



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ODAIR GONÇALVES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$**

Maringá
2020

ODAIR GONÇALVES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$**

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá

2020

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

O48e

Oliveira, Odair Gonçalves de

Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de compostos Bi_{1-x}NdxFeO₃ / Odair Gonçalves de Oliveira. -- Maringá, PR, 2020.
134 f.: 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, 2020.

1. Propriedades estruturais. 2. Propriedades magnética. 3. Refinamento Rietveld. 4. Estrutura eletrônica. 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 23.ed. 530.412

ODAIR GONÇALVES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$**

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

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica - Orientador
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Paulo Willian Carvalho Sarvezuk
Universidade Tecnológica do Paraná - UTFPR/Campo Mourão

Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya
Universidade Federal do Paraná - UFPR

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

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

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Pedro (in memoriam) e Adelaide.
A minha amada esposa, Luisa Raquel
e aos meus filhos Eloah e Pedro.*

Agradecimentos

Ao Criador pelo dom da vida.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação deste trabalho. Além de sua dedicação, competência e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pelos ensinamentos e comprometimento com a ciência. Ao professor Dr. Breno Ferraz de Oliveira, por seu apoio e ajuda na construção dos gráficos.

Ao doutorando Rafael Trautwein Santiago por toda ajuda e dedicação. Ao doutorando Eduardo Volnistem pela amizade e ajuda nos momentos em que precisei.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UEM e a todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Ao Grupo de Desenvolvimento de Materiais Multifuncionais do DFI-UEM pelo suporte ao meu trabalho. A instituição CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao meus colegas de laboratório por toda ajuda nos momentos de necessidade, tanto nos conhecimentos físicos como nos momentos de descontração.

De maneira especial quero agradecer ao professor Dr. Anuar José Mincache que tanto me ajudou e professora Dra. Ludmilla Magalhães Silva. Pessoas incríveis, que terei como amigos não importando a distância.

Agradeço aos meus pais, Pedro Gonçalves de Oliveira (*in memoriam*) e Adelaide Batista de Oliveira, por serem o maior exemplo de perseverança na busca do conhecimento e que apesar das dificuldades souberam transmitir toda sua sabedoria e apoio. A minha amada esposa Luisa Raquel e aos meus filhos Eloah e Pedro que me fizeram entender que a vida não teria sentido sem eles.

Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.

Albert Einstein

Resumo

Neste trabalho as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ com $x = 0,025; x = 0,05; x = 0,075; x = 0,10; x = 0,125; x = 0,15$ e $x = 0,20$ foram preparadas usando moagem em altas energias seguido de sinterização. Para investigar as estruturas cristalinas e magnéticas das composições em estudo, foram realizadas análises por difrações de raios X e de nêutrons. Através do refinamento Rietveld associado ao Método da Máxima Entropia verificamos que o aumento gradual de neodímio induz a uma transição da fase romboédrica ($R3c$) para a fase ortorrômbica ($Pbam$). Porém, a presença de uma terceira fase que auxilia na transição entre as fases romboédrica e ortorrômbica foi identificada. A partir dos refinamentos dos padrões de difração de nêutrons, verificamos que os parâmetros estruturais s , t , d , ζ e ω do octaedro FeO_6 influenciam diretamente na evolução da intensidade do momento magnético do íon Fe^{3+} , pois o aumento das distorções implicou em um aumento no valor do momento magnético do íon Fe^{3+} na fase AFM. O momento magnético resultante devido a um estado ferromagnético fraco também foi observado e seu comportamento parece estar ligado ao ω do octaedro FeO_6 . Nos estudos com a variação de temperatura vimos que o momento magnético AFM diminui com o aumento da temperatura. Observamos, em temperatura ambiente, um processo contínuo e suave de reorientação de spins até $x = 0,125$. A partir de $x = 0,15$ vimos uma reorientação de um estado ligeiramente diferente de G_x para um estado $G_xG_yG_z$. Em relação à ciclóide de spins, foi observado uma expansão no valor do período até $x = 0,125$, alcançando 1064 Å. Observando a relação da polarização elétrica com o volume da célula unitária e com o deslocamento iônico ao longo do eixo c , podemos dizer que ela está aumentando para valores com maior concentração de Nd, assim como, o momento magnético resultante da fase ferromagnética fraca. Com estes resultados podemos sugerir que o efeito magnetoelétrico aumenta com o aumento da concentração de Nd nas composições $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

Palavras chave: BiFeO_3 , Refinamento Rietveld, Estrutura Eletrônica, Estrutura Magnética.

Abstract

In this work, the $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ compounds with $x = 0.025$; $x = 0.05$; $x = 0.075$; $x = 0.10$; $x = 0.125$; $x = 0.15$ and $x = 0.20$ were prepared using high-energy ball-milling followed by sintering. To obtain the crystalline structures and magnetic properties data of the studied compositions, X-ray and neutron diffraction measurements were performed. Through the Rietveld refinement, associated with the Maximum Entropy Method, we found that a gradual increase of neodymium substitution induces a phase transition from rhombohedral ($R3c$) to orthorhombic ($Pbam$) phase. However, the presence of a third phase, that assists in the transition from rhombohedral to orthorhombic phase was identified. From the refinements of the neutron diffraction patterns, we verified that the structural parameters s , t , d , ζ and ω directly influence the evolution of the intensity of Fe^{3+} ion magnetic moment. The increase in distortions implied an increase in the value of Fe^{3+} ion magnetic moment at the AFM phase. The resulting magnetic moment due to a weak ferromagnetic state was also observed. Its behaviour seems to be linked to the FeO_6 octahedron ω . In the studies at different temperatures, we have seen that the AFM magnetic moment decreases with increasing temperature. Also, we observed, at room temperature, a continuous and smooth process of spins re-orientation up to $x = 0.125$. From $x = 0.15$ we saw a reorientation from a state slightly different from G_x to a $G_x G_y G_z$ state. Regarding the spin cycloid, an expansion in the period value was observed up to $x = 0.125$, reaching 1064 Å. Observing the relationship between electrical polarization and the unit cell volume and the ionic displacement along c axis, it is possible to say that the polarization is increasing with the increase of the concentration of Nd, as well as the magnetic moment resulting from the weak ferromagnetic phase. With these results, we can suggest that the magnetoelectric effect increases with the increase of the Nd concentration in the $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ compositions.

Key words: BiFeO_3 , Rietveld Refinement, Electronic Structure, Magnetic Structure.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração de: (a) uma base contendo três átomos; (b) um cristal, no qual em cada ponto da rede é colocado a base de átomos. Figura adaptada da referência [1].	3
1.2	Representação de (a) uma célula unitária e (b) dos parâmetros de rede.	4
1.3	Relação entre os sistemas cristalinos e as redes de Bravais. Figura adaptada da referência [2].	5
1.4	(a) Estrutura cúbica ideal da perovskita. (b) Compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas.	6
1.5	Rotações dos octaedros BX_6 podem levar a estrutura perovskita a ter uma simetria: (a) Romboedral e (b) Ortorrômbica [3].	7
1.6	Representação da estrutura cúbica de perovskita: combinação de octaedros (BX_6 em marrom) e cuboctaedros (AX_{12} em roxo). As esferas vermelhas indicam os ânions.	8
1.7	Representação dos íons B interligados por um íon X.	9
1.8	Representação da interação de supertroca.	10
1.9	Possíveis ordenamentos antiferromagnéticos para uma rede cúbica simples.	10
1.10	Ilustração de uma estrutura tipo perovskita ABX_3 : (a) na fase parelétrica e (b) na fase ferroelétrica.	11
1.11	Diagrama esquemático dos parâmetros de ordem e acoplamento entre eles em um material multiferróico. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico \mathbf{E} controla a polarização \mathbf{P} , o campo magnético \mathbf{H} controla a magnetização \mathbf{M} e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “ <i>stress</i> ”) controla o “ <i>strain</i> ” (deformação relativa) ϵ , que é compactação ou contração.	12
1.12	Padrão de difração de raios X do BiFeO_3 a 300 K usando radiação $\text{Cu } K\alpha$. Os asteriscos correspondem à fase secundária (indesejada) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. O BiFeO_3 está presente como fase principal [4].	15
1.13	(a) Estrutura cristalina do composto BiFeO_3 na configuração hexagonal, construída com o programa Vesta a partir dos dados da referência [5]. (b) Octaedro FeO_6 da estrutura BiFeO_3	16

1.14	Esquema de uma estrutura $R3c$ romboédrica, onde os cátions são deslocados ao longo da direção $[111]$ relativo aos ânions, e os octaedros de oxigênio giram com sentido contrário em torno da linha central de $[111]$	16
1.15	Projeção do octaedro de oxigênio de BiFeO_3 , no plano hexagonal (xy) . As esferas vermelhas e azuis denotam as posições dos íons de oxigênio ideais e reais, respectivamente, e ω é o ângulo de inclinação do octaedro. Os deslocamentos catiônicos são perpendiculares ao plano da figura, adaptado da referência [6].	17
1.16	Deslocamentos s e t do Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, ao longo do eixo hexagonal $[001]$	18
1.17	Projeções da estrutura perovskita romboédrica vista ao longo da direção z em eixos hexagonais: (a) $\omega = 0^\circ$; (b) $\omega = 15^\circ$. Os triângulos representam faces coplanares do octaedro BO_6 , que se encontram no plano xy ; os íons A são representados como círculos nos vértices da célula unitária hexagonal, todos os triângulos são iguais e possuem arestas de mesma medida [7].	19
1.18	Representação esquemática do ciclóide de spin. Os spins antiferromagnéticos (flechas azul e verde) dão origem a um momento magnético resultante (flechas roxas). Os spins estão contidos dentro do plano definido pelo vetor de polarização (vermelho) e o vetor de propagação cicloidal (preto), adaptado da referência [4].	20
1.19	(a) Difratoograma normalizado de TOF do BiFeO_3 , a curva contínua representa o difratoograma calculado para o modelo proposto de configuração de spin. (b) Parte da estrutura do BiFeO_3 onde somente os íons de ferro e oxigênio são mostrados. As flechas indicam a direção do momento magnético do íon Fe^{3+} no modelo de Sosnowska <i>et al.</i> (figura adaptada da referência [8]).	20
1.20	Diagrama esquemático indicando as transições estruturais e magnéticas que ocorrem no sistema $(\text{Bi}/\text{Nd})\text{FeO}_3$. As temperaturas das transições de fase estruturais foram deduzidas de medições de difração de nêutrons de temperatura variável, enquanto as temperaturas das transições magnéticas foram inferidas de medições magnéticas. A fase O1 é paraelétrica, a fase R é ferroelétrica e a fase O2 é supostamente antiferroelétrica [9].	25
2.1	Representação dos feixes de raios X incidentes (amarelos) e espalhados (verdes) por um cristal.	28
2.2	Exemplos de índices de Miller para três planos cristalinos.	28
2.3	Ilustração da diferença de caminho para os raios espalhados por dois centros dispersores separados por uma distância \mathbf{r} [10].	30

2.4	Construção no espaço \mathbf{k} mostrando como encontrar as zonas de Brillouin de uma rede quadrada. Traçando um plano no ponto médio entre o ponto da origem e seus primeiros vizinhos (circulo azul) e entre os segundos vizinhos (circulo vermelho). Esses planos estão representados pelas linhas tracejadas e para esse caso, a primeira zona de Brillouin encontra-se no quadrado formado no centro [10].	32
2.5	Difratômetro de nêutrons de alta resolução HB-2A. Localizado no reator isotópico de alto fluxo, no laboratório nacional de Oak Ridge. A distância da amostra aos detectores é de 1 m [11].	40
2.6	Esquema do difratômetro HB-2A [12].	41
2.7	Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt ($H=2$) [13].	45
3.1	Distribuição de densidade de elétrons da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$, dados obtidos a partir da difração de luz Síncrotron . O refinamento Rietveld com os grupos espaciais; (a) e (b) $R3c+Pnma$; (c) e (d) $R3c$, obteve χ^2 igual a 3,53 e 4,09, respectivamente.	59
3.2	Difratogramas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de raios X com radiação de $\text{Cu } K\alpha$	60
3.3	Refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ das amostras (a) $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (b) $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	61
3.4	Variação percentual das de fases obtidas no refinamento estrutural de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtido a partir dos padrões de DRX com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ refinados utilizando o método de Rietveld e o MEM.	62
3.5	Difratogramas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de raios X com radiação síncrotron.	64
3.6	Refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX com radiação síncrotron das amostras (a) $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (b) $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	65
3.7	Variação percentual da constituição de fases de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX com radiação de síncrotron.	66
3.8	Célula unitária tipo Perovskita do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Na imagem o íon de ferro é representado por Fe, os íons de oxigênio por O e os íons de bismuto/neodímio por Bi. As regiões de superfície roxa e cinza dos íons Bi correspondem aos percentuais de bismuto e neodímio, respectivamente, contidos na amostra.	69
3.9	Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para a amostra com $x = 0, 10$	71

3.10	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	73
3.11	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	74
3.12	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,925}\text{Nd}_{0,075}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	75
3.13	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	76
3.14	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	77
3.15	Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.	78
3.16	Difratogramas dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de nêutrons em temperatura ambiente.	79
3.17	Variação percentual da constituição de fases de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtido a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DN.	81
3.18	Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral, triclínica e ortorrômbica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ em dependência da concentração de Nd.	83
3.19	Projeção da estrutura romboédrica vista ao longo da direção z em eixos hexagonais. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento Rietveld da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	84
3.20	Parâmetros estruturais dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras que possuem fase principal romboédrica. Os parâmetros s e t descrevem as mudanças dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e <i>strain</i> do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o <i>tilt</i> do ângulo.	85
3.21	(a) Configuração inicial com os momentos magnéticos, $\mathbf{M}_{\text{Fe}1}$ e $\mathbf{M}_{\text{Fe}2}$, dos dois átomos de ferro na célula unitária orientados antiferromagneticamente e colinearmente no plano (111), permitindo um ferromagnetismo fraco por simetria. (b) Os dois momentos magnéticos de ferro giram no plano (111) para que haja uma magnetização espontânea resultante \mathbf{M} [14].	87

3.22	Variação percentual da constituição de fases magnéticas de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtidos a partir dos refinamentos dos padrões de DN.	88
3.23	Momento magnético (a) resultante na fase FMF e (b) AFM em função da concentração de Nd.	89
3.24	Esquema das orientações dos momentos magnéticos da fase AFM em função do aumento da concentração de neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento estrutural e magnético.	91
3.25	Esquema das orientações dos momentos magnéticos da fase AFM em função do aumento da concentração de neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, vista ao longo da direção z em eixos hexagonais. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento estrutural e magnético.	92
3.26	Reorientação dos momentos magnéticos em função da concentração de Nd. Os ângulos de giro foram calculados tendo como base a orientação do momento magnético AFM da composição com $x = 0,025$	93
3.27	Período da ciclóide em função da concentração de Nd.	94
3.28	(a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e <i>strain</i> do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o <i>tilt</i> do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.	97
3.29	Parâmetros estruturais do BiFeO_3 em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e <i>strain</i> do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o <i>tilt</i> do ângulo. As linhas verticais indicam transições de fase. Região: A é ferroelétrico–antiferromagnético; B é ferroelétrico–paramagnético; C é paraelétrico–paramagnético [6].	98
3.30	Volume da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.	99
3.31	(a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e <i>strain</i> do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o <i>tilt</i> do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.	101

3.32	Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral e triclínica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.	102
3.33	(a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e <i>strain</i> do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o <i>tilt</i> do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.	103
3.34	Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral e triclínica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.	104
3.35	Diagrama esquemático indicando as transições estruturais e magnéticas que ocorrem no sistema $(\text{Bi}/\text{Nd})\text{FeO}_3$. Adaptado de [9].	105

Lista de Tabelas

1.1	Sistemas cristalinos	5
1.2	Posições atômicas determinadas por Moreau <i>et al.</i> para o composto BiFeO_3 [5].	15
1.3	Posições dos íons na célula unitária hexagonal do tipo ABO_3 , composto com grupo espacial $R3c$, usadas por Megaw e Darlington [15].	18
2.1	Tipo de sinterização.	27
2.2	Coefficientes de espalhamento atômico para os íons envolvidos neste trabalho.	34
2.3	Parâmetros experimentais utilizados na Difração de Raios X.	36
2.4	Propriedades físicas do nêutron.	38
2.5	Fatores de espalhamento coerentes b_c e secções eficazes σ_a para os elementos com número atômico Z e número de massa A	38
2.6	Parâmetros experimentais utilizados na Difração de Nêutrons.	41
3.1	Grupos espaciais testados.	58
3.2	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	62
3.3	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	63
3.4	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	67
3.5	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	68
3.6	Distâncias de ligação entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ de acordo com os raios iônicos definidos por Shannon [16].	69
3.7	Distâncias de ligação entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras com simetria romboédrica ($R3c$).	70
3.8	Distâncias de ligação entre os íons da amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ com simetria ortorrômbica ($Pbam$).	71
3.9	Valores de MED entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras com simetria romboédrica ($R3c$).	72

3.10	Valores de MED entre os íons da amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ com simetria ortorrômbica ($Pbam$).	72
3.11	Fase magnética usada para ajustar os dados de difração de nêutrons da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$.	80
3.12	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos estruturais e magnéticos dos padrões de difração nêutrons dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.	81
3.13	Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos estruturais e magnéticos dos padrões de difração de nêutrons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.	82

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Introdução	1
1 Fundamentação Teórica	3
1.1 Estrutura Cristalina	3
1.2 Estrutura Perovskita	6
1.2.1 Propriedades Eletrônicas	9
1.2.2 Multiferroicidade	11
1.3 Sistema BiFeO ₃	14
1.3.1 Estrutura	15
1.3.2 Propriedades Magnéticas	19
1.3.3 Propriedades Elétricas	21
1.3.4 Substituição no sítio A ou B da perovskita ABO ₃	22
2 Materiais e Métodos	26
2.1 Preparação das amostras	26
2.2 Fundamentos da difração de raios X	27
2.2.1 Índices de miller	27
2.2.2 Rede recíproca	29
2.2.3 Codição para que ocorra a difração	29
2.2.4 Forma e intensidade da linha	32
2.2.5 Difrátômetro utilizado para difração de raios X	35
2.3 Fundamentos da difração de nêutrons	36
2.3.1 Produção de nêutrons	36
2.3.2 Propriedades dos nêutrons	37
2.3.3 Difração de nêutrons: informações contidas em um difratograma	38
2.3.4 Difrátômetro de nêutrons	39
2.3.5 Principais diferenças entre DRX e DN	42
2.4 Refinamento estrutural: método de Rietveld	42

2.4.1	Requerimentos experimentais	43
2.4.2	Perfil do pico difratado	43
2.4.3	Fator de estrutura e de assimetria	45
2.4.4	Parâmetros do refinamento	46
2.4.5	Método dos mínimos quadrados	47
2.4.6	Fatores de qualidade de ajuste	48
2.4.7	Refinamento de estruturas magnéticas	49
2.4.8	FullProf	52
2.4.9	RIETAN-FP	53
2.5	Método da máxima entropia (MEM) na cristalografia	53
2.5.1	Dysnomia	56
2.5.2	VESTA	56
3	Resultados e Discussão	58
3.1	Difração de Raios X	58
3.1.1	DRX - radiação do Cu $K\alpha$	60
3.1.2	DRX - radiação síncrotron (12 keV)	64
3.1.3	Método da Máxima Entropia	69
3.2	Difração de Nêutrons (DN)	79
3.2.1	Estudo da variação da concentração de neodímio em temperatura ambiente	79
3.2.2	Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$	96
3.2.3	Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	100
3.2.4	Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	103
3.2.5	Diagrama de fases	105
	Conclusão	106
	Referências Bibliográficas	109

Introdução

Nas últimas décadas, materiais ferrícos e multiferrícos têm estimulado um número cada vez maior de pesquisas, principalmente devido à sua significativa promessa tecnológica de aplicação em novos dispositivos.

O BiFeO_3 é considerado um dos principais candidatos para aplicações magnetoelétricas à temperatura ambiente. A estrutura cristalina de BiFeO_3 pode ser descrita como estrutura perovskita romboédrica do tipo ABO_3 com grupo espacial $R3c$. Além disso, o composto apresenta uma estrutura de espiral magnética com um período de 62 ± 2 nm que cancela a magnetização macroscópica e também inibe o efeito magnetoelétrico linear [17]. Outro obstáculo para as aplicações do BiFeO_3 é a grande corrente de fuga causada por fases impróprias. Devido à estrutura complexa de fases do $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, com $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ sendo os compostos estáveis em torno de BiFeO_3 [18].

De acordo com a revisão da literatura, a substituição parcial de bismuto por neodímio no BiFeO_3 leva à destruição da ciclóide magnética [19]. Existem algumas controvérsias e questões discutíveis a respeito das transições de estrutura do cristal conduzidas por composição do BiFeO_3 dopado com Nd [9, 19–22]. O efeito da variação da temperatura de sinterização na estrutura cristalina e no comportamento magnético em BiFeO_3 multiferríco foi relatado por alguns pesquisadores [9, 22]. Uma conclusão relativamente comum derivada dos estudos relacionados à composição e temperatura é que a substituição com Nd diminui a temperatura de transição de fase e leva a mudanças nas propriedades mais rapidamente. De fato, a temperatura e a quantidade de concentração de neodímio influenciam diretamente na estrutura e conseqüentemente nas propriedades do BiFeO_3 .

É importante destacar que conhecer como ocorre as mudanças na estrutura do material é primordial para entender o comportamento das propriedades magnéticas e elétricas. A origem da maioria das propriedades de um material está relacionada com a estrutura eletrônica. Assim, o estudo das propriedades dos materiais ferrícos está naturalmente ligado ao estudo da estrutura eletrônica. Partindo deste princípio, um grande passo para a compreensão do arranjo atômico e das propriedades de um material é a análise da estrutura eletrônica e das diferentes ligações químicas presentes neste. Experimentalmente, podemos obter mapas de densidade eletrônica a partir de refinamentos de difração de raios X. Os mapas de densidade eletrônica apresentam a variação de densidade eletrônica ao longo da célula unitária [23, 24].

Neste contexto, o método de máxima entropia (*Maximum Entropy Method* - MEM) é um excelente caminho para se obter informações de densidade eletrônica e identificar se há presença de *lone pair*. MEM também é mais preciso para a reconstrução das densidades de elétrons do que usando transformadas inversa de Fourier, pois supera as perdas de informação (ruído experimental), a técnica age como uma lente virtual que ajusta a imagem com defeitos por meio de métodos computacionais tornando-a mais limpa. Desta forma recupera a informação que está faltando permitindo a reconstrução da densidade eletrônica de alta resolução em imagem tridimensional. A aplicação do MEM associado com o método de Rietveld em dados cristalográficos, permite maior precisão em relação a posição atômica e melhor visualização de possíveis deformações causadas por dopagem de amostra [23, 24].

Outra caracterização que possibilita um melhor entendimento das propriedades cristalográficas, e também das propriedades magnéticas, é a difração de nêutrons. A partir do refinamento estrutural é possível mensurar as distorções decorrentes da variação de temperatura ou doping, por exemplo. Com refinamento magnético obtemos o momento e a estrutura magnética.

Em nosso trabalho utilizamos a difração de raios X associada ao MEM e a difração de nêutrons com o objetivo de analisar as mudanças estruturais e o comportamento das propriedades magnéticas e elétricas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ com $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,15$ e $0,20$. Nos capítulos sequenciais serão apresentadas detalhadamente as técnicas de caracterização.

Organização do Trabalho

No capítulo 1, é apresentada a fundamentação teórica de nosso trabalho, fazendo uma revisão da literatura a respeito da estrutura cristalina, das propriedades ferríticas e ainda uma revisão bibliográfica a respeito do BiFeO_3 mostrando as técnicas que permitiram calcular as distorções estruturais decorrentes de dopagens realizadas neste composto.

O capítulo 2, descreve o preparo das amostras e fundamenta as técnicas de difração de raios X e difração de nêutrons, e apresenta os principais pontos do refinamento estrutural e magnético.

No capítulo 3, são apresentados os resultados obtidos a partir de difração de raios X e de nêutrons, os mapas de densidade eletrônica e os cálculos utilizados para determinar as distorções da célula perovskita que ajudam a interpretar as mudanças estruturais e magnéticas.

Finalmente, são apresentadas as conclusões, as perspectivas do trabalho e as propostas futuras a partir dos resultados desta tese.

Capítulo 1

Fundamentação Teórica

1.1 Estrutura Cristalina

A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo estrutural de seus átomos, íons ou moléculas. Um material cristalino, independente do tipo de ligação encontrada, caracteriza-se por apresentar um agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que se repetem em três dimensões. Num cristal ideal, o agrupamento de pontos da rede em torno de um dado ponto é idêntico ao agrupamento em torno de qualquer outro ponto da rede cristalina. O grupo de átomos ligados a cada ponto da rede é denominado de base e se repete no espaço para formar a estrutura [25], como podemos ver ilustrado na figura 1.1.

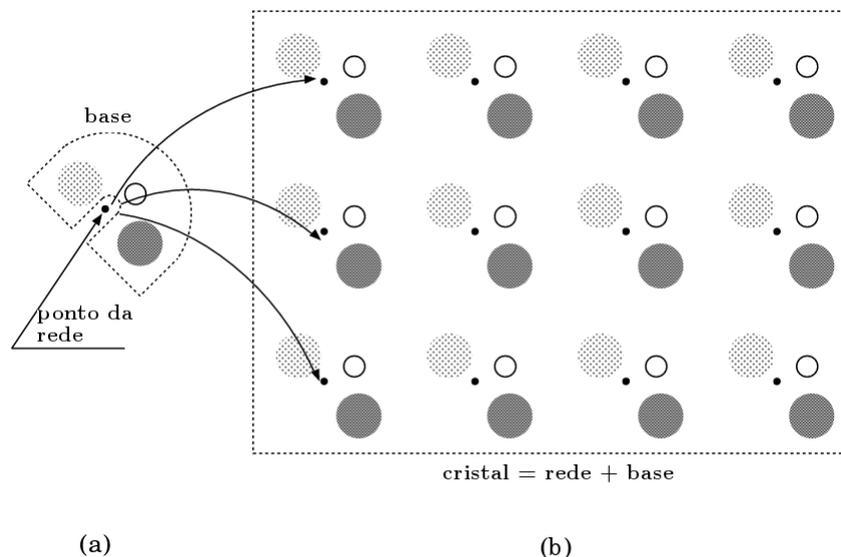


Figura 1.1: Ilustração de: (a) uma base contendo três átomos; (b) um cristal, no qual em cada ponto da rede é colocado a base de átomos. Figura adaptada da referência [1].

A rede cristalina é definida em termos de três vetores primitivos fundamentais, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Assim, podemos escrever o vetor posição como:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

Sendo n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros arbitrários. O conjunto de pontos que se obtém variando n_1 , n_2 e n_3 na equação(1.1) recebe o nome de rede cristalina [1]. Dessa maneira, as configurações atômicas no cristal são sempre as mesmas quando vistas por diferentes pontos dessa rede.

Em um cristal, todas as propriedades permanecem invariantes em translações dadas pelo vetor $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$, sendo u_1 , u_2 e u_3 inteiros. Portanto, é correto escrever que a densidade de elétrons, $n(\mathbf{r})$, é uma função periódica de \mathbf{r} [25], de forma que

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Esta periodicidade pode ser interpretada pela análise de Fourier. Vamos considerar inicialmente uma função $n(x)$ com período a na direção x e expandida numa série de Fourier envolvendo senos e cossenos:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sen(2\pi p x/a)], \quad (1.3)$$

onde p é um número inteiro positivo e C_p , S_p são coeficientes reais de Fourier. O fator $2\pi/a$ nos argumentos assegura que $n(x)$ possui período a , e garante a invariância $n(x+a) = n(x)$ [25], de acordo com a equação 1.2.

Os vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 definem um paralelepípedo especial, denominado de célula primitiva ou célula unitária (Figura 1.2a).

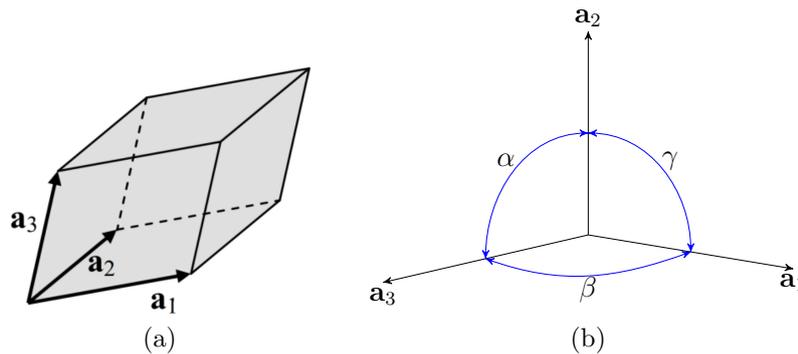


Figura 1.2: Representação de (a) uma célula unitária e (b) dos parâmetros de rede..

Esta célula é uma porção do espaço que, copiada através de translações geradas por todos os vetores da rede, preenche todo o volume da rede cristalina, sem sobreposições ou espaços vazios [25].

A geometria de uma célula unitária é definida por seis parâmetros de rede, três são referentes aos comprimentos das arestas \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , e os outros são os ângulos α , β e γ , na figura 1.2b podemos ver uma ilustração com os parâmetros citados.

O surgimento do conceito de sistemas cristalinos acontece quando na descrição de uma rede cristalina impõe-se restrições aos parâmetros de rede tendo em vista que a rede satisfaça a certas operações de simetria pontuais, em geral rotações em torno de um eixo, entre outras [26,27]. Cria-se desta forma uma classificação em sistemas cristalinos¹, cada qual, com sua simetria essencial que implica em restrições próprias aos parâmetros de rede que são apresentados na tabela 1.1. Este conceito explora então as simetrias apresentadas por materiais cristalinos para facilitar sua descrição [27].

Tabela 1.1: Sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Número de redes	Parâmetros de rede	Ângulo
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrômico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Romboedral)	1	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha, \beta \text{ e } \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Os grupos de simetria pontuais são representados por 14 tipos diferentes de redes, como podemos ver na figura 1.3.

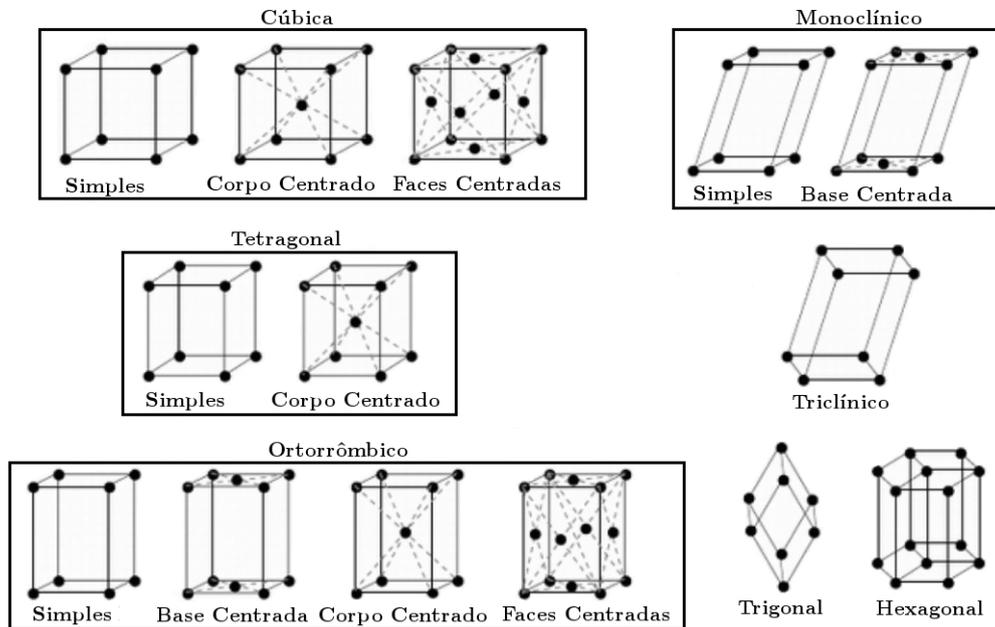


Figura 1.3: Relação entre os sistemas cristalinos e as redes de Bravais. Figura adaptada da referência [2].

¹São as sete células unitárias independentes e que são possíveis em uma estrutura cristalina tridimensional periódica.

1.2 Estrutura Perovskita

Na década 1830, na Rússia, o geólogo Gustav Rose encontrou o mineral CaTiO_3 (titanato de cálcio) que denominou de perovskita, em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich Von Peroski [28]. Com o passar das décadas foram divulgados mais compostos com estrutura tipo perovskita. O interesse neste tipo de estrutura aumentou diante da diversidade das propriedades físicas destes compostos, que oferece ampla possibilidade de desenvolvimentos tecnológicos e de pesquisa básica nas áreas de física e química. A estrutura ideal da perovskita apresenta a estequiometria ABX_3 , na qual o íon A tem 12 átomos de coordenação e fica no vértice de um cubo ideal; o íon B (menor que o íon A) tem 6 átomos de coordenação e fica no centro do cubo; e o íon X (geralmente é o oxigênio) fica na face do cubo, exibindo uma geometria octaédrica como mostrado na figura 1.4(a). Mudanças na fórmula estequiométrica distorcem a estrutura cúbica teórica do óxido, levando a compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos, na maioria das vezes, isto auxilia na propriedade final do óxido [28].

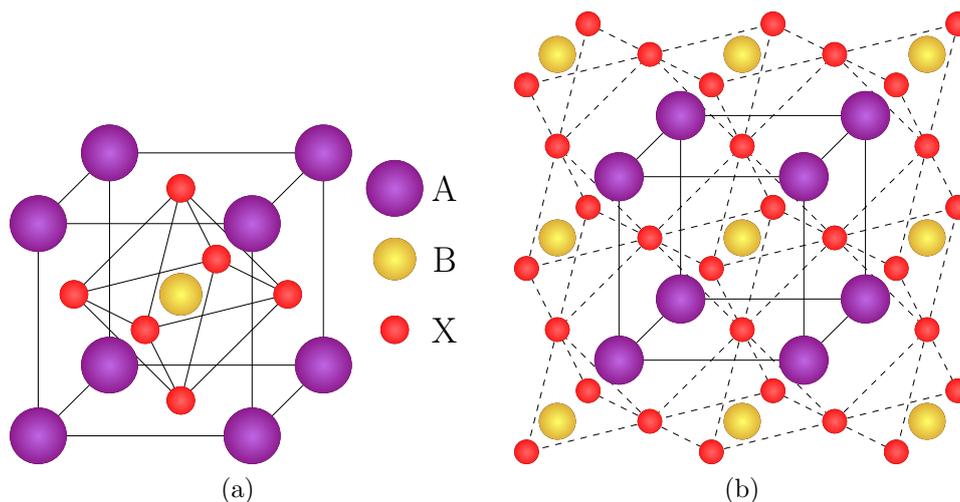


Figura 1.4: (a) Estrutura cúbica ideal da perovskita. (b) Compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas.

A figura 1.4 (b) mostra o compartilhamento de vértices dos octaedros BX_6 com o íon A nos interstícios dos octaedros. A estrutura perovskita ABX_3 tem grande versatilidade, variações estequiométricas são possíveis devido a facilidade de se adaptar as distâncias entre os comprimentos de ligação dos íons A-X e B-X. Estas distâncias de ligação, dependem da estequiometria do composto, que variam com substituições nos sítios A e B ou através da indução de vacâncias.

Uma medida para determinar os comprimentos médios das ligações $\langle A-X \rangle$ e $\langle B-X \rangle$ é dada pelo fator de tolerância geométrica a seguir

$$t = \frac{\langle A - X \rangle}{\sqrt{2}\langle B - X \rangle} \quad (1.4)$$

Os comprimentos médios das ligações $\langle A - X \rangle$ e $\langle B - X \rangle$ podem ser calculados a partir das somas dos raios iônicos disponíveis nas tabelas de Shannon [16]. O fator de tolerância será igual a 1 no caso $\langle A - X \rangle = \sqrt{2}\langle B - X \rangle$ onde a estrutura apresenta simetria cúbica e não há ocorrência de distorções. Para os demais valores haverá distorções, levando a estrutura à outro tipo de simetria, entretanto a estrutura típica da perovskita é conservada, porém, com distorções da célula unitária [3, 29].

Se o fator de tolerância for menor que 1 ($t < 1$), as ligações B-X ficam sob compressão e as ligações A-X sob tensão. A estrutura alivia essas tensões por meio de rotações dos octaédros BX_6 , diminuindo assim a simetria do cristal. As rotações mais comuns experimentadas pelos octaedros são em torno do eixo cúbico [001] que leva a uma simetria tetragonal, ao redor do eixo cúbico [111] que leva a uma simetria romboédrica $R3c$, e ao redor do eixo cúbico [110] que leva a uma simetria ortorrômbica $Pbnm$ ou $Pnma$ (Figura 1.5).

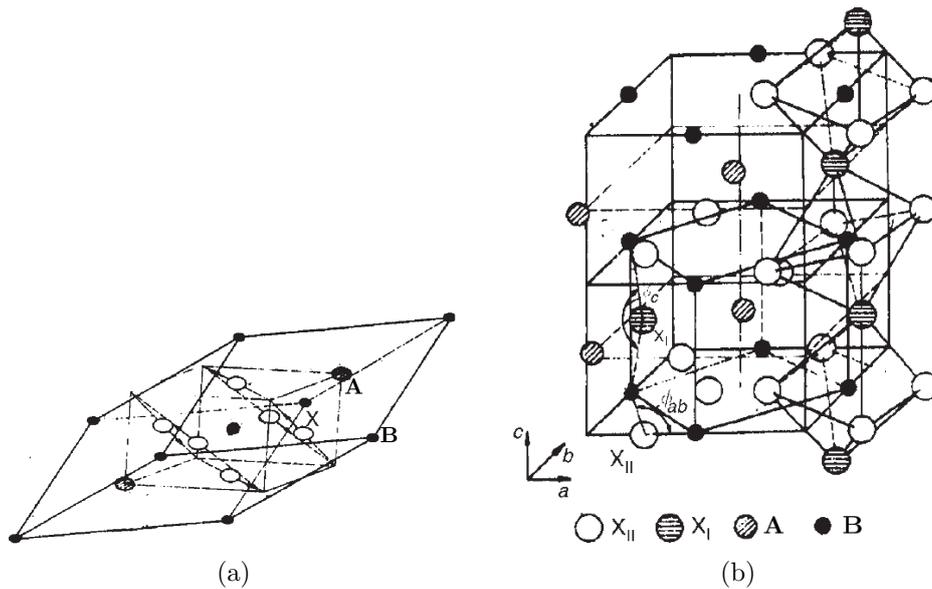


Figura 1.5: Rotações dos octaédros BX_6 podem levar a estrutura perovskita a ter uma simetria: (a) Romboedral e (b) Ortorrômbica [3].

Para o caso que $t > 1$ temos a ligação A-X sob compressão e a ligação B-X sob tensão. Sob tensão, o ângulo de ligação B-X-B permanece em 180° , mas a ligação B-X pode desenvolver uma energia potencial de poço duplo que resulta em propriedades ferroicas. Alternativamente, a estrutura pode aliviar as tensões de tração introduzindo o empilhamento hexagonal, onde o empilhamento dos átomos muda de ABXABX para ABABA. Fora estas deformações, pode ocorrer o efeito Jahn-Teller, distorções ferroicas ou ordenamento tipo CDW (*charge density wave*) ou SDW (*spin density wave*) [3].

Uma forma equivalente de descrever a estabilidade geométrica da estrutura da perovskita é a razão do volume poliédrico V_A/V_B , que quantifica a incompatibilidade de tamanho do cuboctaedro AX_{12} em relação ao octaedro BX_6 , como mostra a figura 1.6.

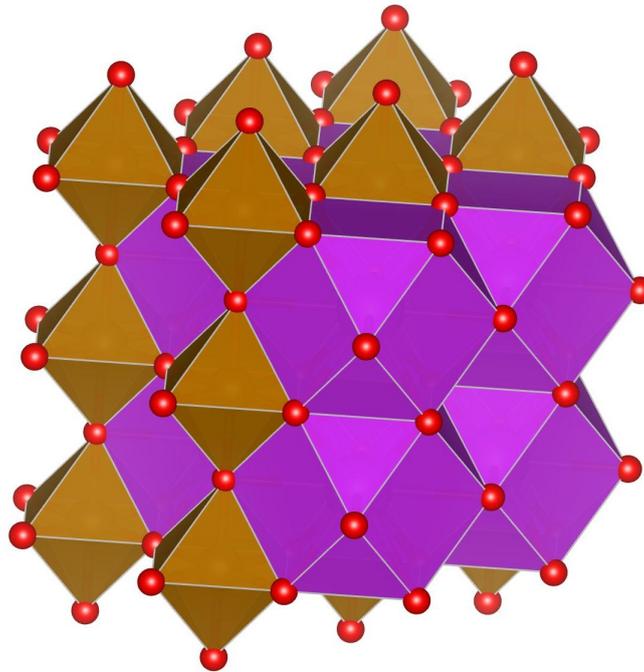


Figura 1.6: Representação da estrutura cúbica de perovskita: combinação de octaedros (BX_6 em marrom) e cuboctaedros (AX_{12} em roxo). As esferas vermelhas indicam os ânions.

Para $t = 1$ na estrutura da perovskita cúbica, $V_A/V_B = 5,0$ que é considerado o valor ideal. O volume do octaedro BX_6 (V_B) está relacionado ao parâmetro da rede cúbica por $a^3/6$ e, como o volume da célula unitária é a^3 , V_A deve ser $5a^3/6$ e, portanto, $V_A/V_B = 5,0$. O cálculo torna-se cada vez mais difícil com a diminuição da simetria do cristal. A partir de considerações geométricas, V_A/V_B permanece 5,0 até em perovskitas com fator de tolerância maior que 1, portanto, o conceito V_A/V_B é mais útil para perovskitas com um fator de tolerância menor que 1. Os grupos espaciais mais comuns encontrados quando V_A/V_B é menor que 5,0 são: $R3c$ (romboédrico), $Immb$ (ortorrômico) e $Pbnm$ (ortorrômico) em ordem decrescente [30]. As estruturas da perovskita não podem ser previstas com certeza a partir de raios iônicos ou taxas de volume poliédricas, mas as tendências empíricas observadas para vários sistemas de materiais fornecem um conhecimento básico importante para a compreensão dos mecanismos de transições de fase induzidas por temperatura, pressão, deformação epitaxial ou composição química. O *tilt*²

²Por simplicidade, os desvios angulares formados entre os octaedros da célula unitária perovskita, serão tratados pelo termo em inglês (*tilt*).

do octaedro BX_6 pode ser descrito pelo sistema de notação de Glazer [31]. O *tilt* $a^0a^0a^0$ corresponde à perovskita cúbica ideal. As letras denotam o tamanho relativo dos eixos da célula unitária em termos de número de constantes de rede primitivas. Tanto uma célula unitária cúbica com parâmetros de rede $\sim 4 \text{ \AA}$ quanto uma romboédrica com $\sqrt{2} \ 4 \text{ \AA}$ têm um sistema de *tilt* com as letras aaa , enquanto uma célula unitária ortorrômbica com dimensões $4 \times \sqrt{2} \ 4 \times 8 \text{ \AA}$ é descrita pelas letras abc . O sobrescrito indica se a inclinação é ferrodistorcida, “+”, ou antiferrodistorcida, “-”, ao longo dos três eixos do cristal. A notação de Glazer $a^-a^-a^-$ corresponderia, portanto, a uma célula unitária com $a = b = c$ com o *tilt* octaédrico antiferrodistorcido ao longo de todos os três eixos do cristal, como encontrado no BiFeO_3 com grupo espacial $R3c$.

