida. As posições atômicas na célula unitária foram determinadas por difração de raios X (1969) [32] e por difração de nêutrons (1971) [2].

Nas primeiras medidas de difração de nêutrons realizadas por Kiselev *et al.* (1963) [33] a configuração dos *spins* foi interpretada como sendo antiferromagnética do tipo -G, onde cada íon Fe³⁺ é rodeado por seis vizinhos próximos antiparalelos. Sosnowska *et al.* (1982) [1] investigou a estrutura magnética do BFO por difração de nêutrons (*time-of-flight*) de alta resolução. O pico (003) figura 3.2 foi interpretado em termos de uma espiral magnética com um período de 620 \pm 20 Å, o que não é muito comum para estruturas perovskita. Na figura 3.3 e figura 3.4 podemos ver um esquema da proposta de Sosnowska *et al.* [1].



Figura 3.2: Espectro Normalizado de TOF do BFO, o pico (003) não pode ser explicado apenas com o modelo antiferromagnético do tipo - G (figura adaptada ref. [1])



Figura 3.3: Parte da estrutura do BiFeO₃ onde somente os ions de ferro e oxigênio são mostrados. As flechas indicam a direção do momento do íon Fe^{3+} no modelo de Sosnowska e colaboradores (figura adaptada da ref. [1]).



Figura 3.4: (a) Estrutura cristalina romboédrica com a simetria indicando a polarização espontânea desenvolvida ao longo da direção hexagonal $[001]_h$ ou equivalente ao longo da direção da célula pseudocúbica $[111]_c$. (b) Cicloide de spin, podemos ver com as setas em azuis e verdes os spin dos íons de ferro e em roxo a sua resultante diferente de zero (Adapado da ref. [34]).

O BFO é classificado na literatura como tendo célula unitária com parâmetros de rede de $a_{\rm R} = 3,965$ Å, e ângulo romboedral $\alpha_R = 89,3 - 89,4^{\circ}$, tendo duas fórmulas unitárias de BFO por célula unitária [2]. Esta estrutura também pode ser representada como uma célula unitária hexagonal com parâmetros $a_{hex} = 5,58$ Å e $c_{hex} = 13,90$ Å, grupo espacial *R3c*, figura 3.5.



Figura 3.5: Célula unitária hexagonal do BFO.

A estrutura do BFO é caracterizada por dois cátions Bi^{3+} (sítio A) e Fe³⁺ (sítio B) deslocados ao longo do eixo [111]_R figura 3.6, e não centrada em relação ao octaedro de oxigênio que por sua vez dá origem a ferroeletricidade.



Figura 3.6: Célula unitária tipo perovskita do BFO. A ferroeletricidade está relacionada ao deslocamento do ferro no octaedro de oxigênio e a polarização espontânea é desenvolvida ao longo da direção hexagonal $[001]_h$ ou equivalente ao longo da direção $[111]_c$ da célula pseudocúbica.

O momento magnético vem do íon Fe^{3+} que está rodeado por seis íons de oxigênio O^{2-} , os momentos magnéticos estão ordenados na forma antiferromagnética do tipo – G [2].

Um parâmetro estrutural muito importante é o ângulo de rotação do octaedro de oxigênio que é caracterizado por uma inclinação θ do octaedro FeO₆ ao longo do eixo [111]_R (ou equivalente, [001]_{hex}) como mostrado na figura 3.6. Uma maneira de medir o quão bem o octaedro FeO₆ se encaixa na célula perovskita é dado pela equação 3.1,

$$\theta = \frac{(r_{Bi} + r_0)}{l} \tag{3.1}$$

onde r_{Bi} e r_0 são os raio dos átomos de bismuto e oxigênio e l é o comprimento da aresta do octaedro. Temos ainda o fator de tolerância de Goldschmidt [34] que é uma medida do desvio da idealidade para a célula cúbica da perovskita definida como [4]

$$t = \frac{(r_{Bi} + r_0)}{\sqrt{2}(r_{Fe} + r_0)} \tag{3.2}$$

para a perovskita cúbica ideal t = 1 apenas determinados materiais se aproximam desse valor. A maioria dos compostos as distorções estão entre 0,75 < t < 1,0. Para o BFO obtermos t = 0,88, quando esta razão é menor que *1* o octaedro se inclina. Usamos valores dos raios iônicos retirados da tabela de Shannon [35].

O ângulo das ligações Fe-O-Fe são importantes porque estão relacionados ao controle da interação de supertroca magnética, e da sobreposição dos orbitais entre Fe e O, este determina a temperatura do ordenamento magnético e a condutividade. Os ângulos Fe-O-Fe para o BFO estão entre 146° e 156°.

No BFO a polarização é causada principalmente pelos pares de elétrons solitários (*lone-pairs*) do orbital 3d do Bi⁺³.

São conhecidas algumas transições de fases para o BFO, uma transição da fase ferroelétrica - paraelétrica com temperatura de Curie em torno de 1100 *K* acompanhada de uma transição estrutural da fase α para a cúbica $Pm\overline{3}m$, sendo conhecida como fase β , porém o BFO em altas temperaturas é instável sendo difícil de se caracterizar a estrutura nestas temperaturas, ocorrendo assim várias interpretações. Alguns autores especulam que a fase β seja ortorrômbica, tetragonal ou pseudotetragonal [4]. Ainda, existe também a proposta que esta fase seja monoclínica [36]. Recentemente (2010) Arnold *et al.* [37] propuseram que a fase β seja ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm* ou uma coexistência das fases Romboédricas e ortorrômbicas.

Em 2012 Sosnowska *et al.* [3] revistaram a estrutura do BFO policristalino e monocristalino e por difração de raios X de alta resolução usando radiação sincrotron (figura 3.7) e, através da observação de desdobramentos de alguns picos de difração, propuseram a cristalização do BFO segundo o grupo espacial Cc ao invés do grupo espacial R3c.



Figura 3.7: Parte do padrão de difração do BFO medido em várias temperaturas assumindo o grupo espacial Cc. Acima os quatro picos do grupo espacial hexagonal e abaixo os desdobramentos dos picos na descrição monoclínica. (Adaptado da ref. [3]).

A diferença estrutural da estrutura R3c e Cc é apresentada na figura 3.8, podemos observar que as distorções no octaedro formado pelos átomos de oxigênio, na tabela 3.1 temos as distâncias dos átomos de ferro e oxigênio.



Figura 3.8: Distorções da estrutura perovskita, fases R3c e Cc.

Ligação	(R3c) distância (Å)	(Cc) distância (Å)
Fe – O1	1,95	1,83
Fe – O2	2,21	2,15
Fe – O3	1,95	2,03
Fe – O4	2,21	2,12
Fe – O5	2,21	2,06
Fe – O6	1,95	2,05

Tabela 3.1: Distância das ligações.

No trabalho utilizando cálculos *ab-initio* de Ravindran *et al.* [38] foi realizado um trabalho de investigação para prever propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e ferroelétricas do BFO. Nos cálculos, os autores foram capazes de prever as estruturas estáveis do BFO (figura 3.9). Além disso, foram realizados cálculos de estruturas de banda que mostram que BFO é isolante quando possui ordenamentos antiferromagnéticos dos tipos A e G e um metal se possuir ordenamentos antiferromagnético do tipo – C, ferromagnético e estado paramagnético. A densidade eletrônica de valência (figura 3.10), mostra o tipo de ligação entre os íons Fe e O e o direcionamento da distribuição de densidade de carga entre Fe e O, o que indica a presença de uma ligação covalente finita.



Figura 3.9: Volume da célula vs energia total para BFO antiferromagnético em diferentes arranjos estruturais possíveis (adaptado da ref. [38]).



Figura 3.10: (a) Cálculos da densidade de estados total para BFO em diferentes configurações magnéticas. O nível de Fermi é definido como zero. (b) Densidade eletrônica de valência (adaptado da ref. [38]).

3.2 Solução sólida (0,6)BiFeO₃ – (0,4)PbTiO₃ dopado com lantânio (La).

Dentre os inconvenientes associados à ferroeletricidade do BFO podemos citar a baixa resistividade (quanto mais baixa for a resistividade, mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica – BFO resistividade em torno de $10^9 \Omega . m$) e o alto campo coercivo (o campo magnético necessário para reduzir a zero a densidade de fluxo magnético de um material ferromagnético ou ferrimagnetico magnetizado BFO – na ordem de 1.21T) que são problemáticos para a aplicação em dispositivos reais. Uma das abordagens para melhorar as propriedades ferróicas é a síntese de uma solução sólida com outros tipos de materiais ferróicos. Por exemplo, com a adição de *PbTiO*₃ (*PTO*), um material ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita, tem se reportado melhoras em suas propriedades [39].

A solução sólida (1-x)BiFe O₃ - (x)PbTi O₃, é um composto piezoelétrico e ferroelétrico que pode ser útil em aplicações eletrônicas avançadas a temperatura ambiente. A composição particular 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ [(0,6)BF – (0,4)PT] apresenta simetria tetragonal (grupo espacial *P4mm*) com excelentes propriedades piezoeléctricas com um grande fator de tetragonalidade (c/a = 1,16-1,17) [40]. Ainda a composição (0,6)BF-(0,4)PT mostra um ordenamento ferromagnético fraco (T ≈ 623 K) e um ordenamento ferroelétrico (T_c ≈ 973 K) [39].

Porém, a cerâmica (0,6)BF - (0,4)PT possui alguns problemas que necessitam solução, como a condutividade elétrica e a instabilidade estrutural devido à tensão na rede cristalina [39].

Para conseguir boas propriedades ferróicas, tem-se sugerido que a adição de átomos de terra rara é uma excelente forma de estabilizar e melhorar as propriedades ferróicas do composto. Uma escolha é utilizando o dopante lantânio (La), o suprime a fase tetragonal original e induzindo uma fase romboédrica quando se aumenta a concentração de La. Ou seja, o que ocorre na estrutura é uma mudança abrupta na simetria da amostra, passando de tetragonal (*P4mm*) para romboedral (*R3c*).

Então, um entendimento dos efeitos da substituição do Bi/Pb por La sobre as propriedades do composto ferróico (0,6)BF - (0,4)PT é fundamental dada a ampla gama de aplicações previstas para soluções sólidas multiferróicas à base deste composto.

Sobre algumas propriedades ferróicas da solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT, Cheng *et al.* [41] relataram um aumento da resistividade elétrica $(10^{12} \text{ para } 10^{13} \Omega cm)$ e da magnetização remanescente (0,06 para 0,14 emu/g) com o aumento da concentração do dopante La. Leist *et al.* [42] relataram um aumento no coeficiente piezoelétrico d_{33} (10 para 278 *pC/N*), e uma diminuição da distorção tetragonal (1,10 para 1,01).

Na tese de Freitas *et al.* [5], foram medidas as curvas de histerese ferroelétrica para a composição (0,6)BF - (0,4)PT dopada com La (figura 3.11) variando a dopagem entre 1 a 30 wt.%. Para a amostras dopadas com 3% e 5% de *La* o comportamento ferroelétrico é evidente. As amostras com maior concentração de La (10%, 20%, e 30%) não apresentaram curva ferroelétrica característica, evidenciado um comportamento condutivo. A amostra com 1% teve comportamento paraelétrico.



Figura 3.11: Dependência com o campo elétrico da polarização elétrica (adaptado da ref. [40]).

A origem da ferroeletricidade no composto (0,6)BF – (0,4)PT foi estudada teoricamente. Neste estudo verificou-se que o surgimento da polarização elétrica pode estar relacionado com a hibridação dos orbitais de algumas ligações químicas ou com o comportamento de covalência das ligações que contribuem para o surgimento da ferroeletricidade [40].

A hibridação entre os orbitais Ti(3d) e O(2p) é responsável pela estabilidade ferroelétrica. A hibridização entre os orbitais Pb(6s) e O(2p) desempenha um papel crucial para o aumento da ferroeletricidade no PTO tetragonal. No BFO, a interação da ligação entre os orbitais Bi(6s) e O(2p), bem como entre os orbitais Fe(3d) e O(2p), é predominantemente iônica com caráter covalente. Em soluções sólidas de (0,6)BF-(0,4)PT tetragonal ocorre a hibridização entre os orbitais (Bi, Pb) (6s, 6p) e O(2p), na qual se teoriza ser a força predominante para a grande tetragonalidade e também para o aparecimento da grande ferroeletricidade. A hibridização entre (Fe, Ti)(3d) – O(2p) é também um fator para ferroeletricidade em soluções sólidas (0,6)BF – (0,4)PT [40].

Uma das possíveis causas da melhora das propriedades ferroelétricas da solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT quando a dopamos com La, esta relaciona com a existência dos *lone-pairs* (pares solitários de elétrons) nos átomos de Pb e Bi, estes elétrons deixam de existir, a estrutura tetragonal se transforma em uma estrutura romboedral (trigonal), diminuindo a covalência da ligação (Pi, Bi) - O e aumentando a covalência dos íons (Fe, Ti) - O (figura 3.12) e portanto, melhorando as propriedades ferroelétricas. Os pares solitários de elétrons são quimicamente ativos, eles estão presentes nos átomos de *Bi* e *Pb* como mediadores de algumas ligações covalentes e distorções estruturais subsequentes [40].



Figura 3.12: Dopando $(0,6)BiFeO_3 - (0,4)PbTiO_3$ com 3% de lantânio temos a modificação da estrutura de tetragonal para romboedral, as ligações químicas se transforam como podemos ver acima, assim melhorando as propriedades ferróicas. Figuras obtidas pelo método da máxima entropia (MEM) (adaptado da ref. [40]).

Sobre as propriedades magnéticas Freitas *et al.* [40] encontraram que o ordenamento magnético da amostra (0,6)BF - (0,4)PT é antiferromagnético do tipo – G e está intimamente ligado a interação de super troca Fe³⁺ – 0 – Fe³⁺.

Para as cerâmicas com até 10% de dopante de La, a magnetização induzida aumenta continuamente com o aumento do campo magnético aplicado (até 20 kOe) (figura 3.13). No entanto, as amostras com 20% e 30% de La mostram ordenamento típico de ferromagnético fraco, o qual é induzido sob baixos campos magnéticos aplicados.



Figura 3.13: Dependência da magnetização com o campo magnético variando a concentração de lantânio 1 a 30 wt.% no composto (0,6)BF-(0,4)PT (adaptado da ref. [40]).

3.3 Solução sólida (x) $BiFeO_3 - (1 - x)BaTiO_3$

Misturas ferroelétricas do tipo $(x)BiFeO_3 - (1 - x)BaTiO_3$ ou $(x)BiFeO_3 - (1 - x)PbTiO_3$, são tecnologicamente importantes, porque pequenas mudanças na composição dos precursores são conhecidas por terem um forte efeito sobre as suas propriedades ferróicas.

A solução sólida (x)BiFeO₃ – (1 - x)BaTiO₃ é um material ferroelétrico do tipo perovskita distorcida bem conhecido. Alguns trabalhos de caracterização estrutural predizem à coexistência das fases romboédrica, tetragonal e cúbicas variando sua composição.

Este material mantém a polarização espontânea até $x \sim 0.5$ em temperatura ambiente, semelhante à solução sólida (x)BiFeO₃ – (1 – x)PbTiO₃.

Medidas de histerese ferroelétrica mostraram que a polarização elétrica aumenta com a quantidade de $BaTiO_3$ devido à evolução estrutural singular das soluções sólidas estudadas [7].

De acordo com o trabalho de Gotardo *et al.* [6], a estrutura cristalina (x)BiFeO₃ – $(1 - x)BaTiO_3$ tem mudanças da simetria romboédrica para a simetria cúbica nas

estequiometrias 0,1 < x < 0,7 e em seguida, para uma simetria tetragonal em 0,1 > x. No entanto, outros trabalhos relatam, que a partir de estudos de difração de nêutrons, uma simetria tetragonal não centrossimétrica para x < 0,6 [43]. Recentemente, também foi relatado uma simetria monoclínica (grupo espacial *Cc*) para o sistema (x)BiFeO₃ - (1 x)BaTiO₃, no contorno morfotrópico de fase [44] e também à coexistência das fases romboedral (*R3c*) e monoclínica (*Cm*) para várias composições [6].

Em estudos estruturais por difração de raios X pelo método do pó, a estrutura foi relatada como sendo romboédrica até x \sim 0,3 e cúbica para composições com *x* maior que este. Uma vez que uma simetria cúbica não é polar, existe uma contradição entre as propriedades físicas macroscópicas e a estrutura relatada [7].

No experimento de difração de Nêutrons feito por Kiyanagi *et al.* [7] foram observados apenas dois picos puramente magnéticos em (003)h e (101)h e um pico em $(21\overline{5})h$ que é um pico com as estruturas magnética e nuclear sobrepostas figura 3.14.



Figura 3.14: (Esquerda) reflexões magnéticas ao redor de (003)h e (101)h para diferentes concentrações. (Direita) a intensidade do pico de difração varia para o pico (215)h em relação a x. Medidas realizadas em temperatura ambiente (adaptado da ref. [7]).

Baseado nesta observação Kiyanagi *et al.* [7] propuseram um diagrama de fases (figura 3.15) para a solução sólida (x)BiFeO₃ – $(1 - x)BaTiO_3$.



Composição Nominal x

Figura 3.15: Diagrama de fases proposta para o $(x)BiFeO_3-(1-x)BaTiO_3$ variando a concentração de $BaTiO_3$ (x) a 300K (adaptado da ref. [7])

No trabalho de Yoneda *et al.* [45] foram estudadas as concentrações x = 0,85, 0,75e 0,6; foram encontradas as simetrias romboedral (trigonal) (*R*3*c*) para as duas primeiras concentrações e uma simetria cubica (*Pm*3*m*) para a última. Sabe-se que a fase cubica não pode ser ferroelétrica mas os experimentos mostram uma resposta ferroelétrica, para x = 0,6 [45] mostrando uma contradição a ser estudada.

É importante notar também que em soluções sólidas (x)BiFeO₃ – $(1 - x)BaTiO_3$ dois mecanismos concorrentes para ferroeletricidade coexistem, o par solitário (*lone pair*) de elétrons nos átomos de Bi/Ba que desloca os íons Fe/Ti na direção [111], e a ligação covalente Ti-O na direção [001]. Estes são os mecanismos individuais para a existência da ferroeletricidade em compostos BFO e BTO, respectivamente. Isso pode levar a algumas anomalias, com a observada por Yoneda *et al* [45].

