



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

IGOR BARBOSA CATELLANI

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO
COMPOSTO BiFeO_3 VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA
RESOLUÇÃO E CÁLCULOS DE DENSIDADE ELETRÔNICA**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, Agosto/2012

IGOR BARBOSA CATELLANI

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO
COMPOSTO BIFEO₃ VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE
ALTA RESOLUÇÃO E CÁLCULOS DE DENSIDADE
ELETRÔNICA**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
Obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, Agosto/2012

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

C358e Catellani, Igor Barbosa
Estudos das propriedades estruturais do composto BiFeO_3 via difração de raios X de alta resolução e cálculos de densidade eletrônica / Igor Barbosa Catellani -- Maringá, 2013.
96 f.: il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Raio X. 2. BiFeO_3 . 3. Densidade eletrônica.
4. Sincrotron. 5. MEM. 6. Multiferroicos. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 546.3

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus. Agradeço aos meus pais, Disnair Maria Rodriguez Barbosa Catellani e Altair Catellani pelo apoio e incentivo.

Aos meus orientadores Luiz Fernando Cótica e a Ivair Aparecido dos Santos pelas orientações e as discussões e a paciência.

A Gustavo Sanguino Dias pelos dados do Síncrotron, Valdirlei Fernandes Freitas pela ajuda no final trabalho.

Aos amigos que fiz no laboratório: Guilherme, Otavio, Diogo, Luiz, Jaci e Marcos neste período de pesquisa, seja pela ajuda conhecimentos físicos e pelos momentos de descontração. Aos amigos feitos fora do ambiente de pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UEM pela oportunidade de cursar o mestrado, ao Grupo de Desenvolvimento de Materiais Multifuncionais do DFI-UEM pelo suporte ao meu trabalho e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela oportunidade e o suporte financeiro das medidas realizadas.

A instituição CAPES, pelo suporte financeiro.

Resumo

Os materiais multiferroicos vêm ganhando muita atenção nos meios acadêmicos e empresariais devido às suas possibilidades de aplicação e os seus desafios no campo da ciência básica. Dentre os multiferroicos destaca-se o BiFeO_3 por apresentar transições ferroelétrica e antiferromagnética em altas temperaturas. Apesar de centenas de artigos publicados nos últimos anos sobre o BiFeO_3 , os resultados com relação a estrutura cristalina deste material continuam sendo bastante conflitantes. Neste trabalho foi realizado um estudo para se descrever a estrutura cristalina do material multiferroico BiFeO_3 . Para isso foram utilizadas duas amostras preparadas por rotas diferentes: moagem de altas energias e método sol-gel. Difractogramas de raios X de alta resolução foram obtidos para ambas as amostras na linha de difração de pó, XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil. Foi realizada uma pesquisa sistemática sobre o tipo estrutura mais estável para o BiFeO_3 testando vários grupos espaciais. Destes ajustes foram obtidos os modelos estruturais utilizando as simetrias romboedral (grupos espaciais $R3c$), monoclinica (grupo espacial Cc) e um modelo de coexistência das duas fases. Com estes modelos foram realizados refinamentos estruturais com as posições atômicas utilizando o método de Rietveld. Os refinamentos utilizaram dois modelos para o fator de deslocamento atômico: isotrópico e anisotrópico. Com os resultados alcançadas confirmamos que o composto BiFeO_3 pode ser representado pelo grupo espacial monoclinico Cc ou, pelo menos, uma coexistência dos grupos espaciais $R3c$ e Cc . Ainda, esta dissertação é o primeiro trabalho a descrever com todos os detalhes cristalográficos a simetria monoclinica Cc para o BiFeO_3 . Por fim, realizamos uma análise de como as densidades eletrônicas se modificam utilizando os três modelos aplicando o método da máxima entropia para densidades eletrônicas.

Abstract

Multiferroic materials have attracted much attention in the academic and business due to their application possibilities and challenges in the field of basic science. Among the multiferroics, BiFeO₃ stands out due to its ferroelectric and antiferromagnetic transitions at high temperatures. Despite of having hundreds of articles published in recent years on the BiFeO₃, the results regarding the crystal structure of this material are still quite conflicting. In this work, a study was conducted to describe the crystal structure of BiFeO₃. For this we used two samples prepared by different routes: high-energy ball milling and sol-gel method. High resolution X-ray diffraction patterns were obtained for both samples at X-ray powder diffraction beam line XPD line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Brazil. We performed a systematic study on the most stable structure for BiFeO₃ testing various space groups. From these fits were obtained structural models using symmetries rhombohedral (space group *R3c*), monoclinic (space group *Cc*) and a model of coexistence of the two phases. With these models, structural refinements were performed by using the Rietveld method. The refinements had used two models for the atomic displacement factor: isotropic and anisotropic. By analyzing the achieved results, we confirmed that the compound BiFeO₃ can be described by the monoclinic space group *Cc* or at least by the coexistence of *R3c* and *Cc* space groups. Further, our work is the first study to describe full crystallographic details of the monoclinic symmetry *Cc* for BiFeO₃ compound. Finally, we performed an analysis of how the electronic densities are modified using the three models by applying the maximum entropy method.

Conteúdo

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica sobre o BiFeO_3	4
2.1 Publicações.....	4
2.2 Materiais Multiferroicos e o BiFeO_3	4
2.3 Tipos de antiferromagnetismo na perovskita.....	5
2.4 Estrutura.....	7
2.5 Transições.....	9
2.6 Resistividade do BiFeO_3	11
2.7 Evolução da descrição da estrutura do BiFeO_3	11
3. Técnicas e Métodos:	17
3.1 Difração de raios X.....	17
3.1.1 Lei de Bragg.....	17
3.1.2 Rede Recíproca.....	18
3.1.3 Difração de raios X.....	19
3.1.4 Fator de estrutura:	20
3.1.5 Equações de Laue.....	23
3.2 Síncrotron:.....	25
3.3 LNLS.....	28
3.4 Rietveld.....	30
3.4.1 Fator de estrutura.....	32
3.4.2 Fator de espalhamento atômico.....	32
3.4.3 Fator de escala:	33
3.4.4 Fator de Lorentz e de polarização.....	33
3.4.5 Fator de Multiplicidade.....	33
3.4.6 Função de perfil de reflexão Φ :	33
3.4.7 Função orientação preferencial P_k	34
3.4.8 Intensidade do <i>Background</i>	34
3.4.9 Função Pseudo-Voigt.....	35
3.4.10 Split pseudo-Voigt função de Toraya.....	36
3.4.11 Ajuste pelo método dos mínimos quadrados.....	38

3.5	Le Bail	39
3.6	RIETAN-FP.....	39
3.7	FullProf	40
3.8	Rietan-FP <i>vs</i> FullProf.....	40
3.9	Fator de deslocamento isotrópico:	41
3.10	Fator de deslocamento anisotrópico:	43
3.11	MEM – Método da Maximização da Entropia.....	46
3.12	MEM <i>vs</i> Mapa de Fourier.	51
3.13	Preparação das Amostras:.....	52
3.14	Experimental:	53
4.	Resultados	54
4.1	Refinamento de Le Bail	54
4.1.1	Apresentação:	54
4.1.2	Iniciando a análise via Le Bail.	54
4.1.3	Amostra obtida por moagem de altas energias.	55
4.1.4	Amostra obtida por rota química.....	59
4.2	Refinamento de Rietveld:.....	62
4.2.1	Apresentação:	62
4.2.2	Modelos para refinamento de Rietveld.	63
4.2.3	Sobre o refinamento:	63
4.2.4	Refinamento da amostra via rota mecânica utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.	64
4.2.5	Refinamento da amostra obtida via rota química utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.....	67
4.2.6	Refinamentos Anisotrópicos:	69
4.2.7	Sobre o refinamento:	70
4.2.8	Refinamento da amostra via rota mecânica utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico	70
4.2.9	Refinamento da amostra via rota química utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico:	74
4.3	Comparação entre os erros dos refinamentos usando os modelos isotrópico e anisotrópico:	77
4.4	Simulação de difração em altas energias.	78
4.5	A fase Cc	79
4.6	Densidades eletrônicas	80

4.6.1	Apresentação:	80
4.6.2	Análise de MEM (Método da Máxima Entropia), MED (mínima densidade eletrônica) e distâncias eletrônicas:.....	80
4.6.3	Densidades eletrônicas utilizando os três modelos de refinamentos com os parâmetros de deslocamento atômico isotrópico.....	83
4.6.4	Amostra por rota Química:.....	85
4.6.5	Amostra sintetizada via rota mecânica com modelo utilizando fator de deslocamento anisotrópico:.....	87
4.6.6	Amostra via rota química fator de deslocamento atômico anisotrópico.	90
5.	Conclusões e considerações finais:	92
7.	Bibliografia	93

1. Introdução

A ação combinada entre eletricidade e magnetismo tem interessado cientistas e engenheiros por séculos. Atualmente, uma classe de materiais tem renovado o interesse nos ambientes acadêmicos e industriais pela pesquisa de como ocorre o relacionamento entre a eletricidade e o magnetismo [1]. Estes materiais são conhecidos como multiferroicos, ou seja, materiais onde coexistem ordens magnéticas e elétricas [2].

Um multiferroico é um material que apresenta pelo menos duas ou três propriedades ferroicas em uma mesma fase [2]. Nos ferromagnéticos os spins dos elétrons podem ser reordenados por um campo magnético, nos ferroelétricos os momentos de dipolo elétrico podem ser reordenados por um campo elétrico e nos ferroelásticos uma deformação pode ser reorientada por um campo de força. A polarização elétrica nos ferroelétricos e a magnetização nos ferromagnéticos são usadas para armazenamento de dados [1] como uma das aplicações mais interessantes.

A convenção utilizada na literatura aplica o termo “magnetoelétrico” primariamente a materiais que combinam a ferroeletricidade com o ferromagnetismo ou, de forma mais geral, com qualquer ordem magnética.

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

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

Neste contexto, o Óxido de Ferro e Bismuto ou Ferrita de Bismuto - BiFeO_3 (também conhecida como BFO), é um candidato muito promissor para a ser aplicado em uma nova geração de dispositivos multifuncionais.

O BFO é um material multiferroico magnetoelétrico largamente estudado por apresentar ordenamento magnético (antiferromagnético) e ferroelétrico em altas temperaturas [4].

Muitos estudos foram realizados para se elucidar as estruturas cristalina e magnética do BiFeO₃. Podemos destacar o trabalho de I. Sosnowska e colaboradores de 1996 [5] que, usando difração de nêutrons, encontraram que o BFO possui uma estrutura romboedral distorcida (grupo espacial $R3c$), esta simetria permite deslocamentos atômicos que originam a ferroeletricidade. Dois tipos de ordenamento de longo alcance foram encontrados: um ordenamento antiferromagnético colinear do tipo G abaixo de $T_N = 643$ K e um ordenamento ferroelétrico com uma alta temperatura de Curie em 1103 K. Por outro lado, a configuração antiferromagnética dos spins foi também interpretada como uma modulação de longo alcance (periodicidade de 620 Å) levando a uma estrutura de spins modulada do tipo espiral [5]

Na busca de uma melhor descrição da estrutura cristalina de sistemas submetidos a *strain*, em 2003 J. Wang e colaboradores mostraram a estabilização de uma fase monoclinica em filmes finos de BFO depositados de forma heteroepitaxial em substrato de SrTiO₃ [6]. Em 2010, em um trabalho usando cálculos do funcional densidade (*density functional theory* em inglês - DFT), N. A. Spaldin e colaboradores [3] demonstraram que aplicando uma força (*strains*) compressivos da ordem de 6% a estrutura $R3c$ do BFO evolui para uma estrutura monoclinica de grupo espacial Cc [3]. Da mesma forma em 2011, também por cálculos de DFT, J. Íñiguez e colaboradores [7] demonstraram que desde 2.3% de *strain* compressivo em filmes finos o grupo espacial Cc estrutura monoclinico pode descrever a estrutura real do BFO [7].

Recentemente (2012), I. Sosnowska e colaboradores [8] revisitaram a estrutura do BiFeO₃ policristalino e monocristalino por difração de raios X de alta resolução usando radiação síncrotron. Neste trabalho os autores concluíram que o grupo espacial monoclinico Cc é apropriado para descrever a estrutura real do BFO. Ainda, foram observados desdobramentos de alguns picos de difração que característicos do grupo espacial Cc já que no grupo espacial $R3c$ estes desdobramentos não existem.

Assim podemos concluir que, apesar de ter centenas de artigos publicados nos últimos anos sobre o BFO, os resultados continuam sendo bastante conflitantes. Desta forma, neste trabalho propomos o estudo da estrutura cristalina do BFO por difração de raios X de alta resolução utilizando radiação síncrotron. A difração de alta resolução idealmente pode nos fornecer informações sobre todos os efeitos de espalhamento coerente que aparecem em materiais policristalinos com muito mais precisão que outras técnicas de difração. Os

parâmetros estruturais foram refinados por método de Le Bail e da análise de Rietveld utilizando os programas Rietan e FullProf.

Ainda, foi feito um estudo sobre as implicações de nossos resultados no que se refere às ligações químicas e suas forças. Os estudos utilizando as densidades eletrônicas do BFO foram realizados utilizando-se o Método da Máxima Entropia. Os mapas das densidades eletrônicas foram visualizados no programa VESTA. Também, utilizando os mapas de densidade eletrônica, foram analisadas as ligações químicas e suas intensidades pela medida da Densidade Eletrônica Mínima.

Inicialmente no capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura a respeito das estruturas cristalinas, magnetismo, ferroeletricidade, materiais multiferroicos e uma revisão bibliográfica do que já foi publicado a respeito do *BFO*

O capítulo 3 apresenta os equipamentos e as técnicas utilizadas para fazer o estudo do composto.

Em seguida, no capítulo 4, apresentamos os refinamentos e os dados das densidades eletrônica do material.

E por fim, o capítulo 5 apresenta os principais resultados obtidos durante a pesquisa juntamente com a discussão do grupo espacial proposto.

2. Revisão bibliográfica sobre o BiFeO_3

2.1 Publicações

Os estudos sobre o composto BiFeO_3 tiveram início no começo da década de 60, desde então o número de trabalhos publicados apresentou um aumento discreto nas publicações até 2002. A partir daquele ano o número de trabalhos relacionados ao composto aumentaram (figura 2.1). Hoje, uma pesquisa no *Web of science* com o termo BiFeO_3 fornece mais do que 2.300 artigos relacionados.

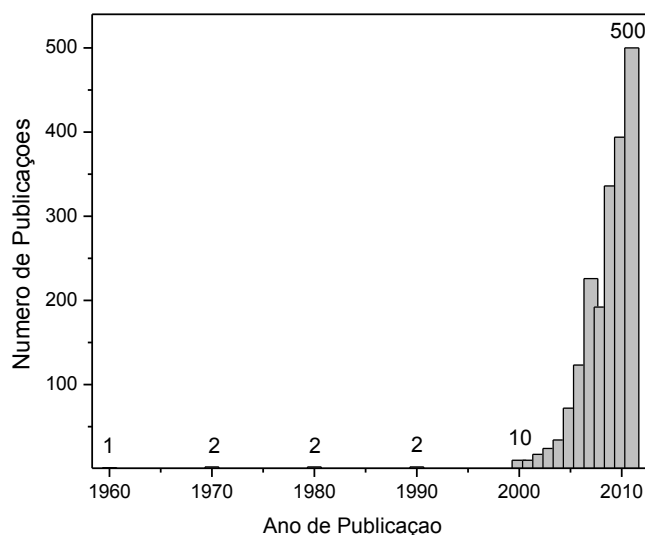


Figura 2.1 – Resultado da pesquisa no *Web of Science* utilizando o termo “ BiFeO_3 ” entre os anos de 1960 e 2011.

2.2 Materiais Multiferroicos e o BiFeO_3

Materiais magnetoelétricos ou multiferroicos apresentam potenciais aplicações em diversos dispositivos onde as propriedades de ordenamentos ferroelétrico e magnético estão em um mesmo composto onde as interações entre carga e *spin* podem ser manipuladas aplicando-se um campo magnético ou elétrico, sendo explorado para aplicações no recente campo da spintrônica [1].

Entre os materiais multiferroicos, a ferrita de bismuto, BiFeO_3 (também conhecida como BFO), revela-se como um dos materiais mais intrigantes atualmente não só por ser um

dos mais promissores multiferroicos magnetoelétricos para aplicações à temperatura ambiente, mas também por mostrar recentemente uma variedade de novos efeitos em filmes finos [7].

Um dos principais obstáculos para a o BFO é a dificuldade em obter amostras monofásicas. Várias tentativas já foram feitas para obter a fase pura, como os métodos de sol-gel [9], precipitação/coprecipitação [4], síntese hidrotérmica [4], moagem em altas energias [10] e a sinterização de fase líquida com alta velocidade [4]. Porém, mesmo com vários métodos de obtenção do BFO é comum o aparecimento de fases indesejáveis tais como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$ [11].

O diagrama de fases para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é mostrado na figura 2.2. Como pode ser visto, o BFO é obtido usando-se quantidades molares iguais de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 e o mesmo pode se decompor em altas temperaturas.

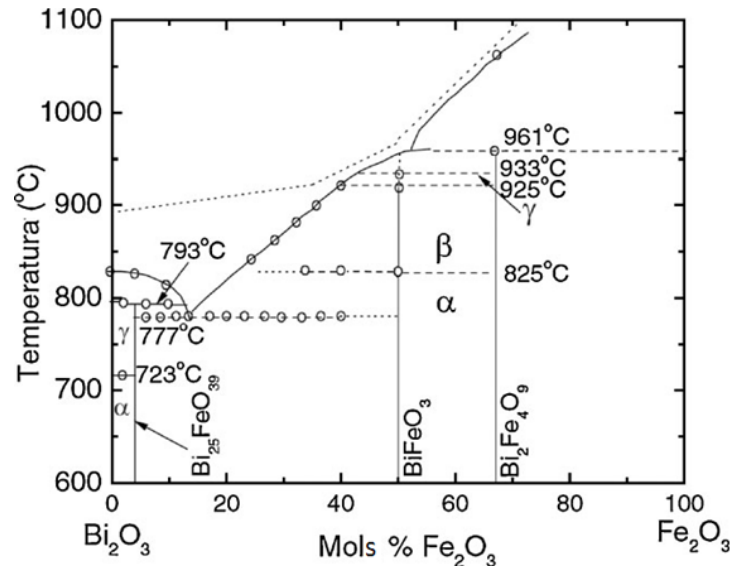


Figura 2.2: Diagrama de fases do sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, adaptado da referência (Adaptado da ref. [4]).