1.2.1 Propriedades Eletrônicas

As perovskitas são compostos iônicos com uma energia eletrostática de Madelung grande o suficiente para permitir que os níveis de energia s e p dos cátions (A,B) façam ligações com os níveis p^6 do ânion (X). No entanto, existem algumas exceções como cátions tendo camadas $5s^2$ ou $6s^2$ onde ocorrem ligações híbridas entre os elétrons do cátion A, como no caso do Sn^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+} . No Bi^{3+} , em particular, este tipo de ligação dá origem a propriedades ferroelétricas.

Nas perovskitas, as interações de troca de elétrons podem ser de forma direta ou indireta. Estas interações são conhecidas como interações de dupla-troca e supertroca, respectivamente. A interação magnética de dupla-troca consiste na interação de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, este mecanismo consiste na permutação do elétron itinerante entre os íons B. As interações dominantes entre elétrons $3d$ nos átomos B são as interações (via $180^\circ - \phi$) B-X-B, na qual, íons B alinhados no mesmo eixo ficam interligados por um íon X (Figura 1.7). Dessa forma, há uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos, que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos.

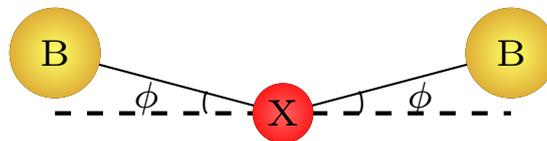


Figura 1.7: Representação dos íons B interligados por um íon X.

No sistema BiFeO_3 , por exemplo, dois íons de Fe^{3+} (sítio B) são trazidos de uma longa distância para perto de um íon de O^{2-} (íon X). Inicialmente os momentos magnéticos de spin desses dois íons de ferro não estão alinhados como mostra a figura 1.8 (a). No entanto, quando um íon de ferro com spin no estado “up” se aproxima do íon de O^{2-} , que possui um elétron com spin no estado “up” e um no estado “down” resultando em um momento magnético resultante nulo, a parte do spin no estado “up” do íon de oxigênio

será deslocado, porque spins paralelos repelem-se uns aos outros. Se outro íon de ferro é trazido pela direita, ele é forçado a possuir o spin no estado “down” quando se aproxima do spin no estado “up” do íon de oxigênio, formado assim um alinhamento antiferromagnético como mostra a figura 1.8 (b) [32].

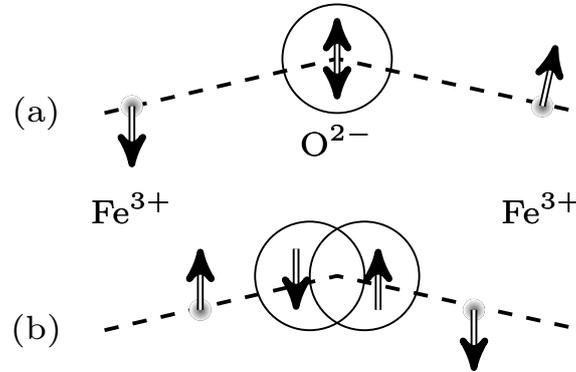


Figura 1.8: Representação da interação de supertroca.

Estas interações de supertroca possibilitam diversas formas de se arranjar os spins na rede cristalina de forma que exista um número igual de spins “up” e “down”, ou mesmo um alinhamento ferromagnético. A maneira como os spins irão se arranjar na rede depende de relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos. Alguns possíveis ordenamentos antiferromagnéticos são ilustrados na figura 1.9.

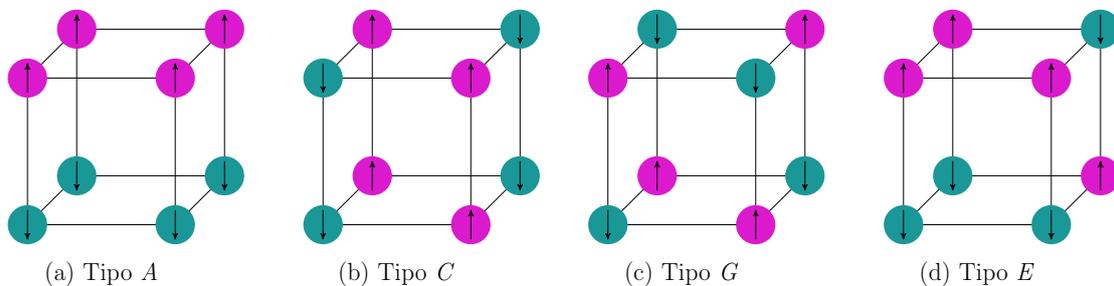


Figura 1.9: Possíveis ordenamentos antiferromagnéticos para uma rede cúbica simples.

Na estrutura perovskita é possível ter, além das propriedades magnéticas, o ordenamento elétrico manifestado na aparição de polarização elétrica. A perovskita ferroelétrica mais conhecida é o BaTiO_3 , que tem sido usada como isolante nos capacitores desde a segunda guerra mundial [25]. A alta constante dielétrica tem origem no deslocamento cooperativo dos íons de Ti^{4+} em relação ao centro de simetria, criando dipolos locais alinhados mutuamente, e assim surgindo uma polarização permanente. O comportamento da polarização na presença de um campo elétrico é similar ao comportamento de magnetização na presença de um campo magnético, daí o nome de ferroeletricidade. Esse comportamento é observado em intervalos de temperatura delimitados pela T_C , acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não

polarizada, denominada fase paraelétrica (Figura 1.10 (a)). A propriedade ferroelétrica surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica seja menor que na fase paraelétrica (Figura 1.10 (b)). Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica. Geralmente, as transições de fase ferroelétricas são de primeira ordem pois há uma mudança na simetria do cristal [3]. Por outro lado, nas perovskitas os fenômenos magnéticos podem apresentar transições tanto de primeira ordem quanto de segunda ordem, sendo mais comuns transições de fase de segunda ordem.

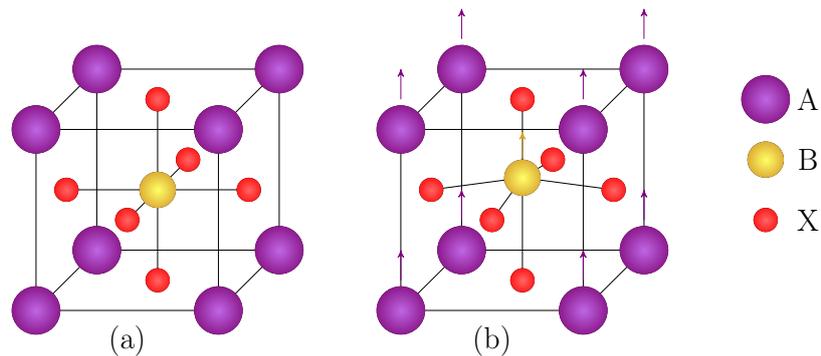


Figura 1.10: Ilustração de uma estrutura tipo perovskita ABX_3 : (a) na fase paraelétrica e (b) na fase ferroelétrica.

A polarização que aparece nos compostos ferroelétricos nem sempre vem de deslocamentos dos íons B. Pode ocorrer que os íons A sejam os responsáveis pelo surgimento de um dipolo. Isto se deve a uma auto-polarização das camadas $6s^2$ nos átomos de Pb^{2+} e Bi^{3+} deslocando o íon e gerando a polarização. A hibridização dos níveis $6s$ e $6p$ faz com que a densidade eletrônica da camada seja deslocada em direção do núcleo, a energia desta hibridização é menor que a energia de ligação covalente no outro lado, se o cátion A for deslocado para formar ligações A-X. Este deslocamento devido à hibridização faz com que o nível $6s^2$ seja auto-polarizado. Nesse caso, o acoplamento pode ser tanto ferroelétrico quanto antiferroelétrico [3].

O possível acoplamento das componentes magnéticas e elétricas vistas na perovskita, despertam grande interesse. Materiais com esta característica recebem o nome de multiferroicos magnetoelétricos. A próxima seção reporta este tipo de material.

1.2.2 Multiferroicidade

De acordo com a definição original apresentada por Schmid [33], os materiais multiferroicos são materiais que combinam duas ou mais das formas primárias de ordem ferrítica, isto é, ferroelasticidade, ferroeletricidade e ferromagnetismo. Na prática, a maioria das pesquisas recentes se concentrou em materiais que combinam alguma forma de ordem magnética (ferromagnética, antiferromagnética, não colinear) com ferroeletricidade [34].

Nos materiais multiferróicos podemos ter o efeito magnetoelétrico, no qual é possível controlar a magnetização de um material com um campo elétrico ou a polarização elétrica com um campo magnético. Já a piezoelectricidade aparece na correlação entre as propriedades mecânicas e elétricas, pois uma tensão mecânica no cristal pode gerar um campo elétrico e vice-versa. Agora, se o composto possui correlação entre propriedades mecânicas e magnéticas, este é conhecido como piezomagnético, pois uma mudança nas dimensões do cristal pode gerar uma magnetização espontânea e vice-versa [35].

Podemos ver a representação destas interações na figura 1.11, na qual \mathbf{P} representa a polarização elétrica; \mathbf{E} representa o campo elétrico aplicado; \mathbf{M} representa a magnetização do material; \mathbf{H} representa o campo magnético aplicado; ε representa o estresse mecânico e σ representa a tensão mecânica aplicada [36].

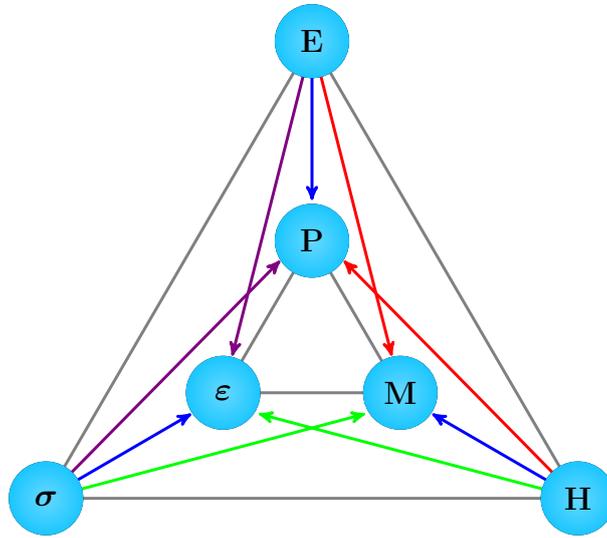


Figura 1.11: Diagrama esquemático dos parâmetros de ordem e acoplamento entre eles em um material multiferróico. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico \mathbf{E} controla a polarização \mathbf{P} , o campo magnético \mathbf{H} controla a magnetização \mathbf{M} e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “*stress*”) controla o “*strain*” (deformação relativa) ε , que é compactação ou contração.

Teoricamente, o efeito magnetoelétrico é descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos do campo elétrico e magnético aplicado, conforme mostrado na equação (1.5).

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (1.5)$$

onde P_i^s e M_i^s são respectivamente, a polarização e magnetização espontâneas; ε_{ij} representa a permissividade dielétrica e μ_{ij} a permeabilidade magnética. O parâmetro α_{ij} representa o tensor relacionado com a indução de uma polarização devido a um campo

magnético ou uma magnetização devido a um campo elétrico, desta forma podemos dizer que este representa o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} representam os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico quadrático. O efeito magnetoelétrico pode ser estabelecido na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$ por diferenciação da equação (1.5) em relação a E_i e em seguida faz $E_j = 0$, obtendo assim a equação (1.6), de forma analoga podemos obter também a equação (1.7).

$$P_i(\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \quad (1.6)$$

$$M_i(\vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (1.7)$$

As equações (1.6) e (1.7) são as equações básicas para o efeito magnetoelétrico linear e quadrático, pois nelas estão todos os coeficientes de acoplamento e a polarização depende somente do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende somente do campo elétrico.

Para ter uma interação magnetoelétrica expressiva, a relação $\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0\varepsilon_{ii}\mu_0\mu_{jj}$ será válida, de forma que, para ter um efeito magnetoelétrico linear, é preciso que o material tenha elevados valores de permissividade dielétrica e permeabilidade magnética.

Dependendo do tipo de caracterização realizada é possível observar indiretamente ou diretamente o acoplamento magnetoelétrico. Indiretamente, por exemplo, obtém-se uma resposta magnetoelétrica quando ocorre alguma mudança ou anomalia na magnetização para temperaturas próximas à temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, ou uma anomalia na permissividade dielétrica para temperaturas próximas da transição de fase magnética [37]. Por outro lado, para que o efeito possa ser observado diretamente é necessário uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético aplicado. De acordo com as características do acoplamento, assim como a origem da ferroeletricidade, os materiais magnetoelétricos se classificam em três grupos. O primeiro grupo é formado por sistemas em que a ferroeletricidade surge a partir da polarização do par de elétrons isolados (*lone pair*), do orbital $6s$ dos íons Bi^{3+} e Pb^{2+} , nestes a polarização espontânea é consideravelmente alta, porém possuem um acoplamento fraco, pois a origem dos ordenamentos elétricos e magnéticos é de natureza diferente [37, 38]. O segundo grupo é formado por sistemas que a ferroeletricidade se deve a um ordenamento de cargas, no qual a polarização é baixa, porém quando comparado ao primeiro grupo o acoplamento é muito superior. De forma que, as propriedades elétricas apresentam uma variação significativa quando o material é submetido a um campo magnético externo. Por último, o terceiro grupo está rela-

cionado a sistemas em que a ferroeletricidade é devido a um ordenamento magnético, onde polarização elétrica ainda é baixa, mas os ordenamentos elétricos e magnéticos estão diretamente acoplados, sendo que o ordenamento elétrico somente ocorre devido a um ordenamento magnético [39]. Portanto os mecanismos que originam a ferroeletricidade estão diretamente ligados com as características do acoplamento magnetoelétrico nesses sistemas.

Na próxima seção, veremos mais detalhes sobre a multiferroicidade do BiFeO_3 , composto de interesse em nossos estudos.

1.3 Sistema BiFeO_3

A dificuldade de se encontrar perovskitas magnéticas que desenvolvam ferroeletricidade despertam grande interesse em estudos sobre o composto BiFeO_3 . Segundo Nicola A. Hill [40] para apresentar ferroeletricidade nas perovskitas é preciso que o íon B tenha a configuração eletrônica d^0 , o que causa uma distorção, e como resultado surge um dipólo elétrico. Já para obter ordenamento magnético, a configuração eletrônica esperada é d^n semi-preenchida que resulta momentos magnéticos localizados; os fenômenos de ferroeletricidade e ferromagnetismo via cátion B nas perovskitas são excludentes. Em compostos como BiFeO_3 e outros que possuam no cátion A íons de Bi^{+3} e Pb^{+2} a polarização observada é devido aos elétrons da camada $6s^2$. E ainda, este composto tem a vantagem de apresentar propriedades de multiferroicidade em temperatura ambiente, pois a temperatura de transição magnética está na ordem de $T_N \sim 650$ K e a temperatura de transição elétrica está na ordem de $T_C \sim 1100$ K. Estas temperaturas fazem deste composto um excelente candidato para desenvolver aplicações tecnológicas no armazenamento de informação graças à possibilidade de orientar campos elétricos com campos magnéticos e vice-versa e ter memórias múltiplas, assim como a fabricação de transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente [41].

Apesar de promissor, o composto BiFeO_3 tem vários problemas, tais como, alta condutividade intrínseca do sistema e, portanto, altas perdas dielétricas, tendência à fadiga [42] e a decomposição térmica para campos elétricos próximos ao campo coercitivo [43]. Uma outra limitação deste sistema para aplicações tecnológicas, é o baixo coeficiente piezoelétrico, dificultando seu uso em sistemas como dispositivos piezoelétricos. Também apresenta ordenamento antiferromagnético e conseqüentemente um fraco efeito magnetoelétrico linear. Os átomos de bismuto não são muito estáveis, e o óxido de bismuto tem uma temperatura de fusão relativamente baixa (825°C), podendo ocorrer formação de fases espúrias como, por exemplo, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. A figura 1.15 mostra os picos referente a fase espúria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. A seguir, vamos discutir as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas deste composto.

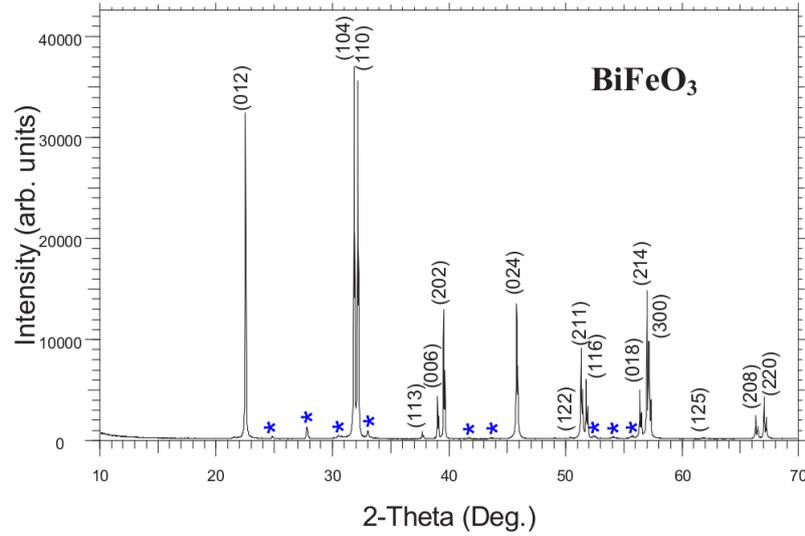


Figura 1.12: Padrão de difração de raios X do BiFeO_3 a 300 K usando radiação $\text{Cu } K\alpha$. Os asteriscos correspondem à fase secundária (indesejada) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. O BiFeO_3 está presente como fase principal [4].

1.3.1 Estrutura

À temperatura ambiente o composto BiFeO_3 possui uma estrutura romboédrica com grupo pontual de simetria $R3c$, e célula unitária do tipo perovskita. Estudos realizados por Moreau *et al.* [5] apresentam os parâmetros de rede sendo $a = 5,5876\text{Å}$, $c = 13,8670\text{Å}$, $\lambda = 120^\circ$ na configuração hexagonal (*hex*). As posições atômicas e a representação da estrutura cristalina na configuração hexagonal são mostradas na tabela 1.2 e na figura 1.13, respectivamente.

Tabela 1.2: Posições atômicas determinadas por Moreau *et al.* para o composto BiFeO_3 [5].

íon	x	y	z	Wickoff
Bi^{3+}	0	0	0	$6a$
Fe^{3+}	0	0	0,22077	$6a$
O^{2-}	0,4430	0,0120	0,9543	$18b$

Estudos realizados por Kubel e Schmid [44] apresentaram dados importantes sobre o composto BiFeO_3 . Diferente da perovskita cúbica ideal, a célula unitária romboedral (*rh*) contém duas unidades de perovskita BiFeO_3 conectadas (ver Figura 1.14) com os octaedros inclinados com um ângulo de $13,8^\circ$ ao redor do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. O octaedro FeO_6 possui distorção com uma distância mínima entre os átomos O-O de $2,71\text{Å}$ e máxima de $3,015\text{Å}$, com as demais distâncias sendo intermediárias. O íon de ferro está deslocado cerca de $0,134\text{Å}$, na direção $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. Como consequência, aparecem dois comprimentos de distância de ligação Fe-O, uma com comprimento de $1,958\text{Å}$ e o

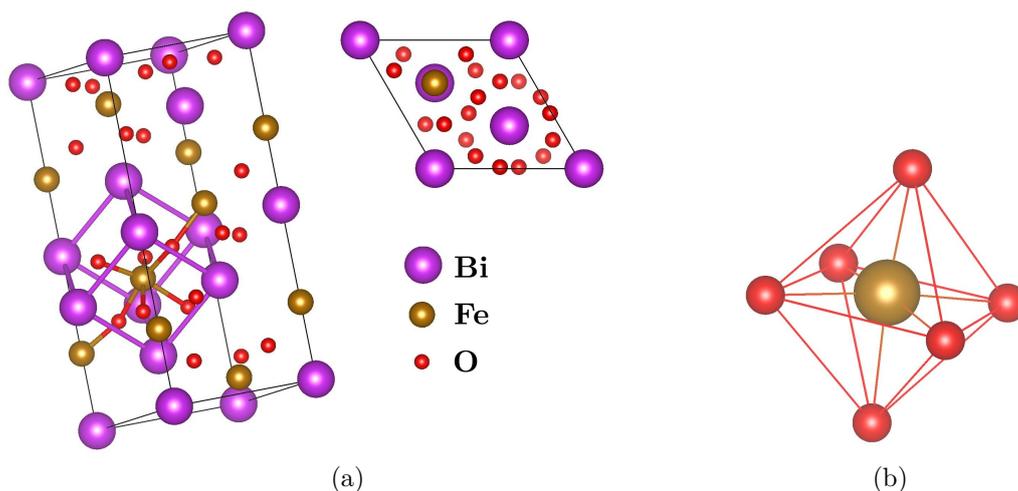


Figura 1.13: (a) Estrutura cristalina do composto BiFeO₃ na configuração hexagonal, construída com o programa Vesta a partir dos dados da referência [5]. (b) Octaedro FeO₆ da estrutura BiFeO₃.

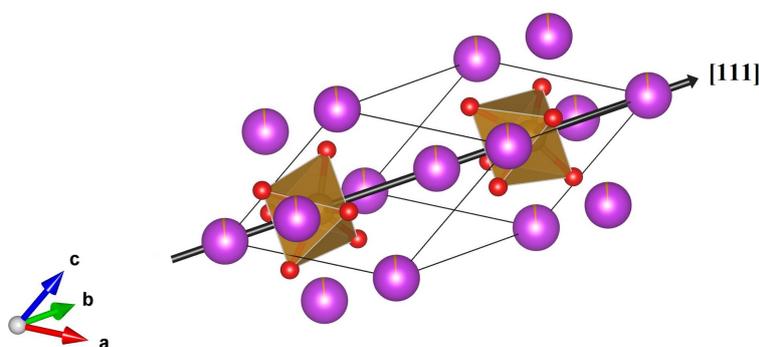


Figura 1.14: Esquema de uma estrutura $R3c$ romboédrica, onde os cátions são deslocados ao longo da direção $[111]$ relativo aos ânions, e os octaedros de oxigênio giram com sentido contrário em torno da linha central de $[111]$.

outra com 2,11 Å. O íon de bismuto está deslocado 0,54 Å ao longo do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$, causando uma diferença nos comprimentos das ligações Bi-O. A ferroeletricidade neste composto é explicada devido às diferenças nos comprimentos das ligações Bi-Fe ao longo do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. Já a supertroca antiferromagnética ocorre ao longo das cadeias de ferro-oxigênio, mesmo que os ângulos de Fe-O-Fe não sejam exatamente de 180° [44].

Palewicz et al. [45] apresenta em seu trabalho resultados do composto BiFeO₃ obtidos a partir da difração de nêutrons (variando a temperatura desde ambiente até 923 K). As principais alterações estruturais apresentadas neste estudo foram as seguintes: (i) os octaedros de FeO₆ são deslocados em relação à sub-rede de íons Bi³⁺, (ii) os octaedros de FeO₆ realizam uma rotação gradual na qual os ângulos Fe-O-Fe aumentam, (iii) uma das distâncias Bi-Fe tem um máximo próximo de T = 550 K e (iv) a contribuição mais importante, com as mudanças de temperatura, para polarização elétrica do BiFeO₃ vem

do deslocamento dos íons Bi^{3+} em relação às suas posições na estrutura da perovskita ideal.

O estudo realizado por Megaw e Darlington [15], detalha como as perovskitas romboédricas com a fórmula ABO_3 podem ser descritas em termos de octaedros BO_6 aproximadamente regulares. O *tilt* (ω) e os deslocamentos dos cátions A e B das posições ideais ao longo do eixo hexagonal c são parâmetros importantes da estrutura. Na figura 1.15, é apresentada uma projeção do octaedro de oxigênio do BiFeO_3 , no plano hexagonal (xy), que indica *tilt* do octaedro em relação à estrutura ideal da perovskita. A descrição das posições atômicas em perovskitas romboédricas em termos dos cinco parâmetros estruturais s , t , e , d e ζ [15] permite fácil reconhecimento de características fisicamente importantes.

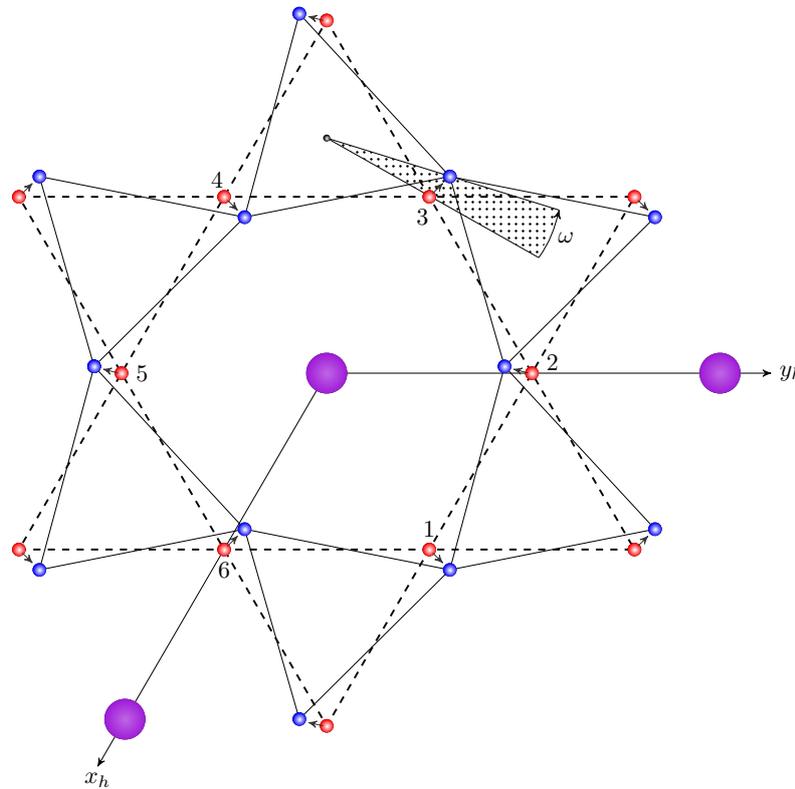


Figura 1.15: Projeção do octaedro de oxigênio de BiFeO_3 , no plano hexagonal (xy). As esferas vermelhas e azuis denotam as posições dos íons de oxigênio ideais e reais, respectivamente, e ω é o ângulo de inclinação do octaedro. Os deslocamentos catiônicos são perpendiculares ao plano da figura, adaptado da referência [6].

As posições dos íons na célula unitária hexagonal para a fórmula ABO_3 , composto com grupo espacial $R3c$, usadas por Megaw e Darlington [15] são fornecidas na tabela 1.3. Na qual, s e t descrevem os deslocamentos dos cátions A e B, respectivamente, em relação às suas posições na perovskita ideal (ver Figura 1.16), dando origem a um momento de dipolo e, portanto, à polarização espontânea. O parâmetro e está relacionado ao *tilt* ω do octaedro de oxigênio pela expressão

Tabela 1.3: Posições dos íons na célula unitária hexagonal do tipo ABO_3 , composto com grupo espacial $R3c$, usadas por Megaw e Darlington [15].

íon	x	y	z
A	0	0	$z_A = \frac{1}{4} + s$
B	0	0	$z_B = t$
O	$\frac{1}{6} - 2e - 2d$	$\frac{1}{3} - 4d$	$\frac{1}{12}$
	x_O	y_O	

$$\tan \omega = 4\sqrt{3}e \quad (1.8)$$

e o parâmetro d descreve uma distorção do octaedro. O *strain* da célula unitária hexagonal apresentado por Megaw e Darlington [15], é dado por

$$\frac{c_h}{\sqrt{6}a_h} = \frac{1 + \zeta}{\cos \omega} \quad (1.9)$$

onde $1 + \zeta$ representa a tensão do octaedro, ou seja, a compressão ou alongamento ao longo dos eixos e depende tanto dos parâmetros de rede quanto do ângulo de *tilt*.

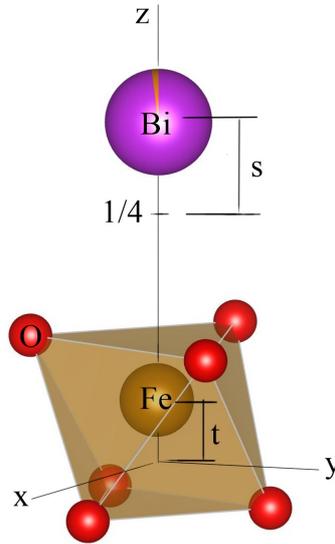


Figura 1.16: Deslocamentos s e t do Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, ao longo do eixo hexagonal [001].

Mesmo sendo um trabalho consistente para o cálculo do *tilt*, Megaw e Darlington [15] não encontraram uma relação universal para perovskitas romboédricas. Entretanto, após alguns anos Thomas e Beitollahi [7] mostraram que por meio da construção de modelos computacionais tridimensionais das estruturas das perovskitas romboédricas é possível

calcular o *tilt* do octaedro.

A figura 1.17 mostra dois modelos de inclinação octaédrica em perovskitas romboédricas do tipo ABO_3 . Estes modelos são de maior interesse para nosso estudo os demais modelos podem ser vistos no trabalho de Thomas e Beitollahi [7].

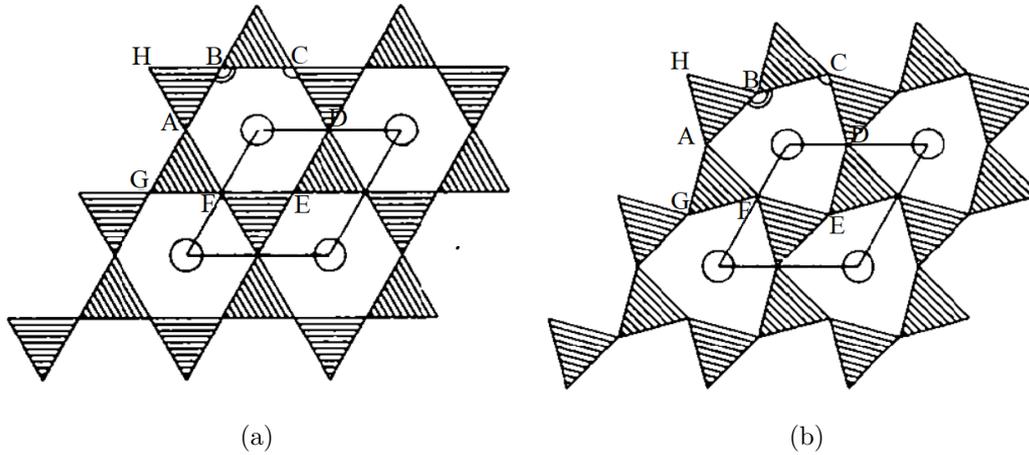


Figura 1.17: Projeções da estrutura perovskita romboédrica vista ao longo da direção z em eixos hexagonais: (a) $\omega = 0^\circ$; (b) $\omega = 15^\circ$. Os triângulos representam faces coplanares do octaedro BO_6 , que se encontram no plano xy ; os íons A são representados como círculos nos vértices da célula unitária hexagonal, todos os triângulos são iguais e possuem arestas de mesma medida [7].

Na figura 1.17b, o triângulo AGF é girado em $+\omega$ em torno de seu centro e o triângulo ABH em $-\omega$ em relação às orientações de 0° da figura 1.17a. Assim, ângulo $BCD = 120^\circ - 2\omega$ e ângulo $ABC = 120^\circ + 2\omega$.

Além de apresentar os modelos de inclinação octaédrica em perovskitas romboédricas do tipo ABO_3 , Thomas e Beitollahi [7] estabelecem uma relação entre a razão do volume poliédrico V_A/V_B e o *tilt* do octaedro (ω), dado por

$$V_A/V_B = 6K^2 \cos^2 \langle \omega \rangle - 1. \quad (1.10)$$

Esta relação liga a razão do volume poliédrico V_A/V_B diretamente com ω . O valor de K é aproximadamente igual a 1 [7]. As estruturas romboédricas com grupo espacial $R3c$ e $\alpha_{rh} > 60^\circ$ apresentam V_A/V_B entre 4,7 e 4,9, sendo os parâmetros s , t , e e d diferentes de zero [46].

1.3.2 Propriedades Magnéticas

O magnetismo existente no $BiFeO_3$ se deve aos íons Fe^{3+} com orbitais parcialmente preenchidos e localizados. Portanto, o ordenamento antiferromagnético do tipo G é o único possível, pois o princípio de exclusão de Pauli permite a transferência de um elétron para o íon vizinho acoplado antiparalelamente. Ou seja, cada spin Fe^{3+} é circundado por

seis spins antiparalelos nos vizinhos de Fe^{3+} mais próximos. Alguns estudos relatam a presença de uma superestrutura de longo alcance, que consiste de uma cicloide de spins de sub-redes antiferromagnéticas ordenadas, cujo comprimento de onda está entre 620–640 Å [4, 47], como mostra a figura 1.18.

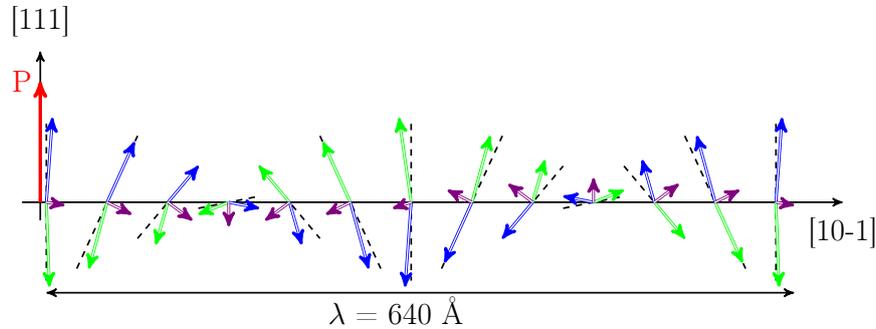


Figura 1.18: Representação esquemática do cicloide de spin. Os spins antiferromagnéticos (flechas azul e verde) dão origem a um momento magnético resultante (flechas roxas). Os spins estão contidos dentro do plano definido pelo vetor de polarização (vermelho) e o vetor de propagação cicloidal (preto), adaptado da referência [4].

Em estudos com difração de nêutrons de alta resolução, Sosnowska *et al.* [8] investigou a estrutura magnética do BiFeO_3 . O pico (003) presente na figura 1.19a foi interpretado em termos de uma espiral magnética com um período de 620 ± 20 Å, o que não é muito comum para estruturas perovskita. A figura 1.19b apresenta o esquema da proposta de Sosnowska *et al.* [8].

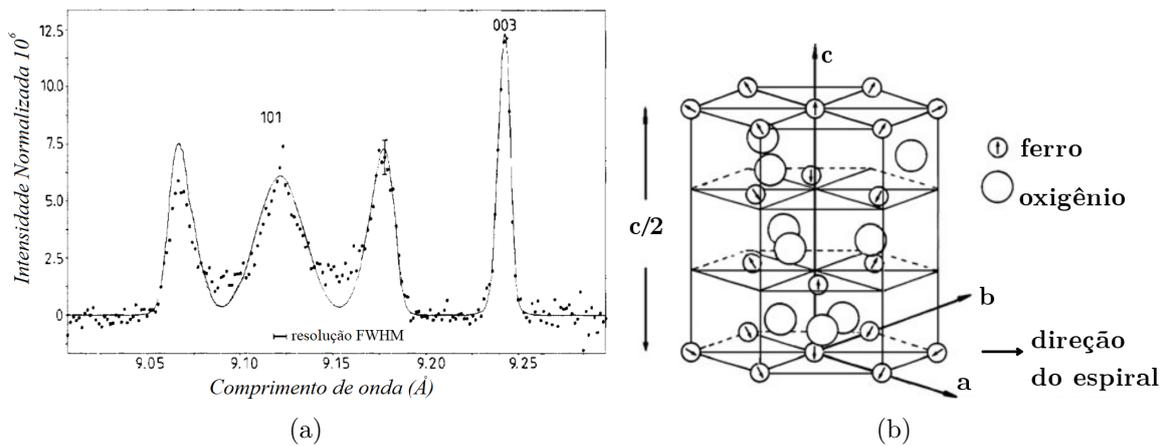


Figura 1.19: (a) Difratoograma normalizado de TOF do BiFeO_3 , a curva contínua representa o difratograma calculado para o modelo proposto de configuração de spin. (b) Parte da estrutura do BiFeO_3 onde somente os íons de ferro e oxigênio são mostrados. As flechas indicam a direção do momento magnético do íon Fe^{3+} no modelo de Sosnowska *et al.* (figura adaptada da referência [8]).

Sosnowska *et al.* [8] utilizou em seu trabalho as posições atômicas obtidas por Fischer *et al.* [6] e considerou o momento magnético igual a $4 \mu_B$ para a temperatura ambiente. A partir da difração de nêutrons, Fischer *et al.* [6] utilizou o refinamento estrutural e

magnético para determinar os parâmetros estruturais e o momento magnético de BiFeO_3 em função da temperatura. Determinaram que o momento magnético a 4,2 K é igual a $4,34 \mu_B$ e que o aumento da temperatura reduz o valor do momento magnético.

Em resumo, o BiFeO_3 possui temperaturas de transição excepcionalmente altas (o material torna-se ferroelétrico (FE) abaixo de $T_C \approx 1100$ K e antiferromagnético (AFM) abaixo de $T_N \approx 640$ K) e polarização espontânea muito grande [47]. Devido ao tamanho do íon Bi^{3+} , ocorre uma inclinação no octaedro FeO_6 para formar uma estrutura compacta que reduz o ângulo das ligações Fe-O-Fe de 180° para $154\text{-}155^\circ$. Se o ângulo Fe-O-Fe fosse 180° , seria de se esperar um antiferromagnetismo colinear.

Sendo assim, a polarização e as rotações de antifase dos octaedros de oxigênio afetam a ordem AFM colinear do tipo G (que se estabiliza na subrede de Fe através do mecanismo de *superexchange* [48]) via interação do tipo Dzyaloshinskii-Moriya [49, 50] dando origem a uma interação de modulação cicloidal dos spins de longo período ($\lambda \sim 62$ nm) dentro do plano contendo o vetor de propagação magnética $\mathbf{k} = (\delta, \delta, 0)$ e P [51].

Esta estrutura antiferromagnética compensada pode ser modificada com a aplicação de um campo magnético intenso (~ 15 T em temperatura ambiente) favorecendo um ordenamento AFM homogêneo e apresentando ferromagnetismo fraco resultante [52]. Estímulos como deformação [53] e dopagem [54] podem reduzir o campo crítico para suprimir o arranjo cicloidal dos spins, modificar a estrutura cicloidal e até mesmo estabilizar o estado ferromagnético fraco espontâneo (FMF) na fase polar.

O Acoplamento magnetoelétrico

A modulação cicloidal da estrutura de spins no BiFeO_3 evita um momento ferromagnético fraco macroscópico e também a exploração do efeito magnetoelétrico linear. Além disso, a origem microscópica do acoplamento magnetoelétrico não é totalmente compreendida [55]. Como exemplo de uma tentativa desta compreensão, com base em observações de anomalias de fônons em T_N e no acoplamento da ordem magnética ao estado do domínio ferroelástico, Rovillain et al. [55] propuseram que o acoplamento magnetoelétrico no BiFeO_3 é mediado por magnetostrição e piezoeletricidade.

1.3.3 Propriedades Elétricas

A origem da ferroeletricidade no BiFeO_3 não impede a aparição de ferromagnetismo e ambas propriedades parecem estar correlacionadas. O caráter ferroelétrico de amostras policristalinas à temperatura ambiente já foi evidenciado pela observação de loops de polarização de saturação. No entanto, contribuições das correntes de fuga e da própria capacitância das amostras dificultam a quantificação da polarização intrínseca de materiais cerâmicos. A polarização elétrica neste composto aparece paralela ao eixo cristalino $[111]_{rh}$, que corresponde ao deslocamentos dos íons de bismuto e ferro nessa direção, como

foi discutido anteriormente [4].

Neste composto a ferroeletricidade aparece devido à presença de elétrons quimicamente inativos no nível de energia $6s^2$ do íon de bismuto. Estes elétrons não fazem ligação iônica com os outros átomos, mas ficam emparelhados entre eles através de hibridização sp dos átomos de bismuto. Desta forma são construídas distribuições de carga em torno do átomo, fazendo com que ele seja deslocado junto com os outros átomos em torno dele, conseqüentemente a rede sofre uma distorção [39]. Assim, cada ligação do átomo de bismuto com os átomos de oxigênio é diferente em cada direção e o raio iônico efetivo do bismuto não é mais simétrico. O íon de bismuto acaba se deslocando na direção $[111]_{rh}$, não tendo mais o número de coordenação habitual dos íons no sítio A nas perovskitas ortorrômbicas (8). Neste caso o número de coordenação do Bi é 6, sendo induzido um deslocamento dos íons de Fe^{3+} devido à repulsão e, levando assim, a uma polarização [56].

De forma geral, o $BiFeO_3$, apesar de formado por íons, apresenta ligações de caráter covalente, este comportamento tem sido apontado como propulsor do surgimento da polarização elétrica. Os *Lone Pairs* (pares de elétrons não compartilhados), presentes no bismuto são mediadores em ligações covalentes e possivelmente causadores de distorções estruturais. Na origem do ferroísmo em compostos multiferróicos as ligações de caráter covalente e os *Lone Pairs* existentes desempenham papel fundamental na ordenação elástica e magnética [56].