As figura 3.16 e 3.17 podemos observar as propriedades ferróicas de diferentes composições nominais de (x)BiFeO₃ – $(1 - x)BaTiO_3$.

Curvas de histerese ferroelétricas das soluções sólidas BF – BT (figura 3.16), P vs E para x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 e 0.3 foram medidas em 10 Hz na temperatura de 300 K.



Figura 3.16: Histerese Ferroelétrica para $(x)BiFeO_3 - (1-x)BaTiO_3$ à temperatura ambiente e 10 Hz (adaptado da ref. [6]).

Com a adição de mais BTO há um aumento da polarização observada, até atingir um máximo em torno de (0,6)BF - (0,4)BT, onde a polarização começa a diminuir. Parece claro que este comportamento está intimamente ligado com a evolução estrutural das composições de (x)BiFeO₃ - (1 - x)BaTiO₃.

Curvas de histerese magnética para soluções sólidas (x)BiFeO₃ – $(1 - x)BaTiO_3$ na proporção de 0,9 > x > 0,3, são mostrados nas figura 3.17(a) e (b). Todas as amostras apresentaram pequenas magnetizações sem saturação. As magnetizações observadas são presumivelmente devido à ordem antiferromagnético de super troca da inclinação das ligações Fe – O – Fe. Esse fato atesta que as substituições de Bi e Fe por Ba e Ti, respectivamente, são capazes de quebrar a estrutura cicloidal do BFO, liberando a magnetização macroscópica e levando a uma ordem ferromagnético fraca.



Figura 3.17: (a) e (b) histerese magnética para (x)BiFe O_3 - (1-x)BaTi O_3 em temperatura ambiente (adaptado da ref. [6]).

3.4 Preparação das amostras

3.4.1 BFO

As amostras de BFO foram obtidas por dois métodos distintos, uma primeira amostra foi preparada utilizando a moagem em altas energias (HEBM). Neste método nanopartículas de BFO foram preparadas utilizando a proporções estequiométricas (1:1) dos precursores - óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Utilizou-se o moinho planetário *Retsch PM* 100 a uma velocidade de 200 *rpm*, a uma razão de 40:1. Entre a massa das e a massa da amostra. Na sequência, a amostra foi sinterizada a 860 °C durante 1 minuto a uma taxa de 40° C/seg e então submetida a um arrefecimento rápido, a partir da temperatura de sinterização até à temperatura ambiente [46].

Uma segunda amostra foi sintetizada por co-precipitação via rota química na proporção estequiométrica (1:1) dos precursores - óxido de bismuto (Bi₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), em um béquer contendo água deionizada a uma temperatura entre 60 - 70 ^{o}C e sob agitação constante, adicionou-se primeiramente o nitrato de bismuto, juntamente com ácido nítrico 65%. Após da completa dissolução deste sal, observou-se que a solução se manteve incolor, sem a formação de precipitados. Então, adicionou-se gota a gota a solução de nitrato de ferro, juntamente com a solução de NH₃OH 12 mol/L a solução de bismuto até o *pH* atingir aproximadamente 8. A temperatura foi então aumentada de modo

que permanecesse em torno de 90 °C para promover a reação. Após cerca de 2 horas, no final da reação, um gel foi formado. O gel foi filtrado, lavado e secado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100 °C para remover o excesso de água. Após, o gel ser seco em estufa por 24 horas, realizou-se um tratamento térmico na amostra semelhante ao utilizado na amostra obtida por moagem [47].

3.4.2 (0,6)BF-(0,4)PT dopada com La.

As amostras de (0,6)BiFeO3-(0,4)PbTiO3 + x % em massa de La (x = 3,5 e 30%), foram preparadas em proporções estequiométricas a partir dos precursores óxido de lantânio (La₂O₃), óxido de bismuto (Bi₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de chumbo (PbO) e óxido de titânio (TiO₂). Utilizou-se o moinho planetário *Retsch PM* 100 a uma velocidade de 300 rpm, a uma razão de 30:1 entre a massa das esferas e a massa da amostra em atmosfera de moagem livre. Logo após, a amostra foi submetida a prensagem isostática a 148 MPa por 30 min.

Então, as cerâmicas foram submetidas a tratamentos térmicos (sinterização reativa) em temperaturas entre 950 °C a 1200 °C por uma 1 hora em atmosfera livre a uma taxa de 5° C/seg, dependendo da concentração de *La* [5].

3.4.3 Solução sólida (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃

Na preparação das amostras de (x)BiFeO₃ - (1-x)BaTiO₃ foram usados os precursores óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de bismuto (Bi₂O₃) e Titanato de bário (BaTiO₃). Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada, as composições variaram foram de x = 0,9 e 0,7. A mistura foi colocada em um vaso de moagem de zircônio, juntamente com esferas de 3 mm de diâmetro também de zircônio. Utilizou-se o moinho planetário Retsch PM 200 em atmosfera livre e seca, a uma velocidade de 400 rpm e razão de 1:2 entre a massa das esferas e a massa da amostra. Na sequência, as amostras foram sinterizadas a 800 °C por 1h.

Então, os pós obtidos foram prensados uniaxialmente para conformação das cerâmicas que foram prensadas isostaticamente a uma pressão nominal de aproximadamente 148 Mpa. Logo após, as amostras foram submetidas a tratamentos
térmicos (sinterização reativa) em temperaturas entre 985 °C e 1100 °C por uma 2h para todas as composições.

Capítulo 4

4 Procedimentos Experimentais e teóricos

4.1.1 Difração raios X

Algumas das medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro instalado no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) na estação experimental XPD [48] (figura 4.1). O comprimento de onda do feixe incidente foi de $\lambda = 1,032370$ e 1,377580 Å (energias de 12 e 9 keV respectivamente).

O monocromador utilizado nesta estação é um duplo monocromador de Si(111) com refrigeração a água. O monocromador é montado dentro de um goniômetro comercial *Huber* com alto vácuo (tipicamente 10^{-5} Pa).

O sistema é composto por dois detectores de raios X de alta performance *Cyberstar X*1000 [49]. Um deles captura o espalhamento do ar e o outro captura o espalhamento da amostra.

Foi utilizado como amostra padrão o pó de alumina (Al₂O₃) (679a) do National Institute of Science and Technology (NIST). As medidas foram coletas em um intervalo de 8,294° < 2θ < 131° em temperatura ambiente (300 *K*). A amostra foi colocada em um porta amostra giratório para evitar efeitos de direção preferencial.



Figura 4.1: Linhas de Difração de Raios X, LNLS - Campinas-SP (adaptado da ref. [48])

4.1.3 Argonne National Laboratory (ANL)

Uma segunda rodada de medidas de difração de raios X de alta resolução foi realizada no difratômetro instalado na estação experimental 11-BM do ANL - *Argonne National Laboratory* em Chicago - EUA. O comprimento de onda do feixe incidente foi de $\lambda = 0.413885$ Å (energia de 30 keV)

As medidas foram realizadas em atmosfera de argônio. Utilizando um feixe com espessura 1,5 mm (horizontal) e 0,5 mm (vertical) focalizando na amostra com resolução de 0,001° (a resolução pode chegar até 0,0001°) [50].

O difratômetro tem um conjunto exclusivo de detecção multianalisador, composto por 12 cristais analisadores de Si (111) independentes e detectores de cintilação *LaCl*₃. Isto permite detecção simultânea em alta velocidade (~ 1 hora) [50] figura 4.2.

Foi utilizada como amostra padrão o pó de alumina (Al₂O₃) (679a) do *National Institute of Science and Technology (NIST*). As medidas foram coletas em um intervalo de $0,5^{\circ} < 2\theta < 50,09^{\circ}$ nas temperaturas 295, 100 e 14 K figura 4.3.



Figura 4.2: Os detectores são formados por 12 cristais analisadores de Si (111) independentes [50].



Figura 4.1: Porta amostra magnética [50].

Para a realização do refinamento estrutural via método de Rietveld, foi utilizado o software RIETAN-FP [51] com a função *Pseudo-Voigt* modificada [52] e para o refinamento do background foi utilizado o método dos mínimos quadrados.

4.2 Difração de Nêutrons: Helmholtz – Zentrum Berlin für Materialien und Energie

As medidas de difração de Nêutrons foram coletadas no difratômetro linha E9, instalado no reator BERII do instituto Hahn-Meitner pertencente ao *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie* [53].

As análises por difração de nêutrons foram realizadas com um feixe incidente com comprimento de onda de 1,798 Å, com um intervalo angular $10,011^{\circ} < 2\theta < 142,011^{\circ}$ com passo de 0,075° (o detector tem precisão de até 0,002°) com monocromador de germânio Ge(511) [53].

Para a realização do refinamento estrutural via método de Rietveld, foi utilizado o *software* Fullprof [54].

4.3 Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X – XAFS

Os espectros de absorção de raios X foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) Campinas, na linha DB04-XAFS1. A linha de luz pode cobrir um intervalo de energia, entre de 2,3 keV até 25 keV. As aquisições foram realizadas em modo de transmissão em torno da borda *K* do íon de ferro. Os espectros de XAFS foram medidos com intervalo de energia em torno de 6900 eV a 7700 eV. Foram feitas no mínimo três varreduras para cada amostra para melhorar a estatística dos dados.

Os dados iniciais para ajuste foram os mesmos utilizados na caracterização estrutural por difração de nêutrons e raios X de alta resolução.

Com o objetivo de determinar o estado de valência dos átomos de ferro, três padrões de óxidos de ferro também foram analisados. Os espectros de XAFS dos padrões de Fe²⁺ (FeO), Fe³⁺ (Fe₂O₃) e Fe²⁺ e Fe³⁺ (Fe₃O₄) foram coletados à temperatura ambiente e utilizados para comparação com os espectros das amostras.

Amostras padrões foram utilizadas como referência para ajuste da escala de energia, o monocromador as vezes pode desalinhar depois de algumas varreduras. Então laminas de um material com borda próxima ao átomo analisado, como por exemplo *Fe* ou Cr, são medidas junto com a amostra.

4.4 MEM – Método da Máxima entropia

Os mapas de distribuições das densidades eletrônicas foram obtidos pela combinação do refinamento de Rietveld e o Método Máximo Entropia (MEM) [55], o método tem sido aplicado a soluções de estruturas de vários tipos de composto [56].

O programa Rietan – FP [51] foi utilizado para os ajustes de Rietveld nos padrões de difração de pó de alta resolução e os mapas de densidade foram calculados utilizando o software Dysnomia [51]. As visualizações foram realizadas com o auxílio do programa Vesta [57].

4.5 DFT – Teoria do Funcional da densidade

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) por meio do *software* SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*). O SIESTA é um código totalmente autoconsistente baseado na teoria do DFT e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais

Atômicos. As geometrias moleculares e as estruturas eletrônicas foram obtidas realizando cálculos de primeiros princípios com a aproximação do gradiente generalizado. Os cálculos foram realizados usando o termo de troca e correlação com aproximação do gradiente generalizado (GGA - PBE).

Após realizarmos vários testes para diferentes possibilidades para a energia de corte (*energy cutoff*) de 300 Ry e uma rede de Monkhorst-Pack de 3 x 3 x 3 para integração da zona de Brillouin. Esses parâmetros foram suficientes para resultar numa boa convergência da energia total. Para o critério da força foi utilizado 0,001 eV/Å e os átomos foram permitidos relaxarem.

A figura 4.4 ilustra a célula unitária cúbica utilizada nas simulações para construíla foram utilizados 40 átomos, foram consideradas várias distorções na célula cúbica para representar as distorções dos materiais estudados.

As distribuições dos elétrons de valências nos pseudopotenciais que foram utilizados nas simulações foram de Fe ($4f^0$, $4p^0$, $3d^7$, e $4s^2$), Ti ($4f^0$, $4p^0$, $3d^2$, e $4s^2$), Pb ($6s^2$, $6p^2$, $5f^0$ e $5d^{10}$), Ba ($5p^6$ e $5s^2$), Bi ($5d^{10}$, $5f^0$, $6s^2$ e $6p^3$) e O ($2s^2$, $2p^4$, $3d^0$, e $4f^0$,). As posições atômicas para as simulações foram escolhidas para distorções estruturais obtidas pela difração de raios X de alta resolução para cada grupo espacial.



Figura 4.4: Estrutura tipo perovskita cúbica com 8 células unitárias, totalizando 40 átomos.

Capítulo 5

5 Resultados e Discussão

5.1 Difração de Raios X de Alta Resolução

5.1.1 O composto BiFeO₃

Com objetivo de revisitar os resultados apresentados em trabalho anterior [58], foram refeitas as medidas de difração de raios X, porém os experimentos foram realizados em laboratórios diferentes e condições diversas, utilizando as mesmas amostras de BFO obtidas pelos métodos que chamaremos de rota mecânica e rota química, cuja a preparação foi descrita no capítulo 3.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [48] e no ANL - *Argone National Laboratory* [50], em condições de energias e temperaturas diferentes, com objetivo de obter mais informações sobre a estrutura do BFO.

Nas tabela 5.1 e tabela 5.2 temos os parâmetros iniciais que utilizamos nos refinamentos para o método Rietveld. Como modelos para os refinamentos foram considerados os grupos espaciais R3c (Romboedral) e Cc (Monoclínico) e a coexistências das duas fases.

R3c – Romboedral (trigonal)						
$a = b = 5,577 \text{ Å}, c = 13,871 \text{ Å}; \alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$						
Átomos	tomos Wyckoff x y z					
Bi	ба	0,000	0,000	0,000		
Fe	ба	0,000	0,000	0,2208(2)		
0	18b	0,4473(5)	0,0198(3)	0,9525(3)		

Tabela 5.1: Parâmetros iniciais retirados do artigo de Sosnowska et al. [59].

Cc – Monoclínico					
a = 9,8	324 Å, b = 5,577 Å	Å, $c = 5,631$ Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta =$	125,81°	
Átomos	Átomos Wycroff x y z				
Bi	4a	0,000	0,750	0,000	
Fe	4a	0,257	0,259	0,238	
01	4a	0,450	0,250	0,450	
O2	4a	0,250	0,500	0,000	
03	4a	0,250	0,000	0,500	

 Tabela 5.2: Parâmetros iniciais propostos, utilizando um subgrupo do grupo espacial R3c.

A figura 5.1 apresenta o difratograma obtido para a amostra BFO preparada via rota mecânica, dados adquiridos em 300 K no ANL com energia de 30 keV correspondendo a um comprimento de onda de $\lambda = 0,4138$ Å, utilizando os modelos com os grupos espaciais *R*3*c* e *Cc* separados e com a coexistência das fases são apresentados.

Com o uso de altas energias é possível se obter difratogramas com maior resolução, podemos ver com mais clareza a separação dos picos de difração.

Os parâmetros refinados no método Rietveld para a difração de Raios X foram: Zero, fator de escala, parâmetros de rede (a, b e c), a largura da meia altura U, V e W, posições atômicas, fator de deslocamento atômico e ocupações dos sítios. Em alguns casos não foi possível seguir essa ordem de refinamento e os fatores de deslocamento atômicos e ocupações nem sempre foram refinados.



Figura 5.1: Refinamento estrutural Rietveld para amostra BFO preparada via rota mecânica, medida realizada no Argone National Laboratory, os grupos espaciais a) R3*c, b) Cc e c) Coexistência das fases.*

É possível observar pelo perfil de difração na figura 5.1 que não há o aparecimento de fases secundárias indesejadas.

As qualidades dos ajustes nos três modelos de refinamento apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Mas, os padrões calculados apresentam uma pequena diferença nas intensidades em relação ao padrão experimental. Podemos descartar qualquer efeito de direção preferencial na amostra, o que se supõe é uma fase ainda desconhecida para corrigir as intensidades.

Observando os resultados nas tabela 5.3 e tabela 5.4 verifica-se que o modelo do grupo espacial Cc se ajustou melhor aos dados experimentais do que o refinado com o modelo do grupo espacial R3c.

A tabela 5.5 temos os resultados do refinamento do modelo da coexistência das fases R3c e Cc. Este refinamento apresentou os melhores resultados entre os três modelos. A quantidade das fases neste refinamento é de 73% e 27% para as fases R3c e Cc, respectivamente.

R3c					
	E =	30 keV, T = 29	95 K		
	$R_{wp} = 13,4$	$7\%, R_{p} = 10,39\%$	$\chi^2 = 3.02$		
a = b	= 5,606(1)Å, c	= 13,939(3)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$	= 120°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,000	0,62(3)	
Fe 0,000 0,000 0,227 0,58(4)					
0	0,444	0,017	0,958	0,00	

Tabela 5.3: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c.

Cc					
	E =	= 30 keV, T = 29.	5 K		
	$R_{wp} = 13,3$	$R_{\rm p} = 10,24\%$	$\chi^2 = 2,95$		
a = 9,825(4)	Å, b = 5,596(1)	Å, c = 5,652(2)Å	; $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, β	= 125,91(2)°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	-0,074(2)	0,748(4)	0,017(7)	0,64(1)	
Fe	0,207(8)	0,239(4)	0,240(1)	0,34(1)	
01	0,455(8)	0,322(8)	0,428(8)	1,03(2)	
O2	0,189(2)	0,446(7)	-0,099(3)	0,66(8)	
03	0,252(1)	0,012(2)	0,512(3)	1,00	

Tabela 5.4: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando grupo espacial Cc.

R3c				
E = 30 keV, T = 295 K				
	$R_{wp} = 12,4$	$49\%, R_p = 9,54\%$	$\chi^2 = 2,60$	
a = b	= 5,616(1)Å, c	= 13,939(3)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$	= 120°
Átomo	x	у	Z	Biso
Bi	0,000	0,000	0,000	0,37(3)
Fe	0,000	0,000	0,227	0,28(4)
0	0,449(9)	0,017(9)	0,959(3)	0,62
		Cc		
a = 9,831(1))Å, b = 5,593(3)Å	Å, c = 5,647(7)Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta$	= 125,85(7)°
Átomo	x	у	z	Biso
Bi	-0,066	0,755	0,865	0,10
Fe	0,216	0,282	0,029	0,23
01	0,286	0,534	0,265	1,16
02	0,209	0,008	0,076	0,10
03	0,531	0,014	-0,075	0,10

Tabela 5.5: *Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupo espaciais R3c e Cc.*

A figura 5.2 temos o difratograma obtido para amostra BFO obtida via rota química medido em 300 K no ANL com energia de 30 keV ($\lambda = 0,4138$ Å). O modo de preparo desta amostra foi apresentado no capítulo 3.