2.3 Tipos de antiferromagnetismo na perovskita.

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

O estado antiferromagnético apresenta momentos de dipolos magnéticos alinhados antiparalelamente, desta forma esses momentos de dipolos se cancelam fazendo com que esses materiais não apresentem uma magnetização espontânea.

Na perovskita o átomo que se encontra no sítio B, que se localiza no centro da estrutura de oxigênios, comumente sendo um metal de transição possuindo número de coordenação 6.

A estrutura do tipo perovskita, pode apresentar algumas configurações de estrutura ferromagnética ou antiferromagnética.

Podemos observar na figura 2.3 os vários tipo de configuração magnéticas para perovskita destacando a pseudocúbica formado pelos átomos no sítio B.

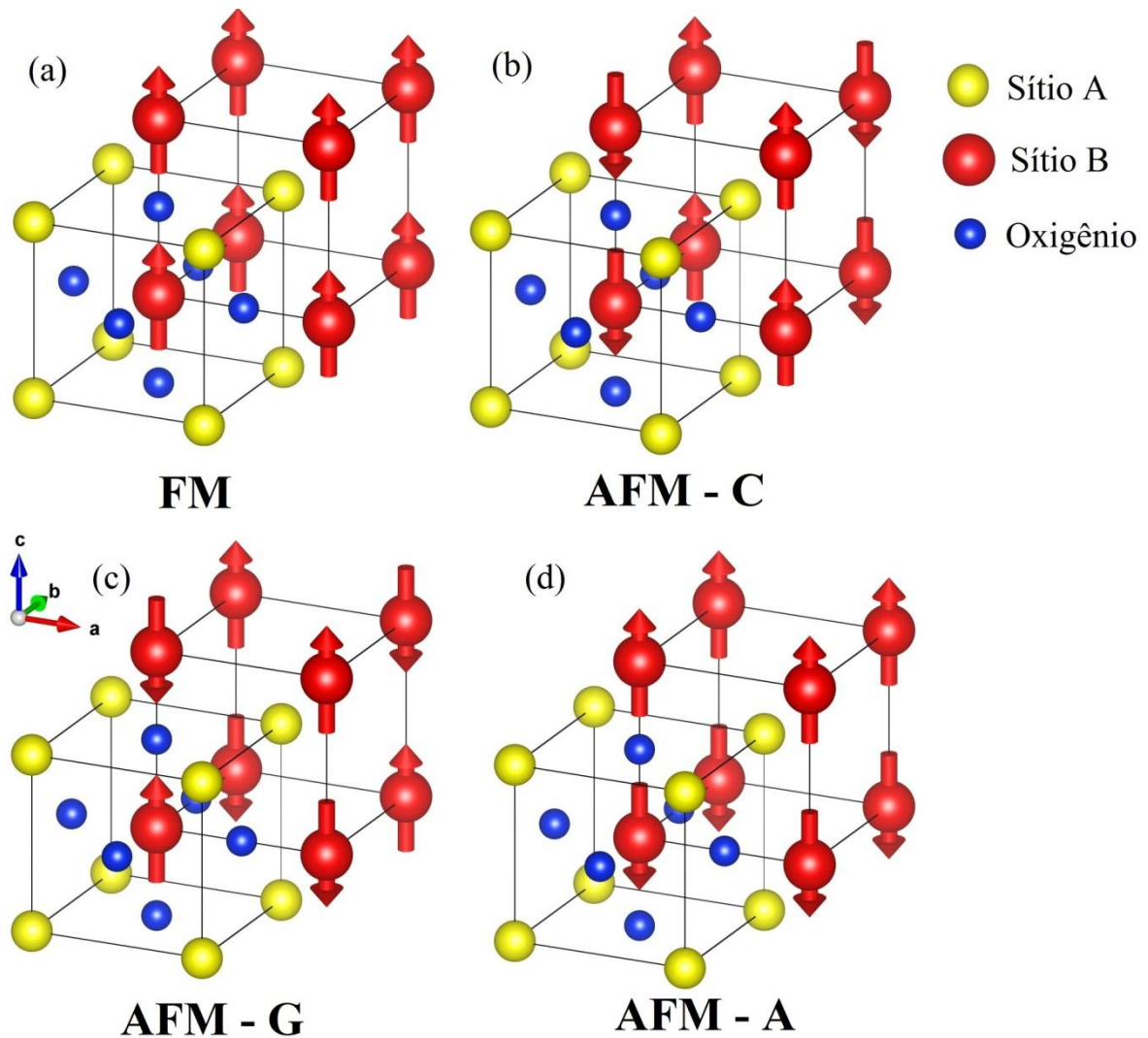


Figura 2.3: Tipo de estruturas magnéticas para a perovskita destacando a pseudocúbica formadas pelo sítio B, (a) FM os spins na mesma direção. (b), (c) e (d) AFM spins se alternando em uma direção.

Para o BFO temos o antiferromagnetismo do Tipo - G. Como podemos observar temos uma alternância de spin do sitio B ocupados pelo íons Fe^{3+} na direção (111) da pseudocúbica [12].

2.4 Estrutura.

O BFO é classificado na literatura como sendo uma estrutura romboedral distorcido (grupo espacial $R3c$), tem célula unitária com parâmetros de rede de $a_R = 3.965 \text{ \AA}$, e ângulo romboedral $\alpha_R = 89,3^\circ$ á $89,4^\circ$, tendo duas fórmulas de BFO por célula unitária [12].

Também pode ser representada como uma célula hexagonal com parâmetros $a_{hex} = 5.58 \text{ \AA}$ e $c_{hex} = 13.90 \text{ \AA}$, figura 2.4.

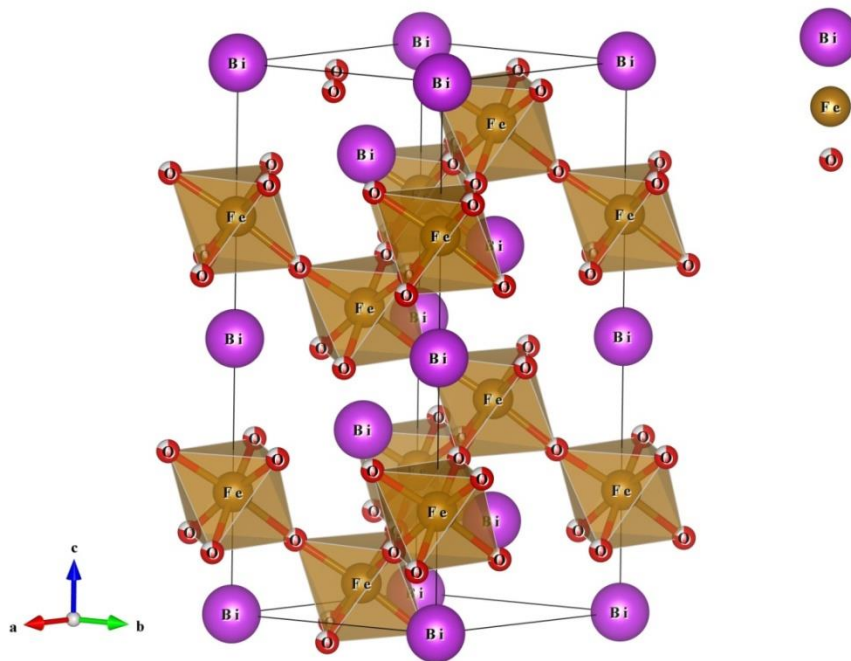


Figura 2.4: Célula unitária hexagonal do $BiFeO_3$

O BFO na célula unitária hexagonal é relacionada com a célula perovskita pela matriz [12]:

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix}$$

O BFO tem uma célula romboédrica do tipo perovskita de fórmula geral ABO_3 , figura 2.5a. Esta estrutura é caracterizada por dois cátions Bi^{3+} (sítio A) e Fe^{3+} (sítio B) deslocados ao longo do eixo $[111]_R$, figura 2.5b, e não centrada em relação ao octaedro de oxigênio que por sua vez dá origem a ferroeletricidade.

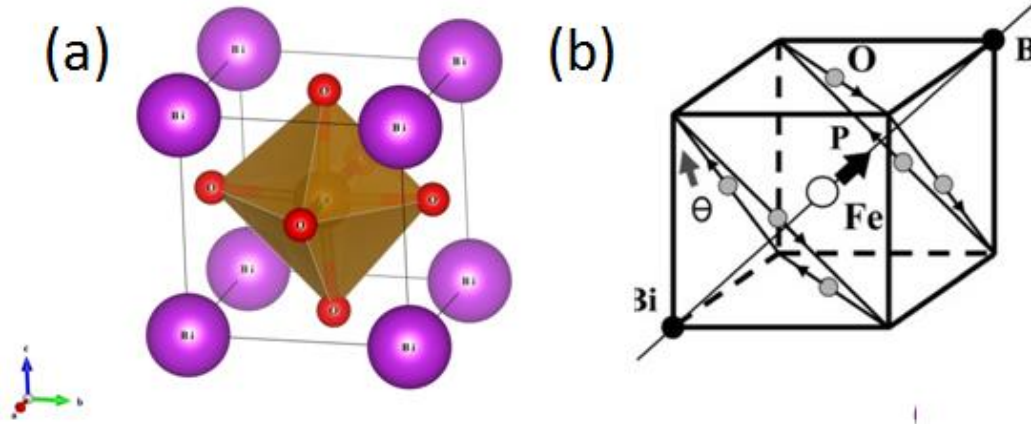


Figura 2.5 a) Célula unitária tipo perovskita do $BiFeO_3$. b) A ferroeletricidade está relacionada ao deslocamento do ferro no octaedro de oxigênio e a polarização espontânea é desenvolvida ao longo da direção hexagonal $[001]_h$ ou equivalente ao longo da direção do pseudo-cúbico $[111]_c$ [13].

O momento magnético vem do íon Fe^{3+} que está rodeado por seis íons de oxigênio O^{2-} , os cátions estão ordenados na forma de um antiferromagnético do tipo-G [12].

Um parâmetro estrutural muito importante é o ângulo de rotação do octaedros de oxigênio que é caracterizada por uma inclinação (θ) do octaedro FeO_6 ao longo do eixo $[111]_R$ (ou equivalente, $[001]_{hex}$) como mostrado na figura 2.5b. Uma maneira de medir o quão bem o octaedro FeO_6 está encaixado na célula da perovskita é dado pela equação 1.

$$\frac{(r_{Bi} + r_O)}{l} \quad (1)$$

Onde r é o raio dos respectivos íons e l é o comprimento da aresta do octaedro, que está completamente de acordo com fator de tolerância de Goldschmid [14] que é uma medida do desvio da idealidade para a estrutura cúbica da perovskita definida como [4]:

$$t = \frac{(r_{Bi} + r_O)}{\sqrt{2}(r_{Fe} + r_O)} \quad (2)$$

Para a perovskita cúbica ideal o fator t corresponde a 1, mas só em alguns casos determinados materiais se aproximam desse valor a maioria dos compostos as distorções dos valores esta entre $0,75 < t < 1,0$. O BFO se obtém $t = 0,88$, quando esta razão é menor que 1, o octaedro se inclina.

No BFO temos um θ que varia de $11 - 14^\circ$ na direção do eixo polar $[111]_R$. Isto tem relação direta com o ângulo de Fe-O-Fe que está em torno de $146 - 156^\circ$. Este ângulo é muito importante porque controla a supertroca magnética e a sobreposição dos orbitais entre Fe e O que determina a temperatura de ordenamento magnético e a condutividade [12].

Assim, o BFO possui exclusivamente um terceiro parâmetro de ordem que é uma medida da inclinação antiferrodistortiva (θ), para além dos dois parâmetros de ordem comuns ferrícos associados com a polarização (P) e magnetização (M). No BFO a polarização é principalmente causada pelos *lone-pairs* (par solitário) de elétrons (orbital s^2) do Bi^{+3} , de modo que a polarização vem do Bi^{+3} .

2.5 Transições.

São conhecidas até momento duas transições de fase para o BFO. (i) Uma transição da fase ferroelétrica - paraelétrica com temperatura de Curie em torno de 1100 K acompanhada de uma transição estrutural da fase α para a cúbica $Pm\bar{3}m$ conhecida como fase β . Entretanto, alguns autores citam que a fase β seja ortorrômbica, tetragonal ou pseudotetragonal e também existe a proposta que seja monoclinica [15].

Talvez estes desacordos provém das medidas feitas por difração de raios X que não detectam a posição com precisão os átomos de oxigênio no octaedro, em comparação aos átomos de Bi e Fe que tem mais elétrons para espalhar os raios X. Para ter certeza de fase β o melhor é se fazer medidas de difração de nêutrons. Recentemente Arnold e colaboradores [4] propuseram que fase β seja ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ou uma coexistência das fases Romboédricas e ortorrômbicas [16]. (ii) Uma transição magnética que vai do estado antiferromagnético do tipo-G para um estado paramagnético com temperatura de Néel (T_N) em torno de 643K [12].

Em medidas de análise térmica diferencial (DTA), figura 2.6, uma pequena anomalia é vista em torno de 30°C antes da transição da ferroelétrica-paraelétrica. Isto sugere que possa existir uma fase intermediária, que pode ser a monoclinica. [4].

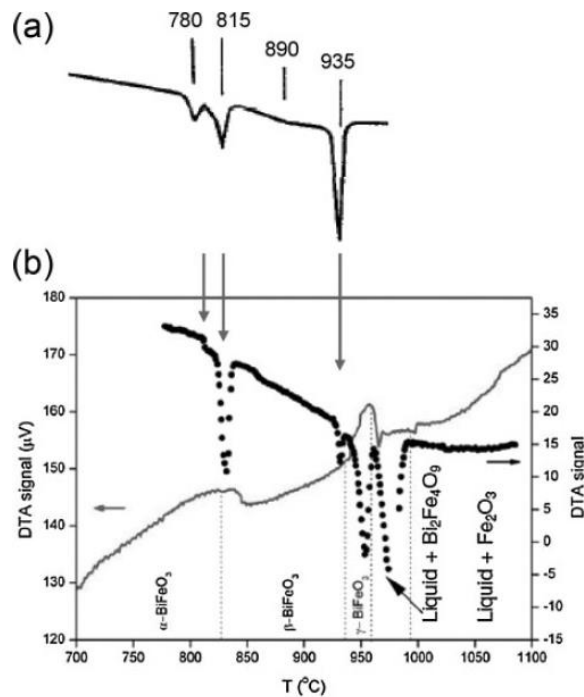


Figura 2.6: a) Medidas de Análise Térmica Diferencial por Kaczmarek e colaboradores [4] e b) Palai e colaboradores [4] que sugerem que a transição para a fase β ortorrômbica (815 °C na medição do Kaczmarek) pode passar através por uma fase intermediária em torno de 25-35 °C antes da transição principal. Esta pode ser a fase monoclínica relatada por Haumont e colaboradores, ou então pode ser uma região de coexistência de fase entre as fases romboédrica e ortorrômbica [4].

O BFO é também conhecido por possuir uma superestrutura de longo alcance que consiste de uma cicloide de *spins* de sub-redes antiferromagnéticas ordenadas. Esta cicloide apresenta um período de repetição de aproximadamente (~ 600 Å) com sua propagação ao longo direção $[110]_h$ hexagonal, a qual foi medida por difração de neutrons, figura 2.7 [7].

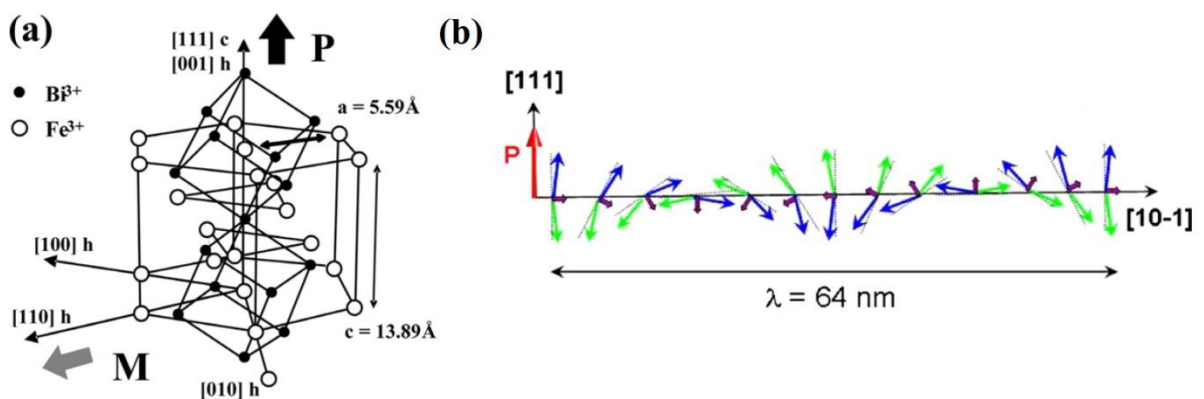


Figura 2.7: (a) A estrutura de cristalina romboédrica com a simetria indicando a polarização espontânea desenvolvida ao longo da direção hexagonal $[001]_h$ ou equivalente ao longo da direção da estrutura pseudo-cúbica $[111]_c$ [13]. (b) cicloide de spin, podemos ver as setas em azul e verde os de spin dos ferros e em roxo a sua resultante diferente de zero [17].

2.6 Resistividade do BiFeO_3 .

Com o aumento da temperatura a resistividade do BFO diminui como esperado para um semiconductor, a amostra em *bulk* apresenta um gap que excede 10^{10} Ohm cm figura 2.8, em torno de $370 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de Néel). Podemos observar que a uma mudança na inclinação no ajuste de Arrhenius com a energia de ativação dos portadores de carga diminuindo de 1,3 para 0,6 eV [4].