1.3.4 Substituição no sítio A ou B da perovskita ABO_3

O interesse de substituir íons no sítio A ou B do $BiFeO_3$ é de fato uma das maneiras de reduzir a condutividade elétrica, seja removendo as impurezas ou mudando as propriedades eletrônicas, também é possível induzir um ordenamento ferromagnético, através da substituição do íon de ferro por íons magnéticos com estruturas eletrônicas diferentes, induzindo uma interação de supertroca ferromagnética. Com a substituição no sítio do bismuto é possível ter anisotropia em torno do íon de ferro e quebrar o ordenamento cicloidial de longo alcance característico do $BiFeO_3$. No entanto, não é tão simples fazer síntese de compostos para determinados tipos de dopagens [57].

A possibilidade de se ter um material multiferroico com acoplamento magnetoelétrico a temperatura ambiente, é o que torna a pesquisa muito interessante, e conseqüentemente o $BiFeO_3$ se destaca como um candidato promissor. É importante destacar que a simetria do cristal reduz bastante a quantidade de compostos que podem apresentar efeito magnetoelétrico, pois tem que ser não centrosimétrico para ter ferroeletricidade e dentro desse subgrupo tem que ser um grupo cristalográfico magnético [40]. Gabbasova *et al.* [58] substituíram percentuais de bismuto por diferentes Terras-Raras, encontrando coexistência de ordenamento elétrico e magnético. Verificaram também transições múltiplas de fase estrutural com o aumento da concentração de íons substituintes. Estas transições foram

relacionadas com tipos de simetria que levam à aparição de efeitos magnetoeletricos.

Estudos com substituição parcial de Bi por Nd no composto BiFeO₃

A utilização de Terras Raras para substituição de íons do composto BiFeO₃ tem sido a base de muitos estudos nos últimos anos [9, 19–22, 59, 60]. A inclusão de íons de Nd no BiFeO₃ favorece a remoção de fases secundárias, aumentando a magnetização remanescente. Chen *et al.* [20] sintetizaram nanopós de Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ ($x = 0 - 0,4$) a 500 °C por rota química. Utilizando a difração de raios X juntamente com espectros Raman identificaram uma mudança gradual na estrutura cristalina, a qual deixa de ser romboédrica e passa a ser ortorrômbica, com o aumento da concentração de Nd. Ainda verificaram o surgimento de uma fase secundária em $x = 0,3$ e $0,4$, ilustrando que o limite de solubilidade foi de cerca de 20% para a substituição de íons de Nd no sítio do Bi. Para $x \leq 0,2$, a magnetização remanescente do Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ aumentou com o aumento da concentração de Nd, no entanto, diminuiu quando se aumentou ainda mais a quantidade de Nd. Este fato foi atribuído ao surgimento da fase secundária. Alguns estudos apontam que a substituição gradual de íons de bismuto por íons de neodímio no BiFeO₃ leva a uma mudança na estrutura cristalina e na microestrutura. Dzik *et al.* [59] relatam uma diminuição no tamanho médio dos grãos cerâmicos e dos parâmetros de rede com o aumento da quantidade de neodímio. Os resultados encontrados por Gaur *et al.* [60] também mencionam a diminuição do tamanho médio dos grãos e dos parâmetros de rede, e ainda destacam que a magnetização de saturação aumenta com o aumento da composição de Nd até $x = 0,10$. Em seu trabalho utilizando filmes, a amostra com 10% de Nd melhorou as propriedades multiferróicas com o aumento da magnetização e redução das vacâncias de oxigênio.

Kumar e Varshney [19] prepararam amostras policristalinas de Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ ($x = 0,0, 0,175, 0,20$) pelo método de co-precipitação química. Estudaram o efeito da substituição de íons de bismuto no composto de BiFeO₃ em suas propriedades estruturais e ferroelétricas. Os padrões de difração de raios X foram refinados pelo método de Rietveld, e identificaram a formação de fase única com uma transformação estrutural da estrutura romboédrica (*R3c*) para triclínica (*P1*), sendo romboédrica apenas a amostra sem neodímio. A substituição gradual no sítio A com íons Nd³⁺ mostrou enfraquecer a atividade estereoquímica de *lone par* e as ligações covalentes Bi-O. A histerese de polarização em temperatura ambiente também revelou a transformação estrutural mostrando um *loop* ferroelétrico para BiFeO₃ e Bi_{0,825}Nd_{0,175}FeO₃ e *loop* paraelétrico para Bi_{0,80}Nd_{0,20}FeO₃. Em outro trabalho liderado por Kumar [21], foram realizados estudos com o composto Bi_{0,80}RE_{0,20}FeO₃ (RE = La, Nd e Dy). O refinamento Rietveld aponta novamente uma estrutura triclínica (*P1*) para a amostra Bi_{0,80}Nd_{0,20}FeO₃. Também foi relatado um aumento significativo na magnetização. Os resultados obtidos mostraram a destruição da estrutura cicloidal através da dopagem nas amostras de Bi_{0,80}RE_{0,20}FeO₃ (RE = La, Nd e Dy).

Além da substituição parcial de bismuto por neodímio, o efeito de tempo de sinterização na evolução das fases estruturais e magnéticas foi estudado por Singh *et al.* [22]. A amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ foi preparada pela técnica de reação de estado sólido normal. Para explorar as propriedades magnéticas, foram realizadas as caracterizações de difração de raios X, difração de nêutrons e VSM³. Os padrões de difração de raios X foram refinados pelo método de Rietveld, e apontaram fase mista com simetria romboédrica ($R3c$) + ortorrômbica ($Pnma$) na amostra sinterizada por 1h. Para a amostra sinterizada por duas horas, a estrutura cristalina passou a ser misturada de simetria romboédrica ($R3c$) + ortorrômbica ($Pbam$) e a amostra sinterizada por três horas, cristalizou-se em simetria ortorrômbica ($Pbam$) pura. Portanto, o *tilt* do octaedro está mudando sistematicamente com a variação do tempo de sinterização. O refinamento dos padrões de difração de nêutrons confirmam os resultados da difração de raios X da evolução estrutural com o tempo de sinterização. O momento magnético sofre mudança na direção de seu alinhamento preferencial do eixo c para o eixo a na amostra com o tempo de sinterização de 3 horas. Os momentos magnéticos obtidos através do refinamento magnético dos padrões de difração de nêutrons diminuíram de $4,6 \mu B$ para $3,8 \mu B$ com aumento no tempo de sinterização de 1 para 3h.

Assim como Singh *et al.* [22], Levin *et al.* [9] aponta em seus estudos uma transição para a fase ortorrômbica $Pbam$ do composto $(\text{Bi}/\text{Nd})\text{FeO}_3$. Propondo em seu trabalho um diagrama de fases construído a partir da difração de nêutrons com variação de temperatura e variação da concentração de neodímio, como podemos ver na figura 1.20.

No diagrama a fase **R** é romboedral com grupo espacial $R3c$, enquanto as fases **O1** e **O2** são ortorrômbicas com grupos espaciais $Pbnm$ e $Pbam$, respectivamente. Levin *et al.* [9] relata em seu trabalho que a transição de fase com o aumento da temperatura para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ é caracterizada por uma expansão gradual do volume da célula pseudocúbica e do octaedro FeO_6 até atingir a temperatura de transição, e em seguida há uma redução abrupta do volume da célula pseudocúbica, enquanto o volume do octaedro expande ainda mais. O *tilt* do octaedro reduz até a temperatura de transição, e aumenta consideravelmente após a mudança de fase. O momento magnético reduz com o aumento da temperatura evidenciando a mudança de antiferromagnético para paramagnético.

³Vibrating Sample Magnetometry.

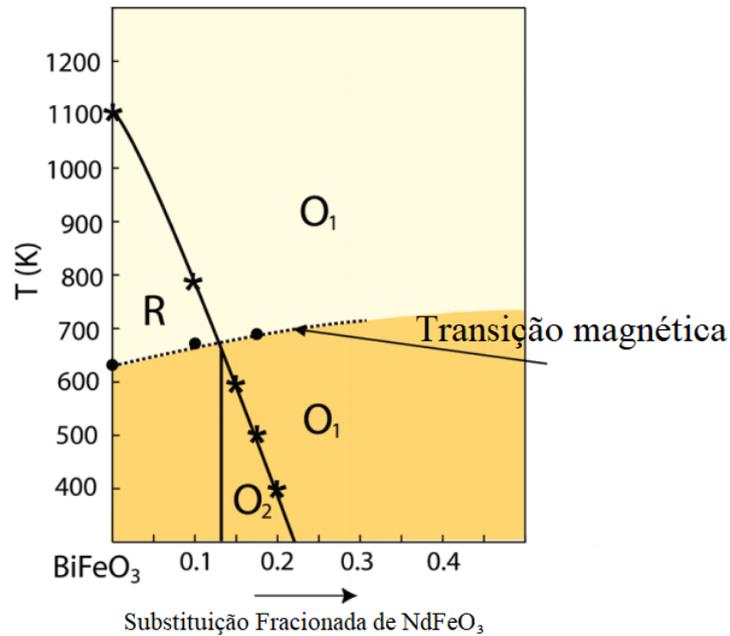


Figura 1.20: Diagrama esquemático indicando as transições estruturais e magnéticas que ocorrem no sistema $(\text{Bi}/\text{Nd})\text{FeO}_3$. As temperaturas das transições de fase estruturais foram deduzidas de medições de difração de nêutrons de temperatura variável, enquanto as temperaturas das transições magnéticas foram inferidas de medições magnéticas. A fase **O1** é paraelétrica, a fase **R** é ferroelétrica e a fase **O2** é supostamente antiferroelétrica [9].

Os trabalhos apresentados neste tópico nos ajudam a entender um pouco mais sobre o comportamento da estrutura do $(\text{Bi}/\text{Nd})\text{FeO}_3$, porém não existe um consenso, talvez os métodos de preparo das amostras sejam os responsáveis pela discordância ou os equipamentos de medidas. Afim de contribuir para o entendimento deste composto, nós utilizamos em nossos estudos a difração de raios X com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ e radiação síncrotron, e ainda difração de nêutrons. No próximo capítulo serão abordados os métodos e técnicas utilizadas para a obtenção dos dados das amostras do $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo faremos uma abordagem sobre o processo de preparação das amostras, assim como, sobre os fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

2.1 Preparação das amostras

No processo de preparação das amostras do composto ($\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$) foram usados os precursores Fe_2O_3 (Aldrich, pureza analítica de 99,98%), Bi_2O_3 (Vetec, pureza analítica de 99,8%) e Nd_2O_3 (Aldrich, pureza analítica $\geq 99,99\%$). Foram obtidas as seguintes composições: $x = 0,025$; $x = 0,05$; $x = 0,075$; $x = 0,10$; $x = 0,125$; $x = 0,15$ e $x = 0,20$. Os pós precursores foram medidos em balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada. Após serem misturados manualmente, os óxidos foram colocados em um vaso de moagem de aço/carbono endurecido VC-131 com um volume de 125 ml, juntamente com 20 esferas de zircônio. A moagem em altas energias foi realizada em um moinho planetário Retsch PM 100, em atmosfera ambiente seca, realizado no laboratório do Grupo de Desenvolvimento e inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) na Universidade Estadual de Maringá (UEM). A razão massa das esferas/massa das misturas de óxidos foi de 1:20, sendo de 2g a massa dos óxidos. A rotação planetária do vaso de moagem foi mantida em 250 rotações por minuto (rpm) por uma hora. Em todas as amostras foram utilizadas as mesmas condições de moagem. No entanto, o mesmo não ocorreu para o tratamento térmico, para obter as fases desejadas dois métodos foram utilizados. Para cinco amostras fez-se pelo método de sinterização convencional em atmosfera livre por uma hora com suas respectivas temperaturas. Já para as outras duas amostras foi preciso sinterizar pelo método de altas taxas de aquecimento e resfriamento rápido, conhecido como *fast firing* e *quenching* [61] conforme a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Tipo de sinterização.

Cerâmica	Tipo	Temperatura (°C)	Tempo de Patamar (min)	Taxas de Aquecimento
$\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$	<i>fast firing+quenching</i>	850	2	$\sim 20^\circ\text{C/s}$
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	<i>fast firing+quenching</i>	850	2	$\sim 20^\circ\text{C/s}$
$\text{Bi}_{0,925}\text{Nd}_{0,075}\text{FeO}_3$	convencional	830	60	5°C/min
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	convencional	830	60	5°C/min
$\text{Bi}_{0,875}\text{Nd}_{0,125}\text{FeO}_3$	convencional	830	60	5°C/min
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	convencional	850	60	5°C/min
$\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	convencional	850	60	5°C/min

2.2 Fundamentos da difração de raios X

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos referentes à técnica de difração de raios X. Será dada ênfase às equações que descrevem a intensidade de linha e os fatores que a influenciam, pois esses são conceitos necessários para posterior discussão do método Rietveld.

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de ângstrom (\AA), que é a mesma ordem de grandeza dos parâmetros de rede de uma estrutura cristalina e que é a condição necessária para que ocorra a difração [25].

A interpretação mais simples para a difração de raios X (DRX) é dada pela lei de Bragg, essa técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. 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 de caminho percorrido e do comprimento de onda da radiação incidente. 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 como na equação (2.1)

$$2d \sin\theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre dois planos atômicos paralelos que espalham a radiação que está interferindo construtivamente, θ é o ângulo de incidência dos raios X com relação ao plano e n é a ordem da difração. Na figura 2.1 são mostrados os feixes incidentes (amarelos) e espalhados (verdes), na qual podemos observar a dedução da equação de Bragg.

2.2.1 Índices de miller

Dentro da estrutura cristalina, a condição de Bragg é satisfeita para diferentes ângulos, dessa maneira convém uma notação que represente cada direção em que ocorre a difração. Para identificar estas direções e planos de um cristal, usa-se o sistema de notação de Miller

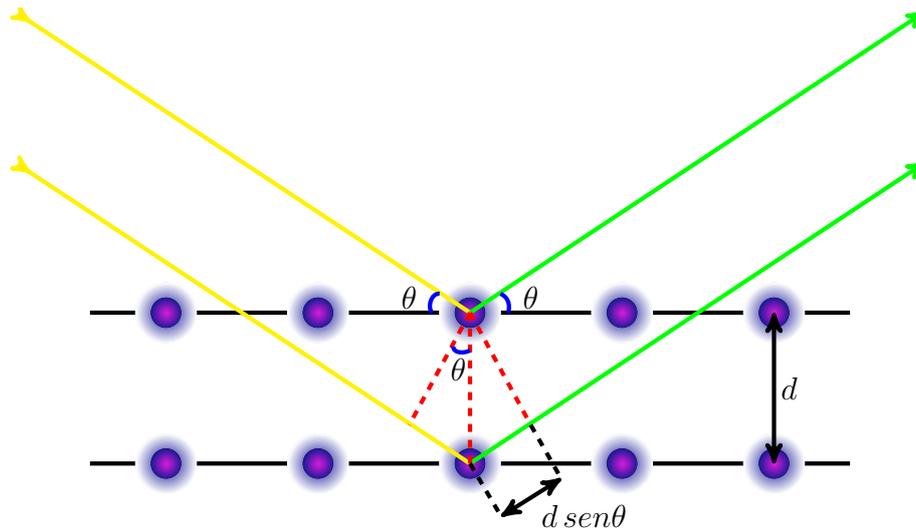


Figura 2.1: Representação dos feixes de raios X incidentes (amarelos) e espalhados (verdes) por um cristal.

hkl . Assim, podemos reescrever a equação (2.1) como:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.2)$$

Os índices de Miller para um plano são apresentados como (hkl) , e para uma direção como $[hkl]$. A figura 2.2 mostra alguns exemplos da notação dos índices de Miller.

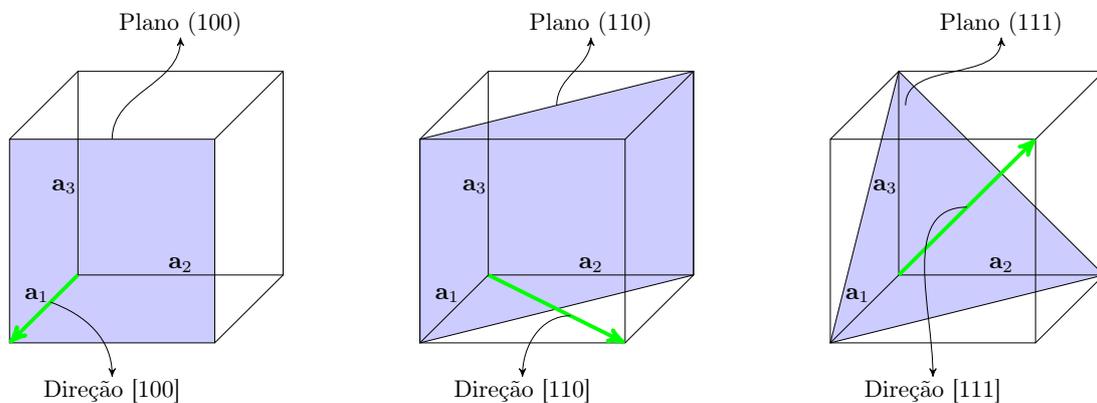


Figura 2.2: Exemplos de índices de Miller para três planos cristalinos.

A posição e a orientação do plano são determinados por três pontos quaisquer pertencentes a ele, desde que não sejam colineares. Se cada ponto estiver situado sobre um eixo cristalino, o plano pode ser especificado dando-se as posições dos pontos ao longo dos eixos em termos das constantes da rede. Para determinarmos os índices devemos encontrar as interseções sobre os eixos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 em termos das constantes da rede e tomarmos os inversos destes números reduzindo-os a três inteiros de mesma razão [25].

2.2.2 Rede recíproca

O espaço recíproco (também chamado de espaço " k ") advém de um formalismo matemático relacionado com a rede cristalina real e propicia um melhor entendimento dos fenômenos de difração. A rede recíproca, assim chamada neste novo espaço, é vista em termos do vetor de onda. Na equação (1.3) podemos dizer que $2\pi p/a$ é um ponto da rede recíproca ou do espaço de Fourier do cristal. Os vetores da rede cristalina (também chamados de rede direta) tem dimensões de comprimento, enquanto que os vetores da rede recíproca tem dimensões igual ao inverso do comprimento [10, 25].

A relação entre os vetores da rede cristalina e os vetores da rede recíproca, é dada por:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.3)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores da rede cristalina e \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 são vetores da rede recíproca. Sendo cada vetor da rede recíproca ortogonal a dois vetores da rede cristalina, de modo a respeitar a seguinte relação:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} 2\pi, & \text{se } i=j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.4)$$

Um conjunto qualquer de vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 da rede direta conduz ao mesmo conjunto de pontos da rede recíproca, de forma a obter o vetor da rede recíproca, escrito como:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

onde v_1 , v_2 e v_3 são números inteiros.

É importante salientar que não ocorrem mudanças na estrutura do cristal, pois estamos apenas representando as informações da rede cristalina em um novo espaço relacionado pelo conjunto de equações (2.3).

2.2.3 Condição para que ocorra a difração

A equação (1.3) pode ser reescrita para a análise de Fourier tridimensional, como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.6)$$

Sendo o conjunto de vetores \mathbf{G} invariante sob todas as translações \mathbf{T} , teremos:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.7)$$

pois devido a definição da rede recíproca, equação (2.3), temos:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1 \quad (2.8)$$

A dedução da lei de Bragg supõe que a difração de radiação nos cristais se faz por reflexão em planos cristalinos. No entanto, Laue propôs um tratamento mais natural, no qual um cristal é composto por um conjunto de objetos microscópicos idênticos, colocados nos pontos da rede de Bravais e podendo reemitir radiação incidente em todas as direções. Nas direções em que a radiação reemitida por todos os objetos interfere construtivamente, observa-se fortes intensidades. Consideremos dois centros dispersores O e B, como mostra a figura 2.3,

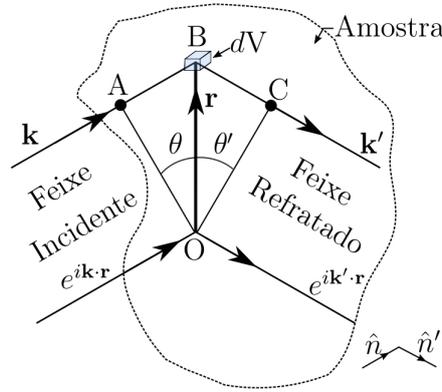


Figura 2.3: Ilustração da diferença de caminho para os raios espalhados por dois centros dispersores separados por uma distância \mathbf{r} [10].

a diferença de caminho para a onda incidente entre os centros é dado por

$$\overline{AB} = r \text{sen} \theta \quad (2.9)$$

e para manter-se em fase precisa ser igual a um múltiplo inteiro (m) do comprimento de onda da radiação,

$$r \text{sen} \theta' = m \lambda \quad (2.10)$$

Sendo o vetor de onda incidente dado por $k = \frac{2\pi\tilde{n}}{\lambda}$ e o vetor de onda espalhada por $k' = \frac{2\pi\tilde{n}'}{\lambda}$, podemos multiplicar ambos os lados da equação (2.10) por $\frac{2\pi}{\lambda}$ de maneira que a diferença de ângulo da fase possa ser escrito como $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Analogamente para o feixe refratado obtemos $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$, e assim, podemos escrever a diferença total entre os fatores de fase espalhados por uma distância \mathbf{r} , como $\exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$ [10].

Se a amplitude da onda espalhada por um elemento de volume (dV) é proporcional à concentração local dos elétrons $n(\mathbf{r})$. A onda espalhada na direção \mathbf{k}' é proporcional à integral sobre o volume do cristal do fator de fase $\exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$ vezes $n(\mathbf{r})dV$, assim, a amplitude (F) da onda espalhada é definida pela integral:

$$F = \int_V dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}], \quad (2.11)$$

escrevendo $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k}$ e substituindo $n(\mathbf{r})$ pelo valor dado na equação (2.6). A equação (2.11) pode ser reescrita como:

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int_V dV n_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (2.12)$$

Quando o vetor de espalhamento $\Delta\mathbf{k}$ for igual a um vetor \mathbf{G} , o argumento da exponencial se anula, e $F = Vn_{\mathbf{G}}$.

A igualdade $k'^2 = k^2$ é válida para o espalhamento elástico de elétrons e nêutrons, devido a frequência não mudar quando ocorre o espalhamento. Assim é necessário fazer as seguintes substituições,

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{k} &= \mathbf{G} \\ -\mathbf{k} + \mathbf{k}' &= \mathbf{G} \\ \mathbf{G} + \mathbf{k} &= \mathbf{k}' \\ (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 &= k'^2 = k^2 \\ G^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &= 0, \end{aligned} \quad (2.13)$$

Está é uma outra forma de expressar a lei de Bragg, e é considerada o resultado central da teoria do espalhamento elástico numa rede periódica [25].

Zonas de Brillouin

A formulação mais importante para a condição de difração, dentro da Física do Estado Sólido, foi feita por Brillouin. Sua formulação é a única construção usada na teoria das bandas de energia dos elétrons. Conhecida como zona de Brillouin, podemos defini-la como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca [25].

Escolhendo um vetor \mathbf{G}_A que ligue um ponto de origem ao vizinho mais próximo na rede recíproca, e traçando um plano perpendicular que passe pelo ponto médio desse vetor e dos demais vetores equivalentes a este por simetria, como mostra a figura 2.4, teremos uma região limitada por estes planos, a qual recebe o nome de zona de Brillouin [10].

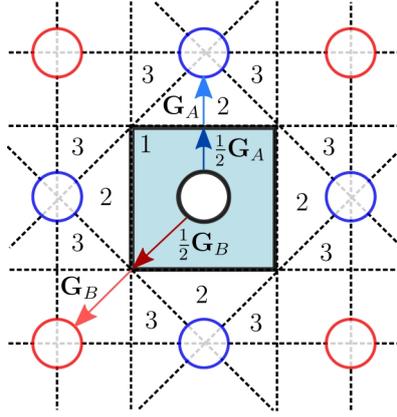


Figura 2.4: Construção no espaço \mathbf{k} mostrando como encontrar as zonas de Brillouin de uma rede quadrada. Traçando um plano no ponto médio entre o ponto da origem e seus primeiros vizinhos (circulo azul) e entre os segundos vizinhos (circulo vermelho). Esses planos estão representados pelas linhas tracejadas e para esse caso, a primeira zona de Brillouin encontra-se no quadrado formado no centro [10].

Relacionando os planos que delimitam a zona de Brillouin com a condição de ocorrer a difração, dividimos ambos os membros da equação (2.13) por 4:

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.14)$$

que é a condição para ocorrer a difração. Incidindo-se um feixe de radiação no cristal, este será difratado somente se \mathbf{k} tiver módulo e direção que satisfaça a equação (2.14). Assim, as extremidades dos vetores \mathbf{k} estão sobre um plano que bissecta (denominado plano de Bragg) o vetor \mathbf{G} . Nesta condição os planos limitam uma zona de Brillouin do cristal.

A primeira zona de Brillouin é a menor porção de espaço recíproco limitada por planos que bissectam e são perpendiculares a vetores da rede recíproca dirigidos de uma origem para pontos da rede, na figura 2.4 o quadrado central mostra a primeira zona de Brillouin. As regiões que cruzam somente um plano de Bragg são chamadas de segunda zona de Brillouin, as que cruzam dois são a terceira e assim sucessivamente, de maneira que para a n -ésima zona de Brillouin terem sido cruzadas $(n - 1)$ planos de Bragg [1, 10].

2.2.4 Forma e intensidade da linha

Em função de aspectos experimentais e teóricos os picos formados a partir da difração dos raios X não possuem largura de linha nula. Deste modo, um modelo para descrever o perfil da difração deve levar em conta a intensidade e a largura do pico, além da forma ou perfil que o pico apresenta. De forma teórica, a intensidade integrada (I_{hkl}), depende de vários fatores, no entanto, é possível reuni-los em apenas três, de acordo com a equação (2.15).

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad (2.15)$$

onde m_{hkl} é o fator de multiplicidade; L_{hkl} engloba os fatores de Lorentz e de polarização e F_{hkl} é o fator de estrutura.

O fator de multiplicidade, depende essencialmente da simetria do cristal e é introduzido para corrigir a superposição de reflexões oriundas de diferentes planos hkl . A maioria dos cristais apresenta mais de uma família de planos hkl com a mesma distância interplanar d , o que deve ser levado em conta para o cálculo da intensidade.

O fator de Lorentz é usado para corrigir a variação da intensidade difratada em função de 2θ , gerada pelo fato de que o feixe incidente não é estritamente monocromático nem paralelo. Já o fator de polarização é usado para corrigir o decréscimo da amplitude do feixe difratado devido a polarização da sua componente vertical, ou normal, ao ângulo de incidência na amostra. Em métodos de difração de raios X em que são utilizados cristais monocromadores ainda deve-se levar em conta o ângulo de difração do monocromador, θ_M . Esses ângulos dependem do tubo com que é feita a medida de difração de raios X e os valores de $\cos \theta_M$ são tabelados.

Os fatores de Lorentz, polarização e a correção devido ao cristal monocromador são dados pela equação (2.16):

$$L \simeq \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \quad (2.16)$$

Sabe-se que em um sólido cristalino os átomos vibram em torno de sua posição de equilíbrio na célula unitária. Tal movimento implica em variações das fases dos feixes de raios X difratados, possibilitando que as grandes vibrações, em altas temperaturas, destruam interferências construtivas, levando a intensidade do feixe difratado a zero. Para corrigir este efeito térmico usa-se o fator Debye-Waller, dado por e^{-2M} , no qual

$$M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.17)$$

sendo B o fator de dispersão térmica, mais conhecido com fator de temperatura, e λ o comprimento de onda dos raios X. Dessa forma, a intensidade do feixe difratado cai exponencialmente à medida que cresce a razão $(\sin \theta) / \lambda$. Este modelo simples, com um único valor de B , é aplicável apenas nos casos de cristais cúbicos com um único tipo de átomo. Quando a simetria é outra, ou o cristal contém mais de um tipo de átomo, devemos considerar um fator B anisotrópico, para cada tipo de átomo. Todavia, para casos em que a temperatura de Debye é muito maior do que a temperatura em que as medidas de difração de raios X são realizadas, o fator de temperatura tem efeito muito pequeno, podendo ser considerado isotrópico. Experimentalmente o que se nota é uma leve diminuição nas intensidades de picos para altos ângulos. Quando necessário, o fator anisotrópico pode ser obtido a partir de uma relação do tipo

$$M = \frac{1}{4} \left(\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^*b^* + 2\beta_{13} hla^*c^* + 2\beta_{23} klb^*c^* \right) \quad (2.18)$$

onde $a^*b^*c^*$ são os parâmetros de rede no espaço recíproco e os coeficientes β são os fatores de temperatura anisotrópicos. Além do fator Debye-Waller, há outro fator dependente da temperatura. Esse fator, conhecido na literatura inglesa como TDS (*temperature diffuse scattering*), tem a forma $(1 - e^{-2M})$. O seu efeito é o de sobrepor uma espécie de linha de base a cada pico e causar um aumento da largura de linha, em especial em altos ângulos.

Além disso, como o átomo não é uma partícula pontual, o espalhamento de um feixe de raios X será influenciado pela distribuição espacial dos seus elétrons. O efeito dessa distribuição se reflete na mudança de fase dos vários feixes resultantes do espalhamento em diferentes pontos do átomo. Em consequência das diferentes fases, interferências parciais resultarão na diminuição da intensidade do feixe difratado. Entretanto, é suficiente ter em mente que a eficiência do espalhamento atômico cai (quase exponencialmente) à medida que cresce a razão $(\sin \theta)/\lambda$. Esse fator de espalhamento atômico, usualmente representado por f desempenha papel fundamental no cálculo do fator de estrutura. O fator de espalhamento atômico f_j do j -ésimo átomo na célula unitária pode ser empiricamente descrito pela equação

$$f_i = \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{n=1}^5 a_n \exp \left(-b_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) + c \quad (2.19)$$

onde os coeficientes a_n , b_n e c são constantes para cada átomo j , encontradas em tabelas de cristalografia. A tabela 2.2 apresenta os valores dos coeficientes de espalhamento para os íons envolvidos neste estudo.

Tabela 2.2: Coeficientes de espalhamento atômico para os íons envolvidos neste trabalho.

Íon	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	a_5	b_5	c
Bi^{3+}	32,4614	0,9979	19,4386	6,0388	16,3024	0,1013	7,3226	18,3715	0,4317	46,3610	4,0437
Nd^{3+}	17,1200	0,2912	56,0381	0,0014	21,4683	2,7436	10,0006	14,5813	2,9058	22,4850	-50,5419
Fe^{3+}	9,7216	4,8692	63,4038	0,0002	2,1413	4,8676	2,6292	13,5390	7,0338	0,3385	-61,9307
O^{2-}	3,9902	16,6399	2,3005	5,6368	0,6072	0,1084	1,9078	47,2997	1,1670	0,3799	0,0254

Estes fatores de espalhamento atômico são funções matemáticas conhecidas e incorporadas nos programas de cristalografia utilizados para o cálculo estrutural. Entretanto, o fator de espalhamento contém contribuições adicionais de efeitos de dispersão anômala que se tornam significativos na região da borda de absorção de raios X. Em casos reais haverá um enfraquecimento adicional do poder de espalhamento dos átomos pelo denominado fator de temperatura B , ou fator de Debye-Waller [62].

Outros fatores que interferem na intensidade do feixe difratado e que devem ser levados em conta na sua descrição analítica, em maior ou menor grau, dependendo do tipo da

amostra e do arranjo experimental são:

- Fator de absorção - depende do coeficiente de absorção linear do material, bem como do ângulo de Bragg;
- Fator de orientação preferencial - este surge quando os cristalitos¹ da amostra não estão aleatoriamente distribuídos. No caso da difratometria do pó, esse efeito pode ser diminuído através de processo de moagem;
- Fator de assimetria - fatores instrumentais produzem picos assimétricos, cujas proporções de assimetria dependem do ângulo de Bragg. Para as reflexões com ângulos pequenos, tipicamente $2\theta \lesssim 30^\circ$, os efeitos dimensionais tanto da amostra quanto das fendas são bastante significativos. Apesar de ocorrer variação da forma do pico, em alguns casos chegando ao deslocamento do centro da reflexão, não ocorre diminuição da intensidade deste. Pois o número de planos difratantes, e os fatores de multiplicidade e estrutura não sofrem alteração em função dos efeitos instrumentais;
- Linha de base - diversos fatores contribuem para ocorrência de espalhamento e difração em outros ângulos além daqueles definidos pela lei de Bragg. Os fatores mais importantes incluem (i) imperfeições e defeitos da rede atômica; (ii) difração de uma faixa maior do espectro de radiação emitido além das linhas características; (iii) espalhamento de raios X pelo ar contido na câmara; (iv) espalhamento Compton incoerente.

2.2.5 Difratômetro utilizado para difração de raios X

Em nosso trabalho utilizamos os difratômetros: - Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação do Cu $K\alpha$ do laboratório do grupo de desenvolvimento e inovação em dispositivos multifuncionais GDDM – UEM. As medidas foram realizadas com passo de $2^\circ/\text{min}$, de 10° até 130° e em modo contínuo; - Huber com 4+2 círculos pertencente ao Laboratório Nacional Luz de Síncrotron (LNLS), que trabalha em geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). As técnicas de difração de raios X em policristais beneficiam-se muito do alto brilho das fontes de luz síncrotron em termos de fluxo de fótons, resolução angular, maior resolução, ajuste de energia. A Linha de Luz XPD é uma estação experimental dedicada a técnicas de Difração de Raios X em Policristais cobrindo a faixa de energia de 6 a 12 keV.

As medidas realizadas em nossas amostras foram em condições ambientes possibilitando alta resolução dos picos de difração. As amostras medidas sob condição de temperatura e atmosfera ambiente fornecem a posição precisa dos picos de difração e reduzem a sobreposição de picos em materiais altamente cristalinos e o *background*. Esta configuração é geralmente necessária para a análise quantitativa de amostras, como os casos

¹Os cristalitos são pequenos cristais, geralmente microscópicos, unidos através de fronteiras altamente defeituosas, constituindo um sólido policristalino.

de determinação da estrutura utilizando o método de refinamento estrutural de Rietveld para determinação de parâmetros cristalinos como parâmetros de rede e volume da cela unitária, tamanho do cristalito, investigação de tensão e microdeformação e defeitos de rede [63].

As faixas e os passos angulares da difração de raios X realizada no LNLS estão disponíveis na tabela 2.3. Todas as amostras foram medidas em temperatura ambiente.

Tabela 2.3: Parâmetros experimentais utilizados na Difração de Raios X.

Amostra	Faixa Angular (°)	Passo Angular (°)
$\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$	12 ~ 70	0,008
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	10 ~ 100	0,008
$\text{Bi}_{0,925}\text{Nd}_{0,075}\text{FeO}_3$	12 ~ 70	0,008
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	12 ~ 70	0,008
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	12 ~ 70	0,008
$\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	12 ~ 70	0,008

2.3 Fundamentos da difração de nêutrons

Diversos tópicos apresentados sobre a difração de raios X podem ser relacionados com a difração de nêutrons (DN), principalmente os conceitos básicos de difração. Entretanto, é válido abordar alguns conceitos mais detalhadamente.

A difração de nêutrons e outras técnicas que utilizam feixe de nêutrons são importantes ferramentas para o estudo da matéria condensada. Com a crescente complexidade dos materiais, surge a necessidade de um melhor entendimento de suas propriedades cristalográficas e magnéticas e, a esse respeito, a difração de nêutrons provou ser uma ferramenta experimental inestimável. Materiais tecnologicamente importantes passíveis de serem estudados por difração de nêutrons incluem, entre outros, catalisadores, condutores iônicos, supercondutores, ligas, cerâmicas, cimentos, perovskitas colossais magnetoresistentes, ímãs, formas de resíduos radioativos, zeólitas e minerais. Neste trabalho, a difração de nêutrons constituiu uma ferramenta essencial de investigação das características cristalográficas e magnéticas dos compostos estudados. Foram utilizadas as instalações *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL).

2.3.1 Produção de nêutrons

Há dois tipos usuais de fontes de nêutrons para realizar difração por pó, uma é um reator de nêutrons (*Reactor Neutron Source*) a outra é por nêutron pulsados (ou gerado por colisão - *Spallation Source*).

Em um reator nuclear ocorre uma reação de fissão nuclear em cadeia de forma controlada, de modo que a taxa de emissão de nêutrons é mantida constante. Os nêutrons são produzidos e emitidos, após fissão de núcleos de ^{235}U , com alta energia cinética. O comprimento de onda do nêutron pode ser obtido através da equação (2.20) de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.20)$$

onde h é a constante de Plank, m a massa e v a velocidade do nêutron. Na passagem por um meio moderador (água pesada ou grafite) os nêutrons são submetidos a uma grande quantidade de choques que reduzem sua energia cinética. Se compararmos o fluxo neutrônico a um gás perfeito, a velocidade quadrática média dos nêutrons pode ser estimada pela equação (2.21)

$$E = \frac{1}{2}m\langle v \rangle^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.21)$$

onde T é a temperatura do gás e k_B é a constante de Boltzmann. O comprimento de onda associado ao feixe de nêutrons será então:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (2.22)$$

Os nêutrons entram em equilíbrio com a água pesada em temperatura ambiente (300 K) da piscina em torno do reator nuclear.

Em fonte de nêutrons pulsada, os nêutrons são gerados a partir de uma colisão entre uma partícula acelerada (prótons) com alta energia (~ 1 GeV) contra um material formado por um elemento químico massivo (U, W, Tl, Hg, etc.). O número de nêutrons gerados depende da energia da partícula acelerada e do alvo. Em média, são produzidos 20 nêutrons por próton, mas somente uma pequena parte desses nêutrons emerge diretamente da colisão das partículas dentro do núcleo com alta energia (~ 100 MeV), outra parte evapora e mais de 60% do feixe de prótons se dissipa em calor no alvo. Em alguns centros de geração, se utiliza o ^{238}U como alvo, o que aumenta significativamente a probabilidade de ocorrer fissão no núcleo e diminui o número de nêutrons evaporados, resultando em um número muito alto de nêutrons gerados. A maior parte das instalações de nêutrons pulsados operam em pulsos com frequência entre 10 Hz e 60 Hz [64].

2.3.2 Propriedades dos nêutrons

O interesse nas técnicas de difração de nêutrons advém das próprias características da partícula, apresentadas na tabela 2.4 a seguir:

Para a análise de compostos na física do estado sólido é possível descrever algumas características que fazem a técnica de difração de nêutrons ser uma poderosa ferramenta:

Tabela 2.4: Propriedades físicas do nêutron.

massa	$1,675 \times 10^{-27}$ kg
carga	0
<i>spin</i>	1/2
momento magnético	$1,042 \times 10^{-3} \mu_B$

- A ausência de carga no nêutron faz com que sua interação com a matéria seja fraca, e tenha grande poder de penetração na matéria, da ordem de alguns centímetros;
- Como possui momento magnético, o nêutron pode interagir com os elétrons não emparelhados, permitindo a determinação da fase magnética do material;
- As intensidades dos picos difratados é alta para qualquer ângulo. Isso é devido ao fato de que para os nêutrons o alvo é pontual, de modo que os fatores de espalhamento são quase invariantes em termos do ângulo de difração para um dado elemento.

Em função dos elementos químicos, os fatores de espalhamento coerente b_c para os nêutrons variam de maneira aleatória. Os valores de espalhamento coerente e as secções eficazes relacionadas aos elementos químicos de nosso trabalho estão listados na tabela 2.5. É possível observar que átomos leves podem ter fatores de espalhamento comparáveis àqueles de átomos pesados. Assim, a difração de nêutrons possibilita detectar elementos intersticiais leves. Neste trabalho a difração de nêutrons é de fundamental importância para a caracterização magnética, frente a um composto que possui íons de Fe.

Tabela 2.5: Fatores de espalhamento coerentes b_c e secções eficazes σ_a para os elementos com número atômico Z e número de massa A .

Átomo	Z	A	b_c (fm)	σ_a (barns/atom)
Bi	83	209	8,532	$7,93 \times 10^4$
Nd	60	144	7,69	$9,64 \times 10^4$
Fe	26	56	9,45	$2,79 \times 10^4$
O	8	16	5,803	$2,93 \times 10^2$

2.3.3 Difração de nêutrons: informações contidas em um difratograma

A difração de nêutrons permite medir o número de nêutrons espalhados por uma amostra em uma faixa angular. O espalhamento total é a soma do espalhamento atômico

e magnético. Desta forma, para amostras que se encontram ordenadas magneticamente, é possível determinar a estrutura atômica e magnética simultaneamente.

Na difração atômica, a intensidade integrada é dada pela equação (2.23) :

$$I_{hkl} = \frac{s m_{hkl} V \left(\frac{F_{A_{hkl}}}{V_c} \right)^2}{\text{sen}\theta \text{sen}2\theta} \quad (2.23)$$

onde s é o fator de escala, m_{hkl} é a multiplicidade da reflexão hkl , V é o volume da amostra submetida ao feixe e V_c é o volume da célula cristalográfica. $F_{A_{hkl}}$ é o fator de estrutura cristalográfico, que representa o arranjo atômico no interior da rede, dado pela equação (2.24)

$$F_{A_{hkl}} = \sum_j \langle b_j \rangle \exp(-B_j) \exp(i\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.24)$$

onde $\langle b_j \rangle$ é o fator de espalhamento coerente do j -ésimo átomo, ou seja, é a média ponderada dos fatores de espalhamento sobre todos os isótopos, \vec{Q}_{hkl} é o vetor no espaço recíproco e \vec{r}_j é a posição do átomo espalhador j . O termo $\exp(-B_j)$ é o fator de Debye-Waller, assim como na difração de raios X, descreve o deslocamento dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio.

Abaixo da temperatura de ordem magnética, o arranjo tridimensional dos momentos magnéticos possibilita difração dos feixes de nêutrons. O fator de estrutura magnética é escrito segundo o modelo de densidade localizada em torno dos átomos magnéticos, de acordo com a equação (2.25)

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(q)}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.25)$$

onde M_j é o momento magnético do j -ésimo átomo (em unidades de magnetons de Bohr), $r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2}$ é o raio clássico do elétron, $\gamma = 1,913$ representa o valor do momento magnético do nêutron em magnetons de Bohr nucleares. $f_j(q)$ é o fator de forma magnético (transformada de Fourier da densidade eletrônica e magnética) que descreve o fato da amplitude de interação entre os nêutrons e os *spins* dos elétrons ser uma função de \vec{q} . Os valores de $f_j(q)$ são calculados teoricamente e tabelados para diferentes elementos. Na equação (2.25) M_j^\perp é a projeção de M_j sobre o plano perpendicular ao vetor de espalhamento \vec{q} .