Para o refinamento estrutural desta amostra foram utilizados os modelos com os grupos espaciais R3c e Cc separados e com a coexistência dos mesmos.

Além dos picos da fase perovskita, no padrão de difração (figura 5.2) é possível observar que há traços de fases secundarias indesejadas, provavelmente Bi_2O_3 e Fe₂O₃ em torno de 10°.



Figura 5.2: Ajuste de Rietveld para amostra BFO preparada via rota química utilizando os grupos espaciais a) R3c,b) Cc e c) coexistência das fases.

Todos os três modelos ajustados apresentaram boa concordância, como pode ser observado na curva de diferença entre o padrão de difração experimental e o padrão de difração calculado (figura 5.2). Nesta amostra verificamos o mesmo problema com as intensidades de alguns picos que ocorreu nos refinamentos para o padrão de difração obtido para a amostra produzida via rota mecânica. Novamente, podemos atribuir as divergências nas intensidades com uma segunda fase, talvez ainda não conhecida para o composto BFO.

Nas tabela 5.6, tabela 5.7 e tabela 5.8 são apresentados os resultados referentes aos refinamentos. O modelo da coexistência das fases apresentou o menor erro (χ^2) dentre os refinamentos realizados para o padrão de difração desta amostra. A quantidade das fases neste refinamento é de 94% e 6% para as fases *R*3*c* e *Cc*, respectivamente.

Tabela 5.6: Resultado do refinamento para amostra BFO via rota química, utilizando o grupo espacialR3c.

R3c				
	E =	30 keV, T = 29	95K	
	$R_{wp} = 15,06$	5%, $R_p = 10,76\%$	%, $\chi^2 = 2,87$	
a = b	= 5,591(5)Å, c	= 13,901(9)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ$, γ	= 120°
Átomo	x	у	Z	Biso
Bi	0,000	0,000	0,005(2)	0,39(3)
Fe	0,000	0,000	0,227(1)	0,00(4)
0	0,441	0,016	0,959	0,62

Tabela 5.7: Resultado do refinamento para amostra BFO via rota química utilizando o grupo espacial Cc.

Cc					
	E =	30 keV, T = 29	95K		
	$R_{wp} = 14,57$	$R_{\rm p} = 10,039$	%, $\chi^2 = 2,68$		
a = 9,813(1)	Å, b = 5,589(3)	Å, c = 5,645(7)Å	; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β	= 125,91(7)°	
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	-0,074(1)	0,748(5)	0,017(3)	0,64(4)	
Fe	0,207(5)	0,239(6)	0,240(4)	0,34(1)	
01	0,455(8)	0,322(6)	0,428(8)	1,03(2)	
02	0,189(9)	0,446(3)	-0,099(8)	0,64(9)	
03	0,253(4)	0,016(3)	0,527(8)	1,00	

R3c					
E = 30 keV, T = 295 K					
	$R_{wp} = 14,32$	$R_{\rm p} = 10,449$	%, $\chi^2 = 2,59$		
a = 1	b = 5,590(5)Å, c	= 13,899(9)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$: 120°	
Átomo	X	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,006	0,37	
Fe	0,000	0,000	0,227	0,28	
0	0,449	0,017	0,959	0,62	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Cc			
a = 9,818(1)	Å, b = 5,585(3)	Å, c = 5,640(7)Å	; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β	= 125,84(7)°	
Átomo	X	у	Z	Biso	
Bi	-0,066	0,755	0,029	0,02	
Fe	0,216	0,283	0,268	0,16	
01	0,291	0,536	0,081	0,10	
O2	0,209	0,442	-0,075	0,10	
03	0,531	0,014	0,865	0,10	

Tabela 5.8: Resultado do refinamento para amostra BFO via rota química, utilizando a coexistência dos grupos espaciais R3c e Cc.

5.1.2 Refinamento estrutural do composto BiFeO₃.

Na seção 5.1.1 foram apresentados os refinamentos para as amostras de BFO obtidas via rota mecânica e via rota química medidas na temperatura de 300 K no ANL com energia de 30 keV e refinadas por meio de três modelos estruturais diferentes. Para ter uma análise completa da estrutura das duas amostras de BFO realizamos medidas de difração de raios X sobre várias condições, listadas abaixo:

- ANL Argonne National Laboratory Síncrotron
- Temperatura 300 K, energia 30 keV ($\lambda = 0.41$ Å).
- Temperatura 100 K, energia 30 keV ($\lambda = 0,41$ Å).

- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

- Temperatura 300 K, energia 12 keV ($\lambda = 1,0323$ Å).
- Temperatura 300 K, energia 9 keV ($\lambda = 1,377$ Å).

Abaixo listamos apenas os resultados dos ajustes para cada condição, utilizando os três modelos de refinamento.

• ANL – Rota Mecânica – T = 100 K e E = 30 keV

R3c					
	$R_{wp} = 15,13\%, R_p = 11,33\%, \chi^2 = 3,34$				
a = b	= 5,604(1)Å, c	= 13,923(2)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$	= 120°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,000	0,20(3)	
Fe	0,000	0,000	0,227	0,22(4)	
0	0,445	0,018	0,957	0,00	

Tabela 5.9: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c.

Tabela 5.10: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial Cc.

Сс				
	$R_{wp} = 14$,	62%, R _p =10,83%	ά, $\chi^2 = 3,12$	
a = 9,814Å	, b = 5,593(1)Å,	c = 5,645(2)Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta =$	125,87(2)°
Átomo	x	у	Z.	Biso
Bi	-0,081	0,752	0,002	0,234
Fe	0,199	0,253	0,224	0,19
01	0,467	0,348	0,447	0,10
02	0,209	0,442	-0,075	0,10
03	0,245	0,007	0,509	0,01

Tabela 5.11: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupos espaciaisR3c e Cc.

R3c					
$R_{wp} = 14,84\%, R_e = 8,27\%, \ \chi^2 = 3,21$					
a = b	= 5,588(1)Å, c	= 13,881(3)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$	= 120°	
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,000	0,15(2)	
Fe	0,000	0,000	0,227	0,00	
0	0,448(1)	0,015(1)	0,958	0,21(2)	
		Cc			
a = 9,7	86 Å, b = 5,579 Å	Å, c = 5,633Å; d	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta =$	125,85°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	-0,06(1)	0,751(2)	0,03(2)	0,10	
Fe	0,20(1)	0,266(1)	0,24(2)	0,23(3)	
01	0,35(1)	0,51(1)	0,17(2)	0,16(4)	
02	0,209(1)	0,44(1)	-0,07(2)	0,10	
03	0,51(1)	-0,001(2)	0,86(2)	0,10	

• LNLS – Rota Mecânica - T = 300 K e E = 9 keV

R3c					
	$R_{wp} = 18,21\%, R_p = 12,77\%, \chi^2 = 3,74$				
a = b	= 5,577(1)Å, c	= 13,865(6)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$	= 120°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,006(2)	0,37(7)	
Fe	0,000	0,000	0,227	0,60(7)	
0	0,436(1)	0,011(1)	0,957	0,00	

Tabela 5.12: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c

Tabela 5.13: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial	Cc.
--	-----

Сс					
	$R_{wp} = 18,35 \%, R_p = 12,83\%, \chi^2 = 3,80$				
a = 9,789(9)	Å, b = 5,576(2)Å	, c = 5,6316(5)Å	, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β =	= 125,911(5)°	
Átomo	x	у	Z.	B_{iso}	
Bi	-0,080(6)	0,750(4)	0,01(1)	0,39(3)	
Fe	0,200(5)	0,235(6)	0,23(1)	0,10	
01	0,472(3)	0,309(4)	0,467(7)	0,17(5)	
02	0,190(8)	0,429(7)	-0,10(1)	0,66(7)	
03	0,378(1)	-0,198(1)	1,081(1)	1,00	

Tabela 5.14: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupos espaciaisR3c e Cc.

R3c					
	$R_{wp} = 17,79\%, R_e = 9,41\%, \chi^2 = 3,57$				
a = b	= 5,57(1)Å, c	= 13,865(3)Å;	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma =$	= 120°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,006(1)	0,37(2)	
Fe	0,000	0,000	0,227(3)	0,60	
0	0,436(2)	0,011(2)	0,957(2)	0,00	
		Cc			
a = 9,8	320 Å, b = 5,520	Å, c = 5,740Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta =$	127,32°	
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	-0,08(2)	0,75(2)	0,004(4)	0,39(2)	
Fe	0,200(3)	0,233(3)	0,225(2)	0,10	
01	0,465(6)	0,303(6)	0,458(1)	0,17(3)	
02	0,184(1)	0,434(3)	-0,12(2)	0,66(4)	
03	0,378(8)	-0,198(3)	0,08(2)	1,00	

• LNLS – Rota mecânica – T= 300 K e E = 12 keV

R3c					
$R_{wp} = 10,60\%, R_p = 7,84\%, \chi^2 = 5,22$					
a = b	$a = b = 5,577(1)$ Å, $c = 13,865(6)$ Å; $\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$				
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,003(2)	0,45(4)	
Fe	0,000	0,000	0,223	0,39(4)	
0	0,446(1)	0,014(1)	0,958	0,50	

Tabela 5.15: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c

Tabela 5.16: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial Cc.

Сс					
$R_{wp}=10,94$ %, $R_e=4,63$ %, $\chi^2=5,56$					
a = 9,7	$a = 9,785$ Å, $b = 5,574(2)$ Å, $c = 5,629$ Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 125,91^{\circ}$				
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	-0,074(3)	0,748(3)	0,01(2)	0,64(1)	
Fe	0,207(3)	0,239(2)	0,240(4)	0,34(2)	
01	0,455(3)	0,322(1)	0,428(6)	1,03(9)	
O2	0,189(4)	0,446(9)	-0,099(1)	0,66(1)	
03	0,254(3)	0,016(8)	0,527(7)	1,00	

 Tabela 5.17: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupos espaciais

 R3c e Cc.

R3c						
	$R_{wp} = 10,16\%, R_p = 4,63\% \chi^2 = 4,80$					
a =	= 5,576(1)Å, c =	13,859(3)Å; α	$=\beta=90^{\circ},\gamma=1$	20°		
Átomo	x	у	z	Biso		
Bi	0,000	0,000	0,000	0,36(2)		
Fe	0,000	0,000	0,210(3)	2,73(5)		
0	0,524(1)	0,263(2)	0,950(2)	3,79(4)		
		Cc				
a = 9,787(2)	Å, b = 5,574(2)Å	c = 5,628(6)Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta =$	= 125,905(2)°		
Átomo	x	у	z	Biso		
Bi	-0,042(2)	0,743(6)	0,097(2)	0,40(2)		
Fe	0,237(5)	0,245(1)	0,322(1)	0,33(2)		
01	0,491(1)	0,307(5)	0,539(5)	0,08(8)		
02	0,213(4)	0,444(1)	-0,029(1)	0,00		
03	0,250(2)	0,000	0,500	1,00		

• ANL – Rota Química – T = 100 K e E = 30 keV

R3c					
	$R_{wp} = 15,06\%, R_e = 8,88\%, \ \chi^2 = 2,87$				
a = b	$a = b = 5,591(5)$ Å, $c = 13,901(9)$ Å; $\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$				
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,005	0,39	
Fe	0,000	0,000	0,227(6)	0,00	
0	0,441(2)	0,016(2)	0,959(2)	0,62	

Tabela 5.18: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c

Tabela 5.19: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial Cc.

Сс						
	$R_{wp} = 14,57\%, R_p = 10,03\%, \chi^2 = 2,68$					
a = 9,813(1)	Å, b = 5,589(3)	Å, c = 5,645(7)Å	; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β	= 125,91(7)°		
Átomo	x	у	Z	Biso		
Bi	-0,074(1)	0,748(5)	0,017(3)	0,64(4)		
Fe	0,207(5)	0,239(6)	0,240(4)	0,34(1)		
01	0,455(8)	0,322(6)	0,428(8)	1,03(2)		
02	0,189(9)	0,446(3)	-0,099(8)	0,64(9)		
03	0,253(4)	0,016(3)	0,527(8)	1,00		

Tabela 5.20: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupos espaciais R3c e Cc.

R3c						
	$R_{wp} = 14,32\%, R_e = 8,88\%, \chi^2 = 2,59$					
а	= 5,590Å, c = 1	3,899(3)Å; α =	$\beta = 90^\circ, \gamma = 120$	0°		
Átomo	x	У	z	Biso		
Bi	0,000	0,000	0,006(2)	0,32(3)		
Fe	0,000	0,000	0,227(3)	0,28(1)		
0	0,449(3)	0,017(4)	0,959(6)	0,62(4)		
		Cc				
a = 9,818(3)	Å, $b = 5,585(3)$ Å	A, c = 5,640(3)Å;	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$	= 125,84(1)°		
Átomo	x	у	z	Biso		
Bi	-0,066(3)	0,755(4)	0,029(5)	0,10		
Fe	0,216(4)	0,283(3)	0,268(3)	0,23(2)		
01	0,291(7)	0,536(2)	0,081(5)	0,13(1)		
02	0,209(1)	0,442(1)	-0,075(3)	0,10		
03	0,531(3)	0,014(1)	0,865(6)	0,10		

• LNLS – Rota Química – T = 300 K e E = 9 keV

R3c				
$R_{wp} = 26,40\%$ $R_e = 12,40\%$ $\chi^2 = 6,22$				
a = b	$a = b = 5,577(5)$ Å, $c = 13,866(9)$ Å; $\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$			
Átomo	x	у	Z	Biso
Bi	0,000	0,000	0,000	1,21(1)
Fe	0,000	0,000	0,221(2)	1,53(2)
0	0,289(3)	0,214(5)	0,117(6)	0,16(9)

Tabela 5.21: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espacial R3c

Tabela 5.22: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando o grupo espa	icial Cc.
--	-----------

Сс					
	$R_{wp} = 25,08\%$ $R_e = 12,40\%$ $\chi^2 = 6,12$				
a = 9,790(1)	Å, b = $5,576(3)$ Å	c = 5,632(7)Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta$	= 125,918(7)°	
Átomo	x	у	Z.	Biso	
Bi	-0,089(2)	0,749(2)	-0,031(1)	1,21(1)	
Fe	0,189(1)	0,236(7)	0,189(8)	1,53(1)	
01	0,465(2)	0,303(1)	0,458(9)	0,16	
02	0,178(4)	0,284(3)	-0,208(2)	0,16	
03	0,379(5)	-0,181(9)	0,053(1)	0,16	

Tabela 5.23: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando a coexistência dos grupos espaciais R3c e Cc.

R3c					
	$R_{wp} = 25,06 \%, R_e = 12,40 \%, \chi^2 = 6,08$				
а	= 5,577Å, c = 1	3,866(3)Å; $\alpha =$	$\beta = 90^\circ, \gamma = 120$	0°	
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	0,000	0,000	0,000	1,21(4)	
Fe	0,000	0,000	0,221(2)	1,53(2)	
0	0,289(4)	0,214(2)	0,117(4)	0,16	
		Cc			
a = 9,791(3)	Å, b = 5,575(3)Å	Å, c = 5,631(3)Å;	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta$	= 125,91(1)°	
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi	-0,089(1)	0,749(2)	-0,031(1)	1,21(4)	
Fe	0,189(2)	0,236(4)	0,189(5)	1,53(2)	
01	0,465(4)	0,303(5)	0,458(1)	0,16	
02	0,178(5)	0,284(2)	-0,208(4)	0,16	
03	0,379(1)	-0,181(7)	0,053(2)	0,16	

Depois de vários refinamentos utilizando os três modelos para várias condições com duas amostras distintas, com o objetivo de se ter uma ideia de qual é o grupo espacial que melhor representa a estrutura cristalina do BFO, verificamos que o grupo espacial *Cc* apresenta um erro ligeiramente menor do que o *R*3*c*.

Contudo, o uso de modelos estruturais com a coexistência dos dois grupos espaciais, *R*3*c* e *Cc*, ou modelos com cada um dos grupos espaciais separados não resolvem completamente os problemas das intensidades de alguns picos. Desta forma, podemos supor que há um outro modelo estrutural (desconhecido) que possa ajustar melhor os parâmetros de difração de raios X do que os utilizados neste trabalho.

5.1.3 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT dopado com 3% de lantânio La

A figura 5.3 apresenta o padrão de difração de raios X da amostra (0,6)BF - (0,4)PT + 3 % de La. Como pode ser observado, os picos de difração não são simétricos, por isso foi necessário um modelo para ajustar esta assimetria. É possível observar a presença de pequenas quantidades de fases indesejadas em torno de $2\theta = 25^{\circ}$. Ainda, podemos ver por meio da ampliação do pico principal, o aparecimento de um pico que não se ajustou ao modelo. Foram realizadas várias tentativas de se ajustar este pico, porém sem sucesso.

Os parâmetros de rede e posições atômicas iniciais para o refinamento estrutural utilizamos os dados do trabalho de V. F. Freitas [5]. Foram utilizados os grupos espaciais *R3m* (Romboedral) e *P4mm* (tetragonal) para o ajuste de Rietveld.



Figura 5.3: Refinamento Rietveld para a amostra (0,6)BF-(0,4)PT + 3% de La.

Na tabela 5.24 apresentamos o resultado do refinamento, o χ^2 obtido foi baixo. O padrão de difração de raios X foi ajustado com o modelo de coexistência de uma fase tetragonal (*P4mm*, 27%) e uma fase romboedral (*R3m*, 73%).