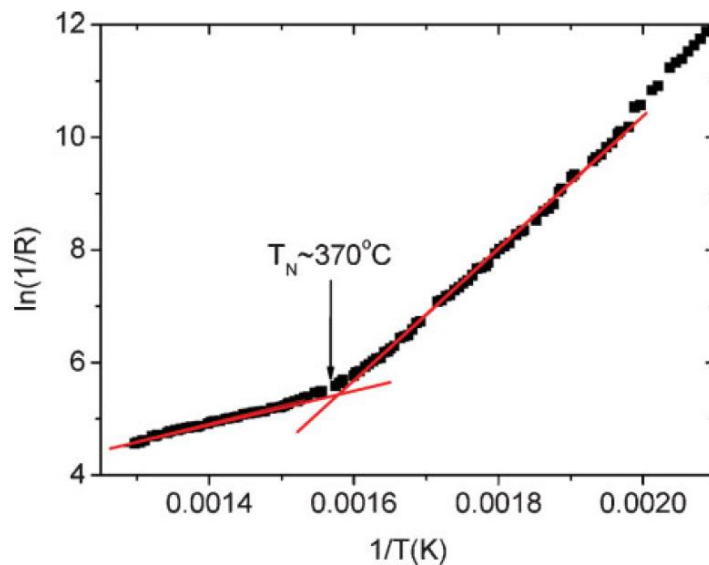


Figura 2.8: Gráfico de Arrhenius da resistividade em um monocristal de BFO, mostrando uma mudança de inclinação na temperatura de Néel [4].

2.7 Evolução da descrição da estrutura do BiFeO_3

A estrutura e o ordenamento magnético do BFO têm sido estudados desde a década de 1960 [18]. Desde os primeiros trabalhos o BFO foi identificado como possuindo uma estrutura perovskita romboedralmente distorcida associada ao grupo espacial $R3c$. As posições atômicas na célula unitária foram determinadas por difração de raios X (1969) [18] e por difração de nêutrons (1971) [12].

Nas primeiras medidas de difração de nêutrons realizadas por Kiselev e colaboradores (1963) [19] a configuração dos spins foi interpretada como sendo antiferromagnética do tipo G, onde cada íon Fe^{3+} é rodeado por seis vizinhos próximos antiparalelos. Sosnowska e colaboradores (1982) [20] investigou a estrutura magnética do BFO em um difratômetro de nêutrons (*time-of-flight*) de alta resolução. O desdobramento do máximo de difração magnético foi interpretado em termos de um espiral magnético cicloidal com um período de

$620 \pm 20 \text{ \AA}$, o que não é muito comum para estruturas perovskita. Na figura 2.9 podemos ver um esquema da proposta de Sosnowska e colaboradores [5].

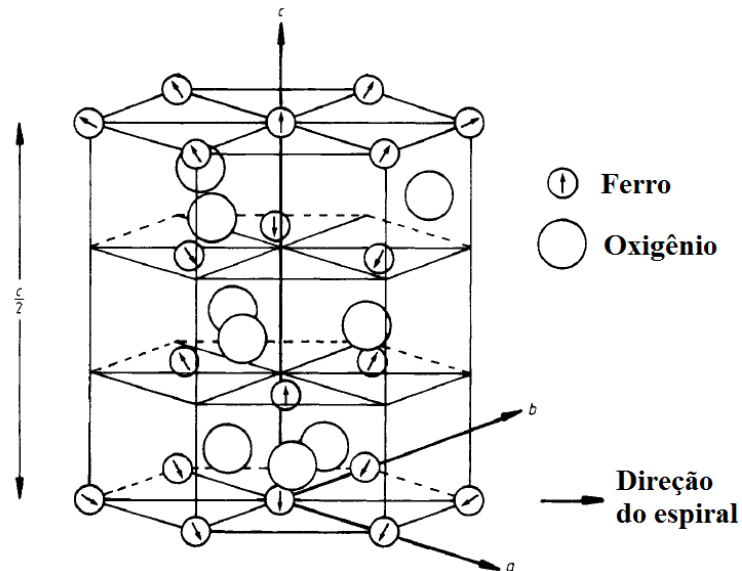


Figura 2.9. Parte da estrutura do BiFeO_3 onde somente os íons de ferro e oxigênio são mostrados. As flechas indicam a direção do momento do íon Fe^{3+} no modelo de Sosnowska e colaboradores (Adaptado da ref. [20]).

Na busca de uma melhor descrição da estrutura cristalina de sistemas submetidos a *strain*, em 2003 J. Wang e colaboradores mostraram a estabilização de uma fase monoclinica em filmes finos de BFO depositados de forma heteroepitaxial em substrato de SrTiO_3 [6]. Usando uma combinação de técnicas de crescimento epitaxial em conjunto com previsões teóricas, em 2009 o mesmo grupo de pesquisa propôs a existência de duas possíveis configurações para a fase monoclinica, ambas descritas pelo grupo espacial Cc [21]. Estes estudos propuseram uma fase monoclinica com alta tetragonalidade (chamada de supertetragonal e representada por **T**) e outra que se aproxima de uma fase romboedral (representada por **R**). Na figura 2.10 podemos ver uma evolução destas estruturas em função do *strain*.

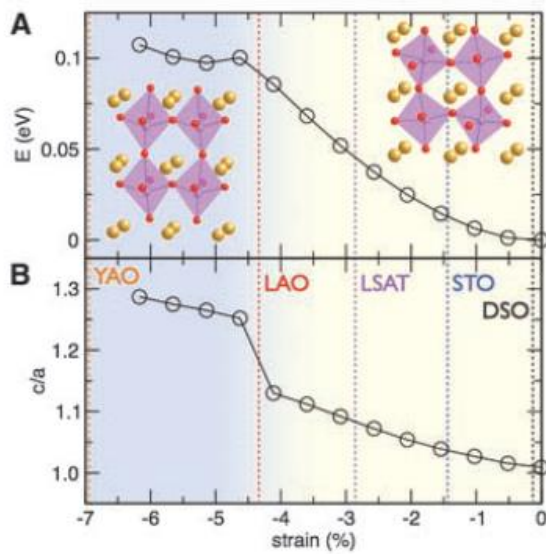


Figura 2.10. (a) Evolução da energia da estrutura do BFO em função do *strain* no plano. (b) Evolução de c/a em função do *strain*. Os dados mostram a presença de duas fases – ambas com simetria monoclínica – as fases T e R. Onde LAO (LaAlO_3), YAO (YLaO_3), STO (SrTiO_3), DSO (DyScO_3), LSAT ($\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$) são os substratos. As incompatibilidades entre os parâmetros de rede obtidas pelo uso de diferentes substratos são mostradas pelas linhas pontilhadas. As bolas amarelas representam os íons Bi e as vermelhas os íons oxigênio. Os íons Fe estão no centro dos octaedros. [21].

Em 2010, em um trabalho usando cálculos *ab initio*, Spaldin N. A. e colaboradores [3] demonstraram que a aplicação de *strains* compressivos da ordem de 6% a estrutura $R3c$ do BFO evolui para uma estrutura monoclínica de grupo espacial Cc [3]. A figura 2.11 pode-se observar a energia total resultante em função de c/a , a e do *strain* para três casos representativos. Como pode ser visto, o efeito do *strain* no BFO revela duas estruturas distintas nos regimes de baixo e alto *strain* com uma transição de primeira ordem descontínua entre elas em 4,5% de *strain* compressivo. Na figura 2.12 podemos ver uma ilustração das fases propostas por Spaldin e colaboradores [3].

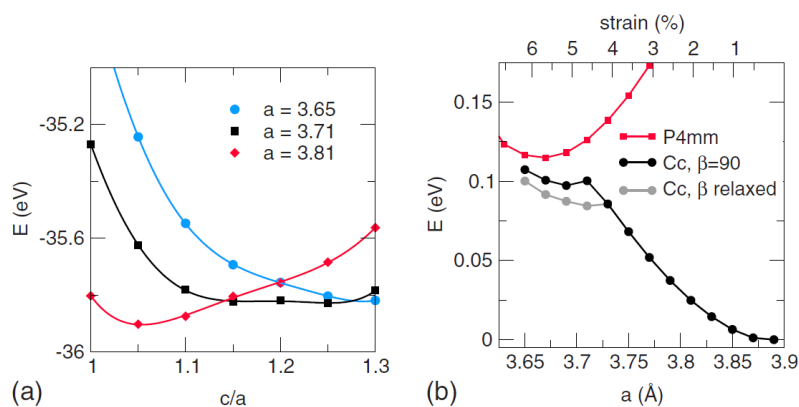


Figura 2.11. Energia total por fórmula unitária em função de (a) c/a e (b) a e do *strain*. [3].

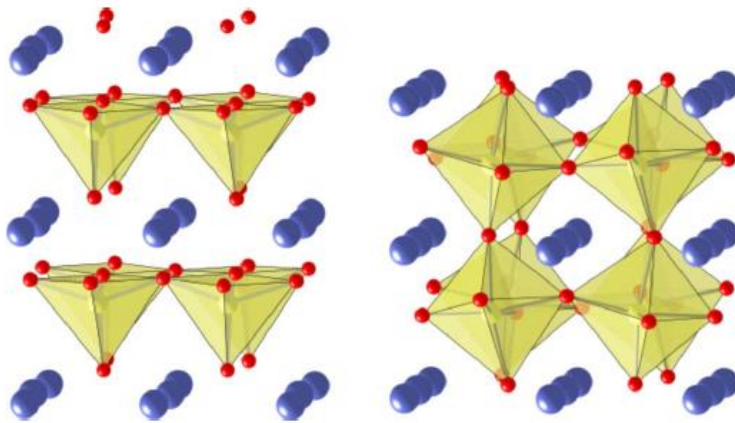


Figura 2.12. Fases isosimétricas do BFO Cc : (esquerda) fase do tipo tetragonal **T** e (direita) fase do tipo romboedral **R**. As bolas azuis representam os íons Bi, dentro do tetraedro e do octaedro estão os íons Fe e as vermelhas os íons oxigênio. [Adaptado da ref. [3]] .

Da mesma forma, Íñiguez *e colaboradores* (2011) [7] usaram métodos de cálculo por primeiros princípios para realizar a busca por fases potencialmente estáveis no BiFeO_3 . Eles usaram três metodologias diferentes (PBE+ U , PBEsol+ U e LDA+ U) para obter configurações de mínima energia para valores de *strain* compressivo de 2,3%, 4,0% e 4,5%. Como podemos ver na figura 2.13, o grupo espacial monoclinico Cc pode descrever a estrutura real do BFO, entre outros grupos espaciais monoclinicos. A figura 2.14 mostra ilustrações das fases potencialmente estáveis no BiFeO_3 encontradas por Íñiguez e colaboradores [7].

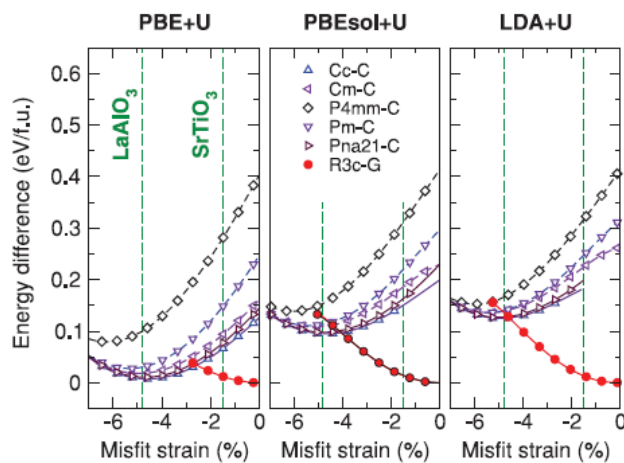


Figura 2.13. Energia de várias fases do BFO em função do *strain* (devido a um substrato LaAlO_3 e SrTiO_3). As legendas acima dos gráficos representam a funcional usada nos cálculos por DFT. (Adaptado da ref. [7]).

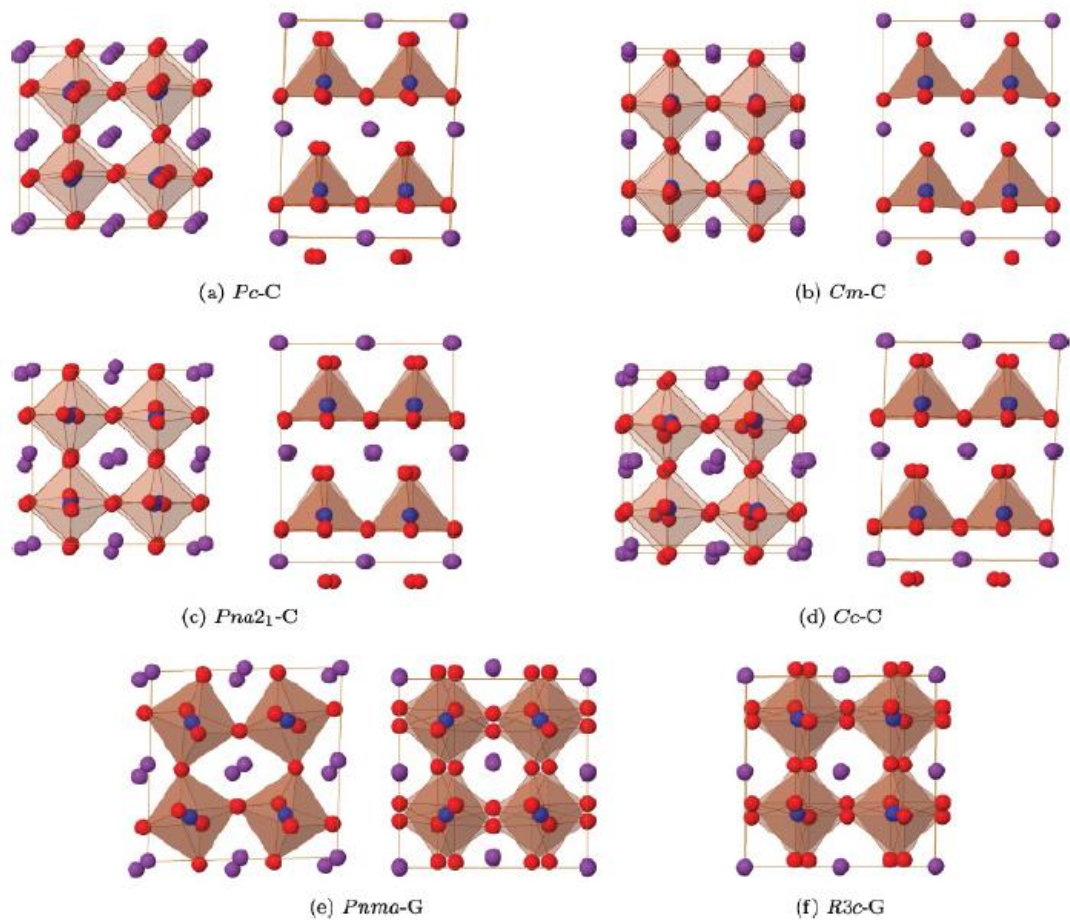


Figura 2.14. Configurações de mínima energia obtidas por Íñiguez e colaboradores (a)-(d) Fases supertetragonais (T) AFM-C. Do lado esquerdo da figura o eixo c é perpendicular à página e do lado direito é paralelo. (e)-(f) Fases AFM-G; dois eixos pseudocúbicos são equivalentes em (e) com a figura da esquerda tendo o eixo não equivalente perpendicular à página e a figura da direita com o eixo não equivalente paralelo à página; os três eixos pseudocúbicos são equivalentes em (f). As bolas roxas representam os íons Bi, as bolas azuis os íons Fe e as vermelhas os íons oxigênio. (Adaptado da ref. [7]).

Recentemente (2012), I. Sosnowska e colaboradores [8] revistaram a estrutura do BiFeO_3 policristalino e monocristalino por difração de raios X de alta resolução usando radiação síncrotron. Neste trabalho os autores concluíram que o grupo espacial monoclinico Cc é apropriado para descrever a estrutura real do BFO figura 2.15 e Tabela 1. Ainda, foram observados desdobramentos de alguns picos de difração que característicos do grupo espacial Cc já que no grupo espacial $R3c$ estes desdobramentos não existem.

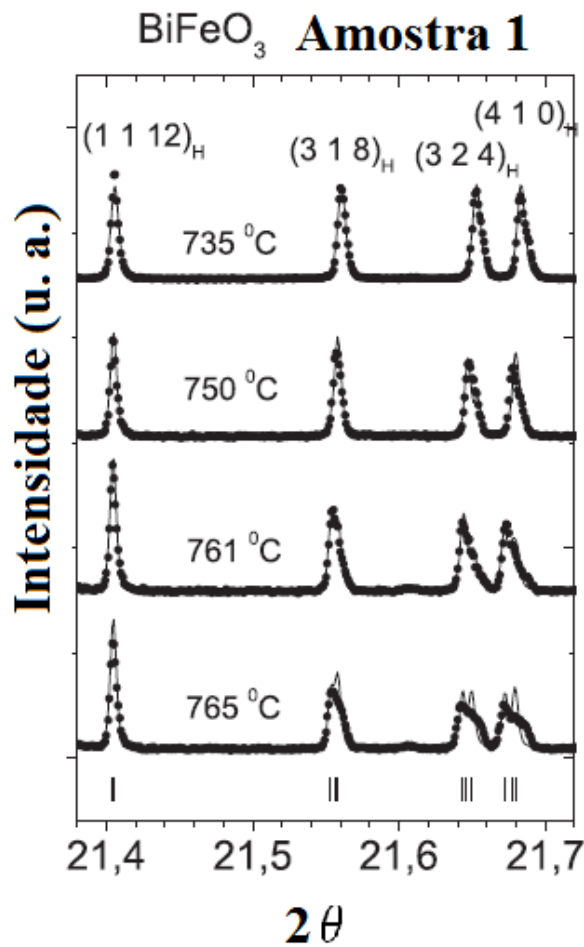


Figura 2.15: parte do padrão de difração do BFO medidas em varias temperaturas assumindo o grupo espacial Cc , acima os quatros picos do grupo espacial hexagonal e abaixo os desdobramento dos picos na descrição monoclinica. (Adaptado da ref. [8]).

Tabela 1: Parametros do refinamento de Le Bail do BFO de quatro amostras dos grupos espaciais $R3c$ e Cc [8].