2.3.4 Difrátômetro de nêutrons

O difratômetro utilizado para obter as medidas de difração de nêutrons foi o HB-2A de ORNL (Figura 2.5), este difratômetro está posicionado no maior tubo de feixe do Reator Isotópico de Alto Fluxo (HFIR), que está situado radialmente em relação ao núcleo do reator.



Figura 2.5: Difratorômetro de nêutrons de alta resolução HB-2A. Localizado no reator isotópico de alto fluxo, no laboratório nacional de Oak Ridge. A distância da amostra aos detectores é de 1 m [11].

Para reduzir o componente de nêutrons de alta energia no fluxo de nêutrons incidente, um filtro de safira resfriado a nitrogênio líquido é instalado acima do *shutter* principal. O *shutter* principal fornece um meio para “desligar” o feixe de todos os instrumentos localizados neste tubo de feixe. Depois de passar pelo *shutter* principal, o feixe de nêutrons incide em um conjunto de cristais monocromadores que difrata um comprimento de onda de nêutrons pré-selecionado, determinado pelo espaçamento d do monocromador e pelo ângulo inicial ($2\theta_M$). O ângulo inicial do monocromador é fixado em 90° . Antes de atingir o monocromador, o feixe incidente também pode passar por um colimador ou uma máscara redutora de tamanho de feixe. O feixe monocromático desviado passa sucessivamente pelo *shutter* do instrumento, um colimador e um diafragma de dimensionamento do feixe antes de iluminar a amostra localizada no centro de uma mesa (goniômetro). Os nêutrons espalhados pela amostra passam por outro conjunto de colimadores de *Söller* e são detectados por 44 contadores de ^3He . Todo o banco de detectores pode girar em torno do eixo da amostra para dar acesso a um ângulo de dispersão (2θ) variando de 2 a 154° [12]. Os principais componentes do difratômetro HB-2A estão esquematizados na figura 2.6. E a tabela 2.6 mostra os parâmetros experimentais utilizados neste trabalho.

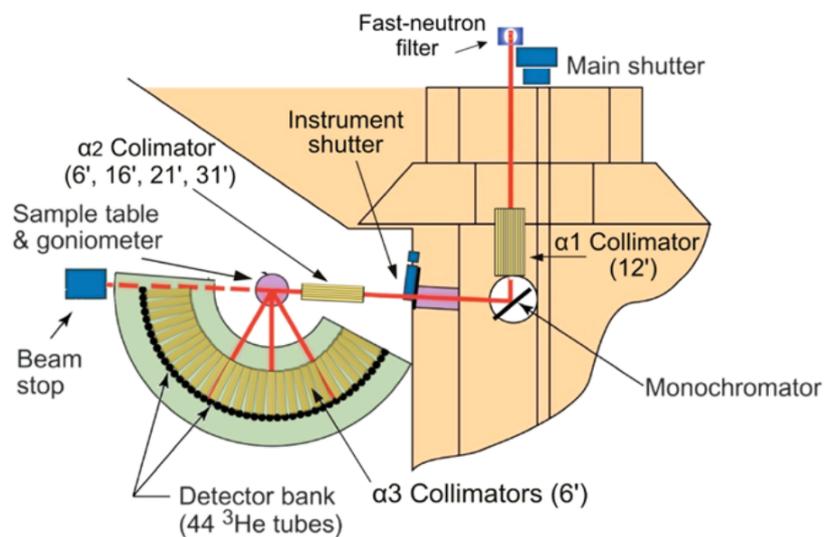


Figura 2.6: Esquema do difratômetro HB-2A [12].

Tabela 2.6: Parâmetros experimentais utilizados na Difração de Nêutrons.

Amostra	Faixa Angular (°)	Passo Angular (°)	Temperaturas medidas (K)
$\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300; 360; 410; 460
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300; 360; 410; 460; 510
$\text{Bi}_{0,875}\text{Nd}_{0,125}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300; 410; 460; 510; 570
$\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	5,5 ~ 127,5	0,075	300

2.3.5 Principais diferenças entre DRX e DN

Entre as principais diferenças das técnicas de difração de raios X e de nêutrons, algumas serão listadas a seguir:

- Os nêutrons são menos absorvidos que os raios X. Enquanto que na DRX o feixe penetra na matéria até $1\mu\text{m}$ (fontes tradicionais), na DN é possível explorar o volume da amostra em até alguns centímetros;
- A intensidade dos picos difratados na DN é alta para toda faixa angular, pois os alvos dos nêutrons são pontuais, de tal forma que os fatores de espalhamento são quase constantes em função do ângulo de difração. Enquanto que na DRX a intensidade dos picos difratados diminui consideravelmente para ângulos grandes, pois os fatores de espalhamento variam bastante conforme o ângulo de difração, isso ocorre pelo fato dos raios X serem espalhados pelas nuvens eletrônicas dos alvos;
- Podemos notar que as expressões para as intensidades integradas na DN (equação (2.23)) e na DRX (equação (2.15)) são parecidas, porém diferem quanto à alguns fatores. Os fatores de escala (na expressão da DRX aparece incluído no fator de estrutura) e o de multiplicidade são idênticos. Na expressão da DN aparecem explicitamente os volumes da célula cristalográfica e da amostra submetida ao feixe, ao passo que na expressão da DRX não. Na DRX devem ser levados em conta os fatores de Lorentz e polarização, que geram o fator expresso na equação (2.16). Na DN só é levado em conta o fator de Lorentz, colocado explicitamente como $1/(\sin\theta \sin 2\theta)$. E finalmente os fatores de estrutura cristalográficos diferem no fator de espalhamento, que na DRX é função de $(\sin\theta)/\lambda$ e do átomo espalhador e na DN só depende do átomo espalhador.

2.4 Refinamento estrutural: método de Rietveld

Desenvolvido por Rietveld no fim da década de 60, o método era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons, o refinamento estrutural para um difratograma de raios X começou a ser utilizado quase uma década depois [65]. O método de Rietveld considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes, e consegue, de uma forma qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos. O método de Rietveld pode ser aplicado a estruturas cristalográficas e magnéticas.

O método para o refinamento tem como base a construção de um padrão de difração calculado a partir de informações fornecidas pelo usuário. O ajuste desse padrão de difração calculado é feito refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais e estruturais, relacionando-os com as características físicas da amostra analisada, visando obter

uma mínima diferença em comparação com o padrão de difração experimental. Existem duas categorias de ajuste: a primeira é o refinamento estrutural, conhecido como refinamento Rietveld, que leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Por ser um método de refinamento, devemos partir de um modelo cristalino (basicamente posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo; a segunda categoria de ajuste é o das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg. Para esse tipo de procedimento basta o conhecimento dos parâmetros de rede e o grupo espacial do composto.

Em síntese, o método de Rietveld possibilita a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e a quantificação de múltiplas fases. A seguir será feita uma discussão dos diversos parâmetros envolvidos no ajuste do refinamento.

2.4.1 Requerimentos experimentais

Algumas condições são essenciais para a análise Rietveld em difratogramas de DRX, tais como:

- ter um intervalo angular de contagem grande, normalmente entre 10° e 120° , de forma a aumentar a precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;
- o passo angular deve ser pequeno, menor que $0,02^\circ$ em 2θ , para se ter uma boa definição dos perfis dos picos difratados e conseqüentemente ter precisão na determinação de parâmetros que dependem da posição e da forma dos picos do difratograma;
- manipular as amostras com cuidado para não ocasionar orientação preferencial em excesso.

O tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados também são fatores importantes para se obter um difratograma de qualidade.

Na difração de nêutrons a exigência de faixa angular grande e passo angular pequeno não são essenciais, uma vez que a estatística envolvida é consideravelmente maior, e não existem tantas complicações quanto à largura de linha como na DRX. Além do mais, a radiação de nêutrons é monocromatizada, enquanto que na difração de raios X existem dois comprimentos de onda difratados, pois é praticamente impossível separar a radiação $K_{\alpha 1}$ de $K_{\alpha 2}$.

2.4.2 Perfil do pico difratado

A distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg nos dá o perfil do pico difratado. A linha difratada não é caracterizada por uma função delta, pois fatores atômicos

e instrumentais acarretam no seu alargamento.

Rietveld considerou inicialmente a forma gaussiana para os picos de difração de nêutrons, atingindo bons resultados, porém para a difração de raios X os resultados não foram tão bons. Diversos trabalhos [66–70] propuseram encontrar uma forma ideal para descrever os perfis dos picos difratados. Entre as funções mais utilizadas para descrever os perfis dos picos difratados está a função pseudo-Voigt (pV), que é o produto da convolução de uma função gaussiana e de uma função lorentziana, e é escrita como:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.26)$$

onde o parâmetro η pode ser refinado como função linear de 2θ da forma $\eta = \eta_0 + (2\theta) \cdot X$. O parâmetro X determina o caráter lorentziano ou gaussiano dos picos, em função de 2θ .

A função lorentziana é dada por:

$$L = \frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_h} \left(1 + \frac{C_1(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1}; \quad (2.27)$$

E a função gaussiana por:

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} \cdot \exp\left(-\frac{C_0(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right). \quad (2.28)$$

H_h é a largura total a meia altura do pico $h = (hkl)$, $2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, e as definições dos parâmetros C são $C_0 = 4\ln 2$ e $C_1 = 4$.

A figura 2.7 compara o gráfico das três funções, normalizadas pela altura do pico. Nota-se que há uma inversão. A Gaussiana é mais estreita na base, porém se alarga no pico, enquanto a Lorentziana é larga na base e estreita no pico. E a pseudo-Voigt possui características intermediárias entre as duas. Podendo ser modelada de acordo com o valor de η .

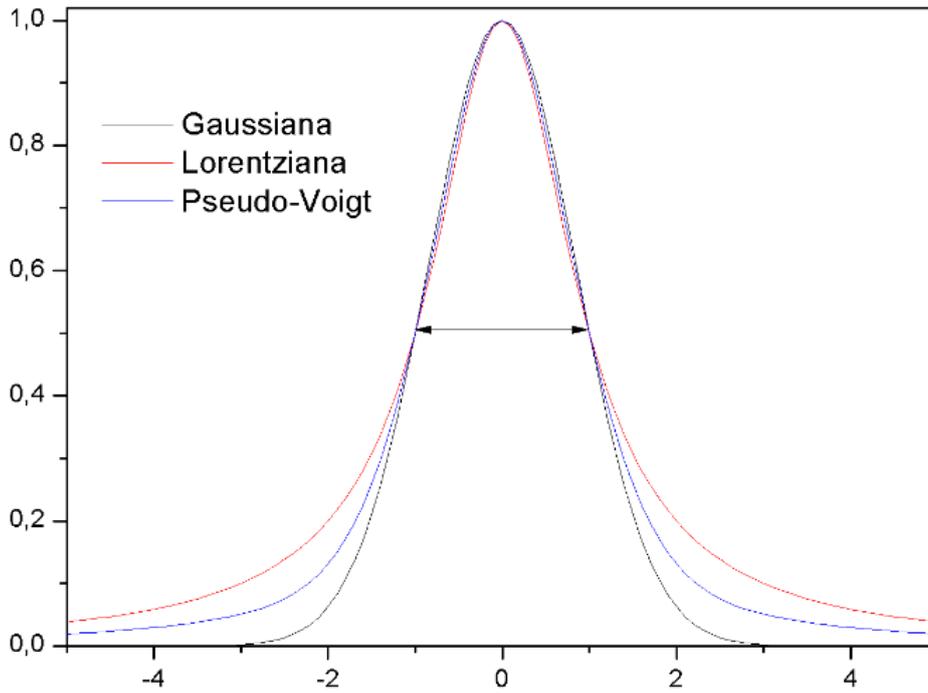


Figura 2.7: Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt (H=2) [13].

Em alguns casos a função split pseudo-Voigt modificada por Toraya [71] possui algumas vantagens sobre a função pseudo-Voigt e as demais funções de perfil, pois consegue modelar algumas formas mais complexas de picos, dando um melhor ajuste e uma análise mais precisa, podendo ainda se ajustar aos mais variados tipos de radiação sem alterar o modelo matemático.

2.4.3 Fator de estrutura e de assimetria

O fator de estrutura é descrito por

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j), \quad (2.29)$$

onde o índice j se refere aos átomos da célula unitária e

- hkl – são os índices de Miller da reflexão correspondente;
- x_j, y_j, z_j – são as posições atômicas;
- f_j – é o fator de espalhamento atômico;
- $\exp(-2M_j)$ – é o fator Debye-Waller;
- N_j – é o número de ocupação do sítio do átomo j . O número de ocupação N_j tem a forma $Occ \frac{m_s}{m_g}$, onde Occ é a fração de ocupação da espécie atômica no sítio, m_s é a multiplicidade do sítio e m_g é a multiplicidade geral do grupo espacial do composto.

De acordo com Bézar e Baldinozzi [72] o fator de assimetria é dado por:

$$A_{hkl} = 1 + \frac{Asy_1 \cdot F_a + Asy_2 \cdot F_b}{\tan\theta_i} + \frac{Asy_3 \cdot F_a + Asy_4 \cdot F_b}{\tan 2\theta_i}, \quad (2.30)$$

onde $F_a = 2z \exp(-z^2)$; $F_b = 2(2z^2 - 3)F_a$ e $z = (2\Delta\theta_{ih} - zero-shift)/H_h$. Os parâmetros refináveis são $Asy_1, Asy_2, Asy_3, Asy_4$. O cálculo da largura de linha elaborado inicialmente por Caglioti *et al.* [73] é escrito por uma expressão da largura de linha à meia altura H_h de um pico centrado em $2\theta_{hkl}$, como função de θ_{hkl} , de acordo com a equação

$$H_h = \sqrt{U \tan^2\theta_{hkl} + V \tan\theta_{hkl} + W}, \quad (2.31)$$

onde U, V e W são os parâmetros de largura à meia altura. Essa é uma fórmula que descreve muito bem as larguras de linha de todo difratograma.

Em geral, as larguras de linha geradas com diferentes comprimentos de onda têm diferentes dependências angulares. Por isso, no caso de tubos de raios X convencionais, que emitem radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, são utilizadas duas funções definidas como na equação (2.31), cada uma para descrever uma das dependências das larguras à meia altura como função de θ_{hkl} . Assim, ao invés de três parâmetros de largura de linha, o método Rietveld passa a ter seis: U_1, V_1, W_1, U_2, V_2 e W_2 .

2.4.4 Parâmetros do refinamento

Podemos dividir em dois grupos os parâmetros usados no método de mínimos quadrados. O primeiro possui os **parâmetros de perfil** dos picos, aqueles que definem as posições dos picos difratados, as larguras à meia altura, as assimetrias e os efeitos de orientação preferencial:

- U_1, V_1, W_1, U_2, V_2 e W_2 – parâmetros de largura de linha à meia altura para os comprimentos de onda $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$;
- *zero-shift* – zero da escala 2θ ;
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – parâmetros de rede;
- $Asy_1, Asy_2, Asy_3, Asy_4$ – parâmetros de assimetria;
- G_1, G_2 – parâmetros de orientação preferencial.

O segundo grupo possui os **parâmetros estruturais**, os quais definem as propriedades físicas do cristal analisado:

- s – fator de escala;
- x_j, y_j, z_j – posições atômicas;

- B_j – fatores de temperatura isotrópicos do sítio j ;
- N_j – é o número de ocupação do sítio do átomo j .

Os valores iniciais para esses parâmetros podem ser encontrados em artigos que reportam estruturas parecidas ou em sites com base de dados como *Inorganic Crystal Structure Database*² (ICSD).

2.4.5 Método dos mínimos quadrados

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas com valores próximos aos valores reais do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld na forma

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}. \quad (2.32)$$

Sendo:

- s é o fator de escala;
- k representa os índices de Miller, hkl, 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;
- $2\theta_k$ 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 equação (2.32) fornece a intensidade simulada e possibilita ajustar da melhor forma o padrão de difração teórico ao experimental. A aproximação entre os padrões calculado e experimental é feita pelo método dos mínimos quadrados. Na qual a quantidade minimizada é dada por:

²Contém informações sobre compostos inorgânicos de estrutura cristalina: nomenclatura; fórmula molecular; propriedades cristalográficas; condições de determinação das propriedades cristalográficas e referências bibliográficas de onde foram extraídas as informações.

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.33)$$

Onde:

- y_i é a intensidade experimental da i -ésima reflexão;
- y_{ci} é a i -ésima intensidade calculada;
- $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ é o peso estatístico da intensidade observada, aproximadamente igual a $\frac{1}{y_i}$.

Desse modo, quando este resíduo for mínimo encontra-se o padrão calculado que melhor se ajusta aos pontos do padrão observado experimentalmente.

2.4.6 Fatores de qualidade de ajuste

Podemos considerar que o melhor resultado é aquele que fornece o difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. Através de critérios numéricos e gráficos podemos confirmar quantitativamente esta aproximação. Os critérios numéricos são conhecidos como fatores de qualidade, geralmente denominados fatores R . São utilizados para avaliar o refinamento. Cada um desses fatores estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados [74, 75]. Os fatores R (todos em %) mais usados são:

- Fator de perfil R_p

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i|} \quad (2.34)$$

Este resíduo quantifica a diferença entre as intensidades calculadas e observadas experimentalmente.

- Fator de perfil ponderado R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \times \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

O fator de qualidade de ajuste R_{wp} é outro indicador, que considera o resíduo em seu numerador e dá maior peso a picos de maior intensidade. Os fatores que modificam R_{wp} são as diferenças na forma dos picos, por exemplo a largura, e a estatística da radiação de *background*. Para uma análise satisfatória dos resíduos R_p e R_{wp} são considerados valores abaixo de 10%, devido a presença de ruídos que impedem um ajuste perfeito entre o padrão observado e o calculado [75].

➤ Fator de Bragg R_B

$$R_B = 100 \times \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad (2.36)$$

onde I_k e I_{ck} são as intensidades experimental e calculada, respectivamente, para a k -ésima reflexão de Bragg.

➤ Fator esperado R_e

$$R_e = 100 \times \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

onde $(N - P + C)$ é o número de graus de liberdade (N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de relações de vínculo entre parâmetros, como por exemplo números de ocupação complementares ou sítios atômicos com distância fixa entre eles).

O resíduo R_e está diretamente relacionado com a qualidade dos dados coletados no difratograma, pois a presença de maior intensidade de ruído, ou picos com baixa intensidade eleva seu valor [75].

➤ Fator de qualidade de ajuste χ^2

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (2.38)$$

Teoricamente R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , e quanto mais próximo de 1 a razão R_{wp}/R_e estiver, melhor será o refinamento.

É muito importante ter em mente que todos esses fatores são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem, eventualmente, não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente o resultado do refinamento, principalmente para averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste ou do experimento e concluir melhor os refinamentos.

2.4.7 Refinamento de estruturas magnéticas

O método Rietveld é acrescido de alguns fatores quando o difratograma passa a apresentar reflexões de origem magnética. Forneceremos algumas fórmulas importantes, relacionando a estrutura magnética com as posições e intensidades de reflexão magnética observadas [76]. A interação dos nêutrons com os momentos magnéticos dos átomos é

de origem dipolar através do momento magnético do nêutron. O vetor de amplitude de dispersão, para um único átomo, é dado por

$$\mathbf{a}_M(\mathbf{Q}) = pf(\mathbf{Q})\mathbf{m}_\perp = \frac{1}{2}r_e\gamma f(\mathbf{Q}) \left\{ \mathbf{m} - \frac{\mathbf{Q}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{Q})}{Q^2} \right\} \quad (2.39)$$

onde $r_e = e^2/mc^2 = 2,81776 \times 10^{-13}$ cm, $\gamma (= 1,9132)$ é o fator giromagnético, $f(\mathbf{Q})$ é o fator de forma magnética atômica (transformada de Fourier da densidade eletrônica não pareada, normalizada como $f(0) = 1$) e \mathbf{m}_\perp é o componente perpendicular do momento atômico, \mathbf{m} , para o vetor de espalhamento \mathbf{Q} . O caráter vetorial da interação permite determinar a direção do momento magnético.

Para nêutrons não polarizados, as intensidades nucleares e magnéticas são simplesmente aditivas. A intensidade elástica dispersa por um cristal, em função de \mathbf{Q} , é proporcional ao quadrado da amplitude total (também chamada de ‘vetor de interação magnética’):

$$\mathbf{F}_\perp(\mathbf{Q}) = \sum \mathbf{a}_M(\mathbf{Q}), \quad (2.40)$$

$$\mathbf{I}(\mathbf{Q}) = \mathbf{K}(\mathbf{Q})\mathbf{F}_\perp(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{F}_\perp^*(\mathbf{Q}) = \mathbf{K}(\mathbf{Q}) \left\{ |\mathbf{F}(\mathbf{Q})|^2 - \left| \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{Q})}{Q} \right|^2 \right\}, \quad (2.41)$$

onde $\mathbf{K}(\mathbf{Q})$ inclui termos geométricos (por exemplo, fator de Lorentz) e o fator de estrutura magnética de todo o cristal, $\mathbf{F}(\mathbf{Q})$, que é dado por

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) = p \sum_{ns} f_s(\mathbf{Q}) \sum_j \mathbf{m}_{nj}(s) \mathbf{W}_{sj}(\mathbf{Q}) \times \exp\{\mathbf{i}\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{nj}(s)\} \quad (2.42)$$

Aqui $\mathbf{R}_{nj}(s) = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j(s)$. O índice n indica a célula \mathbf{R}_n a partir da origem $n = 0$ e (s) indica a posição Wyckoff de multiplicidade r e índice j . O termo $\mathbf{W}_{sj}(\mathbf{Q})$ é o fator de Debye-Waller do átomo sj e $f_s(\mathbf{Q})$ é o fator de forma das espécies químicas no sítio s .

A seguinte série de Fourier define os valores de \mathbf{m} na posição do átomo no cristal:

$$\mathbf{m}_{nj}(s) = \sum_{\{\mathbf{k}\}} \mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_n\} = \sum_{\{\mathbf{k}\}} \mathbf{T}_{\mathbf{k}j}(s) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_{nj}(s)\} \quad (2.43)$$

onde os vetores $\{\mathbf{k}\}$ são definidos no espaço recíproco e são chamados vetores de propagação da estrutura magnética. Para a descrição de estruturas magnéticas, eles podem ser restritos à primeira Zona de Brillouin (ZB). Da equação (2.43) deduzimos a seguinte equação:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s) = \mathbf{T}_{\mathbf{k}j}(s) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_j(s)\}. \quad (2.44)$$

Os momentos magnéticos dos átomos na célula-zero (célula de referência, $\mathbf{R}_n = (000)$) são obtidos a partir da equação (2.43) e são dados pela expressão

$$\mathbf{m}_{0j}(s) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{T}_{\mathbf{k}j}(s) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_j(s)\}. \quad (2.45)$$

As expressões gerais acima são complexas, mas em casos reais o número de termos na equação (2.43) é pequeno. Substituindo a equação (2.43) na equação (2.42) é fácil descobrir que $\mathbf{F} = 0$, a menos que $\mathbf{Q} = 2\pi(\mathbf{H} + \mathbf{k})$, onde \mathbf{H} é um vetor da rede recíproca. As reflexões magnéticas correspondentes a $\mathbf{k} \neq 0$ são geralmente chamadas de ‘satélites’ porque aparecem distribuídas simetricamente no espaço recíproco em torno das reflexões nucleares “fundamentais” ($\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$). Exceto por um fator constante, a equação (2.41) vale para a intensidade integrada de uma reflexão magnética se \mathbf{F} for substituído por \mathbf{F}_m , o fator de estrutura magnética da célula unitária cristalográfica. A expressão para \mathbf{F}_m é

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{H} + \mathbf{k}) = \rho \sum_s f_s(\mathbf{Q}) \sum_j \mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s) \mathbf{W}_{sj}(\mathbf{Q}) \times \exp\{2\pi i(\mathbf{H} + \mathbf{k})\mathbf{r}_j(s)\} \quad (2.46)$$

$$= p \sum_s f_s(\mathbf{Q}) \sum_j \mathbf{T}_{\mathbf{k}j}(s) \mathbf{W}_{sj}(\mathbf{Q}) \exp\{2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j(s)\}. \quad (2.47)$$

A partir das expressões (2.41), (2.47) e (2.46), pode-se concluir que apenas os componentes de Fourier da estrutura magnética são acessíveis a partir de um experimento de difração de nêutrons. Vale ressaltar que os componentes de Fourier $\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}$ contribuem apenas para o conjunto de reflexões indicadas por \mathbf{k} . Se a estrutura magnética tiver vários vetores de propagação \mathbf{k} , não é possível determinar inequivocamente a configuração de *spin*, porque a fase entre os diferentes componentes de Fourier não pode ser determinada. Felizmente, a natureza geralmente seleciona soluções simples e muitas estruturas magnéticas têm um único vetor de propagação ou exibem algumas restrições de simetria que reduzem a complexidade da estrutura magnética periódica dada pela equação (2.43).

Somente em alguns casos mais simples (vetor de propagação único) os componentes de Fourier podem ser identificados com os momentos magnéticos: para $\mathbf{k} = 0$ ou $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{H}$. Pode-se verificar que a expressão (2.46), levando em consideração a equação (2.45), é mais adequada para fins de computação do que expressão (2.47). O motivo é que o fator de fase $\exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_j(s)\}$, nas equações (2.44) e (2.45), impede a identificação de $\mathbf{T}_{\mathbf{k}j}$ com o momento magnético real, como acontece com $\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}$. Na sequência, apenas $\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}$ será referenciada como componentes de Fourier.

Para \mathbf{k} em pontos especiais da ZB, a análise de simetria pode ser realizada seguindo dois procedimentos: o primeiro é baseado na ‘classificação’ da estrutura magnética dentro dos grupos de Shubnikov e o segundo é baseado na análise das representações irredutíveis do grupo de vetores de propagação e suas funções básicas associadas. Qualquer que seja a abordagem de simetria seguida, pode-se chegar a um conjunto de relações entre os momentos magnéticos (estruturas proporcionais descritas na célula magnética) ou seus componentes de Fourier dos átomos pertencentes a sub-redes equivalentes. Vale ressal-

tar que um sítio cristalográfico de Wyckoff pode se dividir em duas ou mais órbitas no estado magnético ordenado. Por simplicidade, será considerado que o grupo do vetor de propagação \mathbf{k} , $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, não divide as sub-redes de $\{\mathbf{W}_{\mathbf{r}}(s)\}$, então todos os $\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s)$ podem ser escritos como uma função linear de $\mathbf{S}_{\mathbf{k}1}(s)$ (o átomo de referência do local s em $\mathbf{r}_1(s)$):

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}(s) = \mathbf{M}_j(s)\mathbf{S}_{\mathbf{k}1}(s)\exp\{2\pi i\phi_j(s)\} \quad (2.48)$$

onde \mathbf{M} é uma matriz de rotação real e $\phi_j(s)$ é um parâmetro de fase fixado por simetria. Assim, o fator de estrutura pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mathbf{m}}(\mathbf{H} + \mathbf{k}) = p \sum_s f_s(\mathbf{Q})o_s \sum_j (s)\mathbf{M}_j(s)\mathbf{S}_{\mathbf{k}1}(s)\mathbf{W}_{sj}(\mathbf{Q}) \\ \times \exp\{2\pi i [(\mathbf{H} + \mathbf{k})(g|\mathbf{t})_j\mathbf{r}_1(s) + \psi_j(s)]\}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Aqui o_s é o fator de ocupação do sítio (s). A operação de simetria $(g|\mathbf{t})_j$ pertence a $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, e a fase $\psi_j(s) = \phi_j(s) + \Phi(s)$ contém um termo que não é fixo por simetria, $\Phi(s)$, que depende do acoplamento entre sub-redes pertencentes a diferentes sítios.

A equação para o fator de estrutura magnética (2.49) e suas derivadas em relação aos parâmetros foi programada para ser uma ferramenta geral para cálculo e refinamento da estrutura magnética [76].

2.4.8 FullProf

O programa FullProf suite (para Windows e Linux) é utilizado para fazer o refinamento Rietveld, através de padrões gerados por difração de nêutrons ou raios X, coletados com o passo de contagem constante em 2θ . Escrito na linguagem Fortran, ele é organizado de modo a se adequar em diferentes computadores. Entre as vantagens do programa, podemos destacar a possibilidade de escolha de um função de perfil (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, Pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase e a facilidade quanto a visualização de gráficos (através do programa WinplotR). O programa FullProf [77], pode lidar com o refinamento de estruturas magnéticas de complexidade arbitrária (comensurável ou incomensurável) com a possibilidade de tirar vantagem de qualquer restrição de simetria. Os coeficientes de Fourier $\mathbf{S}_{\mathbf{k}}$ podem ser representados em componentes cristalográficos ou esféricos. Outra vantagem que podemos destacar é a gratuidade do programa.

Optamos em utilizar o programa Fullprof para refirnar as amostras obtidas por difração de nêutrons, assim pudemos analisar a estrutura magnética.

2.4.9 RIETAN-FP

Desenvolvido por Fujio Izumi [78], o RIETAN-FP é um programa para a realização de refinamentos estruturais pelo método de Rietveld. Assim como o FullProf, o programa é codificado na linguagem Fortran. Pode ser utilizado para difração de raios X, nêutrons e simulações. Os três sistemas principais do Rietan-FP são:

- Padrão de composição pelo método de Le Bail.
- Refinamento dos parâmetros de rede e estruturais pelo método de Rietveld.
- Cálculo da densidade eletrônica pelo método da máxima entropia (MEM).

A vantagem do RIETAN-FP sobre outros programas de análise de Rietveld é a opção de uma nova função de perfil pseudo-Voigt modificada por Toraya e sua proximidade com o programa Dynamia, que possibilita a análise dos mapas de densidade eletrônica através do método de máxima entropia (veremos na próxima seção). Ainda podemos citar a sua estabilidade, a convergência automática para um mínimo, a velocidade de refinamento e a simplicidade para o manuseio do programa [78].

2.5 Método da máxima entropia (MEM) na cristalografia

A distribuição exata de elétrons e densidade nuclear seria obtida se todos os fatores estruturais fossem conhecidos sem ambiguidades. No entanto, é impossível coletar valores exatos de todos os fatores de estrutura por experimentos de raios X e difração de nêutrons. O número de “fatores de estrutura observados” pelas experiências é sempre limitado e apresenta alguns erros. Do ponto de vista da teoria da informação, não é apropriado usar uma transformação inversa de Fourier para construir distribuições de densidade usando um número tão limitado de fatores de estrutura observados. Assim, surge uma questão, como devemos construir as distribuições de densidade mais apropriadas a partir das informações limitadas obtidas experimentalmente [79].

Para resolver esse problema, devemos admitir que ainda existem algumas incertezas nos resultados devido à incompletude da observação experimental. Os resultados neste caso são os mapas de distribuição de densidade de elétrons no caso de difração de raios X e mapas de densidade nuclear no caso de difração de nêutrons. O MEM é uma das respostas possíveis para a pergunta, na qual o conceito de entropia é introduzido para lidar adequadamente com as incertezas. O princípio do MEM é obter uma distribuição de densidade que seja consistente com os fatores de estrutura observados, e menos tendenciosas em relação à falta de informações [79].

O MEM é utilizado para mapear em alta resolução as densidades eletrônicas no interior da célula unitária. A densidade eletrônica é descrita pelo fator de estrutura obtido com o cálculo de difração de raios X e pelo refinamento estrutural.

A densidade de alta resolução é calculada pela otimização da função de entropia de informação (S) que é expressa pela probabilidade dos fenômenos ($\rho'(r)$) da seguinte maneira quando a probabilidade *prior* ($\tau'(r)$) for conhecida:

$$S = - \sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau'(r)}. \quad (2.50)$$

Nesta expressão ($\rho'(r)$) se torna ($\tau'(r)$) quando não há informações. Os ($\rho'(r)$) e ($\tau'(r)$) são normalizados como

$$\sum_r \rho'(r) = 1 \quad (2.51)$$

e

$$\sum_r \tau'(r) = 1. \quad (2.52)$$

Seja a probabilidade ($\rho'(r)$) e a probabilidade *prior* ($\tau'(r)$) relacionadas à densidade real de elétrons em uma célula unitária como

$$\rho'(r) = \frac{\rho(r)}{\sum_r \rho(r)} \quad (2.53)$$

e

$$\tau'(r) = \frac{\tau(r)}{\sum_r \tau(r)}, \quad (2.54)$$

onde ($\rho'(r)$) e ($\tau'(r)$) são as densidades de elétrons e elétrons *prior* em um determinado pixel (r) em uma célula unitária, respectivamente.

A restrição é introduzida como

$$C = \frac{1}{N} \sum_k \frac{|F_{cal}(k) - F_{obs}(k)|^2}{\sigma^2(k)}, \quad (2.55)$$

onde N é o número de reflexões observadas usadas na análise MEM, $F_{obs}(k)$ o fator de estrutura observado para reflexões k , $\sigma(k)$ o desvio padrão e $F_{cal}(k)$ o fator de estrutura calculado, dado como

$$F_{cal}(k) = V \sum_r \rho(r) \exp(-2\pi i r k). \quad (2.56)$$

Esse tipo de restrição às vezes é chamado de restrição fraca, na qual os fatores de estrutura calculados concordam com os observados. Isso significa que cada fator de estrutura nem sempre pode concordar com o observado dentro de sua barra de erros.

No caso da difração de pó, devemos considerar os picos sobrepostos. Uma das maneiras de tratá-las é incluir os picos sobrepostos na restrição como um fator de estrutura combinado,

$$G_{cal}(j) = \sqrt{\frac{\sum_k |F_{cal}(k)|^2 m(k)}{\sum_k m(k)}} \quad (2.57)$$

onde $m(k)$ é a multiplicidade de cada reflexão sob um pico sobreposto. É óbvio que a função de restrição, que inclui os fatores de estrutura combinados, é inferior à equação (2.55) como uma restrição. É desejável avaliar cada intensidade de Bragg, tanto quanto possível. Para uma derivação adicional da equação MEM, a existência de picos sobrepostos será ignorada por simplicidade. Como pode ser visto na equação (2.56), os fatores de estrutura são dados pela transformada de Fourier da distribuição de densidade de elétrons em uma célula unitária. Na análise MEM, não há necessidade de introduzir os fatores de forma atômica, pelos quais os fatores de estrutura são normalmente escritos. A equação (2.56) garante que é possível permitir qualquer tipo de deformação das densidades eletrônicas no espaço real, desde que as informações relativas a essa deformação sejam incluídas nos dados observados.

Podemos utilizar o método de multiplicador de Lagrange indeterminado (λ), a fim de restringir a função C à unidade, maximizando a entropia. Temos então

$$Q(\lambda) = - \sum_v \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau'(r)} - \frac{\lambda}{2} (C - 1). \quad (2.58)$$

ao maximizar Q em relação a $\rho'(r)$, obtemos a equação final para a análise MEM,

$$\rho(r) = \exp \left\{ \ln \tau(r) + \frac{\lambda F_0}{N} \sum \frac{1}{\sigma^2(k)} [F_{obs}(k) - F_{cal}(k)] \exp(-2\pi i r k) \right\}. \quad (2.59)$$

A equação (2.59) não pode ser resolvida como está, pois $F_{obs}(k)$ depende de $\rho(r)$. Para resolver a equação (2.59) de uma maneira simples, utiliza-se a seguinte aproximação:

$$F_{cal}(k) = V \sum_r \tau(r) \exp(-2\pi i r k). \quad (2.60)$$

Essa aproximação pode ser chamada de aproximação de pixel único de ordem 0 (ZSPA). Usando esta aproximação, o lado direito da equação (2.59) se torna independente de $\rho(r)$, e a equação (2.59) pode ser resolvida de maneira iterativa, começando em uma dada distribuição *prior* inicial. Como densidade inicial para a distribuição *prior* ($\tau(r)$) temos,

$$\tau(r) = \langle \rho(r) \rangle = \frac{Z}{M}, \quad (2.61)$$

onde Z é o número total de elétrons em uma célula unitária e M é o número de pixels para os quais a densidade de elétrons é calculada. A razão para essa escolha da distribuição *prior* é que a distribuição uniforme da densidade corresponde ao estado máximo de entropia entre todas as distribuições de densidade possíveis. A validade do ZSPA é totalmente discutida com base em um modelo simples de dois pixels que pode ser resolvido analiticamente.

No cálculo de $\rho(r)$, todos os requisitos de simetria são atendidos e o número de elétrons (Z) é sempre mantido constante através de um processo iterativo. Matematicamente, o somatório referente a $\rho(r)$ nas equações acima deve ser escrito como uma integral. Como devemos usar um número muito limitado de pixels no cálculo numérico, a integral é substituída por um somatório nas equações acima, a fim de esclarecer a situação [79].

Para obter os resultados do MEM que serão apresentados neste trabalho fizemos uso do programa Dysnomia.

2.5.1 Dysnomia

O programa Dysnomia é utilizado para fazer análise do MEM. Este programa é sucessor do PRIMA e faz parte do sistema de visualização 3D VENUS. Ele é escrito na linguagem de programação C++ por meio de avanços na análise do MEM para monocristais e dados de difração de pó. O Dysnomia oferece maior velocidade requerendo menos memória em cálculos, tornando-o adequado para a execução em computadores pessoais [80].

Os três tipos de algoritmos MEM a seguir são implementados na Dysnomia:

- 1 *0th-order single pixel approximation (ZSPA) algorithm.*
- 2 *Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS) algorithm.*
- 3 *A variant of the Cambridge algorithm.*

As densidades de elétrons ou nucleares determinadas com esses algoritmos são comparáveis entre si na maioria dos casos [80]. Em nosso trabalho as densidades de elétrons foram obtidas utilizando o algoritmo ZSPA.

Através da associação dos programas Dysnomia e RIETAN-FP, foi possível obter os arquivos com a distribuição espacial da densidade de elétrons, no entanto, para visualizar os mapas de densidade de elétrons utilizamos o programa VESTA.

2.5.2 VESTA

O VESTA é um programa para visualização tridimensional e investigação de estruturas cristalinas e dados volumétricos (voxel), como densidades eletrônicas e nucleares determinadas por difração de raios X e nêutrons, respectivamente. Também serve para

a visualização de dados volumétricos, incluindo densidades de elétrons, funções de onda e potenciais eletrostáticos resultantes de cálculos de estado eletrônico. A integração das densidades de elétrons resultantes da análise MEM fornece o número de elétrons ao redor de cada local cristalográfico, permitindo extrair informações sobre os estados de oxidação dos átomos e transferência de carga entre os átomos ligados [81].

Assim, o VESTA ajuda no entendimento de estruturas cristalinas e uma variedade de quantidades físicas em três dimensões.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentaremos inicialmente uma discussão geral sobre as fases constituintes do material em estudo. Serão tratados as estruturas cristalográficas e magnéticas obtidas através da difração de raios X e nêutrons.

3.1 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no laboratório do grupo de desenvolvimento e inovação em dispositivos multifuncionais GDDM - UEM, que faz uso do difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação de Cu $K\alpha$. Também foram realizadas medidas de difração na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS [63] na faixa de energia de 12 keV. Utilizando o refinamento Rietveld em conjunto com o MEM testamos vários modelos estruturais, os principais são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Grupos espaciais testados.

Quantidade de simetrias	Grupos espaciais	Sistema
1	$P4mm$	Tetragonal
	$R3c$	Romboédrico
	$P1$	Triclínico
	$Pna2_1$	Ortorrômbico
	$Pbam$	Ortorrômbico
	$Pnma$	Ortorrômbico
2	$R3c+P1$	Romboédrico+Triclínico
	$R3c+Pnma$	Romboédrico+Ortorrômbico
	$R3c+Pbam$	Romboédrico+Ortorrômbico
3	$R3c+P1+Pnma$	Romboédrico+Triclínico+Ortorrômbico
	$R3c+P1+Pbam$	Romboédrico+Triclínico+Ortorrômbico
	$R3c+Pbam+Pnma$	Romboédrico+Ortorrômbico+Ortorrômbico

Ao longo do trabalho percebemos que para se obter um bom refinamento Rietveld não bastava checar o fator de qualidade de ajuste χ^2 . Um χ^2 menor não significa uma melhor distribuição de densidade de elétrons. Como podemos ver na figura 3.1, o refinamento Rietveld da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ apresentou melhor ajuste ($\chi^2 = 3,53$), utilizando o modelo com os grupos espaciais $R3c$ e $Pnma$, simultaneamente. Porém, ao se utilizar um modelo com apenas o grupo espacial $R3c$ a distribuição da densidade de elétrons apresentou melhor convergência, mesmo obtendo um $\chi^2 = 4,09$.

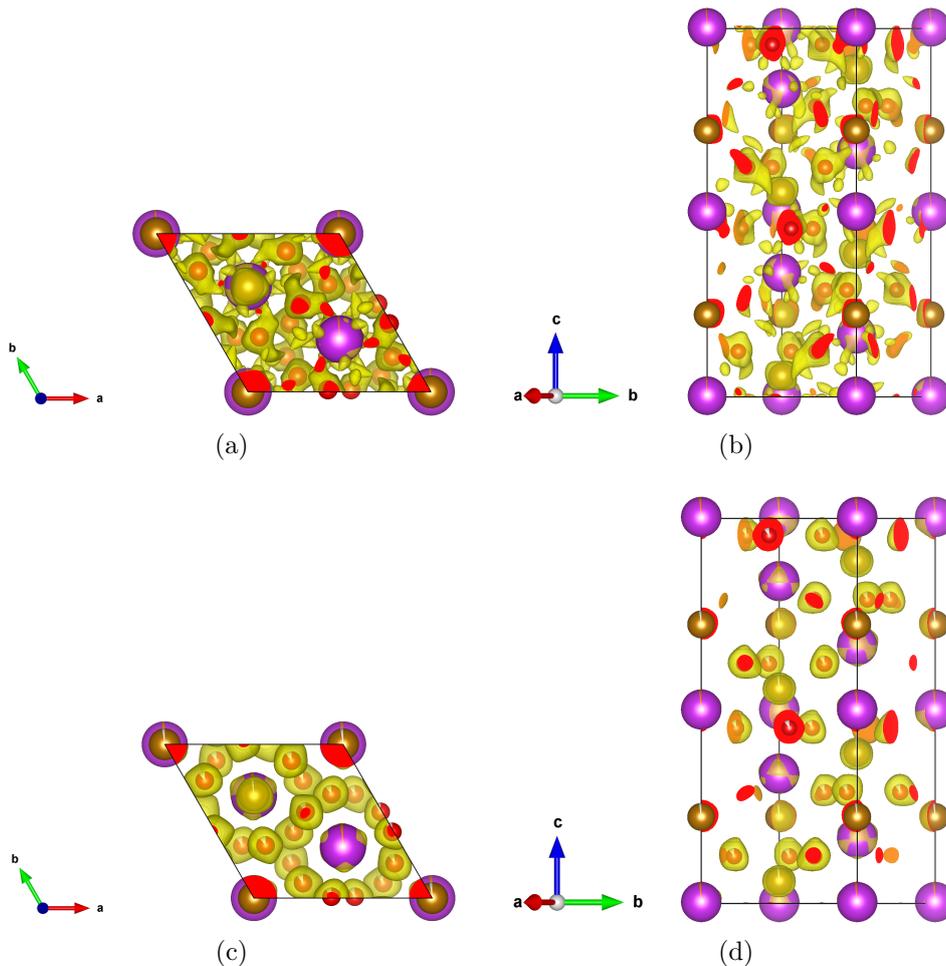


Figura 3.1: Distribuição de densidade de elétrons da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$, dados obtidos a partir da difração de luz Síncrotron . O refinamento Rietveld com os grupos espaciais; (a) e (b) $R3c+Pnma$; (c) e (d) $R3c$, obteve χ^2 igual a 3,53 e 4,09, respectivamente.