R3m					
	$R_{wp} = 26,32$	7%, $R_p = 19,80\%$, $\chi^2 = 2,71$		
a = 1	b = 5,53(3)Å,	c = 6,74(2)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$: 120°	
Átomo	x	у	z	Biso	
Bi/Pb/La	0,000	0,000	0,026(2)	0,10	
Fe/Ti	0,000	0,000	0,531(4)	1,46(4)	
0	0,50(1)	-0,50(1)	0,09(8)	1,00	
	P4mm				
	a = 3,80(1)Å,	$, c = 4,34(1)$ Å, α	$= \gamma = \beta = 90^{\circ}$		
Átomo	x	у	Z	Biso	
Bi/Pb/La	0,000	0,000	-0,15(3)	1,52(7)	
Fe/Ti	0,500	0,500	0,258(1)	0,00	
01	0,500	0,500	0,248(3)	0,00	
02	0,500	0,000	0,509(5)	3,40(2)	

Tabela 5.24: Parâmetros ajustados no refinamento Rietveld para a amostra com 3% de lantânio.

5.1.4 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT dopado com 5% de lantânio La

Na figura 5.4 é apresentado o refinamento da amostra (0,6)BF - (0,4)PT + 5 % de La. Podemos observar que há presença de uma fase secundária, identificada como sendo o composto Bi_2O_3 , o qual foi ajustado utilizando-se o grupo espacial $P\overline{4}2_1c$. Todos os picos se ajustam, porém para o pico principal em torno de 28° (em destaque na figura 5.4), a intensidade calculada é menor que a intensidade experimental. Isto sugere a possível presença de outra fase.



Figura 5.4: Refinamento Rietveld da amostra (0,6)BF-(0,4)PT + 5% de La.

Na tabela 5.25 temos os resultados do refinamento para a amostra (0,6)BF - (0,4)PT + 5% de La. O composto obteve bom ajustes.

O padrão de difração de raios X foi ajustado com o modelo de coexistência das fases tetragonal 1 (*P4mm*, 39%), romboedral (*R3c*, 60%) e tetragonal 2 ($P\bar{4}2_1c$, 1%)

R3c				
	$R_{wp} = 18,24$	$4\%, R_p = 13,65\%$	$, \chi^2 = 6,02$	
a = 1	b = 5,69(1)Å, o	c = 13,94(1)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$	= 120°
Átomo	x	у	Z	Biso
Bi/Pb/La	0,000	0,000	0,01(3)	1,00
Fe/Ti	0,000	0,000	0,261(5)	1,00
0	0,468	-0,011(5)	0,976(1)	1,00
		P4mm		
	a = 3,931(5)Å,	c = 4,442(6)Å, o	$\alpha = \gamma = \beta = 90^{\circ}$	
Átomo	x	у	Z	Biso
Bi/Pb/La	0,000	0,000	-0,03(1)	1,16(7)
Fe/Ti	0,500	0,500	0,44 (2)	0,00
01	0,500	0,500	0,24 (3)	0,00
02	0,500	0,000	0,66 (1)	3,65(2)

Tabela 5.25: Resultado do refinamento utilizando as duas fases principais R3c e P4mm e os parâmetros de confiabilidade

Com objetivo de melhorar o refinamento, foram feitos vários testes com diferentes modelos de refinamento. Dentre estes testes, o que apresentou melhor resultado foi o modelo de coexistência das fases R3m e P4mm, como apresentado na figura 5.5

Uma alternativa de se melhorar ainda mais o refinamento é se trabalhar nesta amostra com um modelo de *strain*, como feito por V. F. Freitas [5]. É evidente que os picos deste difratograma estão alargados em sua base e, por isso, pode ser necessário o uso de um modelo mais complexo para se obter um melhor resultado no refinamento estrutural.



Figura 5.5: Refinamento Rietveld para amostra (0,6)BF-(0,4)PT + 5% La, utilizando as fase R3c e P4mm.

Portanto, o melhor ajuste foi obtido utilizando-se o modelo de coexistência das fases tetragonal 1 (*P4mm*, 27%), romboedral (*R3m*, 71%) e tetragonal 2 ($P\overline{4}2_1c$, 2%).

R3m							
	$R_{wp} = 19,60$	0%, $R_p = 14,82\%$	$, \chi^2 = 6,93$				
a = b	h = 5,648(1)Å,	c = 6,914(1)Å;	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma =$	= 120°			
Átomo	x	у	z	Biso			
Bi/Pb/La	0,000	0,000	0,06(3)	0,10			
Fe/Ti	0,000	0,000	0,575(7)	3,46(3)			
0	0,506(7)	-0,518(9)	0,09(3)	1,00			
		P4mm					
	a = 3,888(6)Å,	, c = 4,381(6)Å,	$\alpha = \gamma = \beta = 90^{\circ}$				
Átomo	x	у	z	Biso			
Bi/Pb/La	0,000	0,000	0,41(2)	1,16(7)			
Fe/Ti	Fe/Ti 0,500 0,500 -0,080(6) 0,00						
01	O1 0,500 0,500 0,113(4) 0,00						
02	0,500	0,000	0,622(3)	3,65(2)			

Tabela 5.26: Resultado do refinamento utilizando as duas fases principais R3m e P4mm e os parâmetros de confiabilidade

5.1.5 Solução sólida (0,3)BF - (0,7)BT

A figura 5.6 apresenta o padrão de difração da amostra (0,3)BF - (0,7)BT. É possível observar, pelo padrão de difração, que a fase desejada foi formada, porém há presença de pequenas porcentagens de fases secundárias.

Os dados iniciais para se realizar o refinamento estrutural pelo método de Rietveld foram obtidos da tese de R. A. M. Gotardo [43], utilizando os grupos espaciais *R*3*c* e *Cm*. As medidas foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), com energia de 9 keV, correspondendo a um comprimento de onda de 1,377 Å.

Existe uma grande diferença na intensidade calculada e experimental no pico em 35° sendo necessários testar outros modelos para o refinamento.



Figura 5.6: Padrão de difração de raios X refinados pelo método Rietveld para o composto (0,3)BF-0,7(BT).

Na tabela 5.27 são apresentadas os dados cristalográficos da amostra (0,3)BF - (0,7)BT obtidos no processo de refinamento. No refinamento do composto foi obtido um bom ajuste. As porcentagens das fases *Cm* e *R*3*c* foram de 68% e 32%, respectivamente.

R3c							
	$R_{wp} = 23,86$	5%, R _p = 18,19%	, $\chi^2 = 3,71$				
a = b	= 5,582(2)Å, d	c = 13,850(2)Å	; $\alpha = \beta = 90^\circ$, γ	= 120°			
Átomo	x	У	Z.	B_{iso}			
Bi/Ba	0,000	0,000	-0,01(3)	0,25			
Fe/Ti	0,000	0,000	0,228(8)	2,21(4)			
0	0,468(9)	0,049(2)	0,989(4)	0,00			
		Cm					
a = 5,660(2)Å, b = 5,669(2	2), c = 3,986(1)Å	, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta =$	= 90,02(2)°			
Átomo	x	у	Z.	Biso			
Bi/Ba	0,000	0,000	0,000	0,48(7)			
Fe/Ti	0,482(4)	0,000	0,471(1)	1,06(3)			
01	O1 0,500 0,000 0,01(3) 0,30(6)						
02	0,274(6)	0,321(2)	0,60(5)	0,30(2)			

Tabela 5.27: Parâmetros de rede, posições atômicas e os fatores de confiabilidade obtidos via refinamento pelo método de Rietveld

Durante o processo de refinamento estrutural, tentamos utilizar vários modelos estruturais com outros grupos espaciais, porém de acordo com Kiyanagi *et al.* [7] nessa composição da solução sólida o grupo espacial que melhor se ajustaria seria a $Pm\overline{3}m$ (cúbico) e o R3c (romboedral)

A figura 5.7 apresenta o padrão de difração da amostra (0,3)BF - (0,7)BT com os refinamentos estruturais utilizando os grupos espaciais propostos. Podemos observar o mesmo problema da intensidade do pico em 35°.



Figura 5.7: Padrão de difração de raios X refinado pelo método Rietveld para oscompostos(0,9)BF-(0,1)BT.

A tabela 5.28 apresentam os resultados do refinamento da amostra (0,3)BF - (0,7)BT utilizando o modelo $Pm\overline{3}m + R3c$. No refinamento do material obtivemos um bom ajuste. As porcentagens das fases $Pm\overline{3}m$ e R3c foram de 62% e 37%, respectivamente. A fase $Pm\overline{3}m$ apresentou uma porcentagem próxima da encontrada para a fase Cm utilizada no primeiro refinamento. As qualidades dos refinamentos com ambos os modelos foram similares.

R3c						
	$R_{wp} = 24,74$	$4\%, R_p = 18,31\%$	$, \chi^2 = 3,98$			
a = b	0 = 5,583(2)Å,	c = 13,858(2)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$	= 120°		
Átomo	x	у	Z	Biso		
Bi/Ba	0,000	0,000	0,01(5)	0,99(7)		
Fe/Ti	0,000	0,000	0,731(4)	0,00		
0	0,457(3)	0,030	0,976(7)	0,00		
		$Pm\overline{3}m$				
	a = b = c =	• 4,000(1)Å, α =	$\beta = \gamma = 90^{\circ}$			
Átomo	x	у	Z	Biso		
Bi/Ba	0,000	0,000	0,000	0,06(3)		
Fe/Ti 0,500 0,500 0,500 0,20(4)						
0	0,500	0,500	0,000	0,30(7)		

Tabela 5.28: Parâmetros de rede, posições atômicas e os fatores de confiabilidade obtidos via refinamentopelo método de Rietveld

5.1.6 Solução sólida (0,9)BF - (0,1)BT

A figura 5.8 apresenta o padrão de difração da amostra (0,9)BF - (0,1)BT, é possível observar pelo padrão de difração, que a fase desejada foi formada e há presença de pequenas porcentagens de fases secundárias. Foi obtido um excelente ajuste para a amostra sem problemas na intensidade.



Figura 5.8: *Padrão de difração de raios X refinado pelo método Rietveld para o composto (0,9)BF-(0,1)BT.*

A tabela 5.29 apresentam os resultados do refinamento estrutural da amostra (0,9)BF - (0,1)BT. As porcentagens obtidas para as fases *Cm* e *R*3*c* foram de 76% e 23%, respectivamente.

Tabela 5.29: Parâmetros de rede, posições atômicas e os fatores de confiabilidade obtidos via refinamento pelo método de Rietveld

R3c						
	$R_{wp} = 12,2$	$3\%, R_p = 8,63\%$	$, \chi^2 = 2,55$			
a = b	= 5,578(1)Å, c	= 13,866(3)Å,	$\alpha = \beta = 90^\circ$, γ	= 120°		
Átomo	x	У	z	Biso		
Bi/Ba	0,000	0,000	-0,078(5)	0,42(7)		
Fe/Ti	0,000	0,000	0,142 (4)	0,39(2)		
0	0,449(7)	0,01(2)	0,878 (7)	0,70		
		$Pm\overline{3}m$				
a = 5,584(6)Å, b = 5,641(3))Å, $c = 3,996(2)$	Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β	$= 89,7(1)^{\circ}$		
Átomo	x	у	Z	Biso		
Bi/Ba	0,000	0,000	0,000	0,30		
Fe/Ti	0,491(3)	0,000	0,442(3)	0,9(8)		
01	O1 -0,551(4) 0,816(2) 0,521(3) 0,5(8)					
O2	0,190(9)	-0,276(3)	0,411(7)	0,30		

Na figura 5.9 é apresentado o padrão de difração da amostra (0,9)BF - (0,1)BTutilizamos as fases $R3c \ e \ Pm-3m$ obtivemos resultados semelhantes utilizando as fases $R3c \ e \ Cm$, foi obtido um excelente ajuste para a amostra sem problemas na intensidade. A tabela 5.30 apresentam os resultados do refinamento estrutural.



Figura 5.9: Padrão de difração de raios X, refinado pelo método Rietveld para o composto (0,9)BF-(0,1)BT.

Tabela 5.30: Parâmetros de rede, posições atômicas e os fatores de confiabilidade obtidos via refinamento pelo método de Rietveld.

R3c							
	$R_{wp} = 12,71\%, R_p = 7,65\%, \chi^2 = 2,76$						
a = b	= 5,580(1)Å, c	= 13,869(3)Å,	$\alpha = \beta = 90^\circ$, γ	= 120°			
Átomo	x	У	z	B_{iso}			
Bi/Ba	0,000	0,000	-0,007(5)	0,89(7)			
Fe/Ti	0,000	0,000	0,213(4)	0,06(2)			
0	0,444(4)	0,007(2)	0,949(7)	0,00			
		Cm					
	a = b = c =	4,009(1)Å, $\alpha =$	$\beta = \gamma = 90^{\circ}$				
Átomo	x	у	z	Biso			
Bi/Ba	0,000	0,000	0,000	0,06			
Fe/Ti	Fe/Ti 0,500 0,500 0,500 0,20						
0	0,500	0,500	0,000	0,30			

5.2 Difração de Nêutrons

Comparado com os raios X os nêutrons são consideravelmente mais sensíveis às posições de átomos leves como por exemplo os átomos de oxigênios. Em muitos trabalhos [60] há divergência sobre a natureza dos deslocamentos dos oxigênios por difração de raios X, a qual só pode ser resolvida pelo experimento da difração de nêutrons. Com o objetivo de ter mais confiança no resultado de difração de Raios X e para se estudar as

fases magnéticas presentes nas amostras, foram realizadas medidas de difração de nêutrons, para os materiais estudados neste trabalho.

A estrutura magnética da rede R3c antiferromagnética do tipo – G, foi considerada para realizar os refinamentos de Rietveld é apresentada figura 5.10.



Figura 5.10: Estrutura magnética simetria R3c (romboedral), em vermelho estão representados os momentos magnéticos do Fe^{3+} , estrutura antiferromagnético do tipo – G.

5.2.1 O composto BiFeO₃

Na figura 5.11 pode se observar dois padrões de difração, em (a) padrão de difração de nêutrons com comprimento de onda $\lambda = 1,79$ Å e (b) padrão de difração de raios X com comprimento de onda $\lambda = 0,41$ Å. Como a resolução do experimento de difração de raios X é muito maior do que o experimento de difração de nêutrons os picos dos nêutrons são mais alargados em comparação do raios X. Pode se observa na figura 5.11 na distância 4,5 Å temos o aparecimento de um pico que não é observado no padrão de difração de raios X, este pico se deve ao espalhamento da estrutura magnética, no qual só pode ser visto no experimento de difração de nêutrons.



Figura 5.11: Padrão de difração do BFO em função da distância entre planos. (a) difração de nêutrons (rota mecânica) (b) difração de raios X (rota química), o único pico magnético está em torno de 4,5 Å.

Na figura 5.12 é possível observar o perfil de difração de nêutrons do BFO preparado via rota mecânica nas temperaturas de 100 e 300 K, os dados iniciais para realizar o refinamento de Rietveld foram os mesmos utilizados na seção 5.1, utilizando como modelo estrutural o grupo espacial *R3c*. Como já dito, uma das vantagens da difração de nêutrons é a difração que ocorre por causa da estrutura magnética do material.

O BFO apresenta picos de Bragg magnéticos devido ao ordenamento magnético modulado de longo alcance dos momentos magnético dos íons Fe³⁺.

Pelo perfil de difração vemos que a fase BFO foi formada e que há pequena presença de fases secundárias. Foi obtido um excelente ajuste para a amostra de BFO, tendo $\chi^2 = 1,81$ e 2,67 para 100 e 300 K respectivamente, com pequenas variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas em relação aos dados observados na difração de raios X.

Sobre as condições do refinamento, utilizou-se um modelo de duas fases: uma puramente nuclear e uma puramente magnética.



Figura 5.12: Padrão de difração de nêutrons para amostra BFO via rota mecânica nas temperaturas de 100 e 300K.

A estratégia que foi empregada no refinamento dos padrões consistiu em refinar primeiramente a contribuição nuclear, da mesma maneira que na difração de raios X. Para calcular o vetor de propagação magnético devemos selecionar dois picos puramente magnéticos, esta maneira mais usual. Porém no BFO conseguimos visualizar apenas um pico puramente magnético, isso se deve ao fato que a resolução do equipamento permite apenas observar este pico em torno de 22° (figura 5.12). Os outros picos magnéticos estão sobreposto aos pico nucleares. Por isso, nesta tese as informações sobre o vetor de onda magnético foram obtidas do artigo de Sosnowska *et al.* [1].

O vetor de propagação magnético utilizado possui $k_z = 0,083$. No refinamento da fase magnética utilizou-se dois átomos de ferro com spin opostos com grupo espacial triclínico *P*-1.

Nas tabela 5.31 e tabela 5.32 temos os resultados dos refinamentos, que apresentam valores bem próximos do que foi encontrado na seção 5.1.

Tabela 5.31: Resultados para o refinamento estrutural Rietveld do padrão de difração de nêutrons doBFO em 100 K.

R3c						
	$R_{wp} = 14,10$	$0\%, R_{\rm p} = 13,00\%,$	$\chi^2 = 1,819$			
a = b	= 5,5741(1)Å,	c = 13,846(3)Å	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma$	= 120°		
Átomo	Х	у	Z	B _{iso}		
Bi	0,000	0,000	0,000	2,30		
Fe	0,000 0,000 0,220 1,40					
0	O 0,445 0,01906 0,951 2,22					
Fase Magnética						
Fe1	0,000	0,000	0,220	0,27		
Fe2	0,000	0,000	0,720	0,27		

 Tabela 5.32: Resultados do refinamento estrutural Rietveld do padrão de difração de nêutrons do BFO em 300 K.

R3c						
	$R_{wp} = 13.8$	$80\%, R_p = 8,67\%$	$, \chi^2 = 2,67$			
a =	b = 5,574Å, c	= 13,846(3)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma =$	120°		
Átomo	Х	у	Z	Biso		
Bi	0,000	0,000	0,000	1,31		
Fe	0,000	0,000	0,220	1,59		
O 0,446 0,017 0,952 1,64						
Fase magnética						
Fe1	Fe1 0,000 0,000 0,220 0,27					
Fe2	0,000	0,000	0,720	0,27		

Na figura 5.13 temos o padrão de difração de nêutrons para amostra de BFO refinadas com grupo espacial *Cc* (monoclínico). Obtivemos um bom ajuste para os picos nucleares, porém o pico magnético não se ajustou por não haver ainda um modelo para a fase magnética. Podemos observar, que a fase nuclear se ajusta bem da mesma forma que a fase nuclear do grupo espacial *R3c*. Conseguimos um $\chi^2 = 7,8$ um erro alto, porém justificável pela falta da segunda fase, temos os resultados do refinamento na tabela 5.33.