Parameter	Sample No. 1	Sample No. 2	Sample No. 3	Sample No. 4
λ (Å)	0.40006	0.39994	0.30018	0.40006
a_h (Å)	5.58080(3)	5.57980(3)	5.58162(10)	5.57946(7)
c_h (Å)	13.87532(10)	13.87245(7)	13.87728(30)	13.86344(24)
c_h/a_h	2.48626(2)	2.48619(2)	2.48624(7)	2.48472(5)
a_m (Å)	9.79608(7)	9.79394(6)	9.79789(22)	9.78903(16)
a_m^0 (Å)	9.79532(7)	9.79332(6)	9.79671(22)	9.78758(16)
$\delta a_m \times 10^6$	+78	+63	+121	+148
b_m (Å)	5.58006(3)	5.57943(3)	5.58116(10)	5.57790(7)
b_m^0 (Å)	5.58080(3)	5.57980(3)	5.58162(10)	5.57946(7)
$\delta b_m \times 10^6$	-133	-66	-82	-280
c_m (Å)	13.87468(10)	13.87241(7)	13.87774(30)	13.86169(24)
c_m^0 (Å)	13.87532(10)	13.87245(7)	13.87728(30)	13.86344(24)
$\delta c_m \times 10^6$	-46	-3	+33	-126
β_m (deg)	160.7951(10)	160.7951(7)	160.7965(30)	160.7825(24)
β_m^0 (deg)	160.7956(10)	160.7950(7)	160.7954(30)	160.7845(24)
$\delta \beta_m \times 10^6$	-2	0	+7	-13
Vol_h (Å ³)	62.3757(7)	62.3404(6)	62.4028(21)	62.2923(15)
Vol_m (Å ³)	62.3705(8)	62.3400(7)	62.4038(25)	62.2826(19)

3. Técnicas e Métodos:

3.1 Difração de Raios X.

3.1.1 Lei de Bragg.

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

Na figura 3.1 são mostrados os feixes incidentes e espalhados, na qual podemos observar que a diferença de caminho óptico entre os feixes espalhados pelos planos A e B é dada por: $\overline{CD} = 2d \sin \theta$. Quando esta diferença for um múltiplo inteiro do comprimento de onda teremos um máximo de interferência construtiva. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, dada pela relação [22]:

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

Na qual λ é comprimento de onda da radiação incidente “n” é um número inteiro (ordem de difração) “d” a distância interplanar para o conjunto de planos ($h k l$) (índice de Miller) da estrutura cristalina e “ θ ” é o ângulo de incidência da onda (medida entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

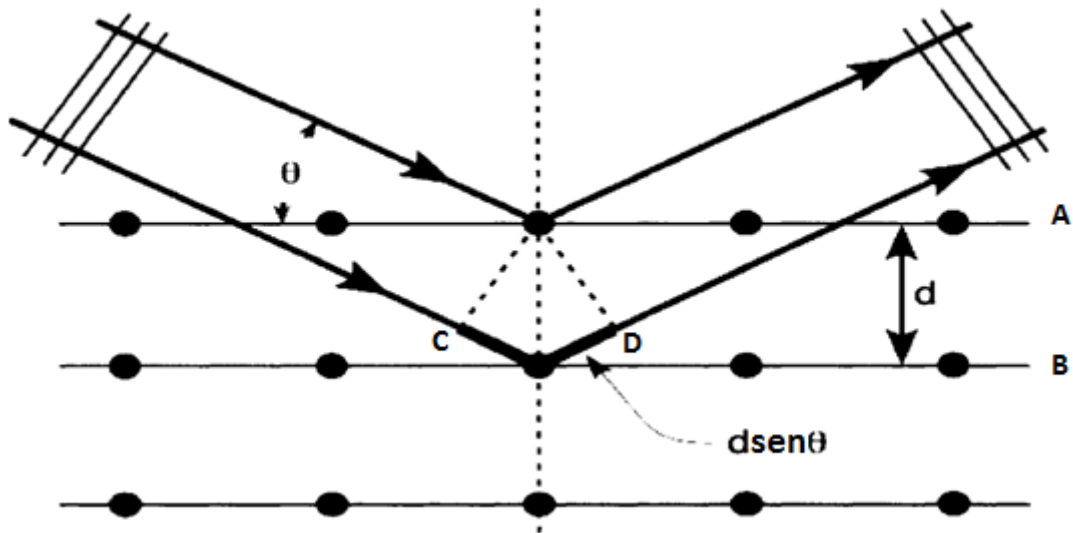


Figura 3.1: Representação dos feixes incidentes e espalhados por um cristal, mostrando a diferença de caminho óptico [23].

A partir da lei de Bragg podemos correlacionar o ângulo de espalhamento com as distâncias interplanares e conseqüentemente com a estrutura cristalina. No entanto, nada podemos concluir com relação à intensidade dos picos de difração, a qual depende do tipo e posição dos átomos que constituem o cristal [22].

Para uma descrição mais detalhada do fenômeno de difração faz-se necessário um estudo da dinâmica da interação da radiação com os elétrons e com os núcleos atômicos, o que se torna mais simples se trabalharmos no espaço de momento, ou seja, no espaço recíproco.

3.1.2 Rede Recíproca.

Para cada rede cristalina real pode ser definido uma rede nos espaços dos momentos, sendo \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} os vetores da rede cristalina, defini-se os vetores [24]:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (3.2)$$

Com os vetores primitivos da rede recíproca definidos os produtos escalares com os vetores da rede cristalina real obedecem as seguintes propriedades:

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi$$

E é nulo para qualquer outra combinação:

$$\vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{c} = \dots = 0$$

Qualquer conjunto arbitrário de vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} de uma dada rede cristalina conduz ao mesmo conjunto de pontos da rede recíproca. Definindo agora o vetor \vec{G} em termos dos vetores da rede recíproca e dos índices de Miller [22]:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (3.3)$$

Qualquer vetor dessa forma é denominado vetor da rede recíproca. Este vetor é perpendicular ao plano $(h k l)$, pois $\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}\right) \cdot \vec{G} = 0$ onde o vetor definido por \vec{a} e \vec{b} está neste plano. O espaçamento interplanar perpendicular aos planos $(h k l)$ pode ser encontrado por:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \vec{n} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{(h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})}{|\vec{G}|} = \frac{1}{|\vec{G}|} \quad (3.4)$$

Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina e a rede recíproca. Uma figura de difração de um cristal pode ser encarada como uma representação da rede recíproca do cristal, em contraste com a imagem microscópica, que é uma representação da estrutura cristalina real. Quando giramos um cristal, tanto a rede cristalina quanto a rede recíproca sofrem rotação [23]. Utilizamos a definição de rede recíproca tanto para a difração de raios X como para a difração de nêutrons.

3.1.3 Difração de raios X.

A concentração de cargas, a densidade numérica dos elétrons, a densidade de massa e a densidade dos momentos magnéticos são grandezas invariantes sob qualquer translação \vec{T} [24].

Quando incidimos um feixe de raios X em uma amostra cristalina, o feixe interage com apenas os elétrons dos átomos. A densidade numérica de elétrons $n(\vec{r})$ deve ser uma

função periódica de \vec{r} com períodos a, b, c nas direções dos eixos cristalinos, donde se conclui que $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$, sob todas as translações \vec{T} que deixam o cristal invariante.

Partindo da análise por série de Fourier para a densidade de elétrons, a rede recíproca tem a desejável invariância sob qualquer translação cristalina \vec{T} .

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G e^{i\vec{r} \cdot \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \quad (3.5)$$

A fim de provar que $e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1$, escrevemos que

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = \exp[i(h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})] = \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] = n(\vec{r}) \quad (3.6)$$

O argumento da exponencial é da forma $2\pi i$ vezes um número inteiro, porque $hu + kv + lw$ é a soma de produtos de números inteiros, portanto, é um número inteiro, isto prova que a análise de Fourier de uma função periódica da rede cristalina pode conter termos n_G , somente para vetores da rede recíproca [22].

3.1.4 Fator de estrutura:

Como mencionado anteriormente, a dedução de Bragg da condição de difração fornece uma formulação clara e elegante da condição para a ocorrência da interferência construtiva das ondas espalhadas por cargas pontuais situadas nos pontos da rede. Mas, para analisarmos os difratogramas de raios X é necessário sabermos a intensidade do espalhamento produzido por uma distribuição espacial de elétrons dentro de cada cela.

A amplitude da onda espalhada pelo elemento de volume é proporcional à concentração local dos elétrons no elemento dV (figura 3.2) e é determinada pela integral 3.7 [23]:

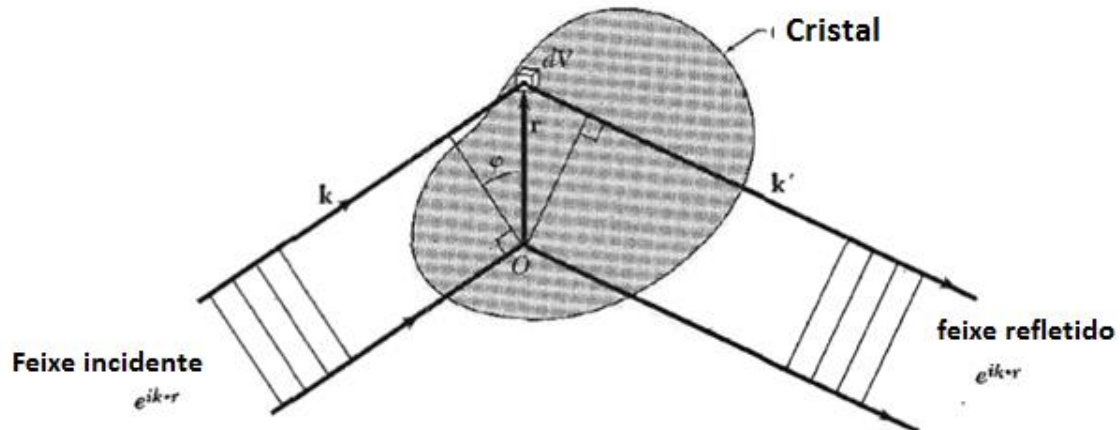


Figura 3.2: A diferença de caminho da onda incidente \mathbf{k} nos pontos O e r é $r \cdot \sin \phi$, e a diferença de ângulo de fase é dada por $(2\pi \sin \phi) / \lambda$, que é igual a $k \cdot r$. Para a onda difratada, a diferença de ângulo de fase é dada por $-k' \cdot r$. A diferença total de ângulo de fase, é dada por $(k - k') \cdot r$, e a onda espalhada dV em r tem fator de fase $\exp [i(k - k') \cdot r]$ relativo a onda espalhada por um elemento de volume na origem O (Adaptado da ref. [22]).

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] \quad (3.7)$$

Ou

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp[i(\Delta \vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad (3.8)$$

Portanto:

$$\vec{k} + \Delta \vec{k} = \vec{k}' \quad (3.9)$$

Onde, $\Delta \vec{k}$ pode ser interpretado como a medida da variação do vetor de onda durante o espalhamento, por isso, chamado vetor de espalhamento.

Introduzindo-se os componentes de Fourier de $n(\vec{r})$ na equação 3.7 podemos encontrar.

$$F = \sum \int dV n_G \exp[i(\vec{G} - \Delta \vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad (3.10)$$

Quando o vetor de espalhamento $\Delta \vec{k}$ for igual a um vetor da rede recíproca \vec{G} , o argumento da exponencial se anula, e $F = V n_G$.

Ou seja, se $\vec{G} = \Delta \vec{k}$ a amplitude de espalhamento da radiação, dada pela equação 3.11, que incide em um cristal com N celas é dada:

$$F_G = N \int dV n(\vec{r}) \exp[-i \vec{G} \cdot \vec{r}] = NS_G \quad (3.11)$$

Sendo:

F_G Amplitude de espalhamento.

S_G Fator de estrutura.

Podemos reescrever $n(\vec{r})$ como uma superposição de contribuição eletrônica de cada átomo na cela [22].

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (3.12)$$

Se \vec{r}_j for o vetor do centro do átomo j , então a função que define a contribuição daquele átomo para a concentração de elétrons em \vec{r} .

$$S_G = \sum_j \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[-i \vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (3.13)$$

Podemos defini $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ e reescrever 3.13 como:

$$S_G = \sum_j \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[-i \vec{G} \cdot (\vec{\rho} + \vec{r}_j)] \quad (3.14)$$

Então:

$$S_G = \sum_j \exp(-i \vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp[-i \vec{G} \cdot \vec{\rho}] \quad (3.15)$$

Podemos definir o fator de forma atômica como:

$$f_i = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp[-i \vec{G} \cdot \vec{\rho}] \quad (3.16)$$

Na qual a integração deve ser calculada sobre todo o espaço. Assim o fator de estrutura pode ser escrito como [23].

$$S_G = \sum_j f_i \exp(-i \vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.17)$$

Considerando $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$

Teremos:

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) \cdot (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) = 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l) \quad (3.18)$$

E, portanto o fator de estrutura pode ser escrito como:

$$S_G(hkl) = \sum_j f_i \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \quad (3.19)$$

O fator de estrutura pode cancelar algumas das reflexões permitidas pela rede espacial, e as reflexões ausentes nos ajudam a determinar a estrutura [23].

3.1.5 Equações de Laue.

Por outro lado as equações de Laue dizem que quando um feixe de luz incide sobre um cristal na direção do vetor unitário \vec{k} , só ocorrerá a formação de um feixe de luz difratado na direção do vetor unitário \vec{k} , se estiverem em fase e originam um máximo de interferência construtiva.

Consideremos uma linha periódica de átomos espaçados de “a”, um feixe incidente de raios X dado pelo vetor unitário \vec{k} e um feixe de raios espalhados pela linha de átomos na direção do vetor unitário \vec{k} . A diferença de caminho dos dois feixes deve ser igual a um número inteiro [24].

O que pode ser expresso de modo a se obter as equações de Laue. Tomando o produto escalar em ambos os membros, sucessivamente, em relação aos vetores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} da rede cristalina, obtemos as condições de Laue para o vetor de espalhamento.

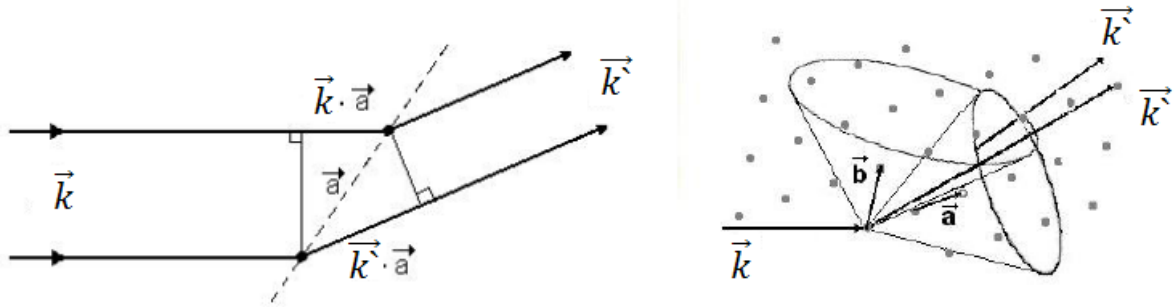


Figura 3.4: Representação da difração para uma rede unidimensional e bidimensional [25].

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h \quad \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k \quad \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi l \quad (3.20)$$

Estas equações possuem uma interpretação clara. A primeira $\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h$ afirma que $\Delta\vec{k}$ está sobre um cone em torno da direção de \vec{a} . De modo análogo, das outras duas, concluímos que $\Delta\vec{k}$ deve estar sobre um cone entorno de \vec{b} e sobre um cone em torno de \vec{c} . Em três dimensões $\Delta\vec{k}$ deve satisfazer as três equações simultaneamente, porém só existe uma condição tal que estes três cones poderão se interceptar num raio comum. Para criar esta condição, devemos fazer variar continuamente a orientação cristalina ou o comprimento de onda [24]. Uma construção geométrica útil, formulada por Ewald, é indicada na figura 4.3.

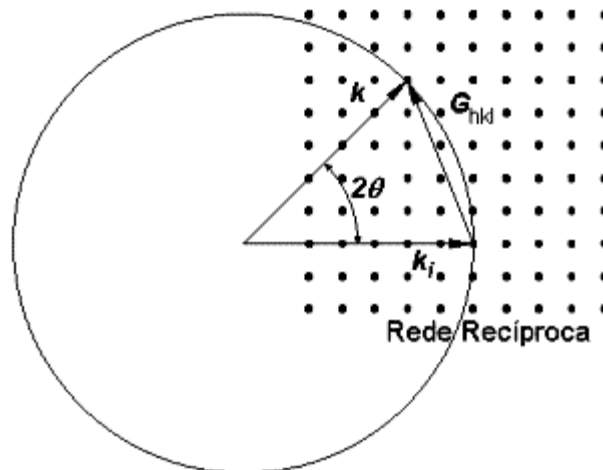


Figura 3.5: Esfera de Ewald para condição de difração (Adaptado da ref. [26]).

3.2 Radiação Síncrotron:

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

Quanto maior a resolução maior a nitidez e mais bem resolvidos são picos e sendo assim as posições dos picos podem ser determinadas com maior precisão. Isto é particularmente favorável para indexar os padrões de reflexão e atribuir corretamente o grupo espacial das fases iniciais na solução da estrutura. Na análise do perfil, o controle da forma da linha é importante para o refinamento de Rietveld e mais essencial para solução estrutural *ab initio* [27] [28].

A radiação síncrotron faz uso da eletrodinâmica clássica: quando um feixe de elétrons ou pósitrons é acelerado em uma órbita circular o feixe de partículas emite um espectro de energia eletromagnética, e se a magnitude da velocidade do seu movimento é comparável à velocidade da luz são observados efeitos muitos significativos.

O princípio físico do síncrotron é um imã chamado dipolo que produz um campo magnético vertical \vec{H} e a um *gap* entre eles, um elétron viajando com velocidade \vec{v} (figura 3.6) viaja perpendicularmente ao campo magnético \vec{H} deste dipolo.

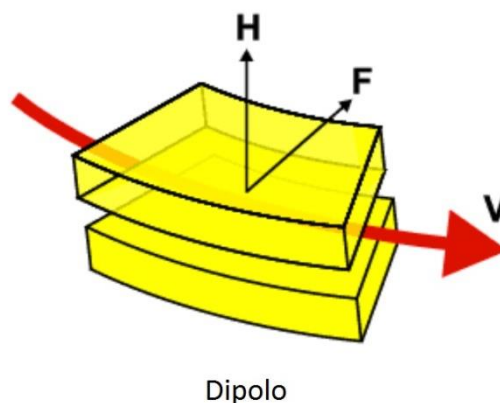


Figura 3.6: Esquema de um dipolo (adaptado da ref. [28]).