Após um longo período destinado ao refinamento Rietveld e a análise de densidade de elétrons, obtivemos resultados consistentes. Entre eles, podemos destacar o surgimento de uma segunda fase a partir da substituição no sítio do bismuto com 5% de neodímio e de uma terceira fase a partir de 15% de substituição.

Para a DRX, a substituição parcial do bismuto por neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ocorreu para os valores de $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,15$ e $0,20$. Veremos na sequência

os resultados obtidos a partir da DRX realizadas no laboratório do GDDM - UEM e no LNLS.

3.1.1 DRX - radiação do Cu $K\alpha$

Os padrões de DRX do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ podem ser visualizados na figura 3.2. A região com $2,5 < d < 3 \text{ \AA}$, descreve a mudança na simetria do cristal através da mudança na forma do pico.

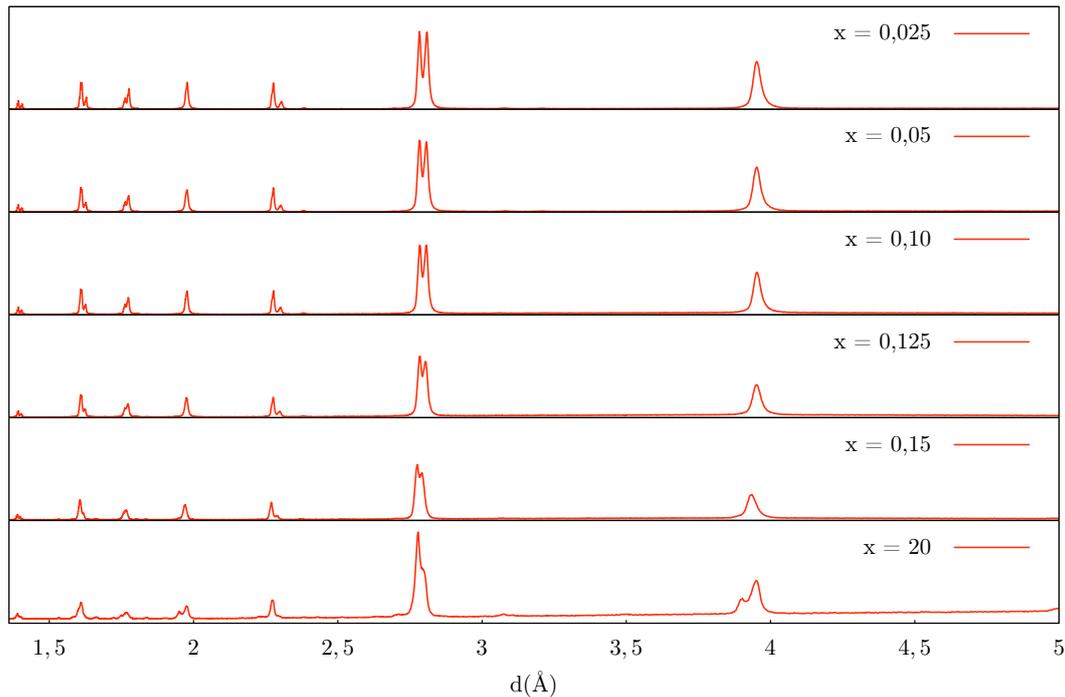


Figura 3.2: Difratoogramas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de raios X com radiação de Cu $K\alpha$.

O refinamento estrutural da amostra com $x = 0,025$ apresentou melhor convergência com a estrutura romboédrica ($R3c$), típica do composto BiFeO_3 . Os refinamentos das amostras com $x = 0,025; 0,05; 0,075$ e $0,10$ apresentaram-se mais consistentes com uma combinação dos grupos espaciais $R3c$ e $Pnma$ e os refinamentos das amostras contendo $x = 0,15; 0,20$ tiveram maior convergência através de uma combinação dos grupos espaciais $R3c$, $Pnma$ e $Pbam$. A figura 3.3 mostra os padrões de DRX das amostras $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ refinadas pelo método de Rietveld. É possível verificar que a fase ortorrômbica $Pbam$ ajusta-se muito bem aos novos picos que surgiram.

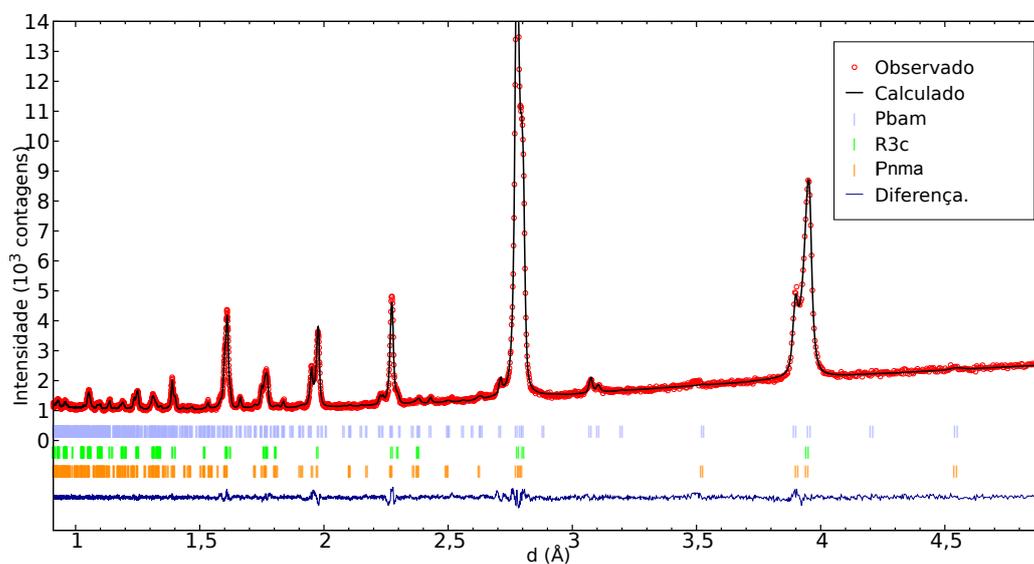
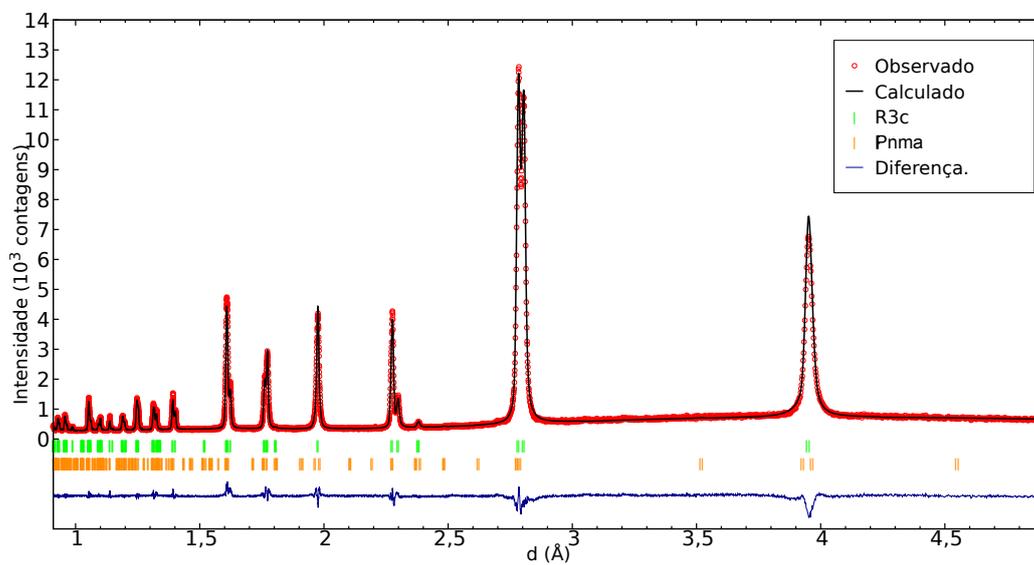


Figura 3.3: Refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX com radiação do Cu $K\alpha$ das amostras (a) $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (b) $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$.

O gráfico da figura 3.4 apresenta os percentuais obtidos para cada fase (grupo espacial) no refinamento estrutural do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, utilizando a combinação do refinamento Rietveld e MEM.

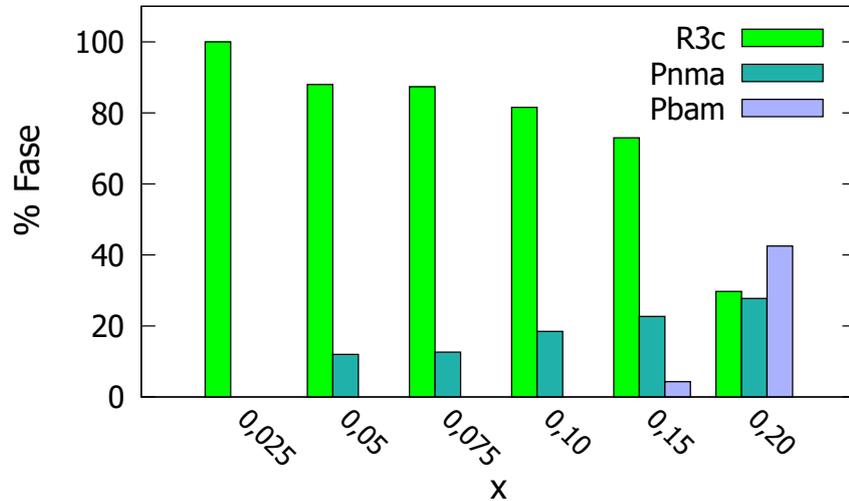


Figura 3.4: Variação percentual das de fases obtidas no refinamento estrutural de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtido a partir dos padrões de DRX com radiação do Cu $K\alpha$ refinados utilizando o método de Rietveld e o MEM.

Os dados adquiridos com os refinamentos estruturais estão listados nas tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,025	0,05		0,075	
Group	<i>R3c</i>	<i>R3c</i>	<i>Pnma</i>	<i>R3c</i>	<i>Pnma</i>
a (Å)	5,580(3)	5,582(1)	5,572(4)	5,581(7)	5,577(9)
b (Å)	5,580(3)	5,582(1)	7,969(7)	5,581(7)	7,966(1)
c (Å)	13,859(1)	13,852(8)	5,570(1)	13,842(5)	5,565(6)
α	90°	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°	90°	90°
γ	120°	120°	90°	120°	90°
V (Å) ³	373,757(9)	373,828(8)	247,371(5)	373,499(2)	247,304(6)
% Fase	100,0	88,0	12,0	87,36	12,64
R_e	5,55	5,67		5,29	
R_{wp}	9,48	8,86		8,51	
χ^2	2,92	2,43		2,58	

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,10			0,15			0,20		
Group	$R3c$	$Pnma$	$Pbam$	$R3c$	$Pnma$	$Pbam$	$R3c$	$Pnma$	$Pbam$
a (Å)	5,582(5)	5,572(7)	5,554(3)	5,582(2)	5,617(0)	5,554(3)	5,584(3)	5,597(4)	5,609(1)
b (Å)	5,582(5)	7,957(0)	11,121(8)	5,582(2)	7,832(7)	11,121(8)	5,584(3)	7,844(9)	11,247(8)
c (Å)	13,832(3)	5,572(0)	7,829(3)	13,815(3)	5,606(4)	7,829(3)	13,839(1)	5,611(7)	7,827(6)
α	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
γ	120°	90°	90°	120°	90°	90°	120°	90°	90°
V (Å) ³	373,329(1)	247,075(8)	483,658(2)	372,830(6)	246,662(2)	483,658(2)	373,751(6)	246,417(6)	493,849(5)
% Fase	81,53	18,47	4,33	72,98	22,69	4,33	29,74	27,75	42,51
R_e	5,26		5,40					2,73	
R_{wp}	8,45		8,34					3,37	
χ^2	2,57		2,39					1,52	

3.1.2 DRX - radiação síncrotron (12 keV)

Assim como na DRX com radiação de $\text{Cu } K\alpha$, os resultados encontrados com o refinamento Rietveld associado ao MEM para a DRX com radiação síncrotron, indicam que o aumento gradativo de neodímio leva o composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ de uma simetria romboédrica ($R3c$) à uma simetria ortorrômbica ($Pbam$). Porém, passando por uma simetria triclínica $P1$. Como ponto inicial dos refinamentos utilizamos os mesmos modelos estruturais utilizados no refinamento da DRX com radiação de $\text{Cu } K\alpha$. No entanto, não obtivemos os mesmos resultados. Tal ocorrência provavelmente está atrelada à qualidade e a resolução da medida da DRX com radiação síncrotron. As medidas realizadas no LNLS tem melhor definição dos picos difratados, como podemos ver na figura 3.5.

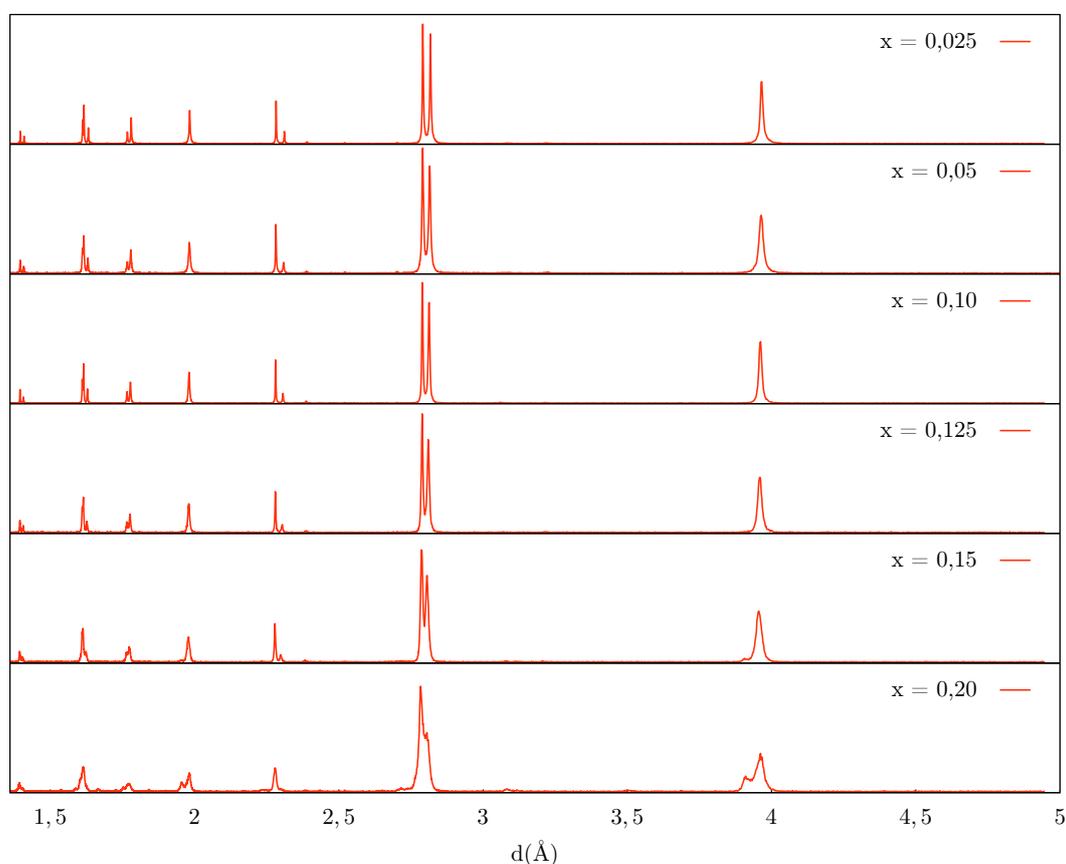


Figura 3.5: Difratoogramas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de raios X com radiação síncrotron.

Pode-se observar na figura 3.5 que os picos correspondentes às reflexões mais intensas, na faixa de $2,5 < d < 3 \text{ \AA}$, ficam convolucionados quando a dopagem com Nd aumenta. Os padrões de uma forma geral sofrem um deslocamento progressivo para d menores com o aumento da concentração de Nd. Este deslocamento dos picos sugere uma mudança estrutural que pode ter sua origem na diferença de raio iônico entre o íon bismuto ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$) e o íon de neodímio ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,12 \text{ \AA}$) [16], levando a uma distorção da rede. O íon Bi^{3+} introduz deslocamentos dos íons de ferro e oxigênio em relação ao centro da

célula unitária devido ao par solitário (*lone pair*), levando a uma mudança no volume e na simetria do cristal.

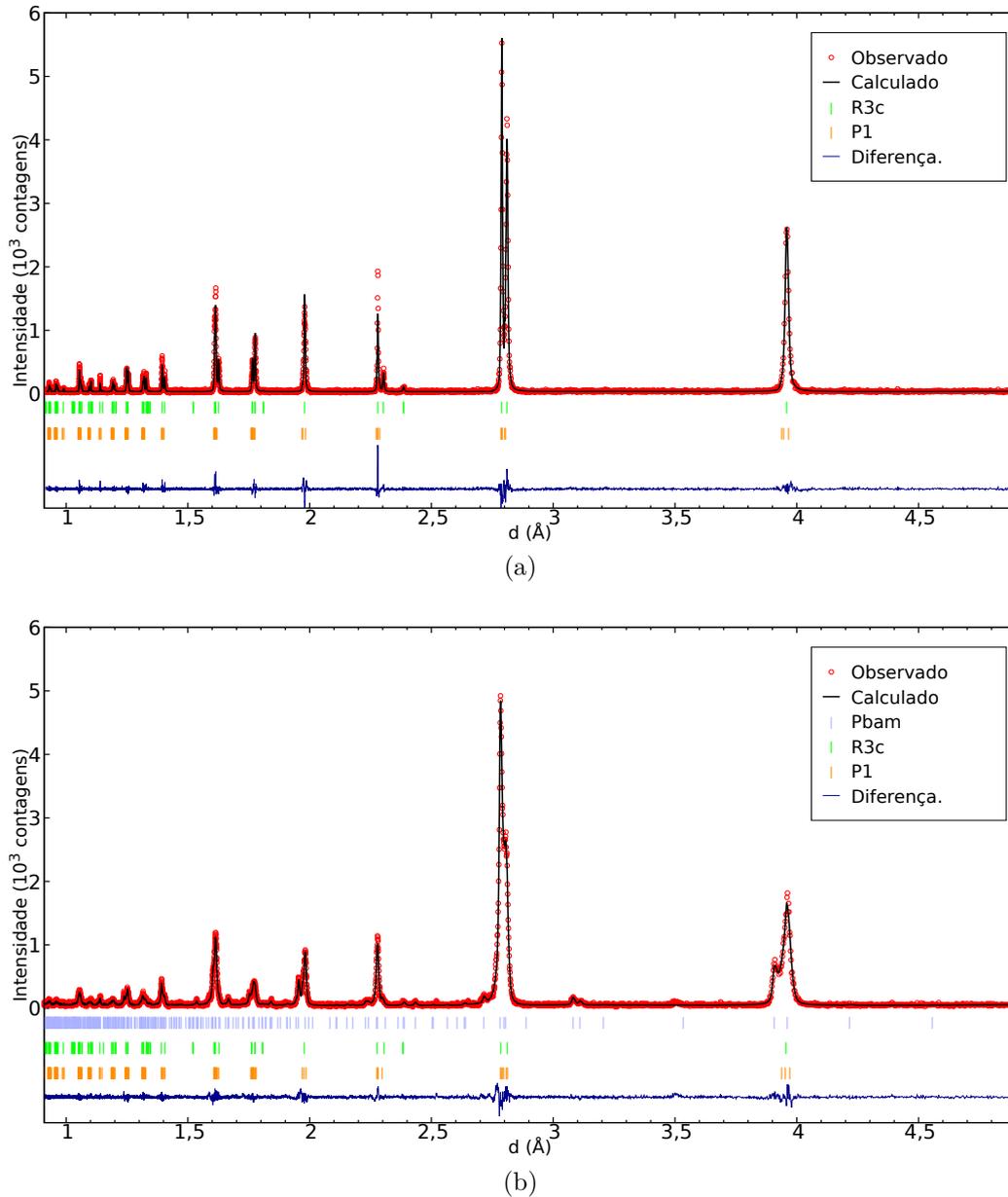


Figura 3.6: Refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de DRX com radiação síncrotron das amostras (a) $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (b) $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$.

A figura 3.6 contém os refinamentos das amostras $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$. Para chegar a estes ajustes tivemos um longo caminho com vários testes, inicialmente, consideramos que para $x < 0,20$ a estrutura deveria ser romboédrica [59, 82, 83], e que para $x = 0,20$ deveria ocorrer uma transição para uma das três seguintes fases: ortorrômbica [84], tetragonal [85] ou triclinica [19, 82]. No entanto, os refinamentos com única fase para a amostra com $x = 0,20$ não tiveram o resultado esperado. Para as demais amostras os refinamentos apresentaram boa concordância. Na busca pelo melhor ajuste dos

refinamentos, utilizamos as combinações de fases romboédrica+ortorrômbica [22, 59, 83] e romboédrica+triclínica e conseqüentemente os fatores de qualidade de ajuste dos refinamentos associado ao MEM apresentaram resultados mais significativos, com excessão para amostra com $x = 0,025$. Mesmo obtendo melhor ajuste no refinamento, a amostra com $x = 0,20$ não apresentou uma boa convergência, como nas figuras 3.1c e 3.1d, para a distribuição da densidade de elétrons. Levando nos a testar os modelos com as fases romboédrica+triclínica+ortorrômbica e romboédrica+ortorrômbica+ortorrômbica, de acordo com a tabela 3.1. Os modelos com três fases permitiram obter valores mais baixos para os fatores de qualidade de ajuste dos refinamentos das amostras com $x = 0,15$ e $0,20$, e enfim, conseguimos observar uma distribuição da densidade de elétrons como visto nas figuras 3.1c e 3.1d.

A figura 3.7 mostra a variação percentual da constituição de fases de acordo com o aumento da concentração de neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Mesmo apresentando uma fase diferente¹ na trasição, os refinamentos dos difratogramas com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ e síncrotron propostos neste trabalho mostram que com o aumento gradual de neodímio existe uma transição da fase romboédrica ($R3c$) para a fase ortorrômbica $Pbam$, como proposto no trabalho de Levin *et al.* [9].

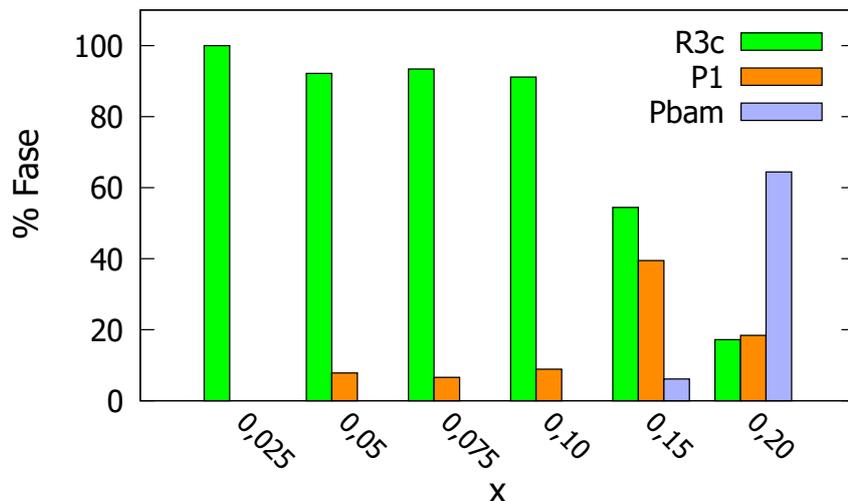


Figura 3.7: Variação percentual da constituição de fases de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX com radiação de síncrotron.

Entretanto, nossos resultados apontam a existência de uma terceira fase ($P1$). De acordo com os percentuais das fases apresentadas na figura 3.7 a simetria triclínica tem seu máximo na amostra com $x = 0,15$. Podemos interpretar esta fase como sendo uma

¹Os refinamentos estruturais dos difratogramas obtidos por radiação do $\text{Cu } K\alpha$ tiveram melhor ajuste dos fatores de qualidade quando utilizamos a fase $Pnma$ nos modelos de fases combinadas. Enquanto que, para os difratogramas obtidos por radiação síncrotron os fatores de qualidade de ajuste dos refinamentos apresentaram valores menores quando utilizamos a fase $P1$ nos modelos com combinações de fases.

fase auxiliar na transição entre as fases romboédrica e ortorrômbica.

Os dados obtidos a partir do refinamento Rietveld da DRX com radiação síncrotron estão apresentados nas tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,025	0,05		0,075	
Grupo	$R3c$	$R3c$	$P1$	$R3c$	$P1$
a (Å)	5,616(8)	5,604(9)	3,986(8)	5,609(7)	3,987(0)
b (Å)	5,616(8)	5,604(9)	3,957(2)	5,609(7)	3,969(3)
c (Å)	13,951(8)	13,909(6)	3,967(0)	13,912(9)	3,963(5)
α	90°	90°	90,02°	90°	90,07°
β	90°	90°	90,33°	90°	90,32°
γ	120°	120°	89,71°	120°	89,63°
V (Å) ³	381,201(5)	373,828(8)	62,584(3)	379,167(8)	62,724(7)
% Fase	100,0	92,17	7,83	93,4	6,6
R_e	8,10	9,52		7,70	
R_{wp}	16,39	17,49		16,53	
χ^2	4,09	3,37		4,60	

Tabela 3.5: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos Rietveld dos padrões de difração de raios X do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,10			0,15			0,20		
Group	<i>R3c</i>	<i>P1</i>		<i>R3c</i>	<i>P1</i>		<i>R3c</i>	<i>P1</i>	<i>Pbam</i>
<i>a</i> (Å)	5,611(5)	3,970(2)		5,575(7)	3,967(5)	5,844(9)	5,565(8)	3,970(9)	5,594(8)
<i>b</i> (Å)	5,611(5)	3,975(4)		5,575(7)	3,943(5)	10,881(2)	5,565(8)	3,937(5)	11,215(6)
<i>c</i> (Å)	13,903(4)	3,962(5)		13,796(9)	3,950(1)	7,968(1)	13,831(5)	3,951(5)	7,813(1)
α	90°	90,06°		90°	89,69°	90°	90°	90,25°	90°
β	90°	89,95°		90°	89,58°	90°	90°	90,43°	90°
γ	120°	89,80°		120°	89,66°	90°	120°	89,60°	90°
<i>V</i> (Å) ³	379,150(8)	62,541(2)		371,465(6)	61,802(7)	506,775(1)	371,083(3)	61,782(6)	490,269(1)
% Fase	91,12	8,88		54,43	39,46	6,11	17,19	18,39	64,42
R_e	10,85			8,61			9,06		
R_{app}	19,21			15,85			15,76		
χ^2	3,13			3,39			3,02		

3.1.3 Método da Máxima Entropia

Nesta sessão apresentaremos os mapas das densidades eletrônicas do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, obtidos a partir dos resultados do refinamento estrutural, utilizando o programa Dynomia, o qual realiza cálculos de densidade eletrônica pelo Método da Máxima Entropia (MEM). Os cálculos foram realizados com resolução de $128 \times 128 \times 128$ pixels. Através do programa VESTA, conseguimos visualizar e gerar os mapas de densidade eletrônica das amostras em análise. Como referência para o auxílio da visualização das ligações químicas em estudo, figura 3.8, temos uma célula unitária de tipo Perovskite construída a partir de dados de refinamento estrutural.

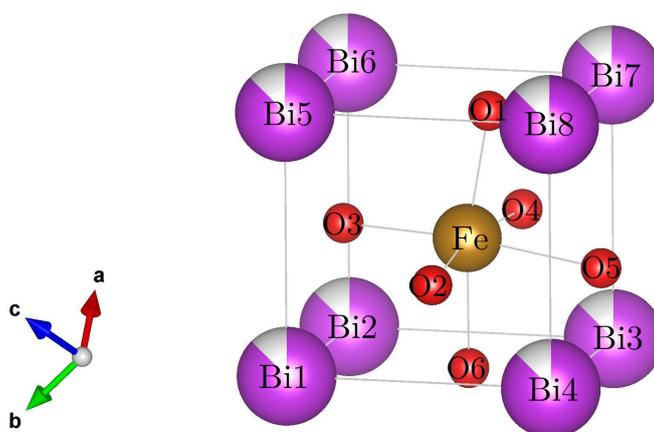


Figura 3.8: Célula unitária tipo Perovskita do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Na imagem o íon de ferro é representado por Fe, os íons de oxigênio por O e os íons de bismuto/neodímio por Bi. As regiões de superfície roxa e cinza dos íons Bi correspondem aos percentuais de bismuto e neodímio, respectivamente, contidos na amostra.

Em nosso trabalho consideramos os raios iônicos como definidos por Shannon [16]. Assim, os raios² iônicos dos íons Bi^{3+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} e O^{2-} são 1,47 Å, 1,41 Å, 0,78 Å e 1,26Å, respectivamente. Desta forma, se considerarmos os íons como esferas rígidas, as ligações entre esses íons devem ter comprimentos como os apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Distâncias de ligação entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ de acordo com os raios iônicos definidos por Shannon [16].

Distância de Ligação (Å)						
Ligação	$x = 0,025$	$x = 0,05$	$x = 0,075$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,20$
Fe-O	2,040	2,040	2,040	2,040	2,040	2,040
Bi/Nd-O	2,729	2,727	2,726	2,724	2,721	2,718

²A tabela de Shannon não faz referência sobre o raio iônico do íon de Bi^{3+} com coordenação 12. Para chegarmos ao valor utilizado fizemos um cálculo proporcional ao raio iônico do íon de Nd^{3+} .

Desta forma, consideraremos que as ligações com distâncias menores que as apresentadas na tabela 3.6 devem ser covalentes. Por outro lado, ligações com distâncias maiores que as da tabela 3.6 devem ser consideradas iônicas.

As distâncias de ligação, obtidas através dos refinamentos estruturais, entre os íons $\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ para o composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ estão listadas nas tabelas 3.7 e 3.8. As distâncias e as mínimas densidades lineares apresentadas neste tópico são referentes aos dados coletados a partir dos refinamentos estruturais dos padrões de difração de raios X com radiação síncrotron. Apenas a fase principal de cada amostra contribui para gerar os mapas de densidade eletrônica, portanto, o que veremos a seguir são os dados das fases: romboédrica ($R3c$) para as amostras com $x < 0,20$ e ortorrômbica ($Pbam$) para a amostra com $x = 0,20$.

Tabela 3.7: Distâncias de ligação entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras com simetria romboédrica ($R3c$).

Distância de Ligação (Å)						
Ligação	Símbolo	$x = 0,025$	$x = 0,05$	$x = 0,075$	$x = 0,10$	$x = 0,15$
Fe-O1	d_1	1,927(4)	1,922(4)	1,975(1)	1,933(6)	1,955(3)
Fe-O2	d_2	1,927(4)	1,922(4)	1,975(1)	1,933(6)	1,955(3)
Fe-O3	d_3	1,927(4)	1,922(4)	1,975(1)	1,933(6)	1,955(3)
Fe-O4	d_4	2,158(0)	2,139(8)	2,104(4)	2,147(0)	2,080(2)
Fe-O5	d_5	2,158(0)	2,139(8)	2,104(4)	2,147(0)	2,080(2)
Fe-O6	d_6	2,158(0)	2,139(8)	2,104(4)	2,147(0)	2,080(2)
Bi1-O6	d_7	3,446(3)	3,387(1)	3,419(3)	3,393(0)	3,351(1)
Bi2-O6	d_8	2,533(3)	2,527(3)	2,513(8)	2,492(0)	2,528(4)
Bi3-O6	d_9	2,316(0)	2,353(3)	2,317(6)	2,357(4)	2,327(4)
Bi4-O6	d_{10}	3,244(3)	3,216(5)	3,237(2)	3,258(3)	3,168(9)

De acordo com os dados obtidos na tabela 3.7, para a simetria romboédrica ($R3c$) existem dois tipos de ligações entre o íon de ferro e os íons de oxigênio, que chamaremos aqui de curta e longa. As ligações entre os íons de bismuto/neodímio e de oxigênio possuem a mesma configuração em todos os planos das faces da célula perovskita, por isso, apresentamos apenas quatro ligações. Já a tabela 3.8 mostra os dados da simetria ortorrômbica ($Pbam$), nesta as ligações $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ são distintas e as ligações $\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+} - \text{O}^{2-}$ que ocorrem nos planos das faces da célula perovskita possuem cinco configurações diferentes, como veremos adiante nos mapas bidimensionais de densidade eletrônica.

A análise dos mapas de densidade eletrônica nos fornecem informações valiosas sobre como estão distribuídos os elétrons em uma amostra cristalina e a sua relação com as ligações químicas. Nosso objetivo é analisar como a estrutura se modifica com o aumento da concentração de neodímio substituindo o bismuto. Para nossa discussão faremos a comparação das distâncias calculadas com as distâncias da tabela 3.6. Por fim, usaremos o ponto de Mínima Densidade de Eletrônica (*Minimum Electronic Density* - MED) para

Tabela 3.8: Distâncias de ligação entre os íons da amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ com simetria ortorrômbica ($Pbam$).

Distância de Ligação (Å)					
Ligação	Símbolo	Valor	Ligação	Símbolo	Valor
Fe-O1	d_1	1,931(0)	Bi6-O3	d_{14}	3,212(2)
Fe-O2	d_2	2,063(6)	Bi1-O2	d_{15}	2,385(2)
Fe-O3	d_3	2,008(4)	Bi4-O2	d_{16}	2,385(2)
Fe-O4	d_4	2,014(5)	Bi5-O2	d_{17}	3,041(9)
Fe-O5	d_5	2,018(0)	Bi8-O2	d_{18}	3,041(9)
Fe-O6	d_6	2,165(1)	Bi3-O5	d_{19}	2,869(4)
Bi1-O6	d_7	3,377(4)	Bi4-O5	d_{20}	2,462(3)
Bi2-O6	d_8	3,385(3)	Bi7-O5	d_{21}	3,005(8)
Bi3-O6	d_9	2,293(7)	Bi8-O5	d_{22}	2,758(4)
Bi4-O6	d_{10}	2,338(8)	Bi5-O1	d_{23}	2,542(5)
Bi1-O3	d_{11}	2,647(5)	Bi6-O1	d_{24}	3,347(4)
Bi2-O3	d_{12}	2,647(5)	Bi7-O1	d_{25}	3,119(8)
Bi5-O3	d_{13}	3,212(2)	Bi8-O1	d_{26}	2,322(9)

avaliar o comportamento das ligações.

Na figura 3.9 podemos ver o ponto de MED na linha de conexão dos íons adjacentes do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Utilizamos apenas duas ligações para exemplificar o comportamento da densidade eletrônica entre os íons.

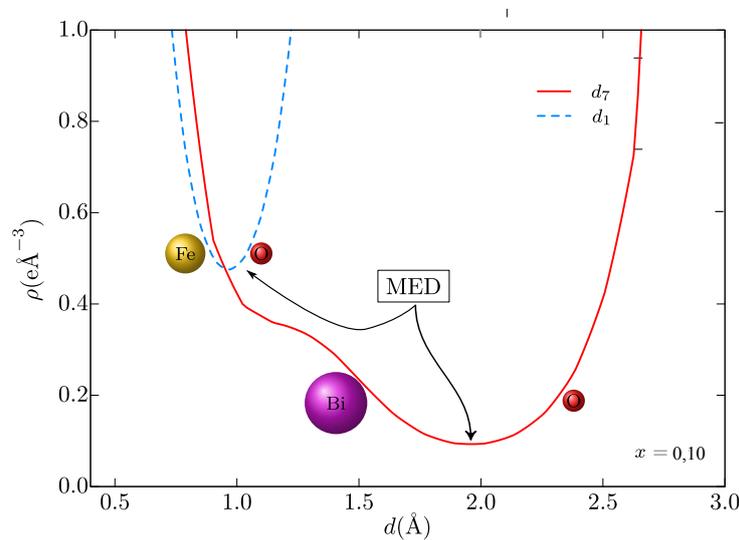


Figura 3.9: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para a amostra com $x = 0,10$.

Os valores de MED, calculados por MEM, entre os íons de interesse para o composto em estudo estão expostos nas tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.9: Valores de MED entre os íons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras com simetria romboédrica ($R3c$).

Ligação	Símbolo	Mínima Densidade Eletrônica MED ($e\text{Å}^{-3}$)				
		$x = 0,025$	$x = 0,05$	$x = 0,075$	$x = 0,10$	$x = 0,15$
Fe-O1	d_1	0,300(9)	0,812(7)	0,403(6)	0,475(4)	0,158(0)
Fe-O2	d_2	0,322(5)	0,842(1)	0,430(2)	0,489(7)	0,164(4)
Fe-O3	d_3	0,292(7)	0,803(9)	0,388(4)	0,456(2)	0,154(9)
Fe-O4	d_4	0,084(8)	0,433(3)	0,182(6)	0,233(2)	0,280(8)
Fe-O5	d_5	0,096(5)	0,449(6)	0,204(1)	0,241(1)	0,296(0)
Fe-O6	d_6	0,083(3)	0,437(9)	0,181(0)	0,226(3)	0,282(1)
Bi1-O6	d_7	0,059(4)	0,201(9)	0,100(4)	0,093(0)	0,187(6)
Bi2-O6	d_8	0,858(0)	0,139(3)	0,442(2)	0,232(7)	0,643(7)
Bi3-O6	d_9	0,687(3)	0,505(1)	0,510(2)	0,436(8)	0,585(9)
Bi4-O6	d_{10}	0,007(2)	0,153(5)	0,033(7)	0,127(5)	0,109(0)

Tabela 3.10: Valores de MED entre os íons da amostra $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ com simetria ortorrômbica ($Pbam$).

Mínima Densidade Eletrônica MED ($e\text{Å}^{-3}$)					
Ligação	Símbolo	Valor	Ligação	Símbolo	Valor
Fe-O1	d_1	0,452(8)	Bi6-O3	d_{14}	0,308(9)
Fe-O2	d_2	0,135(7)	Bi1-O2	d_{15}	0,425(3)
Fe-O3	d_3	0,325(3)	Bi4-O2	d_{16}	0,425(3)
Fe-O4	d_4	0,208(7)	Bi5-O2	d_{17}	0,044(7)
Fe-O5	d_5	0,117(0)	Bi8-O2	d_{18}	0,044(7)
Fe-O6	d_6	0,163(1)	Bi3-O5	d_{19}	0,131(0)
Bi1-O6	d_7	0,212(7)	Bi4-O5	d_{20}	0,254(4)
Bi2-O6	d_8	0,237(2)	Bi7-O5	d_{21}	0,227(9)
Bi3-O6	d_9	0,414(3)	Bi8-O5	d_{22}	0,248(6)
Bi4-O6	d_{10}	0,949(6)	Bi5-O1	d_{23}	0,238(8)
Bi1-O3	d_{11}	0,587(2)	Bi6-O1	d_{24}	0,110(9)
Bi2-O3	d_{12}	0,587(9)	Bi7-O1	d_{25}	0,341(0)
Bi5-O3	d_{13}	0,296(7)	Bi8-O1	d_{26}	1,082(9)

Os mapas calculados pelo MEM foram desenhados em um intervalo de 0,3 a 3 ($e\text{\AA}^{-3}$) em intervalos de 0,2 ($e\text{\AA}^{-3}$). Seleccionamos os planos (001), (002) e (200) da célula unitária tipo perovskita (Figura 3.8) para analisarmos as interações entre os íons na simetria romboedral. No material em estudo as interações de ligação ocorrem entre os sub-níveis dos orbitais Bi^{3+} (6s)/ Nd^{3+} (4f) e O^{2-} (2p) e dos orbitais Fe^{3+} (3d) e O^{2-} (2p).

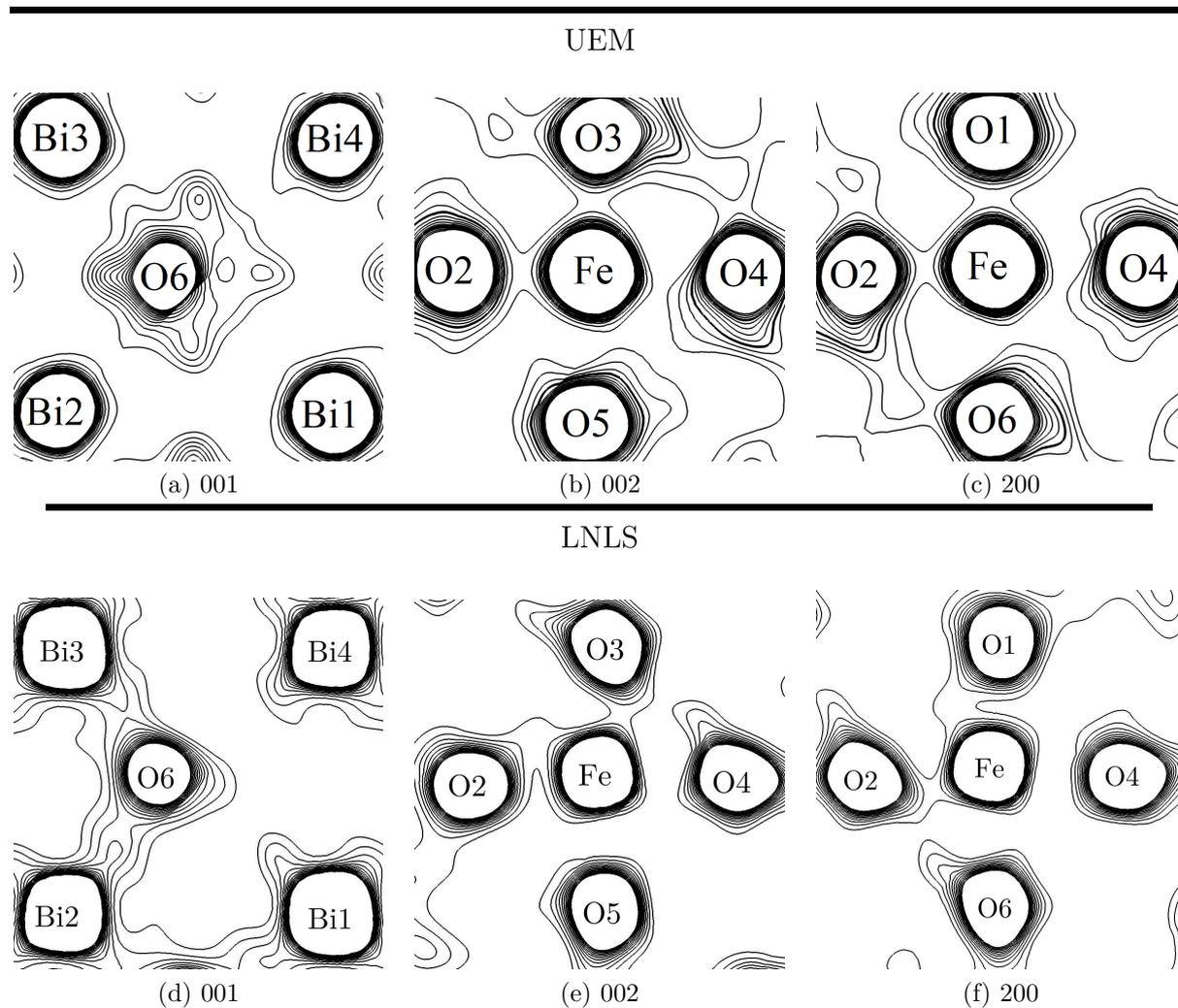


Figura 3.10: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.