Figura 5.13: Padrão de difração de nêutrons para amostra BFO via rota mecânica na temperatura de 100 K.

Cc						
		100K				
	$R_{wp} = 15,0$	0 %, $R_e = 1,92$ %	$, \chi^2 = 7,80$			
a = 9,777 (4)	Å, b = 5,571 (3)	Å, c = 5,626(2)Å	; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β	= 125,87(2)°		
Átomo	x	у	z	Biso		
Bi	-0,087	0,726	0,002	2,21		
Fe	0,184	0,238	0,214	1,64		
O1 0,450 0,320 0,450 2,37						
O2 0,169 0,440 -0,095 2,69						
03	0,258	0,016	0,520	1,59		

 Tabela 5.33: Resultado do refinamento para amostra BFO utilizando grupo espacial Cc.

5.2.2 Solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT

A figura 5.14 apresenta o padrão de difração de nêutrons na temperatura de 300 K do composto (0,6)BF - (0,4)PT. Os dados iniciais para realizar o refinamento de Rietveld foram retirados do trabalho de V. F. Freitas [5]. Foi utilizado o modelo de

coexistência de uma fase estrutural P4mm (tetragonal) e uma fase magnética P-1 (triclínica) por haver o átomo magnético Fe³⁺ (Figura 5.14 (a)).

Pelo perfil de difração vemos que a fase desejada (perovskita) foi formada. Com o modelo proposto foi obtido um excelente ajuste para o padrão de difração, tendo $\chi^2 =$ 1,85, com pequenas variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas em relação aos dados apresentados por V. F Freitas [5].

Nesta amostra, por não apresentar nenhum pico puramente magnético evidente, realizamos um segundo refinamento utilizando apenas a fase estrutural (figura 5.14 (b)). Obtivemos um refinamento razoável com $\chi^2 = 4,35$, porém tivemos problemas com as intensidades calculadas em relação aos pontos experimentais. Portanto, como já vimos na Figura 5.14 (a), quando adicionamos a fase magnética, obtivemos um resultado excelente no refinamento. Assim, fica demostrado que a fase magnética é essencial para se ter um bom refinamento e que os picos magnéticos se encontram sobrepostos aos picos nucleares. Nas tabela 5.34 e tabela 5.35 temos os resultados dos refinamentos usando as estruturas *P4mm* (Tetragonal - nuclear) e *P*-1 (Triclínica - magnética) e o segundo modelo apenas nuclear utilizando a fase *P4mm*.



Figura 5.14: Perfil de difração de nêutrons para amostra (0,6)BF - (0,4)PT, a) fases P4mm e P-1 (magnética), b) apenas a fase P4mm.

Tabela 5.34: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons da solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT fase nuclear e magnética.

P4mm				
	$R_{wp} = 15,1$	$0\%, R_p = 9,38\%$	$, \chi^2 = 1,85$	
a =	b = 3,832(1)Å	\dot{A} , c = 4,446(3)	Å; $\alpha = \beta = \gamma =$	90°
Átomo	Х	у	Z	Biso
Bi	0,000	0,000	-0,016	2,83
Fe	0,500	0,500	0,538	2,17
01	0,500	0,500	0,144	4,14
02	0,500	0,000	0,656	2,62
<i>P</i> -1				
Fe	0,500	0,500	0,538	2,17

P4mm				
$R_{wp} = 20,50\%, R_p = 9,27\%, \chi^2 = 4,25$				
$a = b = 3,831(1)$ Å, $c = 4,450(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
Átomo	X	у	Z	Biso
Bi	0,000	0,000	0,000	3,06
Fe	0,500	0,500	0,570	0,00
01	0,500	0,500	0,170	3,27
02	0,500	0.000	0,678	1,70

Tabela 5.35: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons dasolução sólida (0,6)BF - (0,4)PT apenas fase nuclear.

5.2.3 Solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT com 3 e 30% de Lantânio.

Nas figura 5.15 (a) e (b) são apresentados os padrões de difração de nêutrons à temperatura de 300 K da solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT com adição de 3 % e 30 % de *La*, respectivamente. Pelos padrões de difração vemos que a fase desejada foi formada em ambas as amostras. Para o refinamento da amostra com 3 % de La (figura 5.15(a)) foi utilizado um modelo com a coexistência dos grupos espaciais *P4mm* e *R3c* retirado do refinamento de difração de raios X, porém não utilizamos as fases magnéticas, o refinamento divergia em poucos ciclos, então se optou a não utilizar modelo magnético, obtivemos um refinamento razoável com $\chi^2 = 4,25$. Como pode-se notar, é necessário a utilização da fase magnética pois alguns picos não se ajustaram às intensidades experimentais, evidenciando a falta da fase magnética. Na tabela 5.36 apresentamos os resultados deste refinamento.

Na figura 5.15(b) temos o padrão de difração ara amostra com 30 % de lantânio, o perfil de difração podemos ver que a fase foi formada e que não há presença de fases secundárias. O refinamento obtivemos um ajuste de $\chi^2 = 3,35$ com pequenas variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas em relação aos dados apresentado na seção sobre difração de raios X. Na tabela 5.37 apresentamos os resultados do refinamento.


Figura 5.15: Perfil de difração de nêutrons para a amostra a) (0,6)BF - (0,4)PT + 3% de Lantânio utilizando apenas fases nucleares b) (0,6)BF - (0,4)PT + 30% de Lantânio fases R3c(nuclear) e P-1 (magnética).

P4mm					
	$R_{wp} = 20,5$	$50\%, R_p = 9,27\%$	$, \chi^2 = 4,25$		
a =	$b = 3,856(1)^{A}$	A, c = 4,333(3)	Å; $\alpha = \beta = \gamma =$	90°	
Átomo	X	у	Z	Biso	
Bi/Pb	0,000	0,000	0,0063	3,30	
Fe/Ti	0,500	0,500	0,432	1,21	
01	O1 0,500 0,500 0,150 4,46				
02	0,500	0,000	0,655	1,42	
		R3c			
a = b	= 5,620(1)Å, o	c = 13,669(3)Å	; $\alpha = \beta = 90^{\circ} \gamma$	= 120°	
Átomo	Х	у	Z	Biso	
Bi/Pb	0,000	0,000	0,000	1,86	
Fe/Ti	0,000	0,000	0,195	0,00	
0	0,409	-0,024	0,950	0,92	

Tabela 5.16: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons da solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT + 3% de La apenas fases nucleares.

Tabela 5.37: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons da solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT + 30% de La utilizando a fase nuclear e magnética.

R3m					
	$R_{wp} = 22,0$	0%, $R_p = 10,40\%$	$, \chi^2 = 3,35$		
а	= b = 5,554(1))Å, c = 6,811Å	; $\alpha = \beta = \gamma = 9$	0°	
Átomo	X	у	Z	Biso	
Bi/Pb	0,000	0,000	0,050	1,30	
Fe/Ti	/ Ti 0,000 0,000 0,549 1,40				
01	O1 0,157 0,842 0,355 1,22				
<i>P</i> -1					
Fe	0,000	0,000	0,549	1.40	

5.2.4 Solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT

A figura 5.16 apresenta o padrão de difração de nêutrons da solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT. Os dados inicias para se realizar o refinamento de Rietveld foram os mesmos utilizados na seção sobre difração de raios X. Fizemos um primeiro teste utilizando a fase *Cm*, porém os picos desta fase não se ajustaram satisfatoriamente. Um segundo refinamento foi feito utilizando-se a fase $Pm\bar{3}m$ (cúbica). Neste modelo obtivemos o resultado apresentado na figura 5.16, com fator de confiabilidade $\chi^2 = 3,20$. Podemos observar que para o pico em destaque a intensidade calculada não se ajusta satisfatoriamente com os dados experimentais. Isto pode estar relacionado com a presença de uma fase magnética da estrutura $Pm\bar{3}m$ (cúbica) que pode estar contribuindo para a intensidade deste pico que não conseguimos identificar.

Na tabela 5.38 apresentamos o resultado do refinamento estrutural, que apresenta valores bem próximos aos encontrados na seção 5.1.



Figura 5.16: Padrão de difração de nêutrons para a solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT.

$Pm\overline{3}m$					
	$R_{wp} = 15,9$	$90\%, R_{\rm p} = 8,45\%$	$\chi^2 = 3,20$		
	a = b = c =	= $4,002(1)$ Å, $\alpha =$	$\beta = \gamma = 90^{\circ}$		
Átomo	X	у	Z	Biso	
Bi/Ba	0,000	0,000	0,220	1,96(2)	
Fe/Ti	0,500	0,500	0,500	1,19(4)	
0	0,500	0,500	0,000	1,60(2)	
		R3c			
a = b	= 5,608(1)Å, d	c = 13,808(3)Å;	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma$	= 120°	
Átomo	Х	у	Z	Biso	
Bi/Ba	0,000	0,000	0,004(7)	3,88(2)	
Fe/Ti	0,000	0,000	0,732(5)	1,89(7)	
0	0,428(3)	0,00(9)	0,986(9)	3,85(3)	
<i>P</i> -1					
Átomo	X	У	Z	Biso	
Fe	0,000	0,000	0,732(5)	1,89	
Fe	0,000	0,000	0,232(5)	1,89	

Tabela 5.38: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da solução sólida (0,3)BF - (0,7)BT.

Foram feitas várias medidas em temperaturas diferentes, porém há poucas modificações na posição do íon ferro e nos parâmetros estruturais, as quais são apresentados na tabela 5.39

Tabela 5.39: Parâmetros de rede do grupo espacial R3c, apresentamos a posição do íon ferro e os parâmetros de qualidade da amostra (0,3)BF - (0,7)BT em várias temperaturas, podemos ver poucas mudanças nos parâmetros de rede e nas posições do íon ferro.

Temperatura (K)	a (Å)	c (Å)	Fez	χ^2
3,6	5,608	13,808	0,732	3,20
302	5,610	13,871	0,730	3,18
406	5,618	13,807	0,735	2,99

5.2.5 Solução sólida (0,9)BF - (0,1)BT

A figura 5.17 apresenta o padão de difração de nêutrons da solução sólida (0,9)BF - (0,1)BT. A fase foi formada e há pequena quantidade de fases secundárias, os dados iniciais para a realização do refinamento de Rietveld foram os mesmos utilizados na seção 5.1.

O pico puramente magnético, que pertence à fase R3c, está em torno de $2\theta = 20^{\circ}$. A intensidade deste pico evidencia que esta é a fase predominante. O modelo estrutural e magnético utilizado considerou apenas a fase romboedral com a sua respectiva fase magnética. Utilizando este modelo, o refinamento apresentou um excelente ajuste com $\chi^2 = 3,40$.

Na tabela 5.40 temos o resultado do refinamento que apresenta valores bem próximos do que foi encontrado seção na 1.1.



Figura 5.17: Padrão de difração de nêutrons para a solução sólida (0,9)BF - (0,1)BT.

	R3c					
	$R_{wp} = 15,9$	$00\%, R_p = 8,45\%$	$, \chi^2 = 3,41$			
a	$= b = 5,576(1)^{2}$	A c = 13,860(1)	Å, $\alpha = \beta = \gamma = 9$	90°		
Átomo	X	у	Z	Biso		
Bi/Ba	0,000	0,000	0,155(7)	1,19(5)		
Fe/Ti	0,000 0,000 0,379(9) 3,58(5)					
0	0,348(4) 0,107(5) 0,091(1) 2,84(9)					
	<i>P</i> -1					
Átomo	Х	у	Z	Biso		
Fe	0,000	0,000	0,379(9)	3,58(5)		
Fe	0,000	0,000	0,879(9)	3,58(5)		

Tabela 5.40: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da solução sólida (0,9)BF - (0,1)BT.

5.3 XAFS (Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X)

5.3.1 XANES

A região de XANES pode ser usada para determinar os estados de valência dos átomos que formam um composto. O ajuste por combinação linear fornece de forma direta a porcentagem Fe^{2+} e Fe^{3+} que existe na amostra, investigada por meio da combinação linear entre espectros dos padrões cristalinos conhecidos FeO, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Na figura 5.18 temos a região ampliada de XANES entre 7110 – 7160 eV, todas as amostras apresentam pelo menos três varreduras para se reduzir o ruído experimental, para uma melhor análise.

Realizando a combinação linear dos materiais FeO, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 utilizando o programa *Athena*, somos capazes de determinar os estados de oxidação dos materiais estudados.



Figura 5.18: Espectros de absorção de raios X na região de XANES dos padrões FeO, $Fe_2O_3 e Fe_3O_4 a$) amostra BFO b) (0,6)BF - (0,4)PT + 3% e 5% de Lantânio c) (0,7)BF - (0,3)BT e (0,9)BF - (0,1)BF.

A figura 5.19 apresenta a combinação linear realizada para a amostra BFO, podemos observar que a curva não se ajusta aos dados experimentais, este comportamento foi observado em todas as amostras analisadas, em todo caso os materiais estudados apresentaram estado de oxidação Fe^{3+} em torno de 95% e Fe^{2+} em torno de 5%, mas os dados não são conclusivos. Porém, na seção sobre difração de nêutrons tivemos bons resultados considerando o estado de oxidação Fe^{3+} .



Figura 5.19: Ajuste por combinação linear dos espectros de absorção de raios X para a determinação do estado de valência dos íons de Fe da amostra BFO.

5.3.2 EXAFS

Os dados iniciais utilizados para ajustar os gráficos de EXAFS foram retirados dos refinamentos de Rietveld das difrações de raios X e alguns dos refinamentos estruturais a partir da difração de nêutrons que foram apresentados nas seções 5.1 e 5.2

Na figura 5.20 é possível observar o padrão de absorção na região de EXAFS das amostras estudadas no intervalo entre 7150 – 7760 eV, todas as amostra apresentam semelhanças entre os espectros.



Figura 5.20: Espectros de absorção de raios X na região de EXAFS normalizada na borda K do ferro para as padrões BFO, (0,6)BF - (0,4)PT + 3% e 5% de Lantânio, (0,7)BF - (0,3)BT e (0,9)BF - (0,1)BF.

Antes de fazer qualquer ajuste foram feitas as pré-análises, utilizando o programa *Athena* as quais foram: remoção de pré e pós-borda, remoção da absorção atômica μ_0 , calibração da energia e conversão ao espaço *k* e média dos espectros de uma mesma amostra.

Na figura 5.21 apresentamos os espectros no espaço k nos quais foi escolhida a ponderação k^2 para se evitar os efeitos do amortecimento do espalhamento inelástico. Por ser tratar de cristais com ordem de longo alcance temos uma boa resolução, com a qual podemos resolver com precisão as distâncias dos vizinhos do ferro. Podemos ver semelhanças entre os espectros na figura 5.21.



Figura 5.21: Oscilações de EXAFS com ponderação k^2 da borda K dos íons de ferro.

Logo que definimos a ponderação k temos que escolher a janela para fazer a transformada de Fourier (TF), então cada frequência de oscilação no espaço k se transforma em um pico no espaço das distancias R que fornece uma distribuição das distâncias entre o átomo alvo e os átomos espalhadores.

A figura 5.22 mostra três TF para as amostras analisadas, podemos observar que no intervalo entre 1 e 2 Å as TF dos compostos são semelhantes, entretanto no intervalo entre 2,5 e 4,5 Å podem ser observadas grandes diferenças.



Figura 5.22: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS das amostras BFO, (0,6)BF - (0,4)PT + 3% de Lantânio (0,7)BF - (0,3)BT.

Para todas as TF dos materiais estudados, utilizamos apenas uma célula unitária perovskita, figura 5.23, utilizando apenas caminhos simples em torno do átomo alvo. Em alguns casos não fomos capazes de completar todos os caminhos simples da perovskita. Para os caminhos simples do BFO da estrutura perovskita com grupo espacial *R3c* (figura 5.23) os átomos mais próximos do átomo alvo, Fe – O com caminhos iguais ou degenerescência N = 3 e Fe – Bi com degenerescência N = 2, a janela de ajuste foi então de ~ 1 – 4 Å que corresponde a perovskita completa na qual temos interesse.



Figura 5.23: Célula unitária perovskita com simetria R3c e caminhos utilizados Fe - O e Fe - Bi para análise de EXAFS.

Os caminhos utilizados para o BFO estão ilustrados na figura 5.24. Podemos observar que o único caminho que não está presente é o Fe - Bi1.4 com degenerescência N = 2 por não conseguimos ajusta-lo ao espectro.



Figura 5.24: Contribuição de cada caminho utilizado nos ajustes dos sinais de EXAFS à magnitude da (TF) para amostra BFO.

Depois desta análise temos que ajustar a curva teórica para o espectro de EXAFS, então para isso precisamos das informações sobre a estrutura da amostra, os dados de entrada obtidos dos resultados da difração de raios X e nêutrons.

Também temos que levar em conta outros parâmetros: a amplitude (S_0) , a variação de energia (ΔE), o deslocamento da distância interatômica (ΔR), e o fator de Debye-Waller (σ^2).

Foi imposto uma condição para fator de Debye Waller ser igual para os caminhos que tiverem átomos iguais. Isso foi necessário por haver muitos caminhos.

Na figura 5.25 é apresentado, o ajuste para o espectro de EXAFS para o BFO utilizando a grupo espacial *R3c*. O ajuste, dentro da janela, obteve uma boa concordância entre o espectro calculado e experimental. Por meio deste ajuste obtivemos a tabela 5.41 com as distancias interatômicas obtidas pelo EXAFS comparando com as distâncias retiradas da difração de raios X. Também apresentamos nesta tabela o fator de Debye-Waller (σ^2) e o fator de qualidade do ajuste.



Figura 5.25: Ajustes de EXAFS obtidos para as amostras de BFO no intervalo de 1 - 4, 2 Å.