Então a partícula experimenta uma força \vec{F} (chamada de força de *Lorentz*) a qual é perpendicular a \vec{v} e \vec{H} (apontando para dentro) com o elétron se movendo a uma velocidade \vec{v}

a força \vec{F} produz uma aceleração centrípeta forçando o elétron a se mover em uma órbita circular. A segunda particularidade é que um elétron sendo acelerado dentro de um dipolo magnético emite uma radiação eletromagnética [28].

Unindo uma série de dipolos magnéticos (figura 3.7) em um círculo de raio apropriado podemos fazer um elétron se mover em uma órbita circular.

Em um esquema simples do (figura 3.7) temos os magnetos de deflexão que forçam os elétrons a fazer um caminho circular, o wiggler e os onduladores que fazem os elétrons a seguir o caminho em zigue-zague que provoca a liberação de uma luz ainda mais brilhante aumentando a eficácia do aparelho.

Observando a figura 3.8 podemos observar uma fonte de elétrons energéticos para alimentar o anel, isto é feito por um acelerador linear (*linac*) o qual produz elétrons energéticos.

Alguns síncrotrons tem um pequeno “*booster synchrotron*” (que fica entre o *linac* e o anel principal), ele é utilizado temporariamente durante a injeção de elétrons para aumentar a energia dos elétrons que saem do *linac* para o anel principal que sai com GeV de energia.

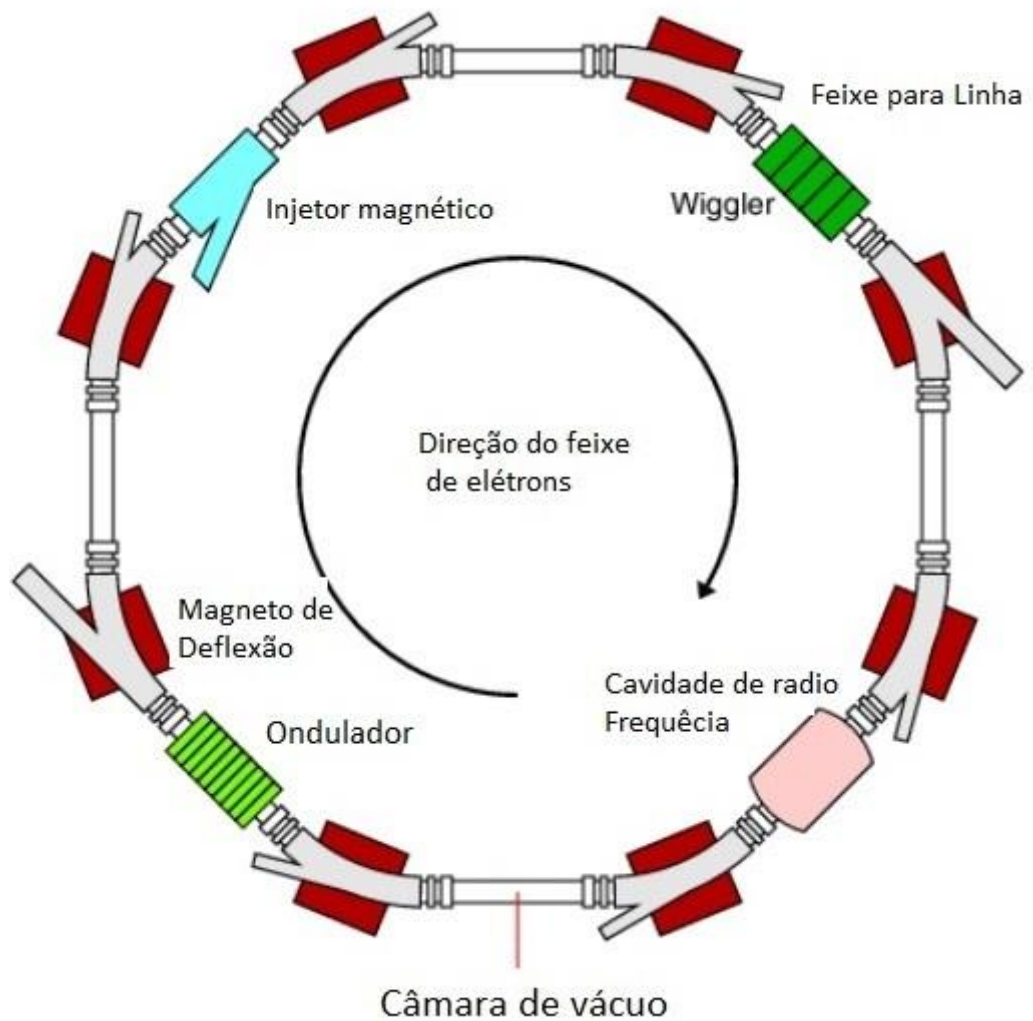


Figura 3.7: Principais componentes de um síncrotron: dipolos magnéticos em vermelho(adaptado da ref. [29]).

Um aspecto do síncrotron é que se injeta o feixe de elétrons em pulsos discretos no anel de armazenamento, isto se torna essencial para outro componente do síncrotron o gerador de radio-frequência, Vários destes componentes podem ser posicionados no anel. A finalidade deste dispositivo é fornecer energia para os eletrons circulando no anel, onde o seu movimento se mantém, compensando as perdas de energia durante a emissão de radiação [29].

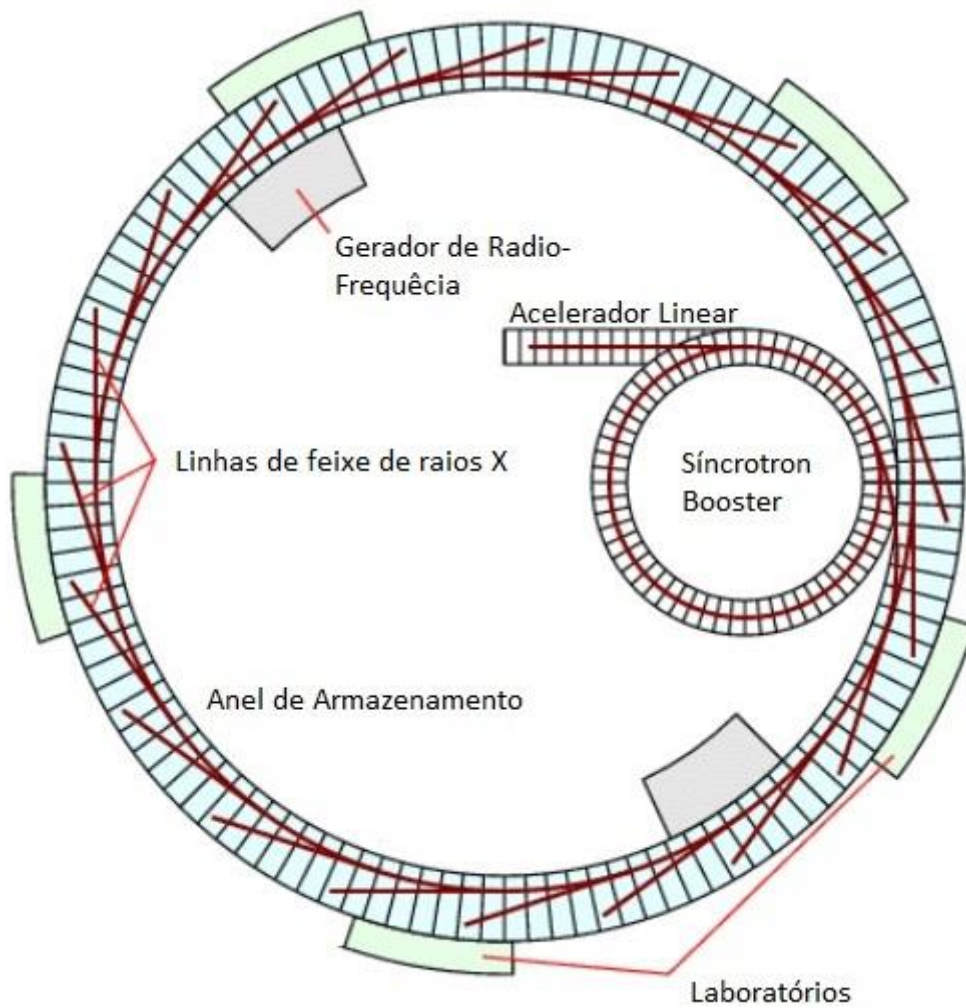


Figura 3.8: Esquema do síncrotron (Adaptado da ref. [29]).

Esta corrente no anel de armazenamento decai com as colisões entre os elétrons e algumas moléculas contidas no anel (mesmo na condição de ultra alto vácuo). Por isso os elétrons precisam ser reinjetado sempre a cada 12 horas (aproximadamente) [29].

3.3 O LNLS.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é uma instituição de pesquisa nas áreas de física, química, engenharia, meio ambiente e biológicas. O laboratório projetado em 1983 entrou em funcionamento em 1997 e está localizado no Distrito de Barão Geraldo na cidade de Campinas, São Paulo.

O LNLS possui um acelerador de partículas síncrotron usado como fonte de radiação que é o pioneiro desse gênero no Hemisfério Sul e foi projetado e construído no Brasil [30].

As figuras 3.9 são fotografias ilustrando detalhes do anel de armazenamento, as três linhas de difração e o difratômetro que se localiza dentro da cabana experimental Além destas linhas de difração, existem diversas outras estações de trabalho que utilizam a radiação síncrotron.

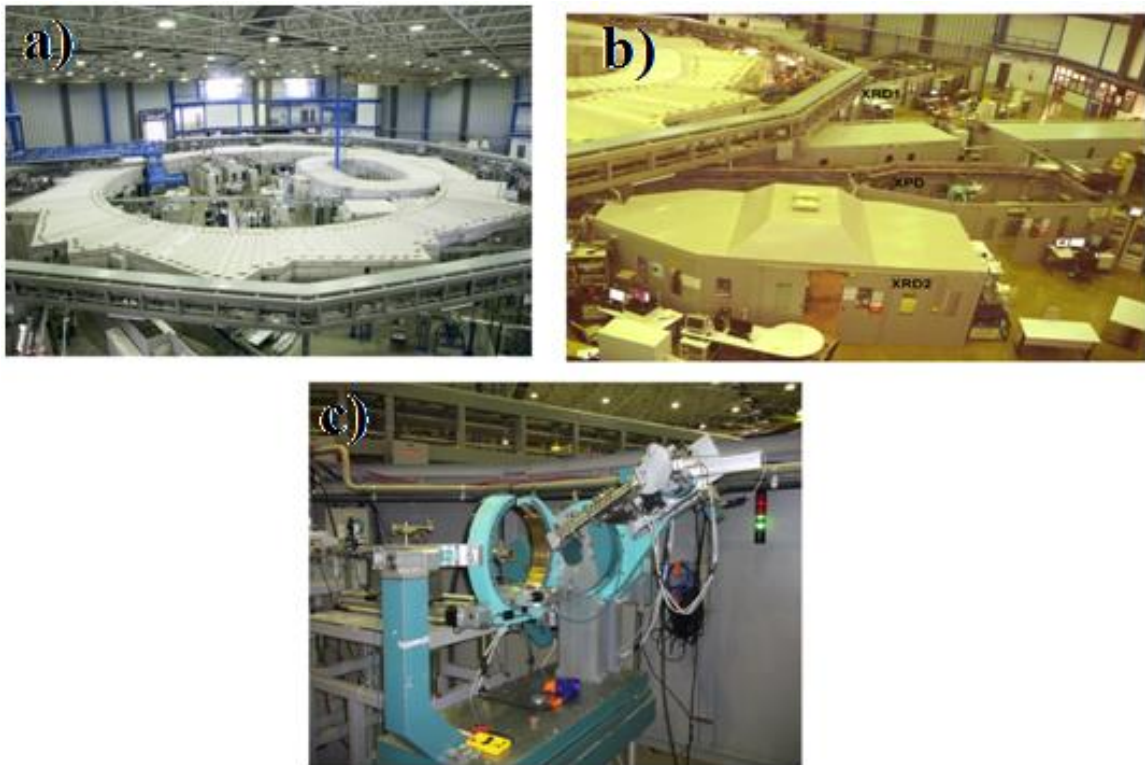


Figura 3.9 LNLS, localizado em Campinas – Brasil. a) Visão geral o anel principal e o síncrotron booster. b) As três linhas de difração de raios X. c) O difratômetro utilizado da linha XPD [31].

A figura 3.10 ilustra detalhes da linha XPD no LNLS. O LNLS opera com uma corrente inicial tipicamente de 270 mA com 20 h de performance, o feixe de elétrons tem um intervalo de energia entre 4,5 - 15KeV (2,76 - 0,83 Å) [32].

Existe um espelho curvado, utilizado para filtrar os fótons de altas energias que fica na verticalmente usado para focar/colimar o feixe, que fica localizado a aproximadamente 7m da fonte do síncrotron. O ângulo entre o espelho e o feixe incidente é tipicamente de 4,5 mrad e determina o valor máximo de energia como sendo ~15KeV [32].

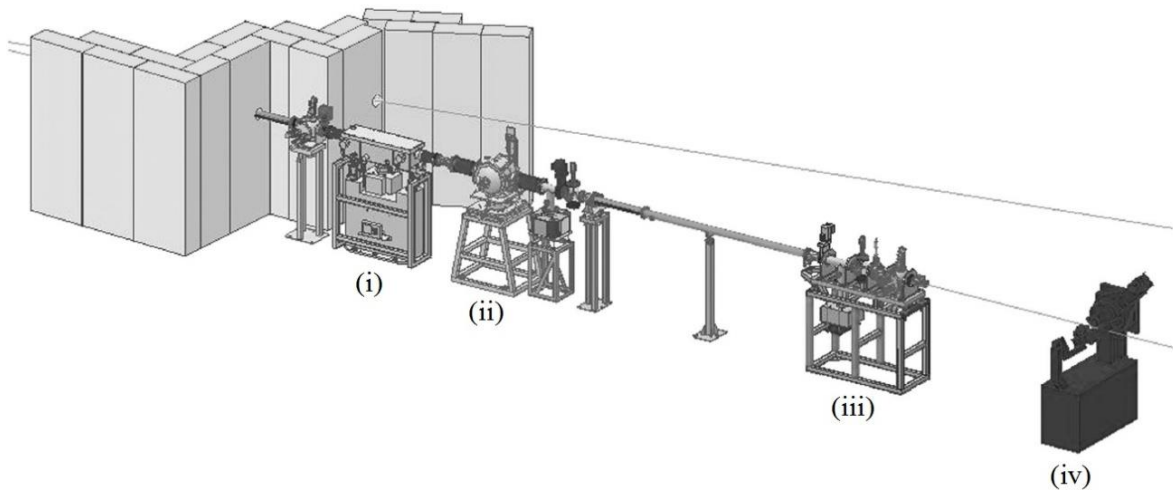


Figura 3.10 Detalhes da linha XPD2 no LCLS. (i) Espelho usado para filtrar os fótons de altas energias. (ii) Monocromador Duplo de Si(111). (iii) Final da estação. (iv) Difratômetro. (adaptado da ref. [33])

O monocromador utilizado é um duplo monocromador de Si(111) com refrigeração a água, O monocromador é montado dentro de um goniômetro comercial Huber com alto vácuo (tipicamente 10^{-5} Pa) [32].

O difratômetro é montado sobre uma mesa móvel a qual permite a correta posição do feixe de raios X no centro da amostra [32].

O sistema detector é composto de dois detectores de raios X de alta performance Cyberstar X1000. Um captura o espalhamento do ar e o outro captura o espalhamento da amostra. Estes detectores permitem uma contagem a uma taxa de 10^6 contagens s^{-1} com uma boa resposta acima de 3×10^5 contagens s^{-1} [32]

O detector tem uma espessura linear de 5 cm capaz de medir instantaneamente um limite de região angular do perfil de difração de pó. [32]

3.4 Rietveld.

Em 1969 e 1970, Rietveld desenvolveu um modelo para refinamento estrutural de difratogramas que no início era apenas aplicado a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977 o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios X [34]. O método de refinamento estrutural baseia-se na construção de um padrão de difração calculado a partir de informações fornecidas pelo usuário. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no

cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo possível do observado. O princípio do modelo é a inclusão apropriada dos dados cristalográficos como; parâmetros da célula unitária, coordenadas atômicas, ocupação e simetria do grupo espacial. Partindo deste modelo ele permite um cálculo ponto a ponto da intensidade para assim ser simulado um padrão de difração. A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada [35] é.

$$\bar{S} = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 \quad (3.21)$$

No qual $y_i(\text{obs})$ e $y_i(\text{calc})$ são as intensidades observada e calculada para cada ponto do padrão de difração. Obviamente, o modelo refinado deve permanecer razoável do ponto de vista físico e químico.

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

$$y_i = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i + 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.22)$$

Onde:

s é o fator de escala.

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

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

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

Φ é a função perfil de reflexão.

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

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

P_k é a função orientação preferencial.

A é o fator de absorção.

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

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

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

Para um refinamento bem sucedido é necessário ter bons dados do padrão de difração além da experiência e capacidade do usuário para selecionar corretamente uma sequência de parâmetros a serem refinados. Mesmo o método Rietveld tendo uma longa história, cada usuário tem seus próprios conjuntos de parâmetros únicos e “segredos” para fazer um refinamento estável e correto [34].

3.4.1 Fator de estrutura.

O fator de estrutura é uma das quantidades mais importantes. Sendo ele que fornece a intensidade dos picos de difração e onde os picos devem aparecer que é dado por:

$$F_K = \sum_j N_j f_i \exp[2\pi i(hx_j + hy_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (3.24)$$

Onde:

h, k e l são índices de miller

x_j, y_j e z_j são parâmetros de posição do j -ésimo átomo da celular unitária.

M_j parâmetro de deslocamento isotrópico ou anisotrópico.

N_j é a ocupação de sítio dividido pela simetria máxima do sítio

3.4.2 Fator de espalhamento atômico.

O espalhamento depende muito da distribuição dos elétrons no átomo e isto modifica o espalhamento dos raios X no átomo e em consequência, modifica a intensidade do feixe incidente que decai com a relação de $\sin \theta / \lambda$. Este fator é representado usualmente como f e é uma quantidade fundamental para o fator de estrutura [34].