A figura 3.10, assim como as demais relacionadas aos mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica, mostram a diferença entre os dados coletados a partir da DRX com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ - GDDM-UEM; e com radiação síncrotron - LNLS. Podemos ver que a DRX realizada no LNLS possui melhor qualidade ao definir com maior precisão as ligações entre os íons. De acordo com as distâncias de ligação apresentadas na tabela 3.7, quando comparadas às distâncias teóricas da tabela 3.6, a amostra com $x = 0,025$ apresenta ligações covalentes para as distâncias d_1 , d_2 , d_3 , d_8 e d_9 e ligações

iônicas para as distâncias d_4 , d_5 , d_6 , d_7 e d_{10} . Os mapas das figuras 3.10d, 3.10e e 3.10f juntamente com a MED (Tabela 3.9) confirmam os resultados esperados pelas distâncias de ligação.

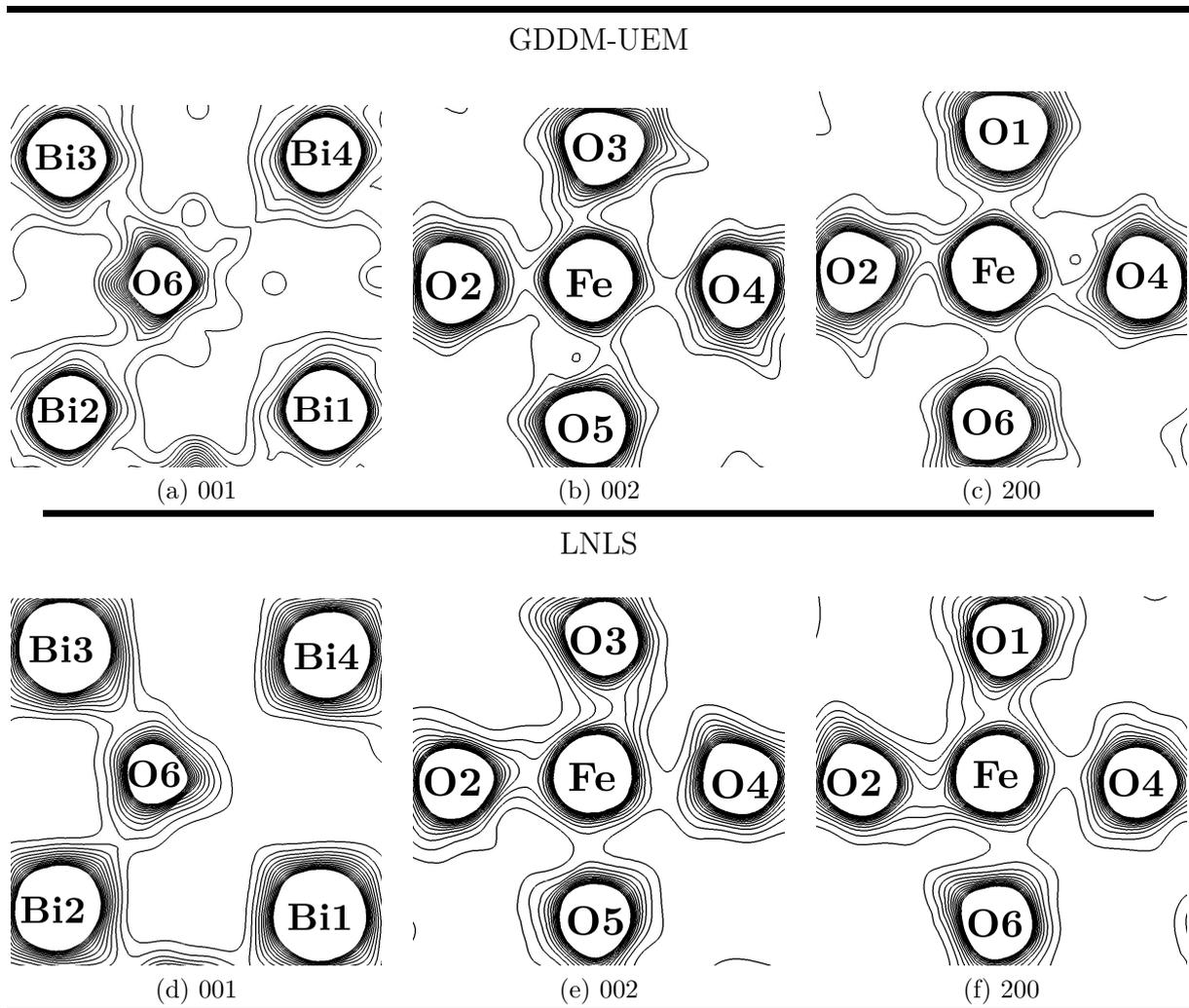


Figura 3.11: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.

O efeito da substituição parcial do bismuto por neodímio na amostra com $x = 0,05$ faz com que haja uma superposição das nuvens de elétrons, que chamaremos de *overlap*. Como podemos ver nas figuras 3.11e e 3.11f as ligações d_4 , d_5 e d_6 que deveriam ser iônicas devido a distância entre os íons, são covalentes de acordo com a MED.

Para a amostra com $x = 0,075$ as ligações d_4 , d_5 e d_6 diminuem a MED como mostra a tabela 3.9 e as figuras 3.12e, 3.12f.

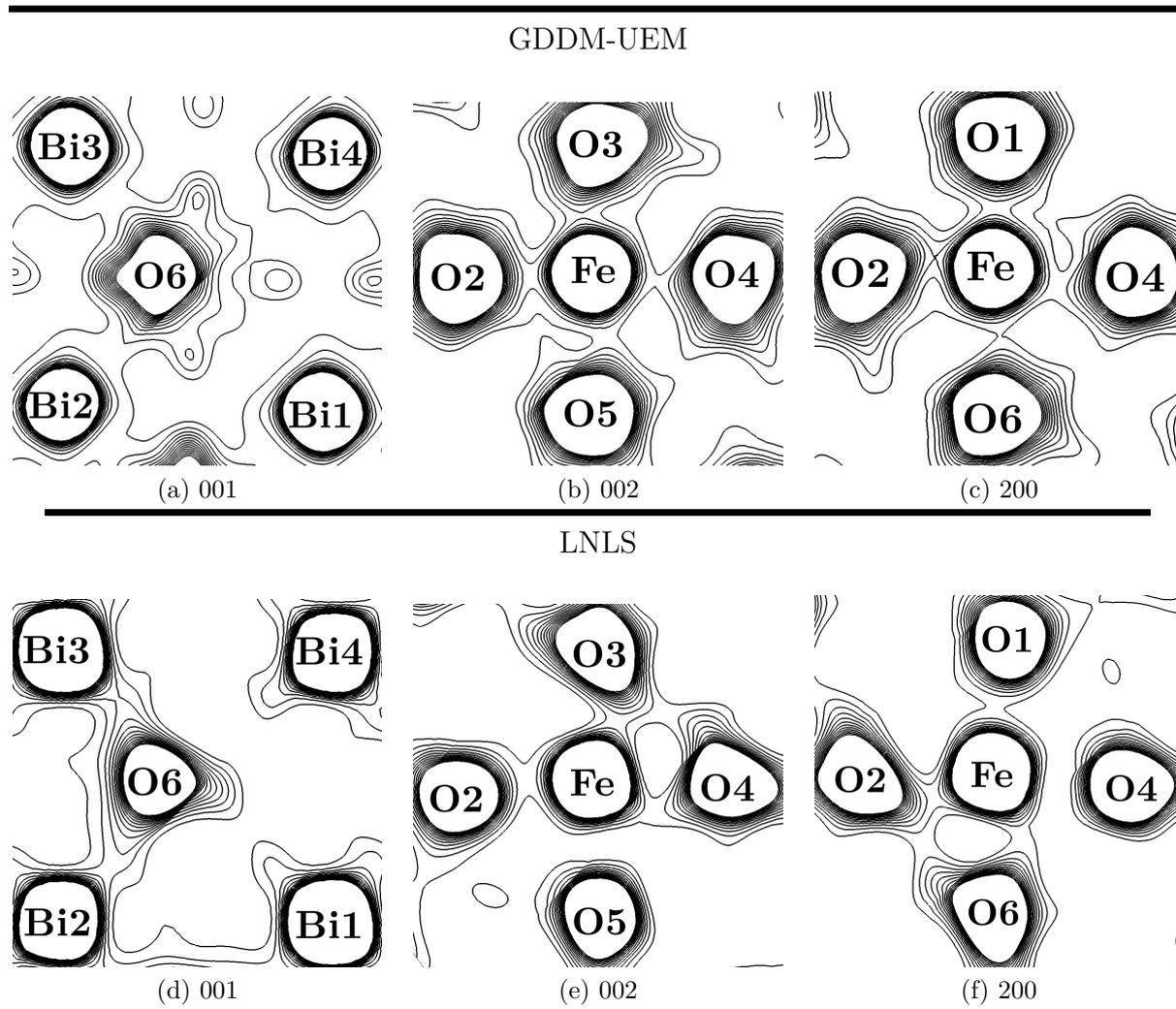


Figura 3.12: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,925}\text{Nd}_{0,075}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LMLS.

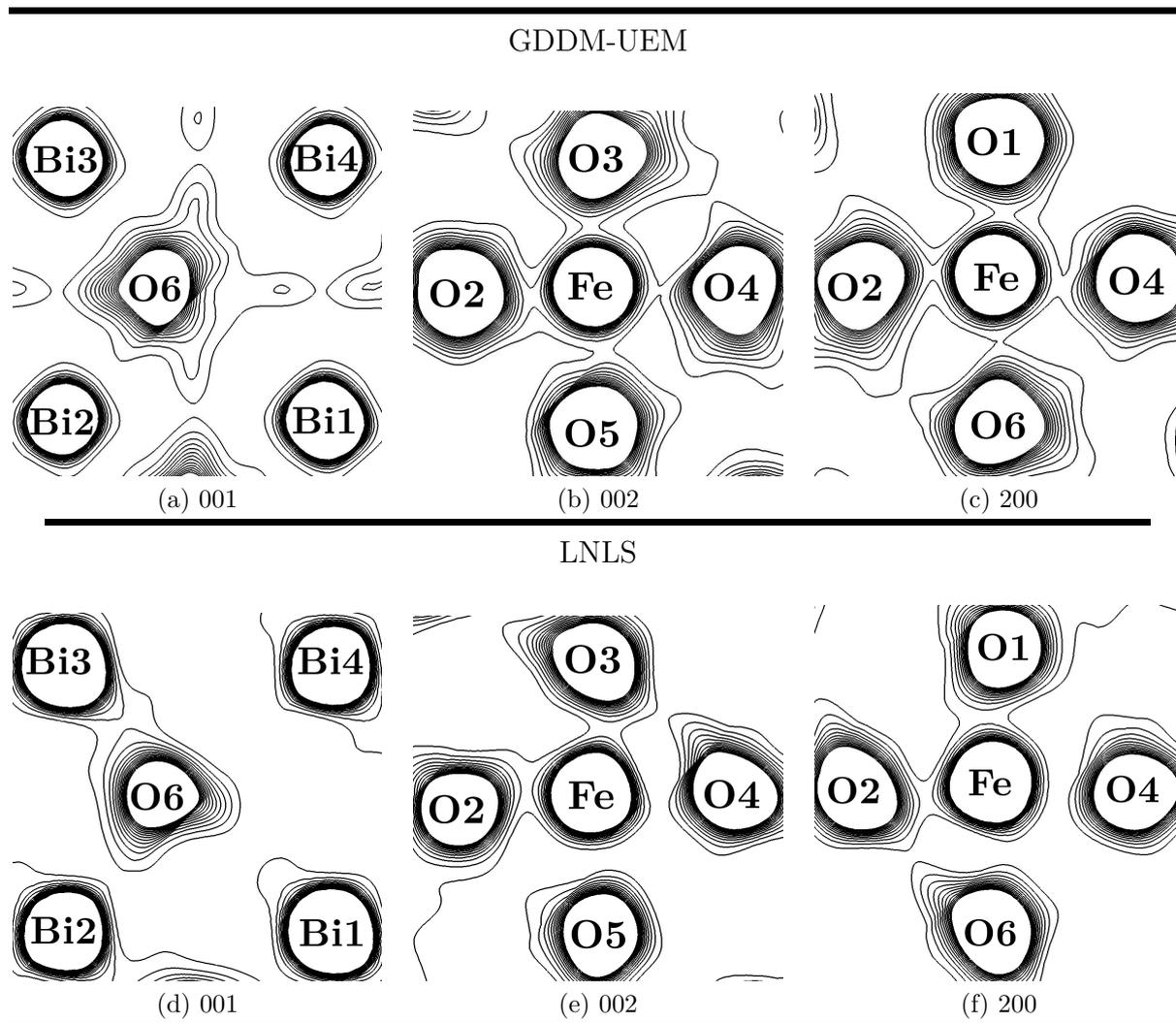


Figura 3.13: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.

As ligações entre os íons de ferro e oxigênio na amostra com $x = 0,10$ mantem-se similar às da amostra com $x = 0,075$. A mudança fica por conta do enfraquecimento na ligação d_s , como podemos ver na figura 3.14d.

O efeito da substituição para o valor de $x = 0,15$ faz com que as distâncias longas entre os íons de ferro e oxigênio diminuam e as distâncias curtas aumentem se comparadas as da amostra com $x = 0,10$. Porém, os mapas bidimensionais de densidade eletrônica das figuras 3.14e e 3.14f mostram o deslocamento da nuvem de elétrons na direção das ligações com maiores distâncias. Na tabela 3.9 podemos verificar este comportamento também através da MED.

Com a mudança da simetria romboedral ($R3c$) para a simetria ortorrômbica ($Pbam$), as ligações $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+} - \text{O}^{2-}$ passaram a ter um novo arranjo, de acordo com as distâncias de ligação apresentadas na tabela 3.8 quando comparadas com as distâncias

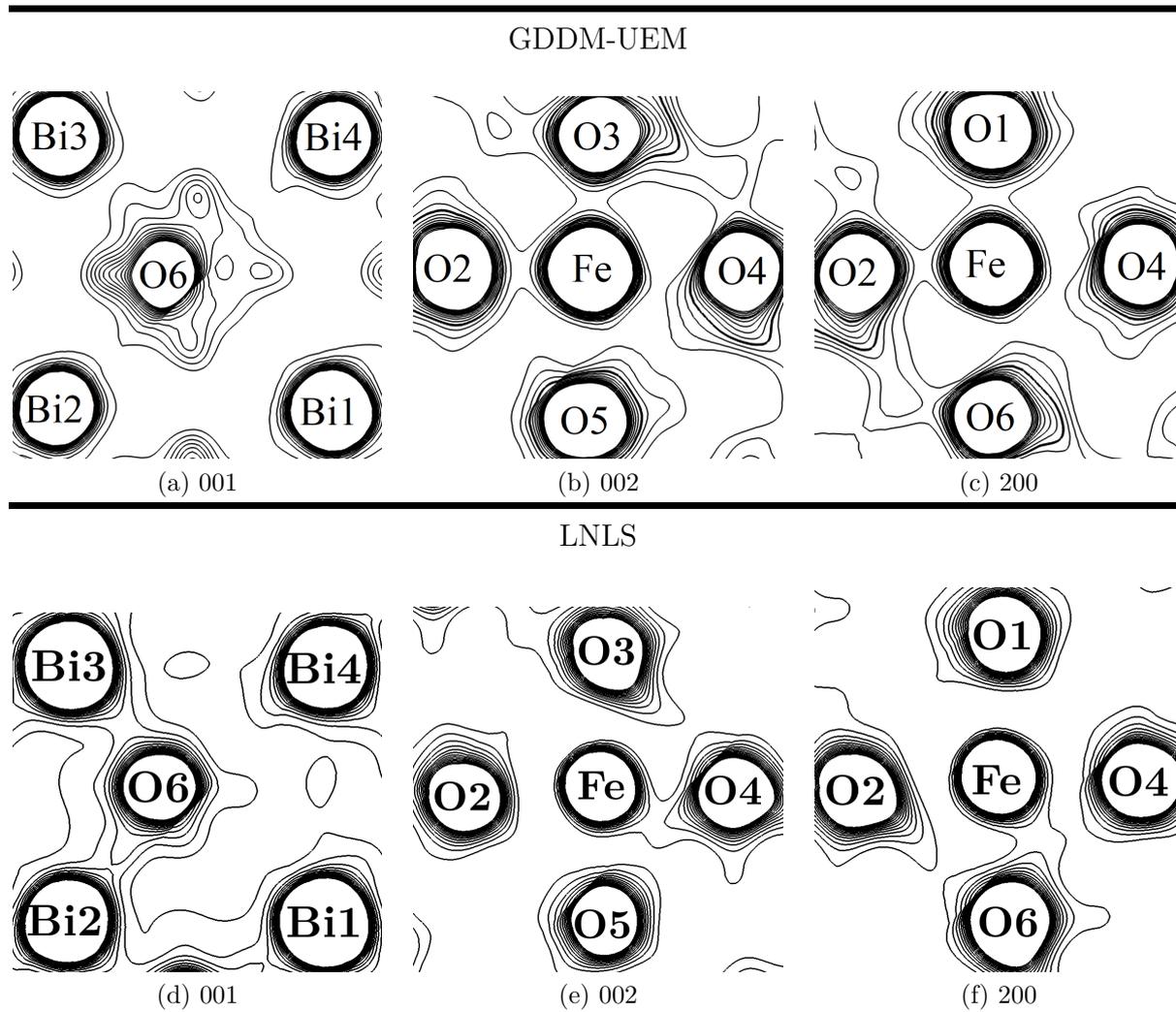


Figura 3.14: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.

teóricas presentes na tabela 3.6. As ligações d_1 , d_3 , d_4 , d_5 , d_9 , d_{10} , d_{11} , d_{12} , d_{15} , d_{16} , d_{20} , d_{23} e d_{26} devem ser covalentes e as ligações d_2 , d_6 , d_7 , d_8 , d_{13} , d_{14} , d_{17} , d_{18} , d_{19} , d_{21} , d_{22} , d_{24} e d_{25} devem ser iônicas. Entretanto, a ligação d_1 aparenta ser iônica como mostra a figura 3.15m, e as ligações d_{13} , d_{14} e d_{25} possuem um *overlap* das nuvens de elétrons.

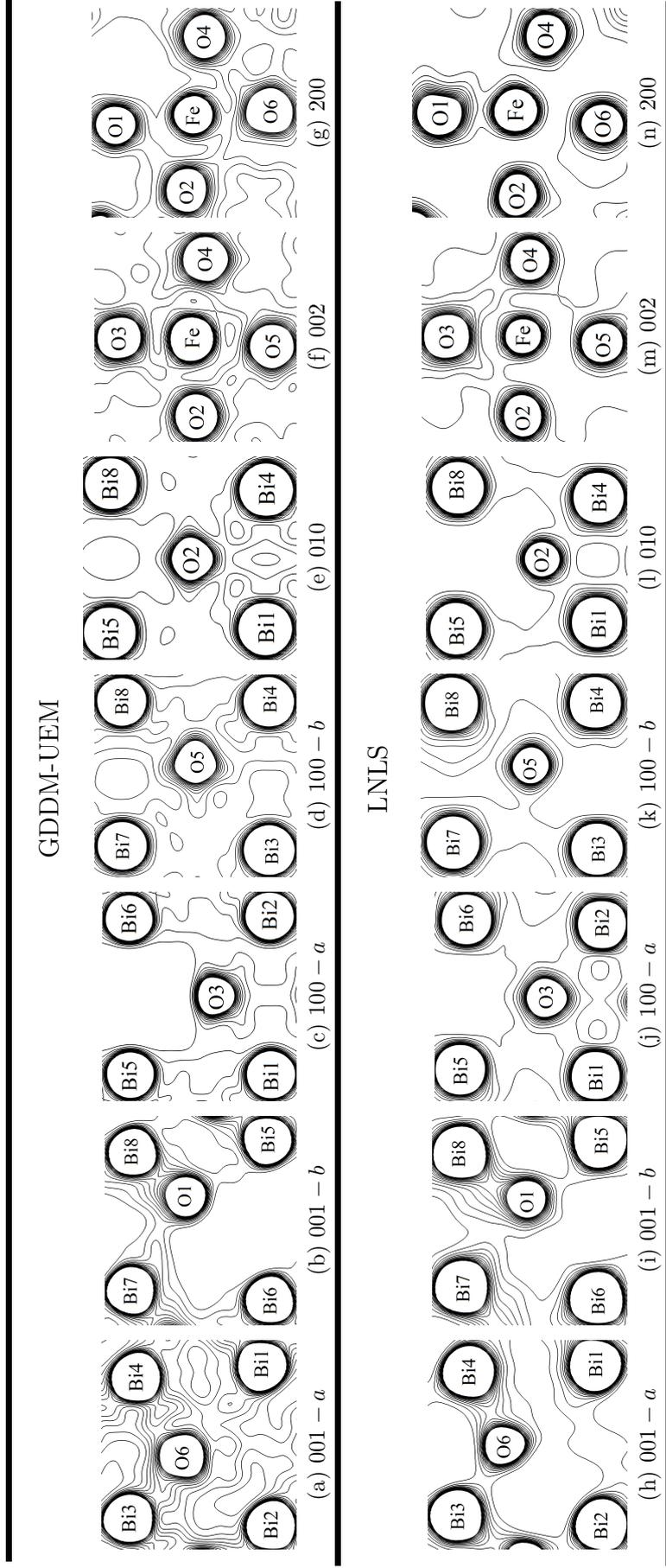


Figura 3.15: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}_{0.80}\text{Nd}_{0.20}\text{FeO}_3$ obtidos a partir do refinamento da DRX realizada na UEM e no LNLS.

3.2 Difração de Nêutrons (DN)

As medidas de difração de nêutrons foram realizadas no Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL) na linha HB-2A do High Flux Isotopic Reactor (HFIR). A possibilidade de investigação das características cristalográficas e magnéticas do composto em estudo tornou esta técnica essencial para nosso trabalho. Os experimentos de difração de nêutrons dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ foram realizados de acordo com os dados da tabela 2.6. Foram realizados experimentos em função da temperatura para as amostras com $x = 0,025; 0,10$ e $0,15$. Para garantir que possíveis novas reflexões não sejam provenientes da degeneração térmica das amostras, os difratogramas foram obtidos em ordem decrescente de temperatura.

Na sequência, os resultados das características cristalográficas e magnéticas dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ são apresentados primeiramente em função da concentração de Nd e em seguida em função da temperatura.

3.2.1 Estudo da variação da concentração de neodímio em temperatura ambiente

Os difratogramas dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ em temperatura ambiente foram obtidos para $x = 0,025; 0,05; 0,10; 0,125; 0,15$ e $0,20$ (Figura 3.16).

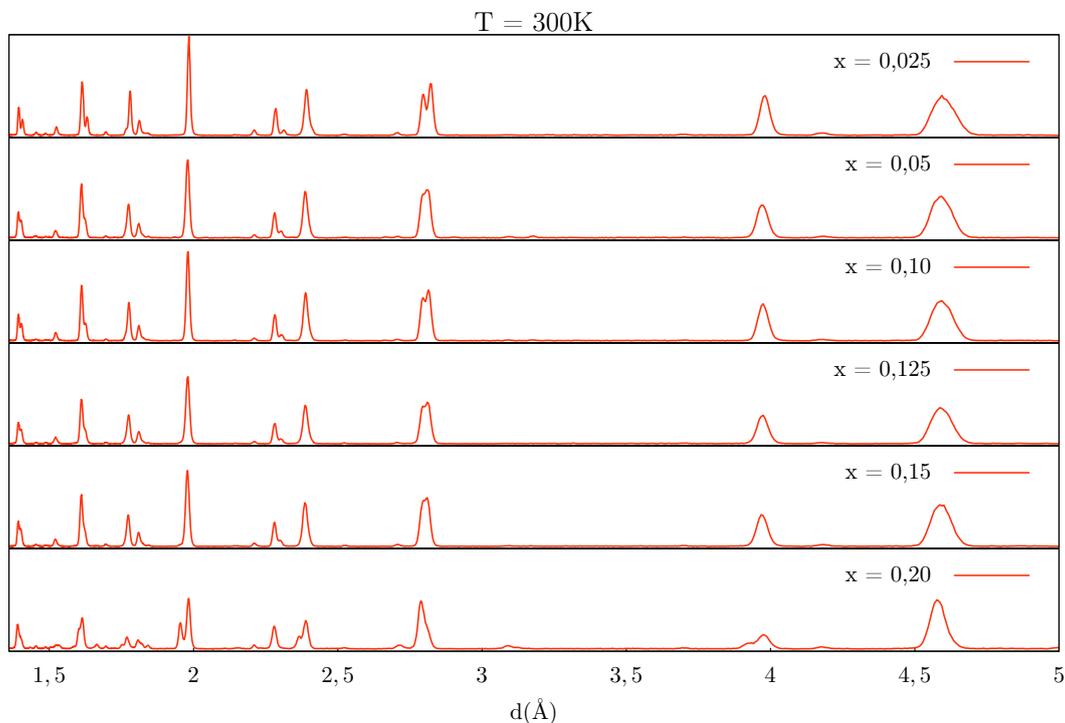


Figura 3.16: Difratogramas dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidos a partir da difração de nêutrons em temperatura ambiente.

Se compararmos com os difratogramas da DRX (Figuras 3.2 e 3.5), observamos um

pico extra próximo a $d = 4,5 \text{ \AA}$ o que indica uma reflexão devido a difração causada pela estrutura magnética do material.

Os refinamentos estruturais que apresentaram melhor convergência para os difratogramas de DRX com radiação do Cu $K\alpha$ e do sincrotron foram o ponto de partida para os refinamentos dos difratogramas da DN. No entanto, foi acrescentado as fases magnéticas aos modelos de combinações de fases estruturais. Como modelo inicial utilizamos o sugerido por Sosnowska *et al.* [8] com o vetor de propagação $q = 0,045a^* + 0,045b^*$. A combinação das fases estruturais com um fase magnética apresentaram boa convergência para os refinamentos. Porém, é conhecido [59, 83, 86] que a substituição no sítio do bismuto com Terras-Raras pode induzir anisotropia em torno do íon de ferro e quebrar o ordenamento cicloidal de longo alcance característico do BiFeO_3 , liberando o ferromagnetismo fraco. Este fato nos levou a acrescentar uma segunda fase magnética com vetor de propagação nulo. A tabela 3.11 apresenta os dados das duas fases magnéticas usadas em combinação com as fases estruturais para ajustar os dados de difração de nêutrons da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$.

Tabela 3.11: Fase magnética usada para ajustar os dados de difração de nêutrons da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$.

Grupo espacial	R1
Magnético	
Parâmetros de rede	$a = 5,57699(0), c = 13,84704(3)$
Fase 1	
Átomo	$(x; y; z) / (R_x; R_y; R_z) / (I_x; I_y; I_z)$
Fe1	$(0,00000; 0,00000; 0,22102) / (2,995; -0,309; 2,668) / (-1,255; -1,269; 2,175)$
Fe2	$(0,00000; 0,00000; 0,72102) / (-2,995; 0,309; -2,668) / (1,255; 1,269; -2,175)$
q	$0,0036a^* + 0,0043b^*$
Fase 2	
Átomo	$(x; y; z) / (R_x; R_y; R_z) / (I_x; I_y; I_z)$
Fe1	$(0,00000; 0,00000; 0,22102) / (0,174; 0,676; 0,000) / (0,000; 0,000; 0,000)$
Fe2	$(0,00000; 0,00000; 0,72102) / (0,174; 0,676; 0,000) / (0,000; 0,000; 0,000)$
q	$0,0000a^* + 0,0000b^*$

Na tabela 3.11 R_x , R_y e R_z são componentes ao longo do eixo cristalográfico dos momentos magnéticos, em unidades de magnetons de Bohr. E I_x , I_y e I_z são componentes imaginários do coeficiente de Fourier do momento magnético.

O refinamento dos difratogramas de nêutrons apresentaram boa concordância com o refinamento dos difratogramas obtidos no LNLS. A figura 3.17 apresenta a variação percentual da constituição de fases de acordo com a concentração de Nd.

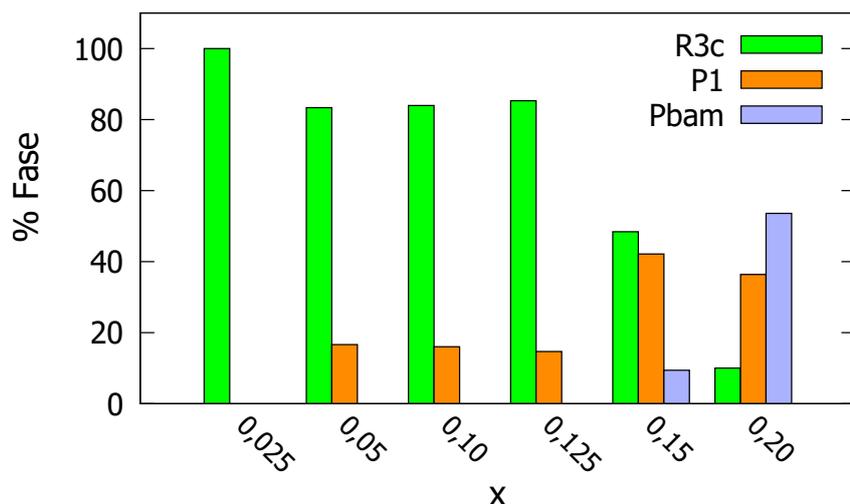


Figura 3.17: Variação percentual da constituição de fases de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtido a partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DN.

Os dados obtidos a partir dos refinamentos estrutural e magnético dos padrões da difração de nêutrons dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ podem ser vistos nas tabelas 3.12 e 3.13.

Tabela 3.12: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos estruturais e magnéticos dos padrões de difração nêutrons dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,025	0,05		0,10	
Grupo	<i>R3c</i>	<i>R3c</i>	<i>P1</i>	<i>R3c</i>	<i>P1</i>
a (Å)	5,572(8)	5,566(2)	3,961(2)	5,568(0)	3,959(5)
b (Å)	5,572(8)	5,566(2)	3,941(7)	5,568(0)	3,948(2)
c (Å)	13,844(0)	13,794(8)	3,932(9)	13,802(1)	3,938(4)
α°	90	90	90	90	90,41
β°	90	90	90	90	90,39
γ°	120	120	89,78	120	89,50
V (Å) ³	372,352(8)	370,139(0)	61,405(0)	370,574(3)	61,563(5)
% Fase	100,0	83,36	16,64	83,96	16,04
$M(\mu_B)$	3,86	4,15		4,19	
$ \omega ^\circ$	12,1(2)	13,9(1)		13,9(1)	
R_e	3,69	3,63		3,65	
R_{wp}	7,45	7,70		6,42	
χ^2	4,07	4,50		3,09	

Tabela 3.13: Parâmetros estruturais e fatores de concordância obtidos com os refinamentos estruturais e magnéticos dos padrões de difração de nêutrons do composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

x	0,125			0,15			0,20		
Group	<i>R3c</i>	<i>P1</i>	<i>Pbam</i>	<i>R3c</i>	<i>P1</i>	<i>Pbam</i>	<i>R3c</i>	<i>P1</i>	<i>Pbam</i>
a (Å)	5,566(3)	3,942(1)	5,561(0)	5,561(3)	3,939(2)	5,561(0)	5,605(1)	3,950(8)	5,588(9)
b (Å)	5,566(3)	3,937(5)	11,176(7)	5,561(3)	3,949(6)	11,176(7)	5,605(1)	3,968(3)	11,214(0)
c (Å)	13,787(9)	3,933(2)	7,852(8)	13,790(8)	3,955(9)	7,852(8)	13,697(5)	3,904(7)	7,801(7)
α°	90	89,99	90	90	90,29	90	90	90,12	90
β°	90	90,42	90	90	90,42	90	90	90,13	90
γ°	120	89,73	90	120	89,54	90	120	90,35	90
V (Å) ³	369,971(5)	61,047(5)	488,077(5)	369,382(8)	61,542(1)	488,077(5)	372,683(2)	61,782(6)	488,961(4)
% Fase	85,31	14,69	9,42	48,43	42,15	9,42	10,01	36,38	53,61
$M(\mu_B)$	4,20				4,21			4,26	
$ \omega ^\circ$	13,6(9)				16,7(4)			—	
R_e	3,93				3,70			4,11	
R_{wip}	6,56				7,14			8,99	
χ^2	2,78				3,73			4,78	

A partir dos resultados obtidos nos refinamentos normalizamos os parâmetros de rede da célula hexagonal ($R3c$) usando as relações $a_{norm} = a_h/\sqrt{2}$ e $c_{norm} = c_h/2\sqrt{3}$ e os parâmetros de rede da célula ortorrômbica ($Pbam$) usando as relações $a_{norm} = a/\sqrt{2}$, $b_{norm} = b/2\sqrt{2}$ e $c_{norm} = c/2$. Em seguida calculamos o volume da célula pseudocúbica. Podemos ver na figura 3.18 (a) a redução do volume com o aumento da concentração de Nd. A redução do volume se justifica, um vez que, o raio iônico do Nd^{3+} é menor que o raio iônico do Bi^{3+} [16]. Esta redução pode ser melhor evidenciada através do cálculo da média ponderada pela porcentagem de fase do volume da célula pseudocúbica (Figura 3.18 (b)).

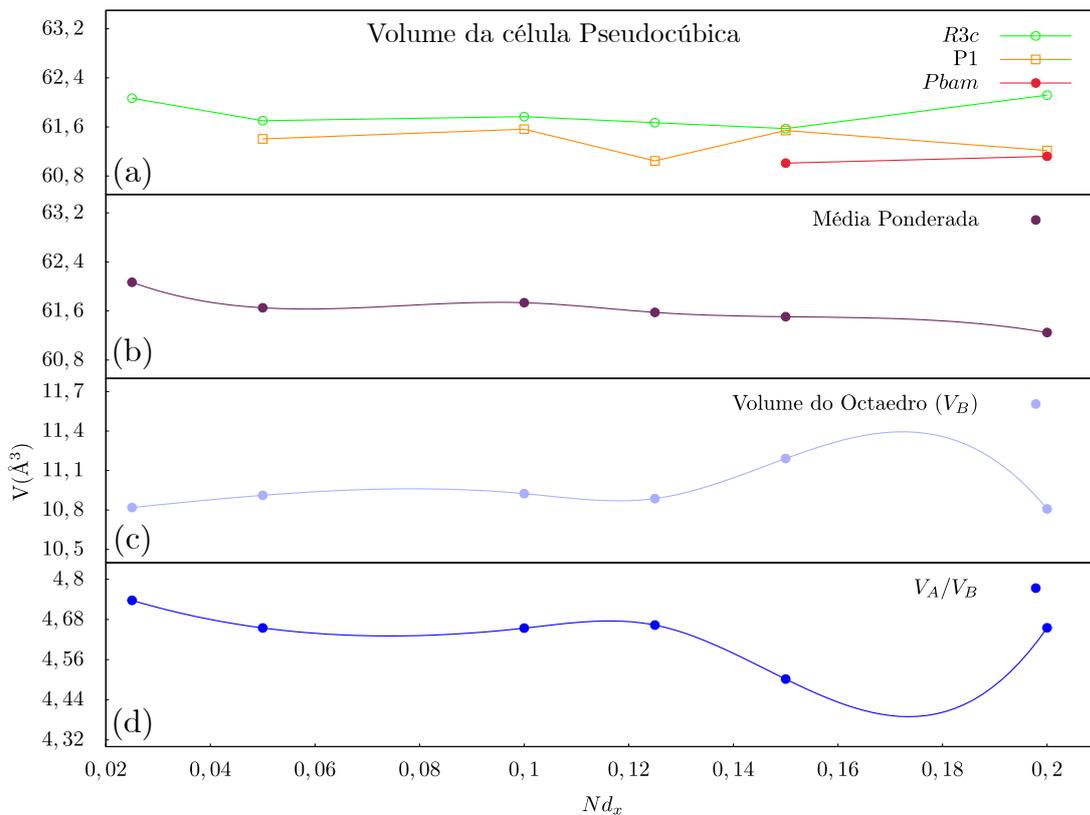


Figura 3.18: Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral, triclinica e ortorrômbica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B do composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ em dependência da concentração de Nd.

Os deslocamentos dos íons de oxigênio, decorrentes das diferentes concentrações de neodímio, mostram as distorções no octaedro FeO_6 via alteração do seu volume, como podemos ver na figura 3.18 (c). Os volumes octaédricos apresentados referem-se apenas à fase principal de cada amostra. A razão entre os volumes poliédricos V_A/V_B (Figura 3.18 (d)) é mais um indicativo de que a mudança de fase inicia-se com $x = 0,05$. A estabilidade da estrutura romboédrica com grupo espacial $R3c$ ocorre quando a razão V_A/V_B apresenta valores entre 4,7 e 4,9 [30, 46]. Como podemos ver na figura 3.18 (d)

apenas a amostra com $x = 0,025$ possui valor acima de 4,7. Segundo Avdeev *et. al* [30] a razão do volume poliédrico V_A/V_B para estruturas ortorrômbicas apresenta valores entre 4,5 e 4,7.

Para calcular o *tilt* do octaedro FeO_6 nas perovskitas romboédricas com grupo espacial $R3c$ utilizamos o modelo proposto por Thomas e Beitollahi [7]. Na figura 3.19 os triângulos representam faces coplanares do octaedro FeO_6 , que se encontram no plano xy . O íon Bi^{3+} está centralizado no hexágono formado pelos íons O^{2-} , todos os triângulos são iguais e possuem arestas de mesma medida. Os ângulos \hat{A} , \hat{C} e \hat{E} são congruentes entre si, da mesma forma que os ângulos \hat{B} , \hat{D} e \hat{F} também são, como já visto nas figuras 1.15 e 1.17.

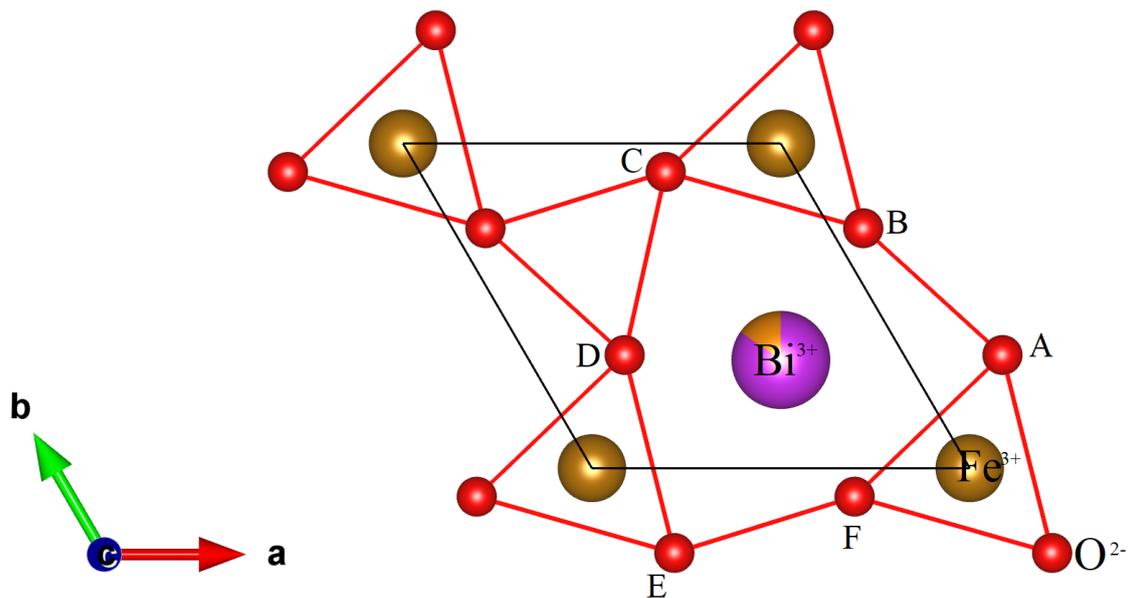


Figura 3.19: Projeção da estrutura romboédrica vista ao longo da direção z em eixos hexagonais. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento Rietveld da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$.

Através do programa VESTA foi possível medir os ângulos internos do hexágono formado pelos íons de oxigênio. E então, utilizando a relação $BCD = 120^\circ - 2\omega$ [7], calculamos o *tilt* (ω) para as amostras com estrutura romboédrica.

Além de ω , a partir do refinamento estrutural obtivemos os parâmetros s , t , d e ζ para as amostras com fase principal romboédrica como definido na tabela 1.3 e na equação (1.9). Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos polares de Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, a partir de suas posições definidas por $s = 0$ e $t = 0$ correspondendo a um grupo espacial não polar com simetria de inversão como visto na figura 1.16. Os deslocamentos s e t são paralelos ao eixo polar $[111]$ da célula unitária romboédrica, que é paralelo ao eixo hexagonal $[001]$. O parâmetro de posição do oxigênio (d) está relacionado à distorção do octaedro FeO_6 paralelo ao eixo hexagonal $[001]$ e ζ está ligado a tensão do octaedro, ou seja, a compressão ou alongamento ao longo dos eixos dependendo tanto dos parâmetros

de rede quanto do ângulo de *tilt* [5, 15].