Fe-Vizinhos	R(Å) - Raios X	R(Å) - EXAFS	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	ΔE	Fator-R
	DRX				
01.1	1,96	1,77(1)	0,013(2)		
01.2	2,12	1,96(1)	0,013(2)		
Bi1.1	3,08	3,00(3)	0,012(3)		
Bi1.2	3,32	3,35(4)	0,012(3)	6,15(2.38)	0,004
Bi1.3	3,59	3,62(3)	0,012(3)		
Fe1.1	3,98	4,00(2)	0,011(4)		
Bi1.4	3,88	4,23(3)	0,012(3)		

Tabela 5.41: Dados de EXAFS para o BFO, utilizando o grupo espacial R3c,

Na seção 5.1 sobre difração de raios X além de ajustarmos a estrutura cristalina do BFO utilizando o grupo espacial R3c, também propomos que esta poderia ser refinada com o grupo espacial Cc, que fora proposto por nós. Então ajustamos o espectro de EXAFS do BFO utilizando também o grupo espacial Cc e obtivemos o ajuste ilustrado na figura 5.26. Os resultados estão na tabela 5.42. O ajuste da fase Cc se mostrou difícil e não conseguimos um bom modelo.



Figura 5.26: Ajustes de EXAFS obtidos para as amostras de BFO no intervalo de 1, 1 - 5, 5 Å.

Fe-Vizinhos	R(Å) – Raios X DRX	R(Å) - EXAFS	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$\Delta E(eV)$	Fator-R
03.1	1,83	1,62(4)	0,014(4)		
02.1	2,04	2,02(5)	0,014(4)		
01.2	2,06	1,84(4)	0,014(4)		
03.2	2,12	1,90(4)	0,014(4)		
O2.2	2,16	1,94(4)	0,014(4)		
Bi.1	2,98	2,84(4)	0,012(7)		0,019
Bi.2	3,11	2,97(4)	0,012(7)	-7,68(1,9)	
Bi.3	3,19	3,06(4)	0,012(7)		
Bi.4	3,36	3,23(4)	0,017(1)		
Bi.5	3,59	3,31(7)	0,012(7)		
Bi.6	3,73	3,45(7)	0,012(7)		
Bi.7	3,83	3,55(7)	0,012(7)		
Fe.1	3,89	3,98(5)	0,009(3)		

Tabela 5.42: Dados de EXAFS para o BFO, utilizando o grupo espacial Cc

5.3.3 Solução sólida (0,4)BF – (0,6)PT + 3 % de Lantânio.

No espectro de EXAFS desta amostra tivemos que fazer algo diferente em relação à dopagem e também por ela apresentar duas fases R3c e P4mm. Para trabalhar com a dopagem alteramos a porcentagem dos caminhos iguais ou degenerescência dos caminhos. Por exemplo, para a fase R3c temos o caminho Fe – Bi/Pb1.2 que apresenta degenerescência N = 3. Com a dopagem, realizamos a substituição de Bi por Pb na proporção de 40% e 60%, respectivamente, desta forma o caminho Fe – Bi/Pb1.2 se transforme em dois caminhos (Fe – Bi1.2 com degenerescência N = 1,2 e Fe – Pb1.2 com degenerescência N = 1,8) cuja soma dos dois temos o resulto na degenerescência N = 3.

Para duas fases distintas trabalhamos com a amplitude e a porcentagem da fase que obtivemos do método Rietveld, colocamos na variável amplitude a porcentagem de cada fase para ajustar a curva de EXAFS.

Na figura 5.27 é mostrado o ajuste para o espectro de EXAFS para (0,4)BF – (0,6)PT + 3 % de Lantânio utilizando dois grupo espaciais *R3c* e *P4mm*. Os parâmetros estruturais foram dos resultados da difração de raios X. Pode-se notar que obtivermos uma boa concordância entre o espectro calculado e experimental. Por meio deste ajuste obtivemos a tabela 5.44 e tabela 5.45 com as distâncias interatômicas obtidas pelo EXAFS. Também foram inseridas nesta tabela as distâncias obtidas nos refinamentos dos dados da difração de raios X, o fator Debye-Waller (σ^2), o deslocamento da energia (ΔE) e fator de qualidade do ajuste (R).



Figura 5.27: Ajustes de EXAFS obtidos para as amostras de (0,4)BF - (0,6)PT + 3% no intervalo de 1 - 5,5 Å.

Fe-Vizinhos	R(Å) – Raios X DRX	R(Å) - EXAFS	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$\Delta E(eV)$	Fator-R
01.1	2,00	1,8(1)	0,005(9)		
01.2	2,07	2,0(2)	0,005(9)		
Bi/Pb1.1	3,03	2,8(1)	0,009(1)		
Bi/Pb1.2	3,33	3,46(9)	0,009(1)	0,102	0,002
Bi/Pb1.3	3,58	3,7(2)	0,009(1)		
Bi/Pb1.4	3,79	3,6(1)	0,009(1)		
Fe/Ti1.1	3,96	3,9(3)	0,009(1)		

Tabela 5.44: Dados de EXAFS para o (0,4)BF - (0,6)PT + 3%, utilizando o grupo espacial R3c.

Tabela 5.45: Dados de EXAFS para o (0,4)BF - (0,6)PT + 3%, utilizando o grupo espacial P4mm.

Fe-Vizinhos	R(A) - Raios X	$R(Å^2) - EXAFS$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
	DRX		
01.1	1,22	1,34(3)	0,005(9)
02.1	2,00	1,97(9)	0,004(2)
01.2	3,11	2,84(9)	0,005(9)
Bi/Pb1.1	2,67	2,51(8)	0,01(1)
Bi/Pb1.2	3,14	2,99(8)	0,01(1)
Bi/Pb1.3	3,81	3,66(8)	0,01(1)
Fe/Ti1.1	3,85	4,05(2)	0,01(2)
Bi/Pb1.4	4,16	4,01(8)	0,01(1)

5.3.4 Soluções sólidas (0,3)BF – (0,7)BT e (0,9)BF – (0,1)BT

Na figura 5.28 são mostrados os ajustes para o espectro de EXAFS para as amostras (0,3)BF - (0,7)BT e (0,9)BF - (0,1)BT (figura 5.28(a) e (b), respectivamente). Obtivermos uma boa concordância entre os espectros calculados e experimentais. Por meio destes ajustes obtivemos as tabela 5.46, tabela5.47 e tabela 5.48 com as distâncias interatômicas obtidas pelo EXAFS.

Sobre os grupos espaciais utilizados para a amostra (0,3)BF - (0,7)BT, fizemos vários testes utilizando os grupos espaciais R3c e Cm, porém não obtivemos resultados razoáveis por isso utilizamos os grupo espaciais R3c e $Pm\overline{3}m$ onde obtivemos melhores resultados.



Figura 5.28: Ajustes de EXAFS obtidos para as amostras a) (0,3)BF - (0,7)BT no intervalo de 1 - 4,5 Å e (0,9)BF - (0,1)BT no intervalo de 1 - 4,5 Å.

Fe-Vizinhos	R(A) - Raios X	$R(\text{\AA}) - EXAFS$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$\Delta E(eV)$	Fator-R
	DRX				
0.1	1,95	1,96(1)	0,007(1)		
0.2	2,07	2,04(3)	0,01(1)		0,002
Bi1.1	3,06	3,03(3)	0,006(4)		
Bi1.2	3,30	3,4(1)	0,02(1)	-2,34(2,26)	
Bi1.3	3,57	3,7(1)	0,02(1)		
Fe1.1	3,96	4,0(1)	0,011(3)		
Bi1.4	3,86	3,6(2)	0,0008(4)		

Tabela 5.46: Dados de EXAFS para o (0,9)BF - (0,1)BT, utilizando o grupo espacial R3c.

Tabela 5.47: Dados de EXAFS para (0,3)BF – (0,7)BT, utilizando o grupo espacial Pm-3m.

Fe-Vizinhos	R(Å) – Raios X DRX	R(Å) - EXAFS	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$\Delta E(eV)$	Fator-R
0.1	2,0014	2,01(1)	0,007(2)		
Bi.1	2,8305	3,09(4)	0,013(5)	3,17(1,20)	0,02
Bi.2	4,0029	3,66(2)	0,004(2)		
Fe.1	4,0029	4,17(2)	0,011(3)		

Tabela 5.48: Dados de EXAFS para o (0,3)BF - (0,7)BT, utilizando o grupo espacial R3c.

Fe-Vizinhos	R(Å) - Raios X	R(Å) - EXAFS	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
	DRX		
0.1	1,99	2,2(1)	0,001(1)
0.2	2,06	2,07(1)	0,007(2)
Bi.1	3,14	2,81(2)	0,013(5)
Bi.2	3,34	3,01(2)	0,013(2)
Bi.3	3,55	3,81(4)	0,013(2)
Bi.4	3,75	4,02(4)	0,013(2)
Fe.1	3,97	4,13(2)	0,011(3)

5.4 Teoria do Funcional da densidade - DFT

Nesta seção iremos apresentar um complemento aos estudos estruturais feitos até agora usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Foram feitos cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas nas amostras BFO, (0,6)BF - (0,4)PT (sem adição de La) e (0,3)BF - (0,7)BT. As energias de Fermi (E_F) foram normalizadas para as bandas e para os DOS, nas quais foram consideradas como sendo o zero. As simulações foram feitas considerando-se a configuração de um sistema antiferromagnético do tipo – G.

As direções para a simetria romboedral e monoclínica foi utilizada os caminhos da simétrica cúbica simples ilustrado na figura 5.29, estes estão listadas na tabela 5.49 e o caminho utilizado foi $R - \Gamma - X - M - \Gamma$.



(a) Zona de Brillouin: *Pm*3*m*

(b) Zona de Brillouin: P4mm

Figura 5.29: Zona de Brillouin para a simetria cúbica e tetragonal simples [61].

	$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$
Γ	0	0	0
R	0	0,5	0,5
X	0	0	0,5
Μ	0,5	0,5	0

Tabela 5.49: Pontos de alta simetria do sistema cúbico e tetragonal.

Na figura 5.30 é apresentada a estrutura de banda e a densidade de estados (DOS) para o BFO utilizando o grupo espacial R3c, a fase Cc quando foi relaxada se reduziu a fase R3c, deixando as bandas e o DOS iguais, então não colocaremos estes resultados para a estrutura Cc.

Para a fase R3c (figura 5.30(a)) o mínimo das energias da banda de condução está no caminho entre os pontos de alta simetria M e Γ , enquanto o máximo da banda de valência está no ponto M, significando que o gap de energia é indireto e essa diferença leva a um valor igual a 0,9 eV, que se enquadra dentro de um intervalo em que são classificados os materiais semicondutores, um valor muito próximo do obtido por Ravindran et. al. [38].

As análises do DOS para a fase R3c, figura 5.30(a), é possível notar que os orbitais do oxigênio (O²⁻) são os que mais contribuem para as bandas de valência, junto com uma parcela do ferro (Fe³⁺). Os orbitais dos íons de bismuto (Bi³⁺), têm pouca contribuição para a camada de valência. A banda de condução é predominante devido aos elétrons do Fe³⁺.

Os momentos magnéticos calculados para o Fe³⁺ no estado fundamental foram de 3,68 μ_B na fase *R*3*c*. Este resultado é muito similar ao já reportado por Palewicz *et al*. [61] que é de 3,86 μ_B .

A figura 5.30 (b) e (c) apresenta a solução sólida BF - PT quepossui a coexistência de dois grupos espaciais distintos. Então foi realizado duas simulações, para cada grupo espacial que são as fases tetragonal (*P4mm*) e romboedral (*R3m*).

Para construir as posições atômicas de entrada da simulação seguimos os seguintes passos: na célula unitária pseudocúbica do BFO existem 40 átomos no total: 8 átomos de Bismuto, 8 átomos de Ferro e 24 átomos de oxigênio; o objetivo foi substituir uma porcentagem aproximada de 40% de átomos de Bismuto por átomos de Chumbo e 40 % de átomos de Ferro por átomos de Titânio. Portando, foram substituídos 3 átomos de Bismuto e 3 átomos de Ferro por Chumbo e Titânio, respectivamente. Fazendo está substituição correspondeu a 37,5 % de átomo.

Na figura 5.30 (b) são apresentadas as estruturas de bandas e DOS para a solução sólida BF – PT sem adição de La.

Na figura 5.30 (a) e (b) podemos observar que ocorreu uma separação da polarização de spin na estrutura de banda, sendo possível identificar diferenças na contribuição dos *spin Up* e *spin Down*. Isto é devido à polarização existente no sistema, que leva a quebra da degenerescência entre os spins em torno do nível de fermi.

Na figura 5.30 (b) vemos as bandas para a fase R3m. O mínimo das energias da banda de condução está no caminho entre M e Γ , enquanto o máximo da banda de valência está no ponto M, significando que o *gap* de energia é indireto e essa diferença leva a um valor igual a 0,4 eV. Este valor se enquadra dentro de um intervalo em que são classificados os materiais semicondutores, e também temos que levar em conta que o DFT subestima o valor do *gap*. Na figura 5.30 (c) temos as bandas da fase *P4mm* as quais apresentam comportamento metálico.

As curvas do DOS das fases P4mm e R3m estão apresentadas ao lado das respectivas bandas. É possível notar que os orbitais O²⁻ são os que contribuem para as bandas de valência nas duas fases, junto com pequena parcela do Fe³⁺. Os orbitais do Fe³⁺ e uma pequena parcela de O²⁻ são os que mais contribuem para a camada de condução.

Os momentos magnéticos calculados para o Fe³⁺ e Ti²⁺ na estrutura *P4mm* foram de 3,75 μ_B e 0,21 μ_B , respectivamente, e na estrutura *R3m* foram de 3,66 μ_B e 0,24 μ_B , respectivamente.



Figura 5.30: Estruturas de banda e densidades de estados (DOS) dos compostos (a) BFO, fase R3c, (b) BF-PT, fase R3c, (c) BF-PT, fase P4mm.

Na figura 5.31 (a) e (b), temos a amostra BF-BT que apresenta em sua estrutura dois grupos espaciais distintos. Realizamos duas simulações, uma para o grupo espacial R3c (rombedral) e outra para o grupo espacial $Pm\overline{3}m$ (cúbico).

Para construir as posições dos átomos da amostra BF-BT usamos o mesmo método que a amostra BF – PT, ou seja, utilizamos uma célula pseudocúbica com 40 átomos no total: 8 átomos de Bismuto, 8 átomos de Ferro e 24 átomos de oxigênio. O objetivo é substituir uma porcentagem aproximada de 70 % de Bário e Titânio nas posições atômicas do Bismuto e do Ferro, respectivamente. Portando, foram substituídos 6 átomos de Bismuto e 6 átomos de Ferro por átomos de Bário e Titânio, respectivamente. Esta substituição corresponde a 75 % de substituição, próximo aos 70 % que desejávamos.

Na figura 5.31 (a) (fase R3c), o mínimo das energias da banda de condução está no caminho entre R e Γ , enquanto o máximo da banda de valência está no ponto R, significando que o *gap* de energia é indireto e essa diferença leva a um valor igual a 0,51 eV. Na figura 5.31 (b) a fase $Pm\overline{3}m$ mostra um *gap* mínimo de 0.09 eV.

As análises do DOS, é possível notar que os orbitais O²⁻ são os que contribuem para as bandas de valência nas duas fases, predominantemente. Para este material, ao contrário do que foi observado para BF-PT, a camada de condução é ocupado em sua maior parte pelos os orbitais do íon de Ti²⁺ com uma pequena parcela de Fe³⁺.

Os momentos magnéticos calculados para o Fe³⁺ e Ti²⁺ na estrutura *R*3*c* foram de $3,77\mu_B$ e $0,007\mu_B$, respectivamente, e na estrutura $Pm\overline{3}m$ foram de $3,90\mu_B$ e $0,14\mu_B$, respectivamente.



Figura 5.31: *Estruturas de banda e densidades de estados (DOS) dos compostos (a)* BF-BT, fase R3c, (b) BF-BT, fase $Pm\overline{3}m$.

5.5 Mapas de densidade eletrônica por DFT e MEM.

O objetivo desta seção é analisar as densidades eletrônicas que pode nos fornece informações preciosas sobre como estão distribuídas as ligações nos nossos compostos assim podemos analisar a origem da ferroeletricidade, as hibridizações que ocorrem entre (Bi³⁺,Pb²⁺,Ba²⁺)(6s, 6p) e O²⁻(2p), a atuação dos pares solitários de elétrons (*lone pairs*) que ocorrem entre bismuto e oxigênio.

As hibridizações são importantes porque estabilizam as estruturas perovskitas, estas podem aumentar ou diminuir a ferroeletricidade nos materiais, logo diferenciar onde ocorrem é de especial interesse. Quantificaremos as ligações químicas utilizando a mínima densidade eletrônica (MED), que é a mínima densidade eletrônica entre dois átomos, para avaliar se uma ligação tem caráter iônico ou covalente se é fraca ou forte.

Iremos utilizar a combinação do método Rietveld e a técnica da máxima entropia (MEM) para obter os mapas de densidade eletrônica experimental (MEM) e cálculos *abinitio* usando o DFT para gerar mapas de densidade eletrônica teóricos (DFT). As estruturas dos compostos não foram relaxadas na simulação, para podermos realizar a comparação direta entre as densidades eletrônicas via MEM e DFT.

Os cálculos por DFT são realizados no estado fundamental (0 K) e técnica da máxima entropia foi realizada a temperatura ambiente, portanto haverá diferenças nas densidades eletrônicas, porém o comportamento das amostras é previsto.

Os planos analisados em relação a perovskita serão (001) e (002) que contém as ligações entre Bi – O e Fe – O como podemos observar na figura 5.32.



Figura 5.32: Plano (001) e (002) da perovskita.

5.5.1 O composto BiFeO₃

Na figura 5.33 (a) e (b) temos os mapas de MEM, e figura 5.33 (c) e (d) são mapas do DFT para o grupo espacial R3c.

De acordo com o modelo iônico as perovskitas não poderiam ter ligações com caráter covalente, em nossos estudos todos os compostos apresentaram pelo menos uma ligação de caráter covalente. A ligação covalente entre bismuto e oxigênio, de acordo com trabalhos anteriores, se deve a existência no íon de bismuto dos pares solitários de elétrons (*lone pairs*) que intermedia a ligação com o íon oxigênio.