3.4.3 Fator de escala:

O fator de escala S é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos do padrão de difração calculado e do padrão difração experimental. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases

3.4.4 Fator de Lorentz e de polarização

Feixes de raios X que atingem a amostra não são polarizados, mas ao refletir o feixe incidente eles são parcialmente polarizados e o fator de Lorentz considera que o feixe incidente não é totalmente monocromático e nem paralelo [34].

Estes efeitos podem favorecer a reflexão de um determinado plano causando um decréscimo da intensidade. Podemos fazer uma junção das duas equações:

$$L_k = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.25)$$

3.4.5 Fator de Multiplicidade.

Este fator deve ser introduzido para corrigir a superposição das reflexões dos diferentes planos cristalográficos. Em um cristal existem vários planos com o mesmo d , mas com fatores de estrutura diferentes, o que deve ser levado em conta.

3.4.6 Função de perfil de reflexão Φ :

É necessária uma adaptação de uma função matemática para definir o formato de pico, largura e posição de reflexão de Bragg. É extremamente importante uma escolha de uma função que se encaixe mais adequadamente para o formato de pico. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas informações importantes contidas em um padrão de difração, por exemplo altura de picos de reflexão, posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. As funções de perfis mais utilizadas nos mais variados programas incluem dois tipos diferentes de funções de pseudo-Voigt, Pearson VII, Gaussian Lorentz e modificações de função de Lorentz.

A função perfil de reflexão leva em consideração efeitos das características instrumentais e possíveis características da amostra que causam aberrações como: absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido ao tamanho dos cristalitos e strains.

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como uma função da $tg\theta$ e relaciona a largura a meia altura, FWHM (*full width at half maximum*), com o ângulo de difração.

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (3.26)$$

Onde U, V e W são parâmetros refináveis.

3.4.7 Função orientação preferencial P_k

A orientação preferencial ocorre quando os cristais da amostra tendem a estar orientados mais em uma direção do que em outras. A orientação preferencial altera as intensidades relativas das reflexões de certas planas $h k l$ prejudicando o refinamento. A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático da função de orientação preferencial, P_k que é dada por.

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2\alpha + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2\alpha \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.27)$$

Onde G_1 é um parâmetro refinável e α é o ângulo entre dk^* e o eixo de difração.

3.4.8 Intensidade do *Background*.

O *background* pode ter várias origens como fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas na amostra, espalhamento de raios X no porta amostra. Para selecionar o *background* no refinamento podemos escolher várias formas por interpolação linear de pontos selecionados fora dos picos no padrão. Este método é adequado quando o padrão é relativamente simples. Para padrões mais complexos deve ser usada uma função de *background* especificada. Uma função simples é um polinômio de quinta ordem provido com

um operador específico para permitir uma flexibilidade no ajuste de curvaturas largas de *background*.

O modelamento de uma função para o *background* é um polinômio de quinta ordem que leva em consideração vários fatores.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (3.28)$$

Onde B_m são os coeficientes do polinômio e são parâmetros ajustáveis; $BKPOS$ é a origem do polinômio [36].

3.4.9 Função Pseudo-Voigt.

Vários tipos de funções foram desenvolvidas e testadas para modelar a forma do pico de difração de raios X. A função Voigt tem mostrado bons resultados para calcular tamanho de partículas e efeitos de *strain*. Uma simples aproximação da função de Voigt, a qual é muito mais conveniente a partir do ponto de vista da programação, é chamada de função “Pseudo-Voigt” a qual é muito útil para análise de dados de raios X via síncrotron, esta é dada pela expressão [37]:

$$I(\Delta 2\theta) = I_0 \left\{ \left(\frac{2\eta}{\pi\Gamma} \right) \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \left(\frac{2}{\Gamma} \right) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta}{\Gamma} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.29)$$

Onde I_0 é intensidade integrada, $I(\Delta 2\theta)$ é a intensidade do ponto deslocado por $\Delta 2\theta$ do ângulo de Bragg $2\theta_k$, Γ é a largura total da meia altura (FWHM) e η é o parâmetro que mistura as funções Gaussiana e Lorentziana. Os componentes individuais de FWHM se relacionam com a Lorentziana Γ_L e Gaussiana Γ_G e podem ser representado por uma simples expansão [37]:

$$\eta = 1.366 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0.47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3 \quad (3.30)$$

Em vez de usar η e Γ como variáveis para o procedimento de ajuste, é melhor usar diretamente Γ_L e Γ_G . É difícil relacionar algum tipo de parâmetro físico η enquanto que Γ_L e Γ_G pode ser facilmente identificados com tamanho de partícula, resolução de instrumento e

possível alargamento por *strain*. A aproximação de Γ é outra simples expansão em série derivada de um conjunto de convoluções geradas por computador [37].

$$\Gamma = \Gamma_G^5 + 2.69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2.42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4.47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0.07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \quad (3.31)$$

3.4.10 Split pseudo-Voigt - Função de Toraya.

Atualmente as funções mais utilizadas são a Person VII e a Pseudo-Voigt que fornecem excelentes resultados não apenas para raios X convencionais, mas também para radiação síncrotron e nêutrons.

Para dados mais sensíveis essas duas funções vem mostrando bons resultados, contudo, variações suaves não podem ser descritas sutilmente por essas funções como na base do perfil do pico e se tem dificuldade para obter uma forma do perfil global satisfatório para a forma do pico da radiação síncrotron.

A função Pseudo-Voigt modificada por Toraya tem melhor ajuste do que a Pseudo-Voigt e a Person VII. Esta nova função tem algumas vantagens importantes: Pode modelar algumas formas mais complexas de picos, dar um melhor ajuste e uma análise mais correta e é aplica aos mais variados tipos de radiação sem mudar a forma matemática.

A presente função é descrita como uma grupo discreto de funções para representar a altura do perfil. Porém, a forma do perfil pode ser ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Ela descreve a forma do perfil observado exatamente como se desenhasse a curva de ajuste dos pontos experimentais (ranhuras) e então o ajuste global perfeito é obtido.

O formalismo segue:

Um grupo de n valores discretos de y_j define o perfil da função $p(x)$ na forma:

$$p(x) = f(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (3.32)$$

Onde y_j é o perfil da altura do j -ésimo ponto da abscissa $x(x_j)$. A função $p(x)$ pode assumir qualquer forma. Os y_j são parâmetros desconhecidos e sua magnitude pode ser determinada pelo método dos mínimos quadrados para o ajuste de $p(x)$ do padrão observável. A função (3.32) tem a forma de uma matriz e é chamada função de perfil do tipo matriz. No cálculo de $p(x)$ para valores arbitrário de x apenas valores de y_j em torno de x são

envolvidos. No presente estudo foi utilizada interpolação de Lagrange de quatro pontos a qual é dada por:

$$p(x) = \sum_{j=1}^4 \prod_{K=1}^4 \frac{x-x_{l+K}}{x_{l+J}-x_{l+K}} y_{l+J} \quad (K \neq J) \quad (3.33)$$

Onde o inteiro l e x devem satisfazer $x_l \leq x_{l+1} \leq x \leq x_{l+4} \leq x_n$.
 $p(x)$, definido no intervalo $x_l \leq x \leq x_n$, é normalizado.

$$\int_{x_1}^{x_n} p(x) dx = 1 \quad (3.34)$$

A condição de normalização (3.34) faz $p(x)$ evitar a perda da área do perfil devido ao truncamento da função perfil deixando:

$$P(X) = \frac{p(x)}{W^{escala}} \quad (3.35)$$

e

$$x = \frac{(X-T)}{W^{escala}} \quad (3.36)$$

Tabela 3.1: Lista dos parâmetros utilizados nos justes.

b_0, b_1	<i>Nível de Background</i>
E	Razão das intensidades integradas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$
$y_j(j=1 \text{ para } n)$	Altura do perfil para j-ésimo ponto em $P(x)$
I_k	Intensidade integrada da k-ésimo reflexão
T_k	Posição do pico
W_k^{escala}	Fator de escala para largura do pico

Onde X corresponde a 2θ , T é a posição do pico e W^{escala} para a largura total da meia altura (FWHM). O ajuste da função é definido como:

$$Y(X) = B(X) + \sum_K I_K P(X)_K \quad (3.37)$$

Onde $B(X)$ é a intensidade do *background*, I_k é a intensidade integrada da k-esima reflexão e a somatória é sobre todos os k's, para o qual $P(X)_k$ tem valores finitos em X. A interpolação linear pode ser usada para representar a intensidade do background em um pequeno intervalo 2θ e é dada por:

$$B(X) = b_0 + b_1X \quad (3.38)$$

Onde b_0 e b_1 são parâmetros ajustáveis.

3.4.11 Ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

O parâmetro I_k e W^{escala} devem ser refinados como parâmetros de mínimos quadrados.

A seguinte função é minimizada no método dos mínimos quadrados.

$$D = \sum_i^N w_i [Y(X_i)_{obs} - Y(X_i)_{cal}]^2 \quad (3.39)$$

Onde $Y(X_i)_{obs}$ e $Y(X_i)_{cal}$ são as intensidades observadas e calculadas respectivamente no i-ésimo passo, N é o número de intensidades e w_i é peso atribuído para i-ésima observação a na qual $w_i = Y(X_i)_{obs}^{-1}$.

Os fatores R_p , R_{wp} e χ^2 são definidas como:

$$R_p = \frac{100 \sum_{i=1}^N |Y(X_i)_{obs} - Y(X_i)_{cal}|}{\sum_{i=1}^N Y(X_i)_{obs}}$$

$$R_{wp} = 100 \left\{ \sum_i^N w_i [Y(X_i)_{obs} - Y(X_i)_{cal}]^2 \left[\sum_i^N w_i [Y(X_i)_{obs}^2]^{-1} \right] \right\}^{1/2} \quad (3.40)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^N w_i [Y(X_i)_{obs} - Y(X_i)_{cal}]^2}{(N-M)} \quad (3.41)$$

Onde M é número de parâmetros variados.

3.5 Le Bail.

Este método é utilizado para ajustar os padrões de difração quando se conhece o sistema cristalino e o grupo espacial, mas sem recorrer as posições dos átomos dentro célula unitária. A principal aplicação deste método é a obtenção em conjunto de intensidades integradas que podem ser usadas para a solução de estruturas desconhecidas. Há certa importância neste método devido a uma forte conexão como método de Rietveld, sendo usado muitas vezes para se obter bons valores dos parâmetros que serão usados posteriormente no método de Rietveld [38].

Um aspecto interessante desse método é que apenas os parâmetros da célula unitária e picos (comprimento e forma) são variados na minimização dos mínimos quadrados, mas é um método que exige mais ciclos de iteração que o método de Rietveld [38].

3.6 RIETAN-FP.

RIETAN-FP é um programa de refinamento de Rietveld desenvolvido por Fujio Izumi [39]. O programa é codificado na linguagem Fortran. Pode ser utilizado para difração de raios X, nêutrons e simulações. Os quatro sistemas principais do Rietan-FP:

- Padrão de composição pelo método de Le Bail.
- Refinamento de parâmetros de rede e estruturais pelo método Rietveld.
- Cálculo da densidade eletrônica pelo método da máxima da entropia (MEM).
- Decomposição do padrão local de ajuste do perfil individual (uma técnica um pouco ultrapassada e impraticável).

Este software vem sendo muito utilizado por pesquisadores, principalmente no Japão e vários artigos já foram publicados até agora [40] [41] [39].

A vantagem sobre outros programas de refinamento é a estabilidade, a convergência automática para um mínimo, a velocidade de refinamento, simplicidade para o manuseio do programa, implementação de uma versão modificada da função de perfil pseudo-Voigt por Toraya e uma estreita colaboração com um sistema de visualização 3D no programa VESTA, que permite a avaliação rápida dos resultados obtidos pelo refinamento [42].

Entre outros programas do pacote temos:

1. PRIMA: É um programa escrito em Fortran para analisar dados de raios X e de difração de nêutrons pelo método da máxima entropia, (MEM). O PRIMA pode determinar densidades tridimensionais (3D) de elétrons a partir de dados de difração de raios X, e densidades nucleares (3D) a partir de dados de difração de nêutrons.

2. MADEL: Codificado em Fortran é um programa para calcular os sítios de potenciais locais ϕ_i e calcular a energia de Madelung E_M de cristais iônicos via método de Fourier [43].

3. ALBA: Codificado em Fortran é um programa para análise de Maximização da Entropia de Petterson (MEP) utilizando das intensidades integradas estimadas pelo método de Le Bail a partir de dados de difração de dados de monocristais. As intensidades das reflexões integradas sobrepostas em dados de difração de pó são melhoradas pelo método MEP. Isto favorece a análise ab initio da estrutura a partir de dados de difração de pó. O nome do program significa Apos Analise de Le Bail (*After Le Bail Analysis*)

4. ORFEE: Calcula ângulos e distâncias interatômicas.

3.7 FullProf

Outro pacote muito utilizado atualmente para análise quantitativa dos dados de difração é o FullProf suite (para Windows e Linux) que pode ser obtido no sitio do programa de modo gratuito, é um conjunto de programas cristalográficos (FullProf, WinPLOTR, EdPCR, GFourier, etc .), desenvolvido principalmente para análise de Rietveld (refinamento estrutural) de nêutrons (comprimento de onda constante, espalhamento nuclear e magnético) ou raios X, de dados de difração de pó coletados com passo constante ou variável em 2θ (ângulo de espalhamento) [44].

3.8 Rietan-FP vs FullProf.

Neste trabalho se optou quase inteiramente por utilizar o Rietan-FP, não por ser mais simples, mas porque o programa tem integrado em seu pacote a análise das densidades eletrônicas pelo método da máxima entropia (MEM). No FullProf Suite temos integrado a análise das densidades eletrônicas pelo método de Fourier por motivos que serão discutidos mais adiante se optou pelo MEM.

O programa Rietan-FP apresenta um refinamento mais estável e não é necessário fazer o refinamento parâmetro por parâmetro. O programa já possui uma sequência para refinar automaticamente cada parâmetro cabendo ao usuário apenas avaliar se os parâmetros refinados possuem significado físico adequado. Também podemos definir a sequência que desejarmos.

Os problemas encontrados a princípio para utilizar o Rietan-FP foram: a interface de entrada de parâmetros não é amigável (levou algum tempo para entender os parâmetros mais importantes) e poucos artigos que se discute uma estratégia de refinamento.

3.9 Fator de deslocamento isotrópico:

Os efeitos induzidos termicamente pelas vibrações dos átomos produzem uma mudança na difração de raios X, e isto foi inicialmente analisado por Debye em 1913. Neste estudo, ele assume que cada átomo oscila numa posição média no cristal, como um oscilador harmônico, e que cada um pode vibrar independentemente de todos os outros [45].

Os átomos estão em um movimento contínuo oscilante sobre suas posições de equilíbrio, que são determinados por suas coordenadas triplas (x, y, z). Para levar em conta essas vibrações, o fator de temperatura é introduzido na equação geral do fator de estrutura.

É interessante notar que de acordo com uma recomendação emitida pela União Internacional de Cristalografia (IUCr), os parâmetros correspondentes que representam o fator de temperatura devem ser referidos como "parâmetros de deslocamento atômico" ao invés dos parâmetros chamados de "temperatura" ou "parâmetros térmicos". Esta sugestão baseia-se no fato de que esses parâmetros, quando determinados a partir do experimento de difração de raios X, representam o total combinado dos vários efeitos em adição a deslocamentos causados por movimento térmico. Eles incluem deformação da densidade eletrônica ao redor do átomo devido à ligação química, absorção, porosidade, e assim por diante, mesmo estes influenciando o fator de estrutura em um grau muito menor do que o movimento térmico.

Vários níveis diferentes de aproximações na expressão dos parâmetros de deslocamento atômico podem ser usados. Na forma mais simples, os parâmetros de deslocamento atômico do n-ésimo átomo é representado como [45]:

$$f = f_0 e^{-2M} \quad (3.42)$$

Onde f é fator de estrutura, f_0 é o fator de estrutura na ausência de qualquer deslocamento atômico. E

$$M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (3.43)$$

Onde B é o parâmetro de deslocamento do n -ésimo átomo, θ é o ângulo de Bragg, e λ é o comprimento de onda. Este é então chamado de aproximação isotrópica, a qual assume probabilidade de um átomo se desviar de igual maneira em qualquer direção, os átomos então são considerados como esferas perfeitas.

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (3.44)$$

$\langle u^2 \rangle$ é media de deslocamento do átomo de sua posição média.

Os parâmetros de deslocamento isotrópicos só tem um significado físico quando eles são positivos. Dependendo da natureza do material, eles normalmente variam dentro de intervalos relativamente estreitos na temperatura ambiente. Para cristais inorgânicos iônicos e compostos intermetálicos, o intervalo típico de B é de $\sim 0,5$ até $\sim 1 \text{ \AA}^2$, para outros compostos inorgânicos, B varia a partir de ~ 1 até $\sim 3 \text{ \AA}^2$. Como pode ser visto na figura 3.11, um valor elevado do parâmetro de deslocamento atômico leva a uma diminuição rápida da amplitude do fator de estrutura em relação ao aumento dos ângulos de Bragg.