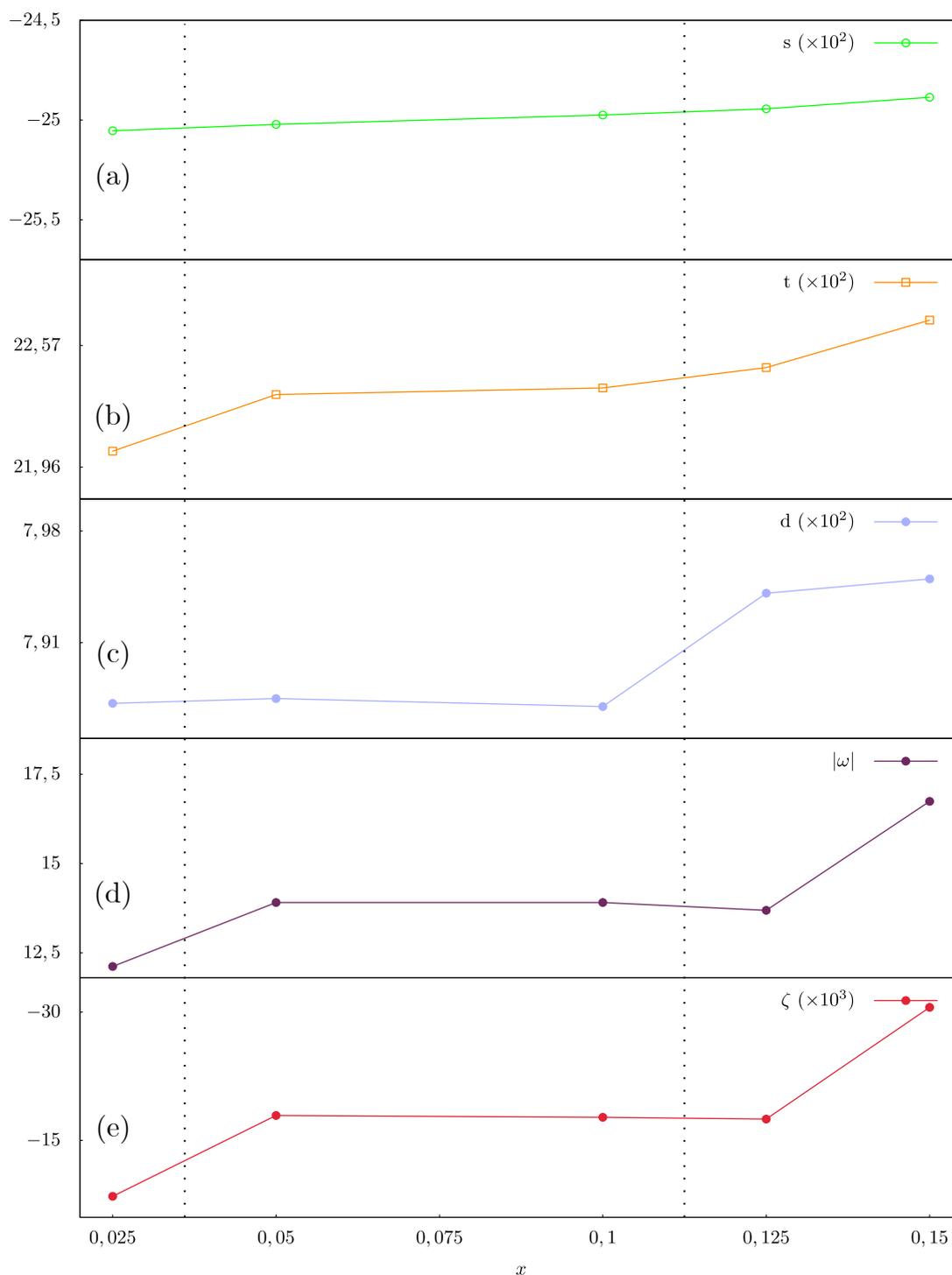


Figura 3.20: Parâmetros estruturais dos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para as amostras que possuem fase principal romboédrica. Os parâmetros s e t descrevem as mudanças dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e *strain* do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o *tilt* do ângulo.

A figura 3.20 mostra o comportamento dos parâmetros citados acima com o aumento gradual de Nd. O parâmetro s da figura 3.20a mostra o deslocamento quase linear do

Bi^{3+} e a figura 3.20b descreve o comportamento do Fe^{3+} através do parâmetro t . Podemos ver que o deslocamento do Fe^{3+} é maior nas regiões que coincidem com o surgimento da segunda e da terceira fase. Na figura 3.20c o parâmetro d mostra que o octaedro FeO_6 sofre uma grande distorção para $x > 0,10$.

A equação (1.10) mostra que $\frac{V_A}{V_B} \sim \cos^2\omega$. Ou seja, quando ω aumenta V_A/V_B deve diminuir. Podemos observar este comportamento comparando as figuras 3.18d e 3.20d. O comportamento do parâmetro ζ está relacionado a ω pela equação (1.9). Justificando a similaridade entre os gráficos 3.20d e 3.20e que mostram que o aumento da tensão de compressão (ζ) é devido ao aumento do ω .

Os cálculos dos parâmetros estruturais usados para o sistema romboédrico ($R3c$) não se aplicam no sistema ortorrômbico ($Pbam$). Em nossa revisão da literatura não encontramos trabalhos que reportassem o cálculo do *tilt* do octaedro FeO_6 para o sistema ortorrômbico com grupo espacial $Pbam$. Entretanto, existe uma grande distorção octaédrica devido às cinco distâncias distintas de ligação entre $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$.

Os parâmetros estruturais citados anteriormente influenciam diretamente no momento magnético do íon Fe^{3+} . Uma das vantagens da DN em relação a DRX é a possibilidade de se obter o momento magnético a partir do refinamento. O alargamento do pico magnético mostrado na figura 3.16 foi ajustado pelo refinamento com o uso de duas fases romboédricas que descrevem o comportamento antiferromagnético (AFM) e ferromagnético fraco (FMF). Apesar das tentativas, não conseguimos criar um modelo para o refinamento magnético da fase ortorrômbica.

O modelo magnético utilizado nos refinamentos, inicialmente, considerou um sistema antiferromagnético do tipo G com uma espiral magnética com período de $\sim 620\text{\AA}$, como nos trabalhos de Sosnowska *et al.* [8]. Porém, o pico observado próximo a $d = 4,5 \text{\AA}$ na figura 3.16 é bastante alargado.

Por isso, o modelo com uma única fase magnética não se mostrou adequado para se obter o melhor refinamento. Lembrando que no BiFeO_3 com estrutura perovskita e grupo espacial $R3c$ os momentos magnéticos do Fe são acoplados ferromagneticamente no plano (111) da estrutura pseudocúbica e antiferromagneticamente entre planos adjacentes, na ordem antiferromagnética tipo G. Se os momentos magnéticos são orientados perpendicularmente à direção [111], a simetria também permite um “desalinhamento” das subredes antiferromagnéticas resultando em uma magnetização macroscópica chamada de ferromagnetismo fraco (FMF) [14].

O ferromagnetismo fraco está intimamente conectado com a simetria do sistema. No BiFeO_3 , como já dito acima, o FMF pode ocorrer somente se as subredes de magnetização estiverem orientadas no plano (111) (Figura 3.21). Na verdade, o FMF é somente permitido pelas simetrias dos grupos espaciais $R\bar{3}c$ e $R3c$, sugerindo que sua existência está relacionada mais às rotações de oxigênio do que por deslocamentos polares ao longo de [111] [14]. De fato, de acordo com Dzyaloshinskii e Moriya (DM), o desalinhamento

das subredes magnéticas é causada por um acoplamento de spins antissimétricos, a conhecida interação DM, que é devida a uma ação combinada da interação de troca e do acoplamento spin-órbita. Ainda, a direção do vetor da interação DM é devida mais à rotação dos octaedros de oxigênio que rodeiam os íons magnéticos do que à direção de polarização [14].

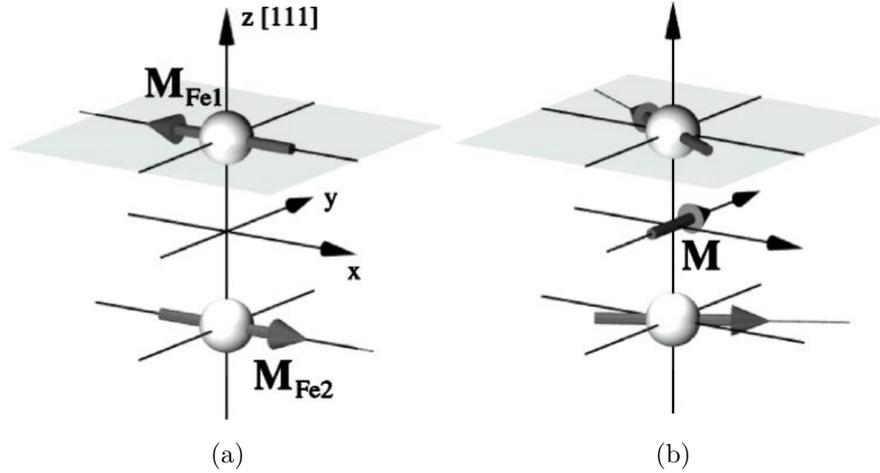


Figura 3.21: (a) Configuração inicial com os momentos magnéticos, \mathbf{M}_{Fe1} e \mathbf{M}_{Fe2} , dos dois átomos de ferro na célula unitária orientados antiferromagneticamente e colinearmente no plano (111), permitindo um ferromagnetismo fraco por simetria. (b) Os dois momentos magnéticos de ferro giram no plano (111) para que haja uma magnetização espontânea resultante \mathbf{M} [14].

Isso pode ocorrer pela supressão local da estrutura espiral promovida pela dopagem. A dopagem pode promover strains de compressão ou de tração, dependendo do tamanho do íon utilizado [14].

O ordenamento FMF observado para a estrutura romboédrica bulk foi testado teóricamente e se mostrou persistente para valores de deformação de $\pm 5\%$. Sob strains compressivos moderados ($< -2\%$), os momentos ferromagnéticos fracos induzidos devido ao desalinhamento dos spins permanecem quase degenerados em um plano perpendicular à direção de polarização, mas em tensões de compressão mais altas o vetor antiferromagnético é estabilizado ao longo da direção cristalográfica [110] [87].

Sendo assim, segundo Dixit *et al.* [87], para a estrutura romboédrica, os momentos ferromagnéticos fracos são degenerados (no plano perpendicular à direção de polarização) devido à natureza isotrópica das interações DM e à simetria rotacional. Tal degenerescência, no entanto, desaparece para as fases submetidas a strains e o vetor antiferromagnético é estabilizado ao longo das direções cristalográficas [110] e [-110] para strains compressivos e de tração, respectivamente. A estabilização dos momentos magnéticos está correlacionada com a redução das rotações antiferrodistorcidas ao longo de eixos cristalográficos específicos (eixo z para strains compressivos e x-y para strains de tração); resultando em

interações DM anisotrópicas [87].

Esta ordem FMF pode apresentar magnetizações entre $0,1 \mu_B$ e $1 \mu_B$ por átomo de Fe [14]. Desta forma, para os refinamentos dos padrões de DN utilizamos um modelo com duas fases: uma fase antiferromagnética tipo G com uma espiral magnética com período de $\sim 620 \text{ \AA}$ e uma fase com um momento magnético resultante devido a um comportamento ferromagnético fraco.

A figura 3.22 mostra o percentual de constituição de fases magnéticas apresentada em cada amostra.

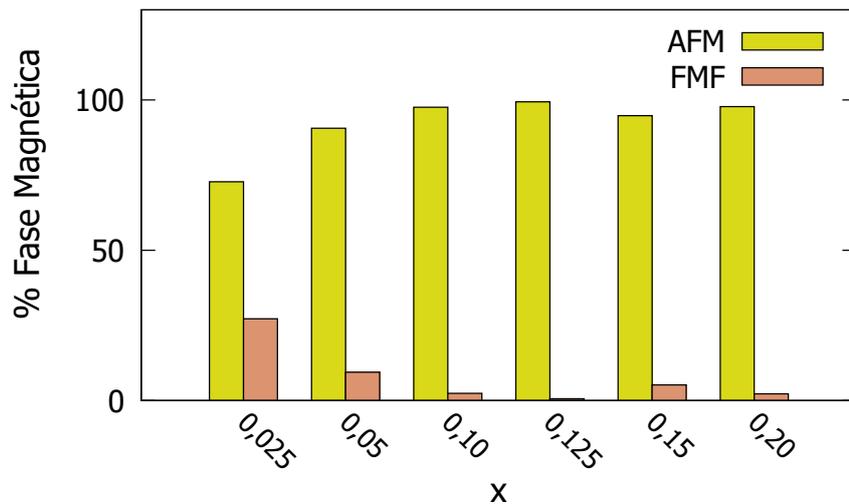
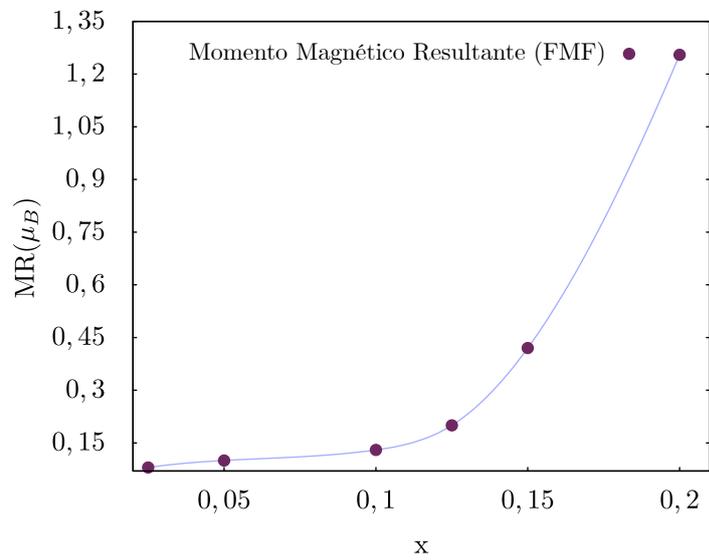


Figura 3.22: Variação percentual da constituição de fases magnéticas de acordo com a concentração de Nd. Os dados foram obtidos a partir dos refinamentos dos padrões de DN.

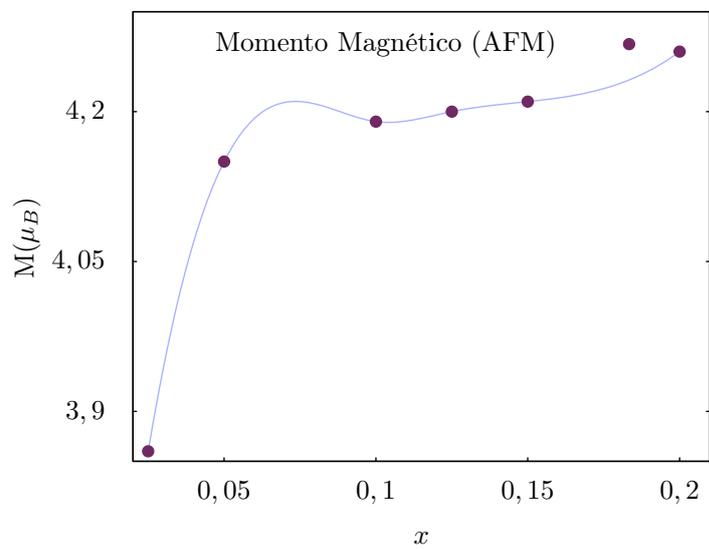
Comparando os dados da figura 3.22 com o parâmetro ζ (Figura 3.20e), podemos ver que existem duas mudanças significativas na tensão do material. Coincidindo com a diminuição e aumento do percentual da fase FMF.

A figura 3.23b mostra que o momento magnético do íon Fe^{3+} na fase antiferromagnética tipo G aumenta com o acréscimo de neodímio nos compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Esse comportamento pode ser relacionado aos parâmetros t e ω (Figuras 3.20b e 3.20d), que descrevem o deslocamento do íon de Fe^{3+} e a distorção do octaedro. Ou seja, um aumento destes parâmetros causa um aumento no momento magnético do íon Fe^{3+} da fase antiferromagnética.

O aumento do valor do momento resultante (MR) na fase FMF realmente parece ter uma relação direta com o *tilt* do octaedro FeO_6 . Como podemos ver, a figura 3.23a apresenta um aumento de MR para maiores concentrações de Nd, seguindo o mesmo comportamento do parâmetro ω (Figura 3.20d).



(a)



(b)

Figura 3.23: Momento magnético (a) resultante na fase FMF e (b) AFM em função da concentração de Nd.

Vários materiais isolantes antiferromagnéticos são conhecidos por exibir uma mudança no eixo de fácil magnetização de uma direção cristalográfica para outra, levando a uma mudança na orientação dos spins em função da temperatura [88, 89]. Entre estes isolantes antiferromagnéticos, a hematita e as ortoferritas foram investigadas extensivamente com relação a transição do tipo reorientação de spin [90]. A reorientação de spin também é um fenômeno observado em muitos compostos contendo íons de ferro e terras raras [90].

Transições de reorientação de spin também foram relatadas para o BiFeO_3 , tanto acima quanto abaixo da temperatura ambiente, usando medidas de espalhamento Raman, magnetização e de suscetibilidade AC [91, 92].

À medida que a temperatura é reduzida para cerca de 100–200 K, a competição das interações Fe–Fe e R–Fe leva a uma reorientação de spins dos momentos magnéticos ordenados Fe^{3+} [93]. Na fase AFM-G podemos denotar como G_x , G_y ou G_z os momentos magnéticos ordenados direcionados ao longo das direções x , y ou z , respectivamente.

Sławinski e colaboradores observaram que o ordenamento dos momentos magnéticos Fe^{3+} é próximo ao tipo G_x em temperatura ambiente e próximo ao tipo G_z abaixo de 80 K [94]. Um processo de reorientação de spins contínuo no intervalo de 105 K a 180 K e ordenamentos abaixo e acima da transição de reorientação, ou seja, em 200 e em 50 K, que diferem ligeiramente dos modos G_x e G_z puros, também foram observados para o BiFeO_3 . Outros estudos [95] assumiram uma ordenação de três componentes, $G_x G_y G_z$, após a reorientação. Sławinski e colaboradores verificaram que uma ordenação do tipo $G_x G_y G_z$ forneceu valores M_y da mesma ordem que seus erros estatísticos, então assumiram que não houve ordenação G_y [94].

Em nosso trabalho observamos, em temperatura ambiente, um processo contínuo e suave de reorientação até $x = 0,125$. A partir de $x = 0,15$ observamos uma reorientação de um estado ligeiramente diferente de G_x para um estado $G_x G_y G_z$. Como mostra as figuras 3.24 e 3.25.

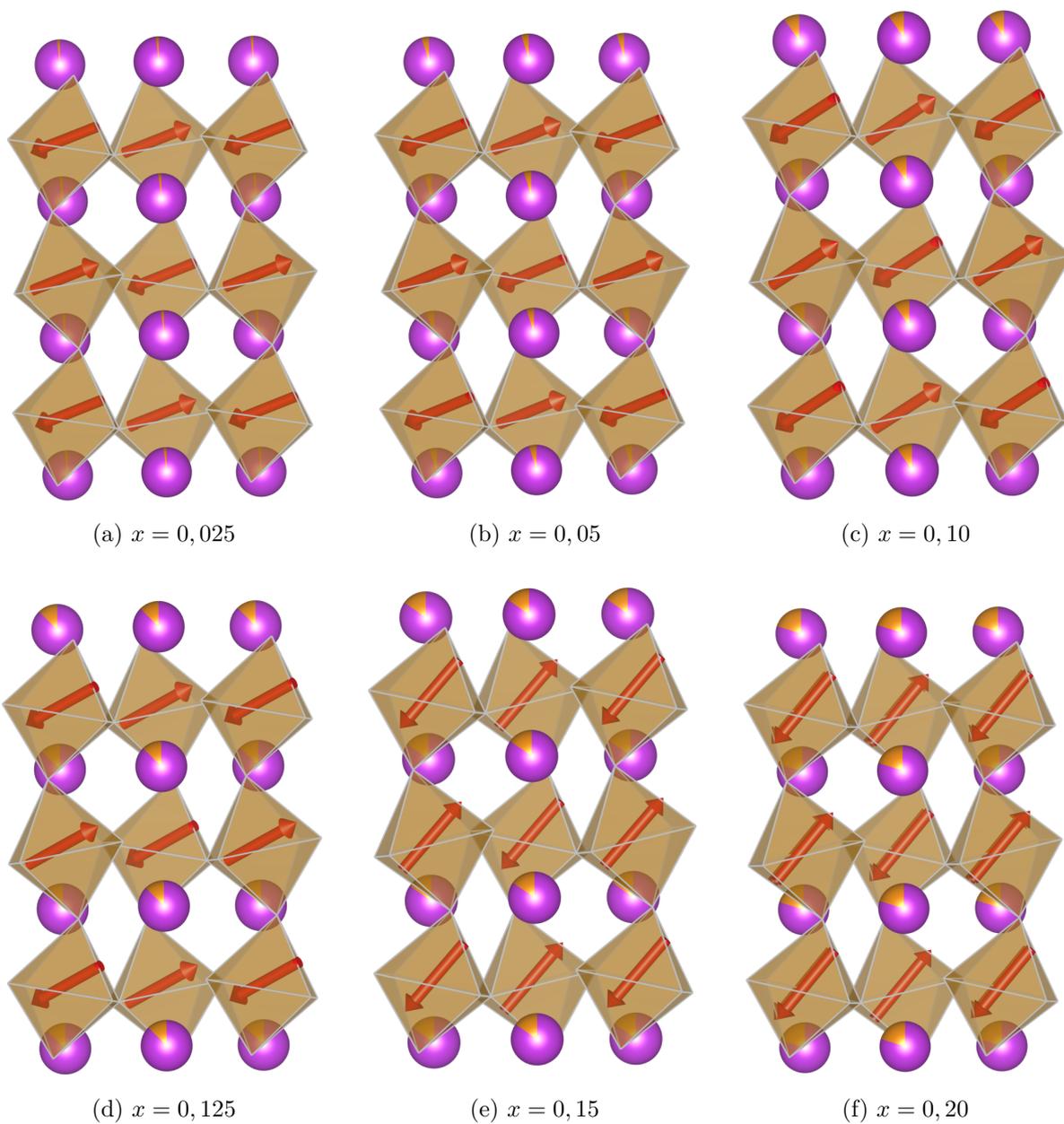


Figura 3.24: Esquema das orientações dos momentos magnéticos da fase AFM em função do aumento da concentração de neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento estrutural e magnético.

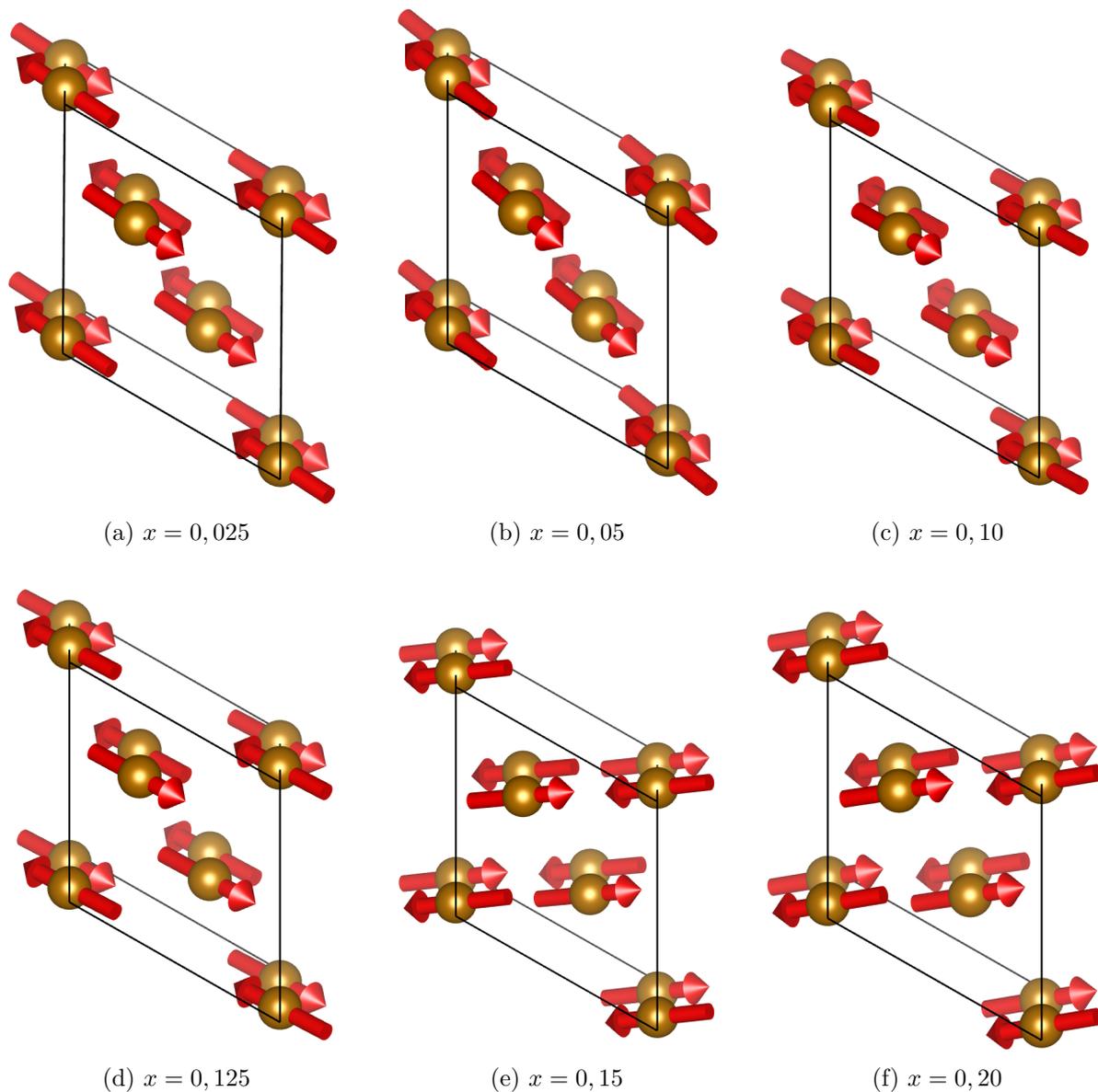


Figura 3.25: Esquema das orientações dos momentos magnéticos da fase AFM em função do aumento da concentração de neodímio no composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, vista ao longo da direção z em eixos hexagonais. Imagem produzida pelo programa VESTA a partir dos dados de refinamento estrutural e magnético.

No trabalho de Levin e colaboradores [96] é sugerido que, por fatores de simetria, a reorientação dos momentos magnéticos deve ser através de um giro de 90° . Este argumento é encontrado em outros trabalhos da literatura. Porém, até onde pudemos investigar, não encontramos nenhum trabalho experimental que mostrou este giro de 90° . Em nosso trabalho encontramos um giro de aproximadamente 35° entre as amostras com $x = 0,025$ e $x = 0,20$, como podemos ver na figura 3.26.

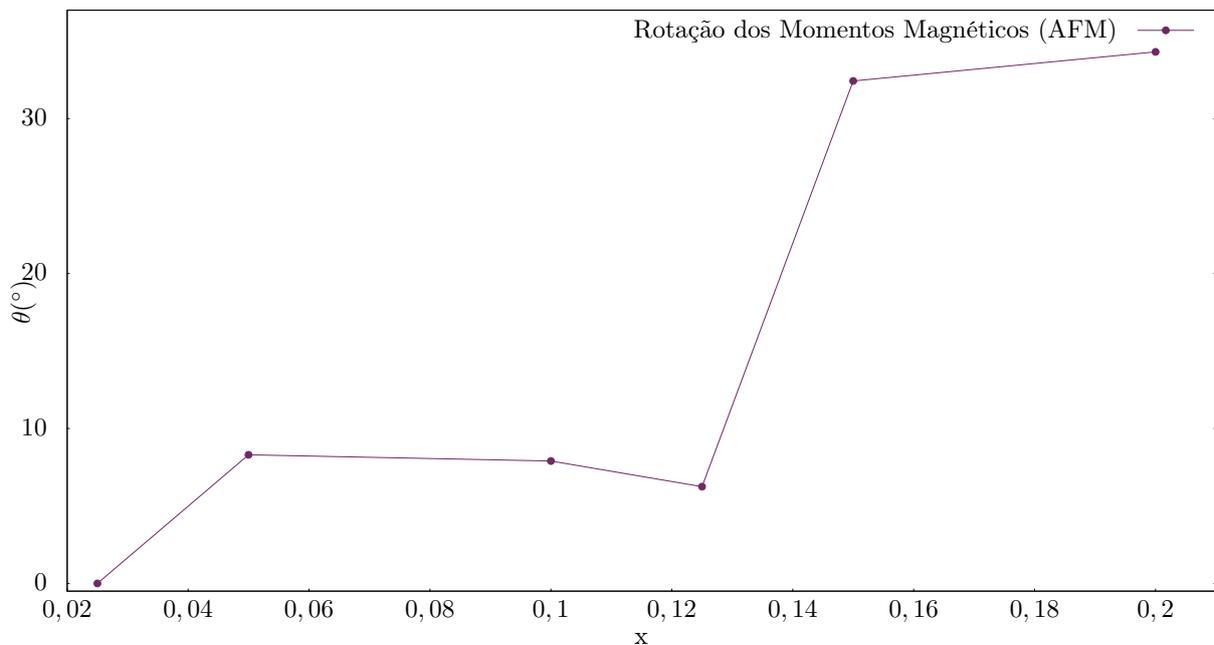


Figura 3.26: Reorientação dos momentos magnéticos em função da concentração de Nd. Os ângulos de giro foram calculados tendo como base a orientação do momento magnético AFM da composição com $x = 0,025$.

Um outro aspecto que podemos estudar é o comportamento da estrutura cicloidal dos spins em função da substituição de íons de Bi por íons de Nd. Burns e colaboradores [97] estudaram a mudança de propriedades magnéticas de filmes finos de BiFeO_3 em função da sua espessura. Um aumento distinto do comprimento da cicloide com a diminuição da espessura do filme foi observada. Para filmes mais espessos que ~ 60 nm, o período mantém um valor comparável ao BiFeO_3 bulk. Para espessuras abaixo de 60 nm, o período da cicloide aumenta assintoticamente com a diminuição da espessura. Isso sugere que o aumento no período deve surgir de fatores relacionados a efeitos de tamanho finito e/ou superfície/interface.

Gareeva e colaboradores [98] mostraram teoricamente que o período da cicloide no BiFeO_3 pode aumentar com a modificação de termos de anisotropia específicos. Tal mudança na anisotropia poderia surgir de desvios locais na interação DM e outras interações de troca, que são sensíveis aos efeitos de superfície e interface.

Em nosso trabalho observamos uma expansão no período da cicloide até $x = 0,125$,

alcançando o valor de 1064 Å, como podemos ver na figura 3.27. A partir de $x = 0,15$ observamos uma estabilização no valor em torno de 880 Å. Aqui também podemos associar esta evolução nos valores do período da cicloide a mudanças na anisotropia causadas por desvios locais na interação DM e interações de troca, provavelmente nas interfaces de diferentes fases.

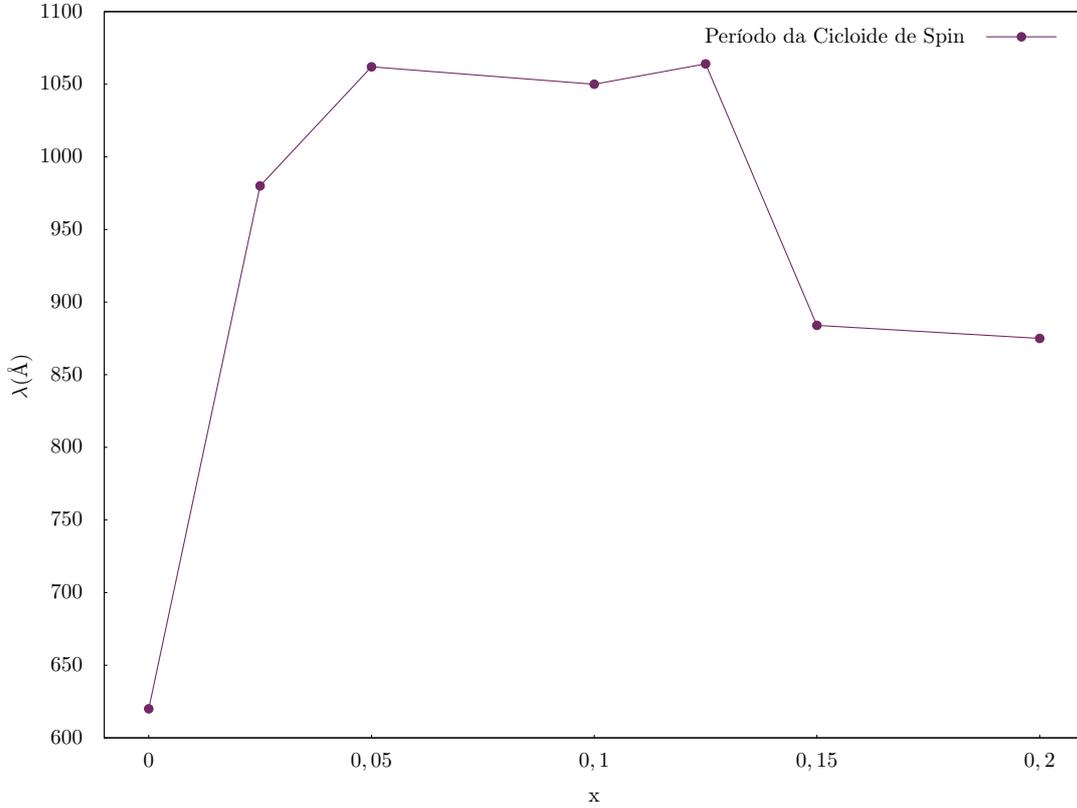


Figura 3.27: Período da cicloide em função da concentração de Nd.

Outra análise que podemos fazer é em relação a componente iônica da polarização elétrica espontânea. Que pode ser calculada como

$$P_s = \sum_i (m_i \Delta z_i Q_i) e/V \quad (3.1)$$

onde m_i é a multiplicidade do sítio cristalográfico, Δz_i é o deslocamento iônico ao longo do eixo polar c da posição correspondente na fase paraelétrica, Q_i é a carga do íon i , localizado no volume da célula unitária V .

Observamos em nossos estudos que o aumento da concentração de Nd no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ implica na diminuição do volume da célula unitária (Figura 3.18). E de acordo com a equação (3.1) se V diminui a polarização deve aumentar. Outro fator que implica no aumento da polarização é o deslocamento do íon Bi^{3+} ao longo do eixo c . Em nossos estudos o parâmetro s (Figura 3.19a) representa este deslocamento. Seguindo estes argumentos, podemos dizer que a polarização elétrica está aumentando com o aumento

de Nd. Como visto antes, o valor do momento resultantes FMF também está aumentando com o aumento de Nd. Assim, é possível que haja um aumento na magnitude do efeito magnetoelétrico com o aumento da concentração de Nd. Porém, deixaremos esta análise para trabalhos futuros.

3.2.2 Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$

As medidas de difração de nêutrons da composição $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ foram realizadas nas temperaturas de 300 K, 360 K, 410 K e 460 K. Para todas as temperaturas o melhor modelo para o refinamento estrutural foi o de simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$.

Na figura 3.33a(iv) podemos ver que o *tilt* do octaedro de oxigênio diminuiu quase linearmente de $12,12^\circ$ em 300 K para $11,90^\circ$ em 460 K. Comparando os resultados obtidos com a devida faixa de temperatura do trabalho de Megaw e Darlington [15] (Figura 3.29) podemos verificar a similaridade desta amostra com o BiFeO_3 . Com o aumento da temperatura o *tilt* do octaedro diminui e o deslocamento do cátion Bi^{3+} tende à posição de origem. O momento magnético do Fe^{3+} na fase AFM-G e a magnetização resultante na fase FMF diminuem com o aumento da temperatura assim como o parâmetro ω .

Como esperado, a variação para temperaturas maiores provoca um aumento no volume do material. A figura 3.30 mostra o aumento do volume da célula pseudocúbica e do octaedro FeO_6 e a razão do volume poliédrico V_A/V_B . O volume do octaedro aumenta $\sim 9\%$ entre 410 K e 460 K, indicando uma possível transição, provavelmente magnética. Desta forma, é possível que ocorra uma transição para a fase paramagnética com o aumento da temperatura de acordo com o diagrama de fases apresentado na figura 1.20 por Levin *et al.* [9].

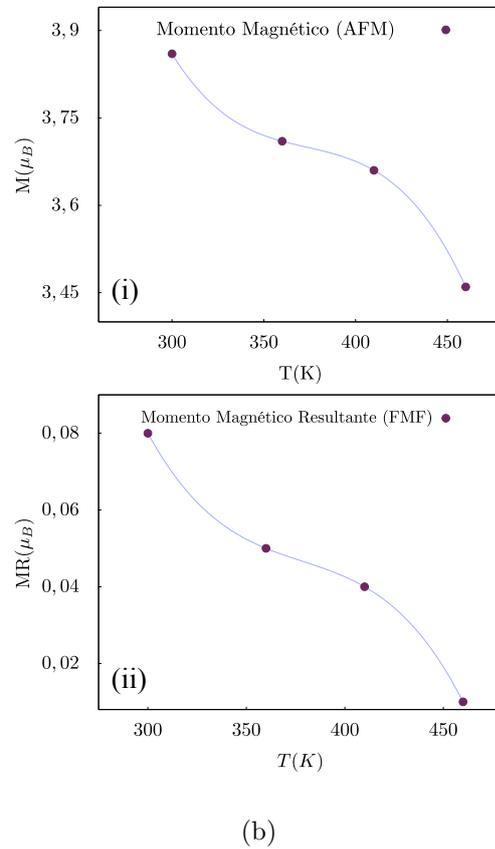
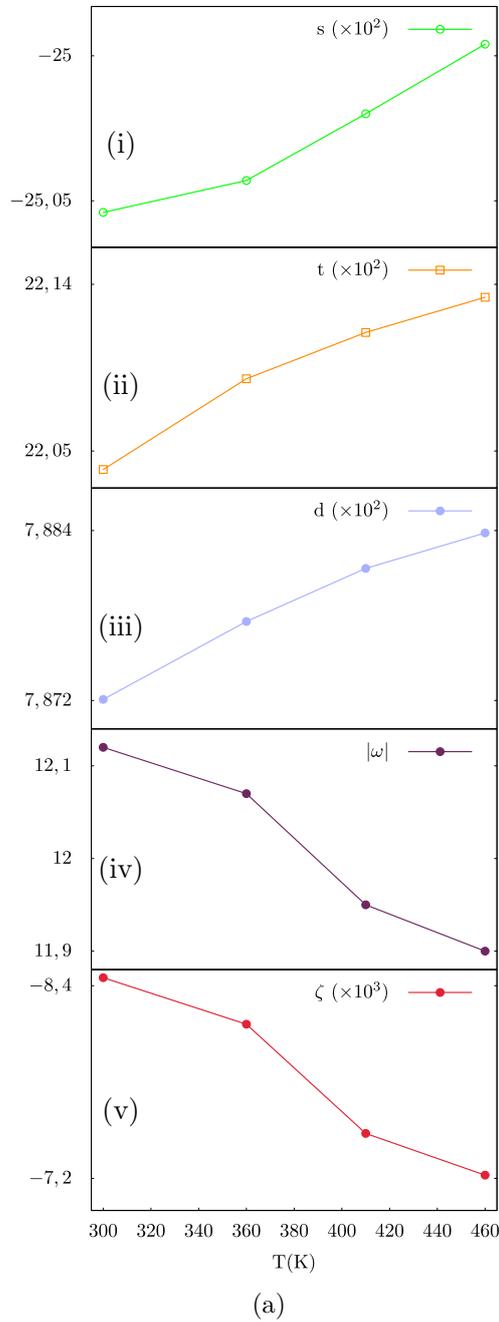


Figura 3.28: (a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e *strain* do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o *tilt* do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.

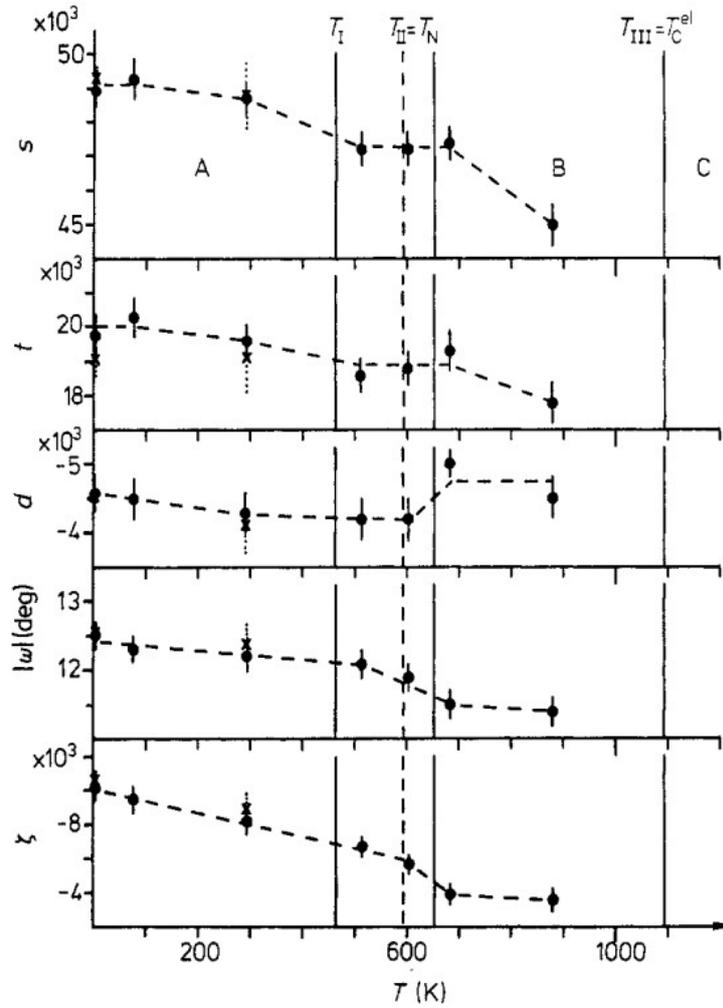


Figura 3.29: Parâmetros estruturais do BiFeO_3 em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e *strain* do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o *tilt* do ângulo. As linhas verticais indicam transições de fase. Região: A é ferroelétrico-antiferromagnético; B é ferroelétrico-paramagnético; C é paraelétrico-paramagnético [6].