Podemos ver a interação dos pares solitários de elétrons entre O1 – Bi2 comprovada pela alta densidade eletrônica desta ligação, observando os gráficos de densidade eletrônica em 1D, figura 5.35 (a) e (c). A atuação dos pares solitários (*lone pairs*) é caracterizado pela hibridização entre as camada Bi³⁺(6s) e O²⁻(2p). Podemos observar o mesmo comportamento com a estrutura *Cc* figura 5.34 (a) e (c).

Na seção 5.4, figura 5.30 (a) foram apresentadas as densidades de estados (DOS), no qual foi observado que haveria ligações entre as camadas do bismuto e do oxigênio.

Nas figuras 5.33 (b) e figura 5.34 (b) temos os mapas de MEM para os grupos espaciais R3c e Cc respectivamente e figuras 5.33 (d) e figura 5.34 (d) temos os mapas do DFT para os grupos espaciais R3c e Cc respectivamente, estes são os planos que contém as ligações entre ferro e oxigênio. Nos mapas que contém a ligação entre Fe³⁺ – O²⁻, ocorre o deslocamento do íon Fe na estrutura R3c em direção ao oxigênio O2. A ligação Fe – O2 é mais forte do que a ligação Fe – O1

Na figura 5.35 (b) e (d), densidade eletrônica em 1D, podemos ver essa diferença, na tabela 5.50 temos os MED (densidade eletrônica mínima) que nos dá uma noção de quão forte é esta ligação.

Na estrutura *Cc* o deslocamento do ferro se dá na direção do oxigênio *O1*, tanto nos mapas de MEM e DFT esta ligação é mais forte como podemos ver na figura 5.36 (c) e (d) mapa em 1D e pelo MED na tabela 5.51.

As ligações covalentes que ocorrem entre $\text{Fe}^{3+}(3\text{d}) - \text{O}^{2-}(2\text{p})$ seria um fator chave para o aumento da ferroeletricidade e para o aumento da temperatura Cure (T_c).



Figura 5.33: Estrutura R3c, (a) e (b) densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo 1,0 eÅ⁻³ mínimo 0,05 eÅ⁻³ com intervalo de 0,01 eÅ⁻³. (c) e (d) densidades eletrônicas via DFT linhas equipotenciais máximo 0,1 eÅ⁻³ mínimos de 0,0 eÅ⁻³ e intervalo de 0,01 eÅ⁻³.



Figura 5.34: Estrutura Cc, (a) e (b) densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo $1,0 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$ mínimo $0,0 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$ com intervalo de $0,03 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$. (c) e (d) densidade eletrônica obtidas via DFT linhas equipotenciais máximo de $1,0 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$ mínimos de $0,0 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$ e intervalo de $0,03 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$.



Figura 5.35: Densidade eletrônica em 1D, estrutura R3c (a) e (b) MEM, (c) e (d) DFT.



Figura 5.36: Densidade eletrônica em 1D, estrutura Cc (a) e (c) MEM, (b) e (d) DFT.

R3c						
Ligação	Distancia de ligação (Å)	$MEM-MED(eÅ^{-3})$	$DFT-MED(eÅ^{-3})$			
Fe-O1	2,124	0,746	0,033			
Fe-O2	1,960	0,917	0,044			
O1-Bi1	2,531	0,659	0,021			
O1-Bi2	2,286	0,789	0,024			
O1-Bi3	3,236	0,328	0,006			
O1-Bi4	3,459	0,365	0,007			

Tabela 5.50: Distância em angstrom entre os cátions e os ânions das principais ligações e valores da mínima densidade eletrônica (MED) em $e^{A^{-3}}$ para cada ligação por meio do MEM e DFT.

Tabela 5.51: Distância em angstrom entre os cátions e os ânions das principais ligações e valores da mínima densidade eletrônica (MED) em $e^{A^{-3}}$ entre cada ligação das amostras por meio do MEM e DFT.

Cc						
Ligação	Distancia de ligação (Å)	MEM - $MED(eÅ^{-3})$	$DFT - MED(e^{A^{-3}})$			
Fe-O1	1,930	1,487	0,047			
Fe-O2	1,951	1,194	0,046			
Fe-O3	2,039	1,355	0,039			
Fe-O4	2,218	1,271	0,027			
O1-Bi1	2,637	0,825	0,018			
O1-Bi2	2,138	1,797	0,042			
O1-Bi3	3,154	1,052	0,007			
O1-Bi4	3,556	0,613	0,004			

5.5.2 Solução sólida (0,6)BF - (0,4)PT

Podemos melhorar a ferroeletricidade nos materiais multiferroicos pela substituição controlada dos cátions A e B na perovskita, desta forma ocorrerá modificações na estrutura e em suas ligações químicas.

Na solução sólida (0,6)BF – (0,4)PT temos a substituição de 40 % do Bismuto e Ferro por Titânio e Chumbo, esta apresenta duas fases, como visto na difração de raios X e nêutrons, portanto foi realizado duas simulações para cada fase.

Na figura 5.37 temos a estrutura R3c (Romboedral) e figura 5.38 temos a estrutura P4mm (Tetragonal). A figura 5.37 (a) e (c) são os mapas de MEM e DFT respectivamente, este é o plano que contém as ligações de bismuto e oxigênio. Podemos observar que a ligação O1 - Bi apresenta a maior densidade do plano, sendo portando a ligação com maior força como podemos observar o gráfico de densidade eletrônica em 1D figura 5.37 (a) e (c) e na tabela que contém os MED tabela 5.52, confirmado assim a presença dos

pares solitários de elétrons intermediando a ligação. Os gráficos de DOS apresentados na seção 5.4, figura 5.30 (b) confirma que haveria ligações entre esses átomos. Podemos observar também que nos mapas de MEM aparecem distorções na nuvem eletrônica do bismuto que não conseguimos simular usando o DFT.

As ligações entre oxigênio e bismuto na fase *P4mm* (tetragonal) são apresentados na figura 5.38 (a) e (c) estes são os mapas de MEM e DFT respectivamente. O plano é simétrico, portanto todas as ligações são iguais, observando o gráfico da figura 5.40 (a) e (c) são os mapas de MEM e DFT respectivamente em 1D. O MEM tem características covalente com alta densidade de elétrons entre os íons bismuto e oxigênio, diferente do mapa de DFT que apresenta um comportamento mais iônico.

Na figura 5.37 (b) vemos o plano das ligações entre Fe - O dos mapas de MEM da fase R3c. Há um deslocamento da nuvem eletrônica em direção aos oxigênios O2, com excesso de carga nesta região. Também podemos observar que a nuvem eletrônica do ferro se distorce para direção dos O2, isso é uma evidência da ferroeletricidade do material. Na figura 5.37 (d) temos o plano das ligações entre Fe - O dos mapas de DFT da fase R3c, como se pode observar não conseguimos reproduzir as distorções na nuvem eletrônica visualizadas nos mapas de MEM, porém o MED dos dois mapas se comporta de maneira similar, a ligação Fe – O2 é mais a forte, como podemos ver na densidade eletrônica em 1D figura 5.39 (b) e (d) e a tabela com os MED tabela 5.52.

Na figura 5.38 (b) temos o mapa da MEM da fase *P4mm* onde é apresentado a maior distorção, esta fase apresenta alta tetragonalidade (c/a), isto quer dizer que o eixo "c" é muito maior que eixo "a" da perovskita. Pelo mapa de MEM vemos as ligações entre Fe – O, estas ligações são desiguais e a um grande deslocamento do íon Fe³⁺ em direção do oxigênio O4. A nuvem eletrônica nos mapas de DFT, figura 5.38 (d), também é observado esse grande deslocamento na direção do O4. O MED das densidades teórica e experimental tem o mesmo comportamento figura 5.40 (b) e (d) e tabela 5.53



Figura 5.37: Grupo espacial R3c (a) e (b) densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo 0,6 eÅ⁻³ mínimo 0,2 eÅ⁻³ com intervalo de 0,05 eÅ⁻³. (c) e (d) densidade eletrônica obtidas via DFT linhas equipotenciais máximo de 0,1 eÅ⁻³ mínimos de 0,0 eÅ⁻³ e intervalo de 0,01 eÅ⁻³.



Figura 5.38: Grupo espacial P4mm (a) e (b) densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo 1,0 eÅ⁻³ mínimo 0,05eÅ⁻³ com intervalo de 0,05 eÅ⁻³. (c) e (c) densidade eletrônica obtidas via DFT linhas equipotenciais máximo de 1,0 eÅ⁻³ mínimos de 0 eÅ⁻³ e intervalo de 0,01 eÅ⁻³.



Figura 5.39: Densidade eletronica em 1D estrutura R3c (a) e (b) MEM, (c) e (d) DFT.



Figura 5.40: Densidade eletrônica em 1D estrutura P4mm (a) e (b) MEM, (b) e (d) DFT.

R3m					
Ligação	Distancia de ligação (Å)	MEM - $MED(eÅ^{-3})$	DFT - $MED(eÅ^{-3})$		
Fe/Ti-O1	2,024	0,190	0,039		
Fe/Ti-O2	1,986	0,245	0,041		
O1-Bi/Pb1	2,800	0,038	0,013		
O1-Bi/Pb2	2,598	0,107	0,019		
O1-Bi/Pb3	2,865	0,038	0,012		
O1-Bi/Pb4	3,048	0,015	0,009		

Tabela 5.52: Distância em Å entre os cátions e os ânions das principais ligações valores da mínima densidade eletrônica (MED) em $e^{A^{-3}}$ entre cada ligação das amostras utilizando MEM e DFT.

Tabela 5.53: Distância em Å entre os cátions e os ânions das principais ligações valores da mínima densidade eletrônica (MEED) em $e^{A^{-3}}$ entre cada ligação das amostras utilizando MEM e DFT.

P4mm					
Ligação	Distancia de ligação (Å)	MEM - $MED(eÅ^{-3})$	DFT - $MED(eÅ^{-3})$		
Fe/Ti-O1	1,977	0,868	0,042		
Fe/Ti-O2	1,871	0,634	0,011		
Fe/Ti-O3	1,977	0,868	0,042		
Fe/Ti-O4	2,510	1,157	0,071		
O1-Bi/Pb	2,793	0,266	0,012		

5.5.3 Solução sólida (0,3)BF - (0,7)BT

A solução sólida (0,3)BF – (0,7)BT de acordo com os resultados da difração de raios X e nêutrons, apresenta duas fases em sua composição, a fase R3c (romboedral) e $Pm\overline{3}m$ (cúbica).

A primeira fase a ser analisada é a R3c figura 5.41 (a) o plano contém as ligações entre bismuto e oxigênio, podemos ver claramente que houve a hibridização entre O1 – Bi2 evidenciando que os pares solitários de elétrons (*lone pairs*) estão ativos. Observando os gráficos da figura 5.43 (a) densidade em 1D e tabela dos MED, tabela 5.54, a ligação O1 – Bi2 tem a maior densidade eletrônica, evidenciando a hibridização entre os orbitas Bi(6s) e O(2p). A figura 5.41 (c) mostra o mapa da DFT na qual se mostra uma excelente concordância para o mapa de MEM, na qual podemos observar na figura 5.42 (a) e (c) densidade em 1D e tabela 5.54 com os MED mostrando que o comportamento dos mapas da MEM e DFT são similares.

Na figura 5.42 (a) e (c) a fase $Pm\overline{3}m$, nesta imagem temos as ligações entre os bismutos e oxigênios. Como a fase é cúbica as ligações químicas são iguais, os mapas de MEM têm caráter covalente, da mesma forma que os mapas da DFT também tem caráter

mais covalente e podemos confirmar observando figura 5.44 densidades em 1D e tabela 5.55 apresentando os MED.

Na figura 5.41 temos os mapas da MEM e DFT, para estrutura R3c, entre os íons Fe - O as ligações apresentam caráter covalente de acordo com a densidade em 1D figura 5.43 (b) e (d) por meio tabela 5.54 os MED confirmam a natureza da ligação. Ainda nos mapas, existe um deslocamento da densidade eletrônica a direção dos oxigênios O2 a ligação Fe – O2 é a mais forte.

Tivemos uma boa concordância entre os mapas das densidades eletrônica experimental e teórica para ligações Fe – O e Bi – O, os MED tiveram o mesmo comportamento.

Na figura 5.42 (b) e (c) vemos os mapas da MEM e DFT entre os íons Fe - O para a estrutura $Pm\overline{3}m$, sendo o sistema cúbico esperamos que as ligações sejam iguais. As ligações apresentam caráter covalente de acordo com a densidade em 1D figura 5.44 e pelos valores do MED tabela 5.55.



Figura 5.41: fase R3c (a) e (b) densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo 1,0 eÅ⁻³ mínimo 0,0 eÅ⁻³ com intervalo de 0,1 eÅ⁻³ (c) e (d) densidade eletrônica obtidas por DFT linhas equipotenciais máximo de 1,0 eÅ⁻³ mínimos de 0,0 eÅ⁻³ e intervalo de 0,01 eÅ⁻³.



Figura 5.42: fase $Pm\overline{3}m(a) e(b)$ densidades eletrônica via MEM linhas equipotenciais máximo 2,0 eÅ⁻³ mínimo 0,3 eÅ⁻³ com intervalo de 0,1 eÅ⁻³. (c) e (d) densidade eletrônica obtidas via DFT linhas equipotenciais máximo de 1,0 eÅ⁻³ mínimos de 0 eÅ⁻³ e intervalo de 0,02eÅ⁻³.



Figura 5.43: Densidade eletrônica em 1D da estrutura R3c (a) e (c) MEM e (b) e (d) DFT.



Figura 5.44: Densidade eletrônica em 1D Pm-3m (a) MEM e (b) DFT.

R3m					
Ligação	DFT - $MED(e^{A^{-3}})$				
Fe/Ti-O1	2,093	0,316	0,033		
Fe/Ti-O2	1,934	0,352	0,047		
O-Bi/Ba1	2,518	0,352	0,023		
O-Bi/Ba2	2,373	0,457	0,031		
O-Bi/Ba3	3,304	0,158	0,006		
O-Bi/Ba4	3,152	0,194	0,007		

Tabela 5.54: Distância em Å entre os cátions e os ânions das principais ligações valores da mínima densidade eletrônica (MEED) em $eÅ^{-3}$ entre cada ligação das amostras utilizando MEM e DFT.

Tabela 5.55: Distância em Å entre os cátions e os ânions das principais ligações valores da mínimadensidade eletrônica (MED) em $e^{A^{-3}}$ entre cada ligação das amostras utilizando MEM e DFT.

$Pm\overline{3}m$							
Ligação Distancia de ligação (Å) MEM - $MED(e^{A^{-3}})$ DFT - $MED(e^{A^{-3}})$							
Fe/Ti-O1	2,000	0,157	0,041				
O1-Bi/Ba	2,829	0,108	0,014				

5.5.4 As densidades eletrônicas da fase romboedral.

Como todas as amostras apresentam uma fase romboedral, é conveniente fazermos uma comparação entre as densidades eletrônicas experimental e teórica. Os parâmetros que utilizaremos são densidade eletrônicas mínima (MED) e a distância, que são apresentados na tabela 5.56 e tabela 5.57 utilizando as técnicas de MEM e DFT respectivamente.

O BFO foi utilizado como amostra padrão para comparar com os outros compostos para termos uma ideia de quanto as amostras do BF-BT e BF-PT. Primeiro vamos analisar os resultados obtidos pela técnica de MEM, a ligação entre Fe – O1, esta ligação para ambos BF-BT e BF-PT diminui, temos também a diminuição da densidade eletrônica em relação ao BFO.

A ligação Fe – O2 se altera pouco, porém temos uma grande diminuição da densidade em relação ao BFO para os compostos BF-BT e BF-PT.

As ligações O1 – Bi1,Bi2 aumentam, as densidade diminuem como esperado para os dois composto em comparação com BFO, as ligações O1 – Bi3,Bi4 elas diminuem, porém as densidades eletrônicas também diminuem.

Em comparação ao BFO o sistema BF-BT e BF-PT nas concentrações estudadas, é observado que cada vez mais seu caráter covalente se altera para o caráter iônico.

Timera	DE DE DE DE DE DE						
Ligação	DI	0	DF-	·DI	DF	BF-P1	
	<i>MED</i> (e Å ⁻³)/distância(Å)		<i>MED</i> (e Å ⁻³)/distância(Å)		$MED(e^{A^{-3}})/distância(A)$		
Fe-01	0,746	2,124	0,190	2,024	0,316	2,093	
<i>Fe-O2</i>	0,917	1,960	0,245	1,986	0,352	1,934	
01-Bi1	0,659	2,531	0,038	2,800	0,352	2,518	
01-Bi2	0,789	2,286	0,107	2,598	0,457	2,373	
01-Bi3	0,328	3,236	0,038	2,865	0,158	3,304	
01-Bi4	0,365	3,459	0,015	3,048	0,194	3,152	

Tabela 5.56: Comparação entre as distâncias e densidades eletrônicas mínimas (MED) para as fases romboedral obtidas pelo MEM.

Em relação as densidades eletrônicas obtidas por DFT não tivemos o mesmo comportamento do que a obtidas pelo MEM, as variações nas densidades foram mais suaves. Em relação ao BFO o BF-BT e BF-PT não se mostraram mais iônicos, mas seu caráter covalente.

Tabela 5.57: Comparação entre as distâncias e as densidades eletrônicas mínimas (MED) para as fases romboedral obtidas por DFT.