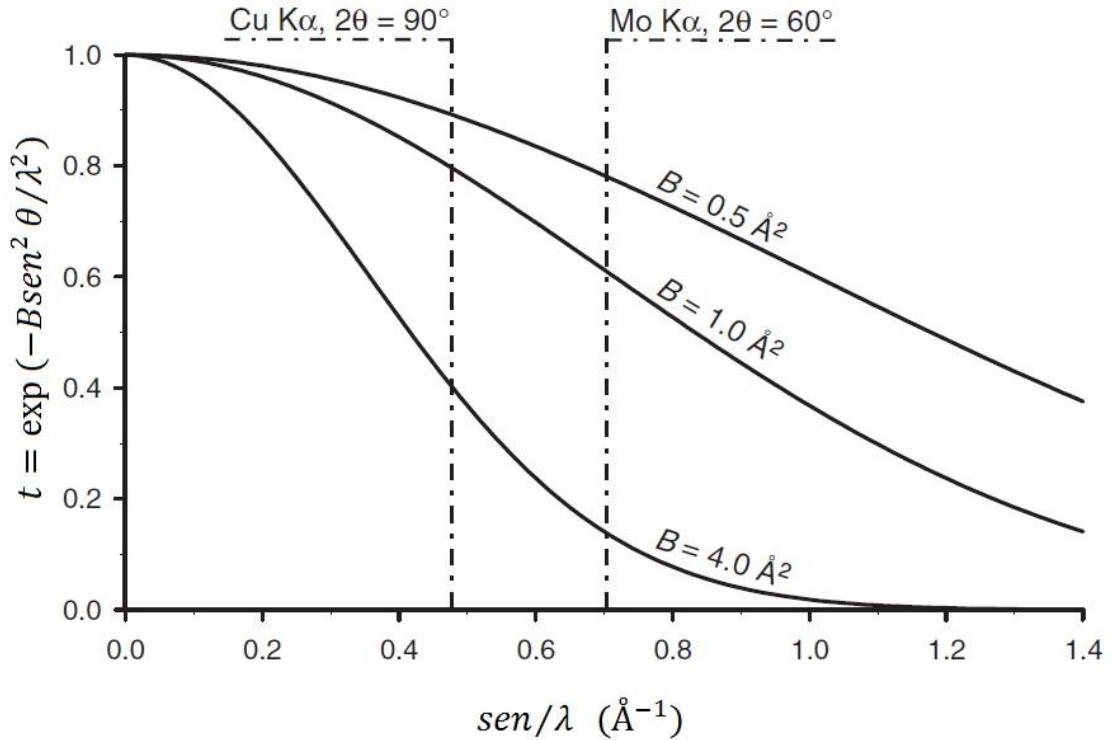


Figura 3.11: Fator de temperatura como uma função de $\sin \theta / \lambda$ para vários parâmetros de deslocamento atômicos: $B = 0,5, 1,0$ e $4,0 \text{ \AA}^2$ usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ e $\text{Mo K}\alpha$. (Adaptado da ref. [45]).

Se os parâmetros B de todos os átomos tornarem-se negativos, estes devem ser reavaliados e refinados ou o experimento deve ser repetido para minimizar a influência instrumental sobre a distribuição de intensidades de picos de Bragg [45].

3.10 Fator de deslocamento anisotrópico:

Nesta análise geralmente assume-se a aproximação de Gauss, que supõe que o efeito combinado das vibrações térmicas e dos deslocamentos estatísticos no tempo e médias espaciais produz uma distribuição Gaussiana para cada átomo em torno da sua posição média.

$$T(h) = \exp[-2\pi^2 \langle (\vec{h} \cdot \vec{u})^2 \rangle] \quad (3.44)$$

$$T(h) = \exp[-2\pi^2 \langle (\vec{h} \cdot \vec{u})(\vec{u} \cdot \vec{h}) \rangle] \quad (3.45)$$

Essas equações fundamentais assumem formas diferentes de acordo com os vetores de base. Vamos supor que o primeiro vetor de difração é referido à base da rede recíproca e o vetor deslocamento atômico para a base da rede direta, como se segue:

$$\begin{aligned}
\vec{h} &= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \\
&\equiv h_1\vec{a}^1 + h_2\vec{a}^2 + h_3\vec{a}^3 \\
&= \sum_{i=1}^3 h_i\vec{a}^i \quad (3.46)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\vec{u} &= \Delta x\vec{a} + \Delta y\vec{b} + \Delta z\vec{c} \\
&\equiv \Delta x^1\vec{a}_1 + \Delta x^2\vec{a}_2 + \Delta x^3\vec{a}_3 \\
&= \sum_{i=1}^3 \Delta x^i\vec{a}_i \quad (3.47)
\end{aligned}$$

O produto escalar de (3.47) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
\vec{h} \cdot \vec{u} &= \left(\sum_{i=1}^3 h_i\vec{a}^i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^3 \Delta x^i\vec{a}_i \right) \\
&= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_i\Delta x^j\delta_j^i \\
&= \sum_{j=1}^3 h_j\Delta x^j \quad (3.48)
\end{aligned}$$

E similarmente:

$$\vec{u} \cdot \vec{h} = \sum_{l=1}^3 \Delta x^l h_l \quad (3.49)$$

Utilizando aqui as propriedades da rede recíproca, inserimos (3.48) e (3.49) em (3.45), para obtemos $T(h)$.

$$T(h) = \exp[-2\pi^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 h_j \langle \Delta x^j \Delta x^l \rangle h_l] \quad (3.50)$$

$$\equiv \exp[-\sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 h_j \beta^{jl} h_l] \quad (3.51)$$

Com

$$\beta^{jl} = 2\pi^2 \langle \Delta x^j \Delta x^l \rangle \quad (3.52)$$

A quantidade β^{jl} definida por 3.50 e 3.51 é uma das formas frequentemente empregadas para a representação do parâmetro de deslocamento anisotrópico. Para um átomo, cada componente β^{jl} é $2\pi^2$ vezes uma média de um produto de duas componentes de um vetor de deslocamento atômico, este último é referido como uma base da rede direta.

Outras formas bem conhecidas dos parâmetros de deslocamento atômico são U^{jl} e B^{jl} que às vezes são preferíveis por terem dimensões de comprimento e podem ser diretamente associadas com os deslocamentos quadráticos médios do átomo considerado nas suas direções correspondentes. As relações necessárias são mostradas em uma única equação e suas demonstrações podem ser encontradas na referência [46].

$$U^{jl} = \frac{\beta^{jl}}{2\pi^2 a^j a^l} = \frac{B^{jl}}{8\pi^2} \quad (3.53)$$

Os parâmetros de deslocamento anisotrópico também podem ser representados num formato de um tensor T_{ij} , isto é, uma matriz quadrada simétrica em relação à sua diagonal principal. Para β^{jl} é dada como:

$$\beta^{jl} = \begin{pmatrix} \beta^{11} & \beta^{12} & \beta^{13} \\ \beta^{12} & \beta^{22} & \beta^{23} \\ \beta^{13} & \beta^{23} & \beta^{33} \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

Todos os nove elementos do tensor β^{jl} estabelecem a orientação do elipsóide na base de coordenadas da rede cristalina. Os elementos da diagonal do tensor, β^{ii} ($i = 1,2,3$), descrevem o parâmetro de deslocamento atômico ao longo dos três eixos mutuamente perpendiculares do elipsóide. Assim, semelhante ao parâmetro de deslocamento isotrópico, eles não podem ser negativo, e devem ter valores razoáveis à temperatura ambiente, tal como estabelecido pela natureza do material [34].

Todos os elementos não diagonais podem ser tanto positivos ou negativos, mas certas relações entre eles e os parâmetros da diagonal devem ser observados, como mostrado em 3.55, 3.56 e 3.57 para:

$$B^{jj} > 0 \quad (3.55)$$

$$B^{jj}B^{jl} > (B^{jl})^2 \quad (3.56)$$

$$B^{11}B^{22}B^{33} + (B^{12})^2(B^{13})^2(B^{23})^2 > B^{11}(B^{23})^2 + B^{22}(B^{13})^2 + B^{33}(B^{12})^2 \quad (3.57)$$

As três formas de apresentar o fator de deslocamento anisotrópico são dadas a seguir:

$$f = \exp[-(\beta_{11}^j h^2 + \beta_{22}^j k^2 + \beta_{33}^j l^2 + 2\beta_{12}^j hk + 2\beta_{13}^j hl + 2\beta_{23}^j kl)] \quad (3.58)$$

$$f = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}^j h^2 a^{*2} + B_{22}^j k^2 b^{*2} + B_{33}^j l^2 c^{*2} + 2B_{12}^j hka^*b^* + 2B_{13}^j hla^*c^* + 2B_{23}^j klb^*c^*)] \quad (3.59)$$

$$f = \exp[-2\pi^2(U_{11}^j h^2 a^{*2} + U_{22}^j k^2 b^{*2} + U_{33}^j l^2 c^{*2} + 2U_{12}^j hka^*b^* + 2U_{13}^j hla^*c^* + 2U_{23}^j klb^*c^*)] \quad (3.60)$$

São seis parâmetros por átomo. Como se segue a partir de 3.58 e 3.59, as relações entre B^{jl} e U^{jl} são idênticas e ambos são medidos em Å^2 . Os parâmetros β^{jl} em 3.58 são adimensionais, mas podem ser facilmente convertidos em B^{jl} e U^{jl} [34].

Por último, se todos os termos fora da diagonal da matriz forem zero e $U^{11} = U^{22} = U^{33} = U_{iso} = \langle u^2 \rangle$ que é o parâmetro de deslocamento isotrópico que é o termo refinado no método de Rietveld como um fator B, $B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso}$.

3.11 MEM - Método da Maximização da Entropia.

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

O método da máxima entropia (MEM) é uma abordagem versátil para a estimativa de um modelo a partir de uma quantidade limitada de dados utilizando informações fornecidas pela maximização da entropia consistentes com quantidades físicas observadas [47].

A técnica tem sido aplicada para determinação da densidade eletrônica e nuclear a partir de dados de difração de raios X e nêutrons baseado no análise de Rietveld. Este procedimento utiliza a intensidade de cada pico de reflexão e o resultado observado do fator de estrutura. Estes são analisados pelo MEM para fornecer a densidade eletrônica e nuclear em 3D (figura 3.12).

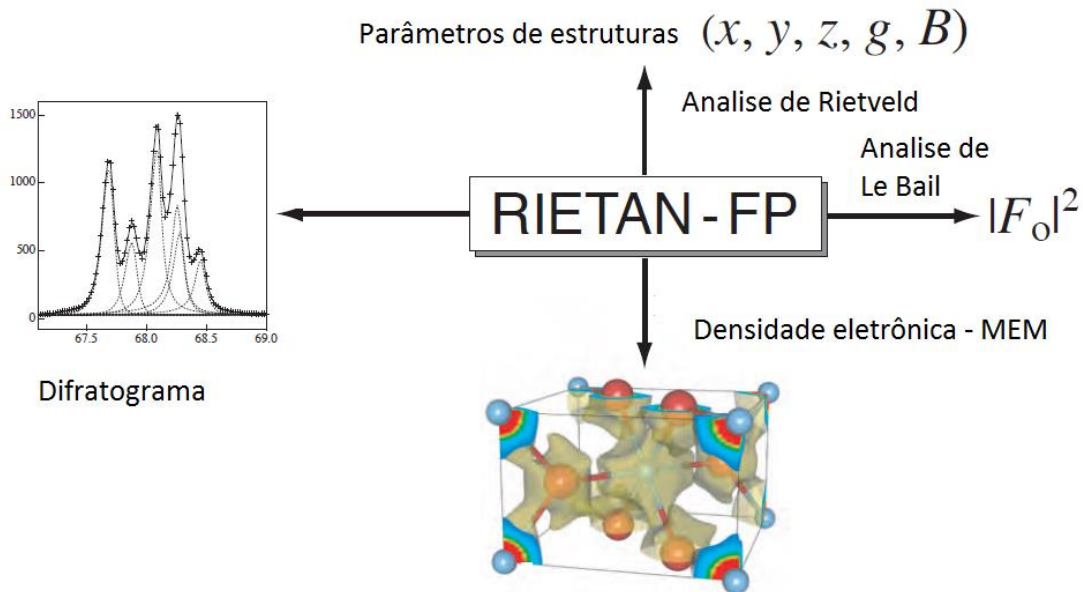


Figura 3.12: Esquema do tratamento dos dados, obtidos pelo método Rietveld da construção da densidade eletrônica pelo programa Rietan (Adapado da ref. [1]).

O método da máxima entropia (MEM) é uma técnica de teoria de informação e teoria estatística que foi desenvolvida pela primeira vez no domínio da radioastronomia para melhorar a informação obtida a partir de dados com ruídos.

O MEM é aplicado em conjunto com o método de Rietveld o que possibilita a precisão da análise da densidade eletrônica e da deformação causada por dopagens. A densidade eletrônica é calculada a partir de $F_o(\vec{H})$ na síntese de Fourier.

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

$$F(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (3.61)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{H}) \exp(-2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{H} \quad (3.62)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{H} \quad (3.63)$$

Entretanto para o cálculo da densidade eletrônica a fase dos raios X é perdida no processo da medida. Esta perda é conhecida como o problema central da cristalografia [48]. A partir da técnica do MEM esta informação faltante é corrigida. A partir da “recuperação” desta fase pelo método da máxima entropia, é construída a imagem 3D da densidade eletrônica.

O princípio geral do método da máxima entropia (MEM) é encontrar as informações relativas à entropia S . Esta teoria se baseia nas equações da termodinâmica estatística. Nesta dissertação seguiremos o formalismo de Collins, baseado na expressão da entropia de Jaynes [48].

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

$$S[\rho(\vec{r})] = - \sum_{j=1}^M p(\vec{r}) \ln \left(\frac{p(\vec{r})}{m(\vec{r})} \right) \quad (3.64)$$

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

$$p(\vec{r}_j) = p_j = \frac{\rho(\vec{r}_j)}{\sum_{j=1}^M \rho(\vec{r}_j)} \quad (3.65)$$

e

$$m(\vec{r}_j) = m_j = \frac{\rho_0(\vec{r}_j)}{\sum_{j=1}^M \rho_0(\vec{r}_j)} \quad (3.66)$$

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

Aplicada sobre um procedimento iterativo. A entropia $S[\rho(\vec{r})]$ é maximizada sob as seguintes restrições:

$$\rho_j > 0 \quad (3.67)$$

$$C[p(\vec{r})] = \chi^2 = \frac{1}{M_F} \sum_{K=1}^N \left[\frac{|F_K^{obs}(\vec{H}) - F_K^{cal}(\vec{H})|}{\sigma(F_K)} \right]^2 = N \quad (3.68)$$

$$\sum_{j=1}^{N_b} \bar{\rho}_j = 1 \quad (3.69)$$

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

A normalização de (3.69) mantém a distribuição da densidade eletrônica na célula unitária. $F(\vec{h}_K)$ é obtido pela soma sobre todos os pontos M da rede e é dado por

$$F(\vec{h}_K) = \frac{V_{cel. unit.}}{M} \sum_{j=1}^M \rho(\vec{r}_j) \exp\{2\pi i \vec{h}_K \cdot \vec{r}_j\} \quad (3.70)$$

Sendo que $V_{cel. unit.}$ é o volume da célula unitária e \vec{h}_K vetor da rede recíproca. Para impor a S as restrições 3.67, 3.68 e 3.69 utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange λ na função de minimização.

$$L(\lambda) = S(\rho(\vec{r}_j)) - \lambda \chi^2 \quad (3.71)$$

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

$$\nabla_{\rho}(L) = \nabla_{\rho}(S) - \lambda \nabla_{\rho}(\chi^2) = 0 \quad (3.72)$$

De forma equivalente:

$$\nabla_{\rho}(S) = \lambda \nabla_{\rho}(\chi^2) \quad (3.73)$$

Para cada ponto da rede j , isto corresponde.

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_j} = \lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial \rho_j} \quad (3.74)$$

No caso de uma densidade uniforme a priori, $\rho_0(\vec{r}_j) = \rho_{0j} = \rho_0$ para todos os pontos da rede j . Usando a diferencial de S utilizando a equação 3.74, temos.

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_j} = -\frac{1}{\sum_{j=1}^M \rho_j} \ln\left(\frac{\rho_j}{A}\right) \quad (3.75)$$

sendo A é uma constante. Substituindo na equação 3.75, então:

$$\rho_j = A \exp\left\{-\lambda(\sum \rho_j) \frac{\partial c}{\partial \rho_j}\right\} \quad (3.76)$$

A constante A pode ser selecionada como:

$$A \approx \exp\{\sum \rho_j \ln \rho_j\} \quad (3.77)$$

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

Assim:

$$\frac{\partial F_{cal}(\vec{H})}{\partial \rho_j} = \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.78)$$

A densidade ρ_j na iteração $(n+1)^o$ obtida com a equação (3.78) como [48]:

$$\rho(\vec{r}_j, n + 1) = \exp \left[\ln \sum_j p_j \ln \rho_j(n) + \lambda F(0) \sum_{\vec{H}} \frac{2}{\sigma(\vec{H})} \left| F_{\text{obs}}(\vec{H}) - F_{\text{cal}}(\vec{H}) \right| \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \right] \quad (3.79)$$

com:

$$F(0) = \frac{V_{\text{cel.unit.}}}{M} \sum_{j=1}^M \rho(\vec{r}_j) \quad (3.80)$$

3.12 MEM *vs* Mapa de Fourier.

Estudos de MEM vêm ganhando impulso por causa da viabilidade de mapear as densidades de elétrons com alta precisão. Distribuições de densidade eletrônicas bem resolvidas e claras são obtidas a partir deste método.

Além disso, os resultados do MEM se assemelham quase que verdadeiramente as densidades eletrônicas da estrutura ao contrário dos métodos convencionais de Fourier, que fornecem informações tendenciosas, devido a muitas razões, sendo a maior delas o erro das densidades eletrônicas negativas.

Uma comparação entre as densidades eletrônicas obtidas via MEM com as obtidas via Mapas de Fourier convencional pode ser vista nas figuras 3.13a e 3.13b. As figuras obtidas via MEM apresentam as densidades eletrônicas em alta resolução, ou seja, são bem claras e resolvidas. As posições e as deformações sofridas pelas densidades eletrônicas dos átomos podem ser facilmente identificadas, mesmo com resolução diminuída (figura 3.13c). Ao contrário, nos mapas de Fourier obtidos de forma convencional não temos uma idéia clara de onde estão posicionados os átomos [49].