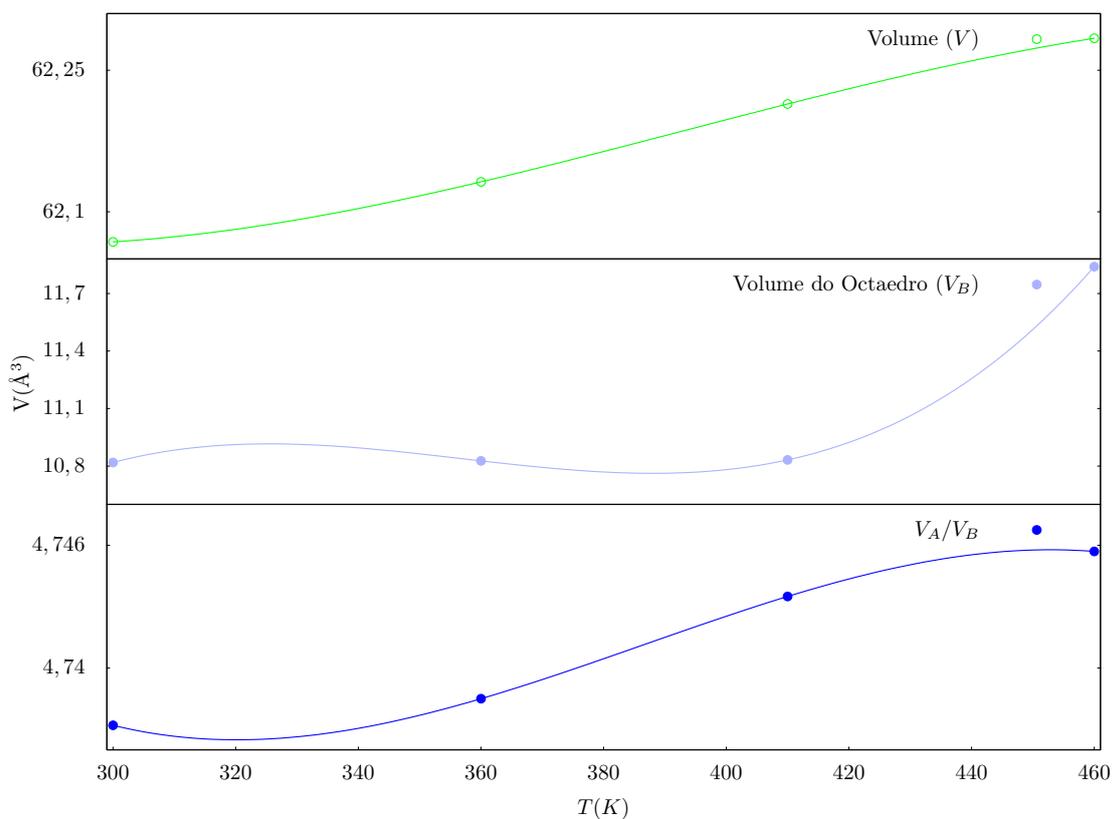


Figura 3.30: Volume da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.

3.2.3 Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$

As medidas de difração de nêutrons da composição $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ foram realizadas nas temperaturas de 300 K, 360 K, 410 K, 460 K e 510 K. Para todas as temperaturas o refinamento estrutural apresentou maior convergência ao se utilizar um modelo com coexistência dos grupos espaciais $R3c$ e $P1$.

O efeito sobre os parâmetros estruturais e magnéticos decorrente do aumento de temperatura são mostrados na figura 3.31. É perceptível a relação dos parâmetros estruturais com o comportamento magnético da amostra. Somente o momento magnético da fase AFM-G tem comportamento similar aos parâmetros da amostra com $x = 0,025$. Todos os outros parâmetros tem comportamento contrário. Podemos ver que a magnetização resultante da fase FMF está relacionada ao *tilt* do octaedro e os patamares apresentados nos gráficos de parâmetros estruturais s , t e d podem ser vistos também no gráfico do momento magnético da fase AFM-G.

A figura 3.32 mostra a variação do volume com o aumento da temperatura. A partir dos dados de refinamento estrutural calculamos os volumes das células pseudocúbicas para os dois grupos espaciais que compunham o modelo. Assim como na amostra com $x = 0,025$ o volume da célula pseudocúbica e do octaedro aumentam monotonicamente com a variação para temperaturas mais elevadas. No entanto, ao contrário da amostra com $x = 0,025$ a razão do volume poliédrico V_A/V_B diminui. O cálculo da razão V_A/V_B foi realizado apenas para a fase principal de cada amostra. Neste caso, para a fase romboedral com grupo espacial $R3c$. Segundo Avdeev *et. al* [30] a razão V_A/V_B para o grupo espacial $R3c$ deve estar entre 4,7 e 4,9. Acreditamos que a combinação de fases seja a responsável por deixar os valores abaixo de 4,7, já que não temos uma fase romboédrica pura. A diminuição da razão V_A/V_B pode estar relacionada a uma mudança para a fase ortorrômbica em temperaturas mais elevadas, como sugerido no diagrama da figura 1.20 [9].

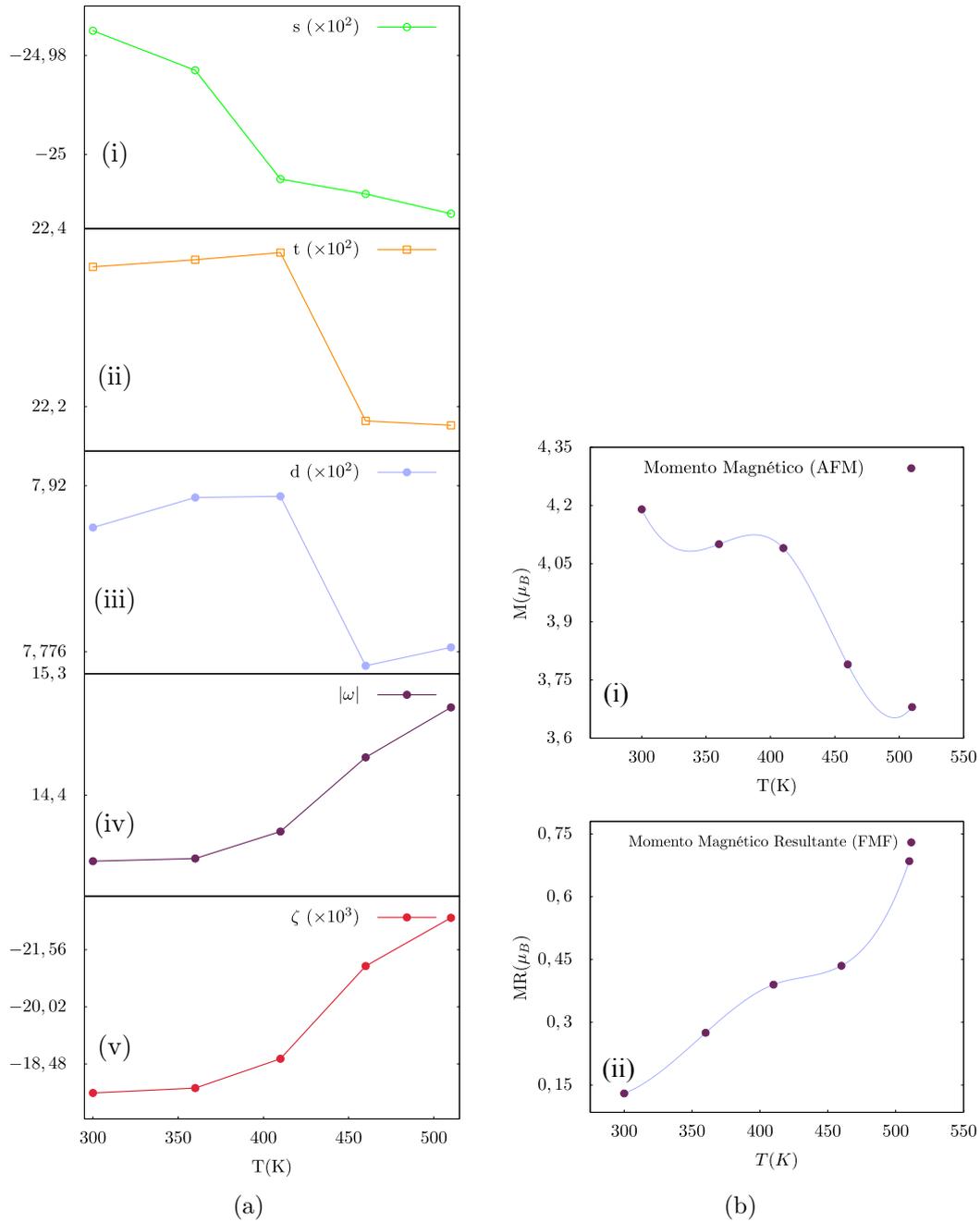


Figura 3.31: (a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e *strain* do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o *tilt* do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.

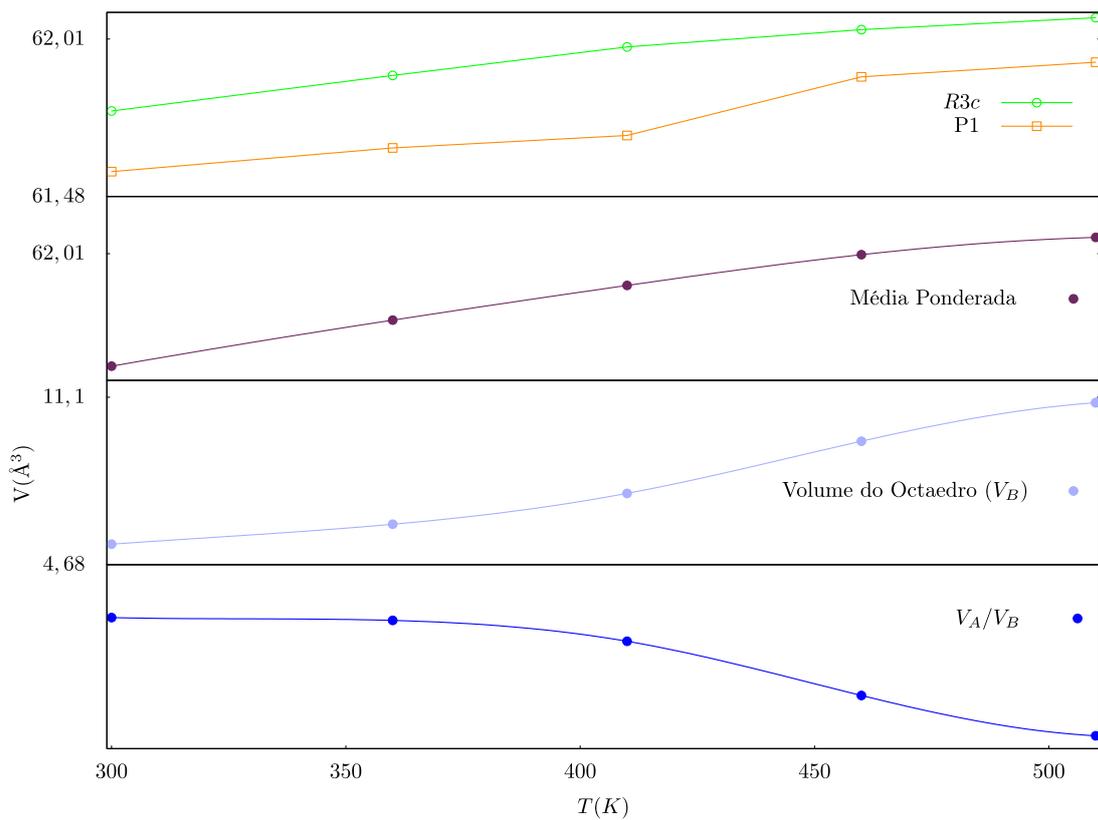


Figura 3.32: Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral e triclinica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.

3.2.4 Estudo em função da temperatura - $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$

As medidas da difração de nêutrons da composição $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ foram realizadas com as temperaturas de 300 K, 410 K, 460 K, 510 K e 570 K. Em todas as temperaturas o refinamento estrutural teve maior convergência através do modelo com a combinação dos grupos espaciais $R3c$, $P1$ e $Pbam$.

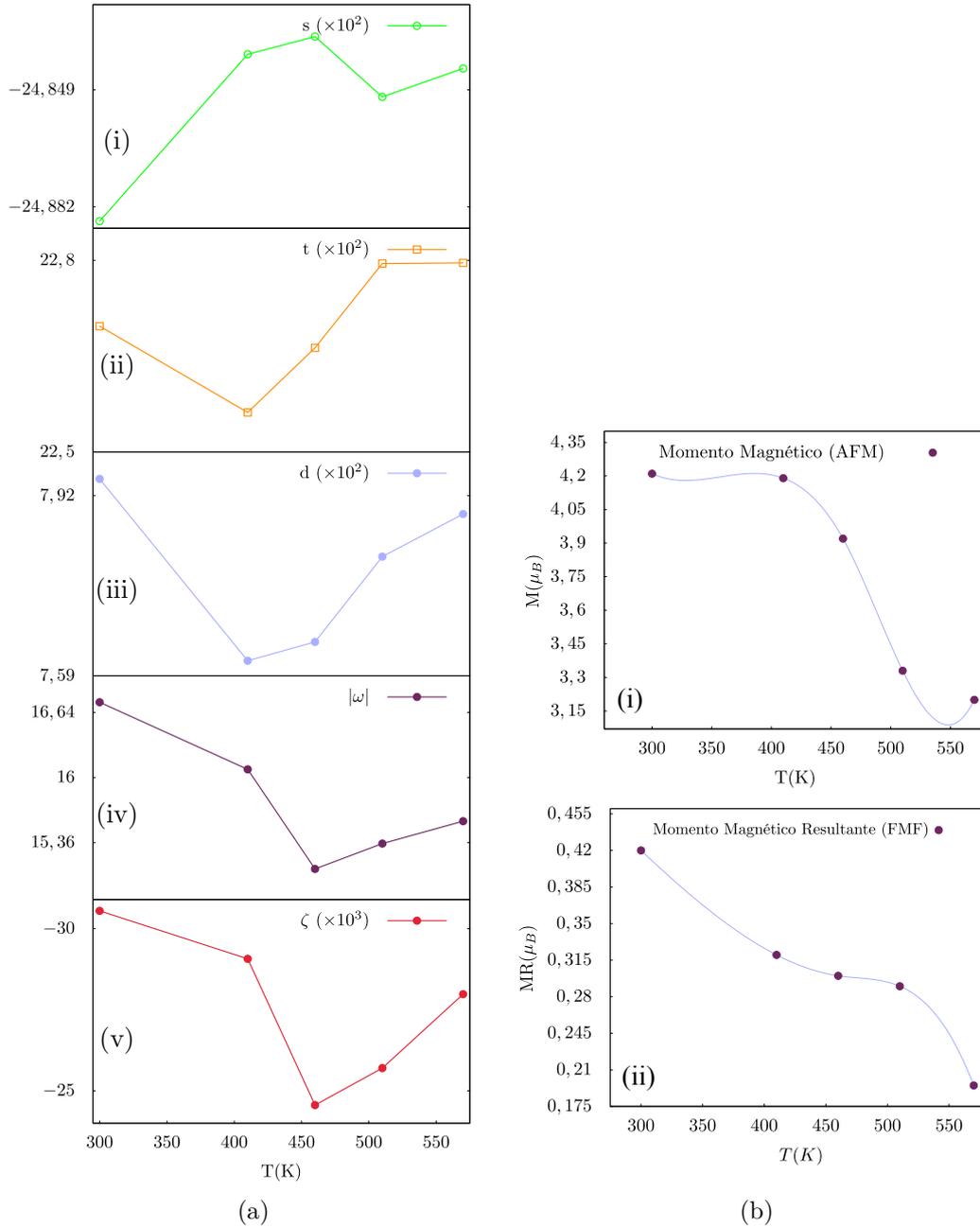


Figura 3.33: (a) Parâmetros obtidos do refinamento estrutural da composição $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura. Os parâmetros s e t descrevem os deslocamentos dos cátions e os parâmetros d e ζ estão relacionados à distorção e *strain* do octaedro de oxigênio, respectivamente. ω é o *tilt* do ângulo. (b) Momento magnético AFM e momento magnético resultante na fase FMF da composição $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em função da temperatura.

A figura 3.33a mostra o comportamento dos parâmetros estruturais da amostra com $x = 0,15$ em função da temperatura. Nesta amostra o aumento da temperatura diminui o *tilt* do octaedro e de forma similar ao que aconteceu nas amostras com $x = 0,025$ e $0,10$ a magnetização resultante FMF (Figura 3.33b(ii)) tem seu comportamento relacionado ao parâmetro ω . Já o momento magnético AFM mantém seu comportamento decrescente com o aumento da temperatura.

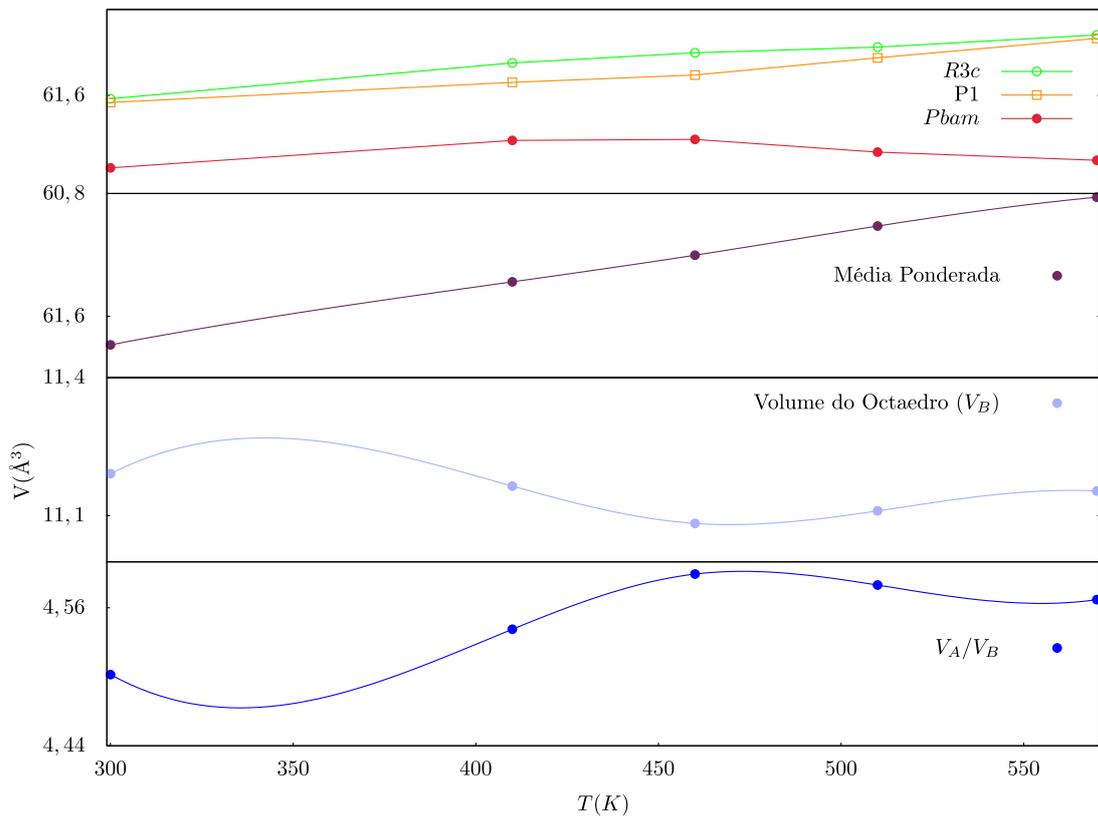


Figura 3.34: Volume da célula pseudocúbica das fases romboedral e triclínica; volume médio da célula pseudocúbica; volume do octaedro FeO_6 e razão volumétrica V_A/V_B da amostra $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ em dependência da temperatura.

Os volumes apresentados na figura 3.34 tiveram pequenas variações com o aumento da temperatura. O volume da célula pseudocúbica aumentou discretamente e o volume do octaedro teve pequenas variações em torno de $11,1 \text{ Å}^3$. A razão volumétrica V_A/V_B manteve o valor de 4,5 para todas as temperaturas.

3.2.5 Diagrama de fases

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, propomos um ajuste no diagrama apresentado por Levin *et al.* [9]. No diagrama da figura 3.35 foram acrescentadas duas regiões evidenciando as combinações de fases que tiveram melhor convergência para as amostras em estudo.

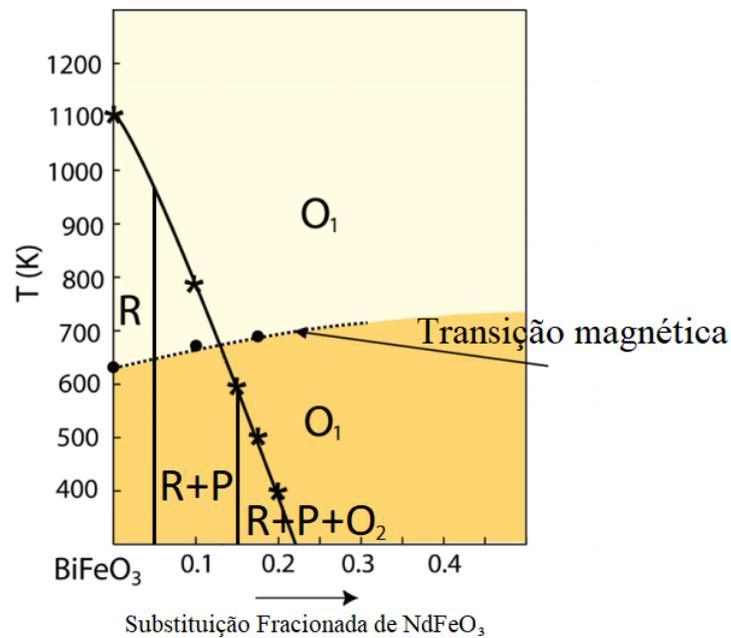


Figura 3.35: Diagrama esquemático indicando as transições estruturais e magnéticas que ocorrem no sistema (Bi/Nd)FeO₃. Adaptado de [9].

Na figura 3.35 **R** é a fase romboédrica ($R3c$), **P** é a fase triclínica ($P1$), **O1** é a fase ortorrômbica ($Pbnm$) e **O2** é a fase ortorrômbica ($Pbam$).

Conclusão

Neste trabalho as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ foram preparadas usando moagem em altas energias seguido do método de sinterização. Para obter os dados das estruturas cristalinas e magnéticas das composições em estudo, foram realizadas medidas de difrações de raios X e de nêutrons.

Os resultados dos refinamentos combinados com o método de máxima entropia para os difratogramas obtidos por radiação $\text{Cu } K\alpha$ apresentaram melhor convergência quando utilizamos: a fase $R3c$ para $x = 0,025$; a combinação de fases $R3c+Pnma$ para $x = 0,05; 0,075$ e $0,10$; e a combinação de fases $R3c+Pnma+Pbam$ para $x = 0,15$ e $0,20$.

Para os refinamentos dos difratogramas com radiação síncrotron foram utilizados os mesmos modelos estruturais dos refinamentos da difração de raios X convencional. No entanto, não obtivemos os mesmos resultados. Tal ocorrência provavelmente está atrelada à qualidade e à resolução das medidas da DRX com radiação síncrotron. As medidas realizadas no LNLS tem melhor definição dos picos difratados. Após os testes com fases simples e combinadas, verificamos que apenas a amostra com $x = 0,025$ apresentou estrutura com fase romboédrica $R3c$, típica do composto BiFeO_3 . As composições com $x = 0,025; 0,05; 0,075$ e $0,10$ apresentaram-se mais consistentes com a combinação das $R3c+P1$ e os refinamentos das composições contendo $x = 0,15; 0,20$ tiveram maior convergência através da combinação das fases $R3c+P1+Pbam$.

Os refinamentos dos difratogramas com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ e síncrotron propostos neste trabalho mostram que com o aumento gradual de neodímio existe uma transição da fase romboédrica ($R3c$) para a fase ortorrômbica $Pbam$, como proposto no trabalho de Levin *et al.* [9].

No entanto, nossos resultados apontam a existência das fases $Pnma$ e $P1$ nas combinações de fases para os refinamentos dos difratogramas com radiação do $\text{Cu } K\alpha$ e de síncrotron, respectivamente. De acordo com os percentuais das fases encontrados as fases $Pnma$ e $P1$ tem máximo valor na amostra com $x = 0,15$.

Além de auxiliar na análise dos refinamentos, os mapas de densidade eletrônica nos forneceram informações valiosas sobre a distribuição dos elétrons em uma amostra cristalina e a sua relação com as ligações químicas. O ponto de mínima densidade eletrônica nos ajudou a avaliar o comportamento das ligações. Sendo possível indentificar a atração entre as nuvens de elétrons (*overlap*) nas composições com $x = 0,05$ e $0,20$.

Para a investigação das características cristalográficas e magnéticas fizemos uso das medidas de difração de nêutrons. Partindo dos refinamentos que apresentaram melhor convergência para a DRX ajustamos duas fases magnéticas baseadas na simetria romboédrica que descreveram o comportamento antiferromagnético (AFM) e ferromagnético fraco (FMF). Apesar das tentativas, não conseguimos criar um modelo para o refinamento magnético da fase ortorrômbica. O refinamento estrutural dos difratogramas de nêutrons apresentaram boa concordância com os refinamentos dos difratogramas obtidos no LNLS.

Para as perovskitas romboédricas a descrição das posições atômicas foram analisadas em termos dos parâmetros estruturais s , t , d , ζ e do *tilt* (ω) do octaedro de íons de oxigênio em torno do íon Fe^{3+} permitindo o reconhecimento de características fisicamente importantes. Verificamos que o aumento gradual de Nd provoca tensão de compressão no material ocasionando distorções que justificam as mudanças de fases. Os volumes das células pseudocúbicas e dos octaedros também ajudaram a identificar as mudanças ocorridas na composição $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

Verificamos que os parâmetros estruturais s , t , d , ζ e ω do octaedro FeO_6 influenciam diretamente na evolução da intensidade do momento magnético do íon Fe^{3+} . O aumento das distorções implicaram em um momento magnético AFM maior. O momento magnético resultante FMF também foi observado, seu comportamento parece estar ligado ao ω do octaedro FeO_6 .

A rotação do momento magnético também coincide com a transição de fase. Em nosso trabalho observamos, em temperatura ambiente, um processo contínuo e suave de reorientação até $x = 0,125$. A partir de $x = 0,15$ observamos uma reorientação de um estado ligeiramente diferente de G_x para um estado $G_x G_y G_z$.

Em relação à ciclóide de spins, foi observado uma expansão no período até $x = 0,125$, alcançando o valor de 1064 Å. A partir de $x = 0,15$ houve uma estabilização no valor em torno de 880 Å.

A partir da análise da relação da polarização elétrica com o volume da célula unitária e com o deslocamento iônico ao longo do eixo c . Podemos dizer que a polarização elétrica esta aumentando com a variação de Nd, assim como, o momento magnético resultante FMF. Desta forma, provavelmente, temos um aumento da magnitude do efeito magnetoelétrico com o aumento da concentração de Nd.

Nos estudos com variação de temperatura vimos que o valor do momento magnético AFM teve comportamento similar nas três composições, ou seja, diminuindo com o aumento da temperatura. O comportamento do momento magnético resultante FMF observado para a variação da concentração de Nd também foi visto com a variação de temperatura. Em todas as amostras o momento resultante FMF apresentou um comportamento que parece estar relacionado com o *tilt* do octaedro FeO_6 .

Perspectivas Futuras

No futuro pretendemos elaborar um modelo de fase magnética ortorrômbica ($Pbam$) para o refinamento. Afim de obter mais resultados sobre a transição da fase romboédrica para a fase ortorrômbica faremos o estudo da variação de temperatura para as composições com $x = 0,20$ e $x = 0,25$. Também serão analisadas as difrações de nêutrons em baixa temperatura, assim como simulações de DFT.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Amoreira and M. d. Jesus, “Apontamentos de física do estado sólido.” URL <http://www.dfisica.ubi.pt/amoreira/lectnotes/fesnts.pdf>, 2001/2002. [Web; acesso em 01-02-2018].
- [2] URL <http://a137.idata.over-blog.com/4/09/68/03/Image103.gif>. [Web; acesso em 05-02-2018].
- [3] J. B. Goodenough, “Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, pp. 1915–1993, sep 2004.
- [4] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in bifeo3 single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, 07 2007.
- [5] J. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. James, “Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, pp. 1315–1320, Jan. 1971.
- [6] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, pp. 1931–1940, apr 1980.
- [7] N. W. Thomas and A. Beitollahi, “Inter-relationship of octahedral geometry, polyhedral volume ratio and ferroelectric properties in rhombohedral perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 50, pp. 549–560, Oct 1994.
- [8] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, pp. 4835–4846, aug 1982.
- [9] I. Levin, M. G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C. L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R. I. Smith, and I. M. Reaney, “Displacive phase transitions and magnetic structures in nd-substituted bifeo3,” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 2166–2175, 2011.
- [10] G. M. Santos, *Estudo das propriedades estruturais, ferroicas e multiferroicas de compostos baseados no AlFeO₃*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2015.
- [11] “Neutron Powder Diffractometer POWDER | HB-2A | HFIR.” <https://neutrons.ornl.gov/powder>. [Web; acesso em 07-03-2020].

- [12] S. Calder, K. An, R. Boehler, C. R. Dela Cruz, M. D. Frontzek, M. Guthrie, B. Haberl, A. Huq, S. A. J. Kimber, J. Liu, J. J. Molaison, J. Neufeind, K. Page, A. M. dos Santos, K. M. Taddei, C. Tulk, and M. G. Tucker, “A suite-level review of the neutron powder diffraction instruments at oak ridge national laboratory,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 9, p. 092701, 2018.
- [13] M. K. G. Yamasaki, *Introdução aos aspectos da difração de raios-x*. Monografia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2011.
- [14] C. Ederer and N. A. Spaldin, “Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 060401, Feb 2005.
- [15] H. D. Megaw and C. N. W. Darlington, “Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 31, pp. 161–173, Mar 1975.
- [16] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, Sept. 1976.
- [17] G. Dhir, G. Lotey, P. Uniyal, and N. Verma, “Size-dependent magnetic and dielectric properties of Tb-doped BiFeO₃ nanoparticles,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, pp. 4386–4392, 11 2013.
- [18] F. Tyholdt, S. Jørgensen, H. Fjellvåg, and A. Gunnæs, “Synthesis of Oriented BiFeO₃ Thin Films by Chemical Solution Deposition: Phase, Texture, and Microstructural Development,” *Journal of Materials Research*, vol. 20, no. 8, p. 2127–2139, 2005.
- [19] A. Kumar and D. Varshney, “Crystal structure refinement of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic by the Rietveld method,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 5, pp. 3935 – 3942, 2012.
- [20] Z. Chen, Y. Wu, X. Wang, W. Jin, and C. Zhu, “Ferromagnetism and enhanced photocatalytic activity in nd doped bifeo₃ nanopowders,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, 08 2015.
- [21] A. Kumar, P. Sharma, and D. Varshney, “Structural and Ferroic Properties of La, Nd, and Dy Doped BiFeO₃ Ceramics,” vol. 2015, pp. 1–8, 02 2015.
- [22] Singh, Ompal and Agarwal, Ashish and Das, Amitabh and Sanghi, Sujata and Jindal, Anju, “Evolution of structural and magnetic phases in Nd doped BiFeO₃ multiferroics with sintering time,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 442, pp. 200 – 207, 2017.
- [23] L. F. Cótica, V. F. Freitas, I. B. Catellani, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras, “High-resolution structural studies and covalent bond interactions in BiFeO₃-PbTiO₃ compounds: The role of ferroism,” *Applied Physics*, vol. 101, 2012.
- [24] V. F. Freitas, D. Z. Montanher, T. G. M. Bonadio, V. L. Mazzocchi, J. Mestnik-Filho, C. B. R. Parente, D. Garcia, J. A. Eiras, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Intrinsic features of the magnetoelectric coupling mechanism in displacive multiferroics,” *Applied Physics*, vol. 114, 2013.

- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [26] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. Dover Publications, 1990.
- [27] A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley, 2014.
- [28] D. S. Melo, r. Marinho, L. Soledade, D. Melo, S. Jackson G. Lima, E. Longo, I. Santos, and A. G. Souza, “Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method,” *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 551–556, 01 2008.
- [29] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Skrifter (Norske videnskaps-akademi. I–Mat.-naturv. Klasse) ; no. 8., 1926.
- [30] M. Avdeev, E. N. Caspi, and S. Yakovlev, “On the polyhedral volume ratios V_A/V_B in perovskites ABX_3 ,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 63, pp. 363–372, Jun 2007.
- [31] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, pp. 3384–3392, Nov 1972.
- [32] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, pp. i–xvii. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [33] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [34] M. F. Ishtiyag, U. Roy, H. I. Tamim, A. F. Islam, and A. Sharif, “A comprehensive review of first principle study on bismuth ferrite,” *International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering 2017(ICMIME2017) 28-30 December, 2017, RUET, Rajshahi, Bangladesh*, no. MS-58, 2017.
- [35] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, pp. 759–765, Aug. 2006.
- [36] H. D. O. Rodrigues, “Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [37] J. Sólyom, *Fundamentals of the physics of solids*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [38] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, OUP Oxford, 2001.
- [39] K. Wang, J.-M. Liu, and Z. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009.
- [40] N. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6694–6709, 07 2000.
- [41] R. Safi and H. Shokrollahi, “Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO_3) as a ferroelectro-magnetic material,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 6–15, 2012.

- [42] H. W. Jang, S. H. Baek, D. Ortiz, C. M. Folkman, C. B. Eom, Y. H. Chu, P. Shafer, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom, “Epitaxial (001) BiFeO₃ membranes with substantially reduced fatigue and leakage,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 6, p. 062910, 2008.
- [43] X. Lou, C. X. Yang, T. A. Tang, Y. Lin, M. Zhang, and J. F. Scott, “Formation of magnetite in bismuth ferrite under voltage stressing,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 262908–262908, 06 2007.
- [44] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃,” vol. 46, pp. 698–702, 12 1990.
- [45] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and A. W. Hewat, “Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 63, pp. 537–544, Aug 2007.
- [46] P. H. Suresha, *Material modification studies of nano sized iron based multiferroics*. Tese, Bangalore University, Bengaluru, India., 2014.
- [47] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [48] J. B. Goodenough, “Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃,” *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 564–573, Oct 1955.
- [49] I. Dzyaloshinsky, “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 4, no. 4, pp. 241 – 255, 1958.
- [50] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Phys. Rev.*, vol. 120, pp. 91–98, Oct 1960.
- [51] R. D. Johnson, P. Barone, A. Bombardi, R. J. Bean, S. Picozzi, P. G. Radaelli, Y. S. Oh, S.-W. Cheong, and L. C. Chapon, “X-Ray Imaging and Multiferroic Coupling of Cycloidal Magnetic Domains in Ferroelectric Monodomain BiFeO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 217206, May 2013.
- [52] A. Miyake, H. Mitamura, S. Kawachi, K. Kimura, T. Kimura, T. Kihara, M. Tachibana, and M. Tokunaga, “Capacitive detection of magnetostriction, dielectric constant, and magneto-caloric effects in pulsed magnetic fields,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, no. 10, p. 105103, 2020.
- [53] D. Sando, F. Appert, B. Xu, O. Paull, S. R. Burns, C. Carrétéro, B. Dupé, V. Garcia, Y. Gallais, A. Sacuto, M. Cazayous, B. Dkhil, J. M. Le Breton, A. Barthélémy, M. Bibes, L. Bellaïche, V. Nagarajan, and J. Juraszek, “A magnetic phase diagram for nanoscale epitaxial BiFeO₃ films,” *Applied Physics Reviews*, vol. 6, no. 4, p. 041404, 2019.
- [54] G. Le Bras, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot, and P. Bonville, “Magnetization and magnetoelectric effect in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15),” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 134417, Oct 2009.

- [55] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. P. S. M. Lobo, D. Lebeugle, and D. Colson, “Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO₃ crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 180411, May 2009.
- [56] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson, “Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 224412, Dec 2006.
- [57] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, “Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite BiMnO₃,” *Journal of Solid State Chemistry France*, vol. 145, pp. 639–642, July 1999.
- [58] Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin, I. S. Dubenko, V. A. Murashov, D. N. Rakov, and I. B. Krynetsky, “Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics,” *Physics Letters A*, vol. 158, pp. 491–498, Sept. 1991.
- [59] J. Dzik, A. Lisińska-Czekaj, A. Zarycka, and D. Czekaj, “Study of Phase and Chemical Composition of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ Powders Derived by Pressureless Sintering,” vol. 58, 12 2013.
- [60] A. Gaur, P. Singh, N. Choudhary, D. Kumar, M. Shariq, K. Singh, N. Kaur, and D. Kaur, “Structural, optical and magnetic properties of Nd-doped BiFeO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Physica B Condensed Matter*, vol. 406, pp. 1877–1882, May 2011.
- [61] V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, “Large Bulk Polarization and Regular Domain Structure in Ceramic BiFeO₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 172115–172115, 04 2007.
- [62] M. Ladd and R. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. Plenum Press, New York, 1985.
- [63] “Laboratório nacional luz de síncrotron - linha xpd.” <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/xpd/>. [Web; acesso em 29-02-2020].
- [64] A. S. Cavichini, *Determinação da rede magnética da perovskita dupla Ca₂MnReO₆ através de difração de nêutrons*. Tese, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil., 2018.
- [65] E. Kisi and C. Howard, *Applications of Neutron Powder Diffraction*. Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, OUP Oxford, 2012.
- [66] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. Von Dreele, “Application of the pattern-fitting structure-refinement method of x-ray powder diffractometer patterns,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 10, no. 4, pp. 262–269, 1977.
- [67] D. B. Wiles and R. A. Young, “A new computer program for rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 14, no. 2, pp. 149–151, 1981.
- [68] R. A. Young and D. B. Wiles, “Profile shape functions in Rietveld refinements,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 15, pp. 430–438, Aug 1982.

- [69] R. A. Young, E. Prince, and R. A. Sparks, “Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 15, pp. 357–359, Jun 1982.
- [70] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, “Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 ,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, pp. 79–83, Apr 1987.
- [71] F. Izumi, “Multi-purpose pattern-fitting system rietan-fp,” 2015.
- [72] J.-F. Bérar and G. Baldinozzi, “Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 26, pp. 128–129, Feb 1993.
- [73] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction,” *Nuclear Instruments*, vol. 3, no. 4, pp. 223 – 228, 1958.
- [74] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [75] B. H. Toby, “R factors in rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffraction*, vol. 21, no. 1, p. 67–70, 2006.
- [76] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1, pp. 55 – 69, 1993.
- [77] J. Rodríguez-Carvajal, “Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis,” in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, vol. 127, Toulouse, France, 1990.
- [78] F. Izumi and K. Momma, “Three-dimensional visualization in powder diffraction,” *Solid State Phenomena*, vol. 130, pp. 15–20, 12 2007.
- [79] M. Sakata and M. Takata, “The principle of the maximum entropy method,” *High Pressure Research*, vol. 14, no. 4-6, pp. 327–333, 1996.
- [80] K. Momma and F. Izumi, “Dysnomia — a program for mem analysis from x-ray and neutron diffraction data,” 2014.
- [81] K. Momma and F. Izumi, “*VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [82] V. Mathe, K. Patankar, R. Patil, and C. Lokhande, “Synthesis and dielectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ perovskites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 270, no. 3, pp. 380 – 388, 2004.
- [83] Y. jie Zhang, H. guo Zhang, J. hua Yin, H. wei Zhang, J. lan Chen, W. quan Wang, and G. heng Wu, “Structural and magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-1$, $\text{R}=\text{La}$, Nd , Sm , Eu and Tb) polycrystalline ceramics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 15, pp. 2251 – 2255, 2010.

- [84] X. Xue, G. Tan, W. Liu, and H. Hao, “Study on pure and Nd-doped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 57 – 65, 2014.
- [85] S. Liu, H. Luo, S. Yan, L. Yao, J. He, Y. Li, L. He, S. Huang, and L. Deng, “Effect of Nd-doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiXO₃,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 267 – 272, 2017.
- [86] G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, “Raman scattering spectra and ferroelectric properties of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (x=0–0.2) multiferroic ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 6, p. 064101, 2007.
- [87] H. Dixit, J. Lee, J. Krogel, S. Okamoto, and V. Cooper, “Stabilization of weak ferromagnetism by strong magnetic response to epitaxial strain in multiferroic BiFeO₃,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 12969, 08 2015.
- [88] R. Nathans, S. J. Pickart, H. A. Alperin, and P. J. Brown, “Polarized-neutron study of hematite,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. A1641–A1647, Dec 1964.
- [89] D. Schroerer and R. C. Nininger, “Morin Transition in α -Fe₂O₃ Microcrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, pp. 632–634, Sep 1967.
- [90] R. L. White, “Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 3, pp. 1061–1069, 1969.
- [91] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, and B. Dkhil, “Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 134108, Oct 2008.
- [92] M. K. Singh, W. Prellier, M. P. Singh, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, “Spin-glass transition in single-crystal BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 144403, Apr 2008.
- [93] P. Paufler, “Landolt-börnstein. numerical data and functional relationships in science and technology. new series. group iii: Crystal and solid state physics. vol. 22: Semiconductors. subvolume a: Intrinsic properties of group iv elements and iii-v, ii-vi and i-vii compounds,” *Crystal Research and Technology*, vol. 23, no. 10-11, pp. 1360–1360, 1988.
- [94] W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and E. Suard, “Spin reorientation and structural changes in NdFeO₃,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, pp. 4605–4614, jul 2005.
- [95] I. Sosnowska, E. Steichelea, and A. Hewatc, “Reorientation phase transition in NdFeO₃,” *Physica B+C*, vol. 136, no. 1, pp. 394 – 396, 1986. Neutron Scattering.
- [96] I. Levin, S. Karimi, V. Provenzano, C. L. Dennis, H. Wu, T. P. Comyn, T. J. Stevenson, R. I. Smith, and I. M. Reaney, “Reorientation of magnetic dipoles at the antiferroelectric-paraelectric phase transition of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (0.15 ≤ x ≤ 0.25),” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 020103, Jan 2010.

- [97] S. Burns, D. Sando, B. Xu, B. Dupé, L. Russell, G. Deng, R. Clements, O. Paull, J. Seidel, L. Bellaiche, N. Valanoor, and C. Ulrich, “Expansion of the spin cycloid in multiferroic BiFeO₃ thin films,” *npj Quantum Materials*, vol. 4, p. 18, 04 2019.
- [98] Z. V. Gareeva, A. F. Popkov, S. V. Soloviov, and A. K. Zvezdin, “Field-induced phase transitions and phase diagrams in BiFeO₃-like multiferroics,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 214413, Jun 2013.