Ligação	BFO		BF-BT		BF-PT	
	$MED(e^{\text{Å}^{-3}})/\text{distancia}(\text{\AA})$		$MED(e^{\text{Å}^{-3}})/\text{distancia}(\text{Å})$		$MED(e^{\text{\AA}^{-3}})/\text{distânci}a(\text{\AA})$	
<i>Fe-O1</i>	0,033	2,124	0,039	2,024	0,033	2,093
<i>Fe-O2</i>	0,044	1,960	0,041	1,986	0,047	1,934
O1-Bil	0,021	2,531	0,013	2,800	0,023	2,518
O1-Bi2	0,024	2,286	0,019	2,598	0,031	2,373
O1-Bi3	0,006	3,236	0,012	2,865	0,006	3,304
O1-Bi4	0,007	3,459	0,009	3,048	0,007	3,152
Capítulo 6

6 Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesta tese abordamos com sucesso questões importantes sobre as estruturas dos compostos $BiFeO_3$, $(0,4)BiFeO_3 - (0,6)PbTiO_3$ dopado com 3 e 5% de lantânio, $(0,3)BiFeO_3 - (0,7)BaTiO_3$ e $(0,9)BiFeO_3 - (0,1)BaTiO_3$ utilizando as técnicas de difração de raios X de alta resolução seguido do refinamento do método de Rietveld e do Método da Máxima Entropia, difração nêutrons, espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) e para complementar foram realizados cálculos por primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

Por difração de raios X de alta resolução (síncrotron) realizada nos laboratórios LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ANL - Argonne National Laboratory, revisitamos o composto BFO sobre várias condições, refizemos os refinamentos de Rietveld e chegamos à conclusão de que tanto o grupo espacial R3c (romboedral) quanto o grupo espacial Cc (monoclínico) podem descrever a estrutura cristalina do BFO. Utilizando a técnica de difração de nêutrons o refinamento mostrou, de maneira similar, que as fases R3c e Cc podem descrever a estrutura cristalina do BFO, porém a estrutura magnética da fase Cc continua ainda indeterminada. Na técnica de XANES e EXAFS analisamos a borda K do ferro e, mais uma vez vimos que tanto a fase R3c como a fase Cc podem descrever a estrutura os ajustes das curvas a fase Cc tivemos maior dificuldade em trabalhar.

A partir de cálculos *ab-inito* usando o DFT obtivemos uma boa simulação e o BFO se mostrou semicondutor, porém com *gap* estreito para as duas fases, R3c enquanto que a fase *Cc* se reduziu a fase *R3c*, a partir deste dado da simulação podemos concluir que a fase *R3c* é que descreve o composto BFO.

Por meio das densidades eletrônicas respondemos questões importantes sobre as ligações químicas analisadas por MEM e DFT nos permitem determinar com confiança a distribuição da densidade eletrônica, podemos confirmar a atuação dos *lone pairs* na ligação Bi – O que demonstraram a evidência experimental e teórica da hibridização entre os orbitais Bi (6s, 6p) e O (2p) a hibridização entre Fe - O que acompanha com forte covalência, também seria um fator para a ferroeletricidade.

A solução sólida (0,4)BiFeO₃ – (0,6)PbTiO₃ dopada com 3 e 5% de lantânio foram observados um modelo de coexistência das fases *R*3*m* (romboedral) e *P*4*mm* (tetragonal) para 3 e 5% de lantânio. Na difração nêutrons conseguimos ajustar a fase magnética para ambos os compostos. Na técnica de XAFS trabalhamos apenas com a dopagem de 3 % Nas simulações por DFT escolhemos o composto com porcentagem de 5 % de lantânio para fazer as simulações por apresentar um melhor refinamento estrutural. Encontramos que a fase *R*3*m* é condutora, a fase *P*4*mm* obtivemos um *gap* estreito semicondutor. Comparando as densidades eletrônicas teórica e experimental vimos o aparecimento dos *lone pairs* na ligação Bi - O porém sem tanta intensidade como no BFO. Nas ligações Fe - O a nuvem eletrônica do ferro se mostrou distorcida na direção dos íons oxigênio, explicando assim a polarização elétrica. Para a fase *P*4*mm* e as ligações tem caráter covalente. As ligações Fe – O são distorcidas com alta densidade eletrônicas em direção a um dos oxigênios por haver alta tetragonalidade (c/a).

Para os compostos (0,3)BiFeO₃ – (0,7)BaTiO₃ e (0,9)BiFeO₃ – (0,1)BaTiO₃ as análises por difração de raios X e de nêutrons mostram claramente a existência das fases *R3c* (romboedral) e *Pm*3*m* (tetragonal) para o primeiro composto e apenas *R3c* para o último. Os ajuste de EXAFS para os duas soluções sólidas confirmaram-se as distâncias Fe – O e Fe – Bi obtidas pela difração de raios X. Para a simulação escolhemos a composição (0,3) BiFeO₃ – (0,7)BaTiO₃ por apresentar melhores resultados na difração de raios X. Esta composição apresentou para as duas fases *gap* estreito semicondutor. As densidades eletrônicas apresentaram ótima concordância entre os resultados teórico e experimental e mostraram que os *lone pairs* continuaram ativos, porém com menor intensidade comparado com o BFO, neste composto as ligações se mostram mais iônicas.

Como perspectivas futuras, pretendemos aperfeiçoar as simulações utilizando novos códigos que implementam o DFT, em particular o OpenMX. Além disso, pretendemos trabalhar com outros compostos multiferroicos a base de $BiFeO_3$, aperfeiçoar os refinamentos com difração de nêutrons, tentar encontrar um modelo para a fase magnética do grupo espacial Cc, realizar mais estudos com os ajustes de XAFS e, finalmente, entender melhor a correção de energia de Hubbard para aplicar em estudos futuros.

Artigos Publicados e Apresentações de Trabalhos

Artigos publicados durante o período de Doutorado:

Freitas, V. F., Dias, G. S., Protzek, O. A., Montanher, D. Z., Catellani, I. B., Silva, D. M., Cótica, L. F., Santos, I. A.. "Structural phase relations in perovskite-structured BiFeO₃-based multiferroic compounds. Journal of Advanced Ceramics", v. 2, p. 103-111, 2013.

Cótica, L. F., Freitas, V. F., Catellani, I. B., ; Santos, I. A., Garcia, D., Eiras, J. A.. "*Highresolution structural studies and covalent bond interactions in BiFeO3-PbTiO3 compounds: The role of ferroism.*" Applied Physics Letters, v. **101**, p. 172903, 2012.

Catellani, I. B., Dias, G. S., Santos, I. A., Guo, R., Bhalla, A. S., "Maximum Entropy Method Applied in the Experimental Visualization of Electron Density Distributions in BiFeO₃". Integrated Ferroelectrics, v. **166**, p. 168-174, 2015.

Catellani, I. B., Santos, G., Pastoril, J. C.; Oliveira, B., Santos, I. A Guo, R., Bhalla, A. S., Cótica, L. F.. "*Study of BaTiO₃ electronic structure using the maximum entropy method and density theory calculations*." Integrated Ferroelectrics, 2016.

Apresentações de trabalhos durante o período de Doutorado:

Evento: **I Encontro de Físicos do Sul**, 2013 Local: Curitiba/PR Tipo: Poster Título: "*Método da máxima entropia aplicada a solução de problemas cristalográficos*"

Evento: **Symposium on Emerging Multifunctional and Bio-Directed Materials**, 2014 Local: San Antonio/Texas Tipo: Poster Título: "Theoretical and Experimental Studies in Chemical Bonding in BiFeO₃-based Compositions" Evento: **Materials Science & Technology**, 2014 Local: Pittsburgh/Pensilvânia Tipo: Poster Título: "*Maximum Entropy Method Applied in the Experimental Visualization of Electron Density Distributions in BiFeO*₃"

Evento: Second International Workshop on Advances in Multifunctional Multiferroic Materials and Their Application, 2015

Local: Maringá/PR

Tipo: Oral

Título: "Ab Initio Calculations and Maximum Entropy Method Applied to the Visualization of Electron Density Distributions in BiFeO₃."

7 Bibliografia

- 1. SOSNOWSKA, I. "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite". Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 15, 1982.
- 2. MOREAU, J. M. et al. "*Ferroletric BiFeO₃ x-rays and neutron diffraction study*". J. Phys. Chem. Solids, v. 32, p. 1315-1320., 1971.
- 3. SOSNOWSKA, I.; PRZENIOSŁO, R.; PALEWICZ, A. "Monoclinic Deformation of Crystal Lattice of Bulk a-BiFeO₃: High Resolution Synchrotron Radiation Studies". Journal of the Physical Society of Japan, v. 81, 22 março 2012.
- 4. CATALAN, G.; F. SCOTT, J. "Physics and Applications of Bismuth Ferrite". Advanced Materials, p. 2463 2485, 2009.
- FREITAS, V. F. O "Composto BiFeO₃-PbTiO₃ Dopado com La: Relações propriedade/estrutura". Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p. 198, 2011.
- 6. GOTARDO, R. A. M. et al. "*Ferroic states and phase coexistence in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions*", Journal of applied physics, v. 112, 2012.
- KIYANAGI, R. et al. "Structural and Magnetic Phase Determination of (1x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Solid Solution". Journal of the physical society of japan, v. 81, 2012.
- KITTEL, C. "*Introdução à física do estado sólido'*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978.
- 9. KITTEL, C. "Introduction to solid state physics". John Woiley and Sons. Inc., 1978.
- 10. FERREIRA, F. et al. "X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskit"e. Journal of Synchrotron Radiation, n. 13, 2006.
- 11. ERICH H. KISI, C. J. H. "*Applications of neutron powder diffraction*." 1. ed. Oxford: Oxford University Press, v. 1, 2008.
- 12. YOUNG, R. A. "The Rietveld Method". New York: Oxford University Press, 1995.
- KOICHI, M.; FUJIO, I. "VESTA a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis". Journal of Applied Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, Dezembro 2011.
- 14. GULL, S.; DANIELL, G. "*Image reconstruction from incomplete and noisy data*". Nature, v. 272, p. 686–690, 1978.
- 15. COPPENS, P. "X-ray charge densities and chemical bonding." 1. ed. Oxford University Press, 1997.

- 16. CONRADSON, S. D. XAFS "A Technique to Probe Local Structure". Los Alamos Science, v. 26, p. 423 435, 2000.
- 17. DAVID, S. S.; JANICE, S. A." *Density functional theory: A Practical Introduction*". New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- CAPELLE, K. "A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory". VIII'th Summer School on Electronic Structure of the Brazilian Physical Society., São Carlos, 18 Novembro 2006.
- 19. THOMAS, L. H. "*The calculation of atomic fields*." Cambridge Philosophical Society, v. 23, p. 542-548, 1927.
- 20. FERMI, E.; PHYSIK, Z., v. 48:73, 1928.
- 21. HOHENBERG, ; KOHN, W. "Inhomogeneous Electron Gas". Physical Review B, v. 136, 1964.
- 22. KOHN, W.; SHAM, L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". Phys. Rev. A, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- PARR, R. G.; WEITAO, Y. "Density-functional theory of atoms and molecules". New York: Oxford University Press, 1994.
- 24. PERDEW, J. P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,". **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 8822 8824, Junho 1996.
- 25. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. "Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density". Phys. Rev. B, v. 37, p. 785 789, Janeiro 1988.
- 26. BECKE, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,". **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098 3100, 1988.
- 27. WOLFRAM, ; ELLIALTIOGLU, S. I. A. S. I. "*Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites''*. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, v. 1, 2006.
- SOSNOWSKA, I. et al. "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 160, p. 384 - 385, 1996.
- 29. FERRI, E. A. V. et al. "Síntese e propriedades do multiferróico BiFeO₃ preparado via sol-gel". 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 15 a 19 Novembro 2006.
- SZAFRANIAK, I. et al. "Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis". Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 4399–4402, 30 março 2007.

- 31. JIA, D. C. et al. "*Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders.*" Journal of the European Ceramic Society, p. 5, 17 maio 2009.
- 32. MICHEL, C. et al. "*The atomic structure of BiFeO₃*". Solid State Communications, v. 7, 1969.
- 33. KISELEV, . S. V.; OZEROV, . R. P.; ZHDANOV, . G. S. "Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction". Soviet Physics Doklady, p. 742-744, 1963.
- 34. GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie.. Naturwissenschaften, Oslo, v. 21, p. 77-485, 1926.
- 35. SHANNON, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". Acta Crystallographica Section A, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- HAUMONT, R. et al. "Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃". PHYSICAL REVIEW B, v. 78, p. 8, 23 Outubro 2008.
- 37. ARNOLD, D. C. et al. "*The* β*-to-*γ *Transition in BiFeO₃: A Powder Neutron*". Advance Functional materials, v. 20, p. 2116–2123, 2010.
- 38. RAVINDRAN, P. "Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in *BiFeO*₃". **Physical Review B**, n. 74, 2006.
- 39. CÓTICA, L. F. et al. "Ferroic states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compound"s. Journal of applied physics, v. 111, Junho 2012.
- 40. FREITAS, V. F. et al. "*High-resolution structural studies and covalent bond interactions in BiFeO₃-PbTiO₃ compounds: The role of ferroism*". Applied Physics Letters, v. 101, Outubro 2012.
- 41. CHENG, J. et al. "Dielectric and magnetic enhancements in BiFeO₃ PbTiO₃ solid solutions with La". Applied Physics Litters, v. 89, 2006.
- 42. LEIST, T. et al. "Shift in Morphotropic Phase Boundary in La-Doped BiFeO₃-PbTiO₃ Piezoceramics". Japanese Journal of Applied Physics, v. 48, 2009.
- 43. GOTARDO, R. A. M. "Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos." Universidade estadal de Maringá. maringá, p. 156. 2011.
- BHATTACHARJEE, S. et al. "Unambiguous evidence for magnetoelectric coupling of multiferroic origin in (0.73)BiFeO₃-(0.27)PbTiO₃". Applied physics letters, v. 96, 2009.

- 45. YONEDA, et al. "Local Structure of BiFeO₃–BaTiO₃ Mixture". Japanese Journal of Applied Physics, v. 47, n. 9, p. 7590–7594, 2008.
- 46. DIAS, G. S. "Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de Bi_(1-x)La_xFeO₃ obtidas por diferentes rotas de sinterização". Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p. 152, 2010.
- 47. SOCHODOLAK, P. V. "Preparação e caracterização do composto multiferróico magnetoelétrico BiFeO₃ via método sol gel"., Grarapuava-PR, 2009.
- 48. LNLS Brazilian Synchrotron Light Laboratory, 2016. Disponivel em: br/>http://lnls.cnpem.br/>htt
- 49. WALKO, D. A. "Operation of Cyberstar Scintillation Detecto"r. Argonne National Laboratory, Fevereiro 2003.
- 50. ARGONNE National Laboratory. Argonne National Laboratory. Disponivel em: ">http://www.anl.gov/>. Acesso em: 07 Março 2016.
- 51. IZUMI, F.; MOMMA, K. "*Three-Dimensional Visualization in Powder*" *Diffraction*. **Solid State Phenomena**, v. 130, p. 15-20, 2007.
- 52. IZUMI, F.; IKEDA, T. "The split pseudo-voigt function is applied for the other reflection"s. Mater. Sci. Forum, v. 321 324, p. 198, 200.
- 53. TÖBBENS, D. et al. E9: "The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center". Materials Science Forum, v. 378-381, p. 288-293, Outubro 2001.
- 54. RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "An Introduction to the program FullProf 2000". Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS). v. 1, 2001.
- 55. COLLINS, D.. "Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization". Nature, v. 298, p. 49 51, Julho 1982.
- 56. TAKATA, M. et al. "Direct Observation of Orbital Order in Manganites by MEM Charge-Density Study". Journal of the Physical Society of Japan, v. 68, n. 7, p. 2190-2193, 1999.
- 57. IZUMI, F. "Beyond the ability of Rietveld analysis: MEM-based pattern fitting." Solid State Ionics, v. 172, p. 1–6, 31 Agosto 2004.
- 58. CATELLANI, I. B. "Estudos das propriedades estruturais do composto BiFeO₃ via difração de raios x de alta resolução e cálculos de densidade eletrônica". Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 105. 2012.
- 59. SOSNOWSKA, I. et al. "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 160, p. 384-385, 1996.

- 60. FISCHER, P. et al. "Temperature dependence of the crystal and magnetic", v. 13, 1980.
- 61. PALEWICZ, A. et al. "Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study". Acta Crystallographica Section B, v. B63, Maio 2007.
- 62. SHMUELI, U. S. "Theories and Techniques of Crystal Structure". 1. ed. IUCr, 2007.
- 63. DAVID, W. I. F. et al. "*Structure Determination from Powder Diffraction Data*". 1. ed. IUCR, v. 1, 2006.
- 64. HUBBARD, J. "Electron Correlations in Narrow Energy Bands". Proceeding of Royal Society physical A, v. 276, n. 1365, 26 Novembro 1963.
- 65. SIESTA. Siesta. Disponivel em: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/selector.html>. Acesso em: 21 mar. 2016.
- 66. MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. "O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade ?" Gazeta de física, Coimbra, 2006.
- 67. KUMAR, ; SRINIVAS, A.; SURYANARAYANA, S. V. "Structure property relations in BiFeO₃/BaTiO₃ solid solutions". Journal of applied physics, v. 87, n. 855, 2000.
- 68. HAUMONT, R. et al. "*Effect of high pressure on multiferroic BiFeO*₃". **PHYSICAL REVIEW B**, v. 79, p. 10, 18 Maio 2009.
- 69. DIÉGUEZ, O. et al. "First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃". PHYSICAL REVIEW B, v. 83, p. 12, 2011.
- 70. BÉA, H. E. A. "Evidence for Room-Temperature Multiferroicity in a Compound with a Giant Axial Ratio". Physical Review latters, v. 102, 29 Maio 2009.
- FREEMAN, A. J.; WIMMER, E. "Density functional theory as a major tool in computational materials science,". Annual Review of Materials Science, v. 25, p. 7 - 36, 1995.
- GREELEY, ; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. "Electronic structure and catalysis on metal surfaces,". Annual Review of Physical Chemistry, v. 53, n. 1, p. 319 - 348, 2002.
- 73. YANO, J.; YACHANDRA, V. K. "X-ray absorption spectroscopy". Photosynth Res, v. 102, p. 241–254, 04 Agosto 2009.
- 74. CURTAROLO, W. S. A. S. "*High-throughput electronic band structure*". Computational Materials Science, v. 49, n. 2, p. 299 312, 2010.

75. BILBAO crystallographic server. **http:** //www.cryst.ehu.es/. Disponivel em: <http://www.cryst.ehu.es/>. Acesso em: 15 set. 2016.