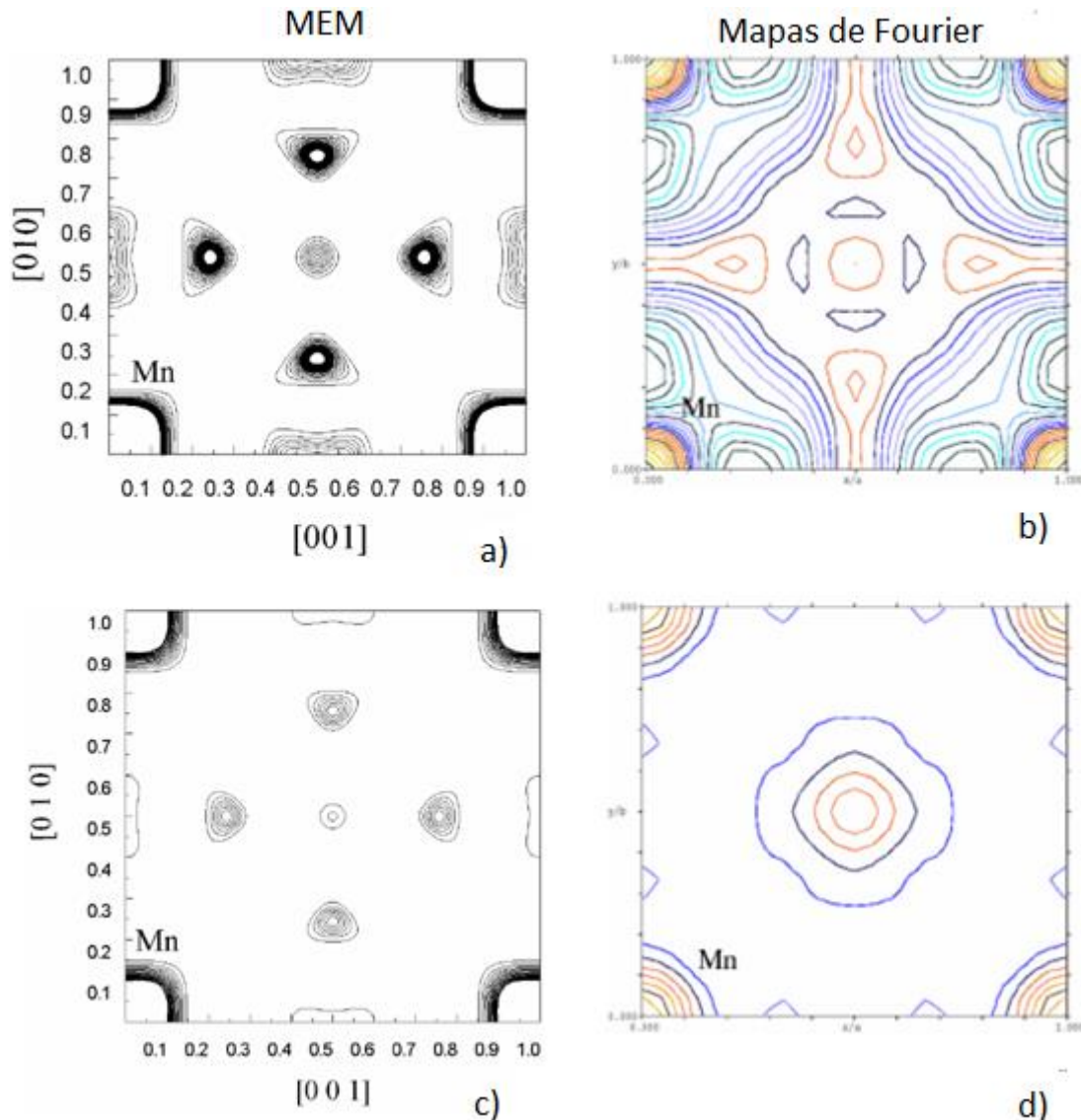


Figura 3.13: Densidade eletrônica do composto MnHg, comparação de MEM e Mapas de Fourier em alta a) e b), baixa resolução c) e d) baixa resolução [49].

Fica claro que é muito mais vantajoso se fazer a análise de valência, natureza de ligação, força de ligação via MEM do que por método de Fourier convencional.

O método MEM é reconhecido como a técnica de super resolução que pode revelar informações mais complexas de qualquer sistema envolvido [50].

3.13 Preparação das Amostras:

Foram utilizadas duas amostras de BiFeO_3 BFO preparadas de maneiras diferentes. Na primeira, utilizou-se a moagem de altas energias (HEBM) na qual as nanopartículas de BFO foram preparadas utilizando a proporções estequiométricas dos precursores - óxido de

bismuto (Bi_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Para a moagem em altas energias dos pós, utilizou-se um moinho planetário Retsch PM 100 a uma velocidade de 200 rpm, a uma razão de 40:1, massa das esfera por massa da amostra. A amostra foi sinterizada a 860 °C durante 1 minuto a uma taxa de 40° C/seg e então submetida a um arrefecimento rápido, a partir da temperatura de sinterização até à temperatura ambiente [17].

A segunda amostra foi preparada por co-precipitação via rota química na proporção Bi/Fe = 1, em um béquer contendo água deionizada a uma temperatura entre 60-70°C e sob agitação constante, adicionou-se primeiramente o nitrato de bismuto, juntamente com ácido nítrico 65%. Após a completa dissolução deste sal, observou-se que a solução manteve-se incolor, sem a formação de precipitados. Então, adicionou-se gota a gota a solução de nitrato de ferro, juntamente com a solução de MOH 12 mol/L á solução de bismuto, até o pH atingir aproximadamente 8. A temperatura foi então aumentada de modo que permanecesse em torno de 90°C para promover a reação. Após cerca de 2 horas, no final da reação, um gel foi formado, o gel foi filtrado, lavado e secado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100°C, para remover o excesso de água. Após o gel ser seco em estufa por 24 horas, realizou-se um tratamento térmico na amostra semelhante ao utilizado na amostra obtida pro moagem [51].

3.14 Experimental:

As medidas de difração de raios X de alta resolução foram realizadas no difratômetro instalado na estação experimental XPD no LNLS Campinas – Brasil.

O comprimento de onda do feixe incidente foi de $\lambda = 1,377580 \text{ \AA}$ (energia de 9KeV) utilizando com amostra padrão o pó de alumina (679a) do *National Institute of Science and Technology* (NIST). As medidas foram coletas em um intervalo de $17^\circ < 2\theta < 100^\circ$ em temperatura ambiente (300K) a amostra foi colocada em um porta-amostras giratório para evitar efeitos de direção preferencial.

Os padrões de difração foram analisados por refinamento de Le Bail e Rietveld utilizando os programas FullProf e Rieten-FP e as densidade eletrônicas foram calculadas pelo programa PRIMA e visualizadas no programa VESTA.

A descrição da estratégia de cada refinamento realizado está apresentada junto com as discussões no capítulo de resultados (Capítulo 4).

4. Resultados

4.1 Refinamento de Le Bail

4.1.1 Apresentação:

Inicialmente serão apresentadas as análises dos padrões de difração utilizando o método de Le Bail, de pós de BFO obtidos pela rota mecânica e pela rota química tendo como modelos alguns grupos espaciais diferentes. O intuito é verificar que dentre os grupos espaciais abordados apenas os grupos espaciais $R3c$ e Cc se ajustam satisfatoriamente.

4.1.2 Iniciando a análise via Le Bail.

Como já foi discutida no capítulo de revisão bibliográfica, a ampla maioria dos artigos científicos aceita e adota há algumas décadas para BFO na fase α a simetria romboedral com grupo espacial $R3c$ para descrever sua estrutura.

No entanto recentemente alguns artigos vêm propondo novas simetrias para o BFO. Entre estes trabalhos destacam-se o trabalho teórico de Íñiguez e colaboradores [7] e o trabalho experimental de Sosnowska e colaboradores [8]. Seguindo estes trabalhos, foram selecionados alguns grupos espaciais. Uma análise inicial da possibilidade de se usar estes grupos espaciais em um refinamento de Rietveld através do método de Le Bail.

Os parâmetros iniciais utilizados nos ajustes usando o método de Le Bail são aqueles obtidos por Íñiguez e colaboradores usando cálculos de primeiros princípios [7]. Os ajustes foram realizados utilizando-se o programa FullProf. A tabela 4.1 ilustra os dados cristalográficos que foram utilizados como parâmetros iniciais para os ajustes de Le Bail dos difratogramas das amostras obtidas via rotas mecânica e química.

4.1.3 Amostra obtida por moagem de altas energias.

A figura 4.1 ilustra os ajustes obtidos para os grupos espaciais Cm , Pc , $Pna2_1$ e $Pnma$. Estes testes foram feitos apenas para o difratograma da amostra preparada via rota mecânica.

Os teste foram feitos apenas para a amostra preparada via rota mecânica.

Tabela 4.1: Parâmetros iniciais utilizados nos ajustes de Le Bail dos difratogramas das amostras obtidas via rota mecânica e química do BFO.

Simetria	Grupos Espaciais	Parâmetros de rede
Monoclínica	Cm	$a = 9.534\text{Å}, b = 7.38\text{Å}, c = 3.804\text{Å}; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 86.6^\circ$
Monoclínica	Pc	$a = 7.291\text{Å}, b = 5.291\text{Å}, c = 5.315\text{Å}; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 139.46^\circ$
Ortorrômbica	$Pna2_1$	$a = 5.314\text{Å}, b = 5.31\text{Å}, c = 9.452\text{Å}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$Pnma$	$a = 5.65\text{Å}, b = 7.70\text{Å}, c = 5.421\text{Å}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedral	$R3c$	$a = b = 5.559\text{Å}, c = 13.782\text{Å}; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínica	Cc	$a = 9.824\text{Å}, b = 5.577\text{Å}, c = 5.631\text{Å}; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 125.81^\circ$

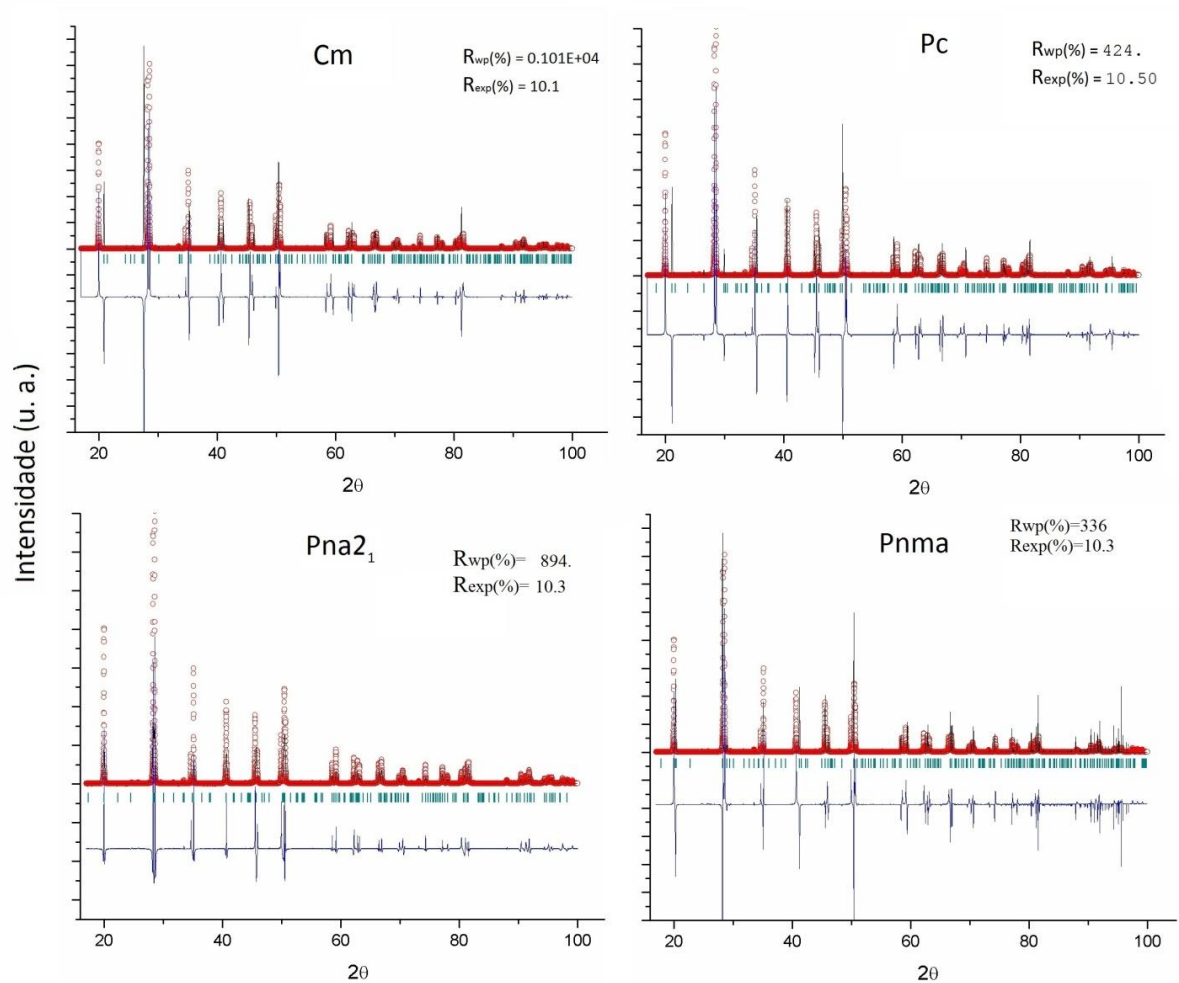
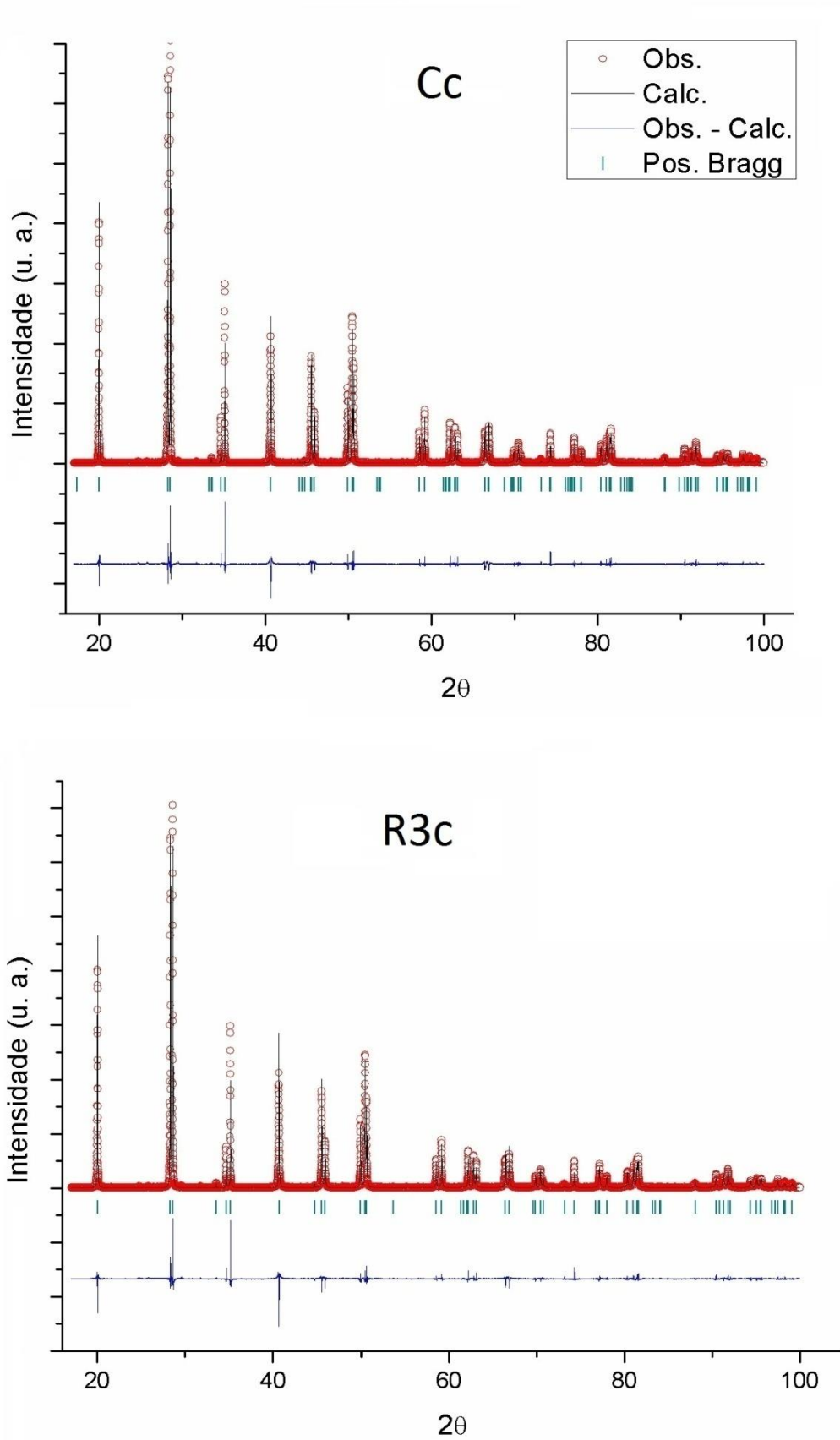


Figura 4.1: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica. Ajustes obtidos para os grupos espaciais *Cm*, *Pc*, *Pna21* e *Pnma* usando-se o método de Le Bail.

Na figura 4.1 podemos observar que não há uma boa concordância entre o padrão calculado e o padrão de difração experimental do BFO. Isto pode ser ilustrado através dos altos valores dos índices do R_{wp} e R_{exp} e também pelo fato do refinamento divergir já nos primeiros ciclos de ajuste.

A figura 4.2 ilustra os difratogramas de raios X ajustados pelo método de Le Bail para a amostra preparada via rota mecânica, utilizando os grupos espaciais *R3c* e *Cc*.



Figuras 4.2: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica. Ajustes obtidos para os grupos espaciais $R3c$ e Cc usando-se o método de Le Bail.

O ajuste apresenta uma boa concordância entre o padrão calculado e o padrão de difração experimental em comparação com os outros grupos espaciais testados. Podemos observar que os ajustes são equivalentes para os dois grupos espaciais utilizados.

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados obtidos nos ajustes.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede obtidos para as possíveis fases do BFO - rota mecânica, utilizando-se o método de Le Bail.

	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	5,5774 (3)	9,7895(7)
<i>b</i> (Å)	-	5,5767(4)
<i>c</i> (Å)	13.864 (1)	5,6313 (5)
α (°)	90	90
β (°)	90	125,904(5)
γ (°)	120	90
R_{wp} (%)	17,4	16,7
R_{exp} (%)	12,3	11,9
χ^2	3,40	3,15

Além disso, com o objetivo de melhorar a concordância, entre os pontos experimentais e o padrão calculado, para proceder ao refinamento de Le Bail usamos um modelo de coexistência das fases *R3c* e *Cc* (figura 4.3).

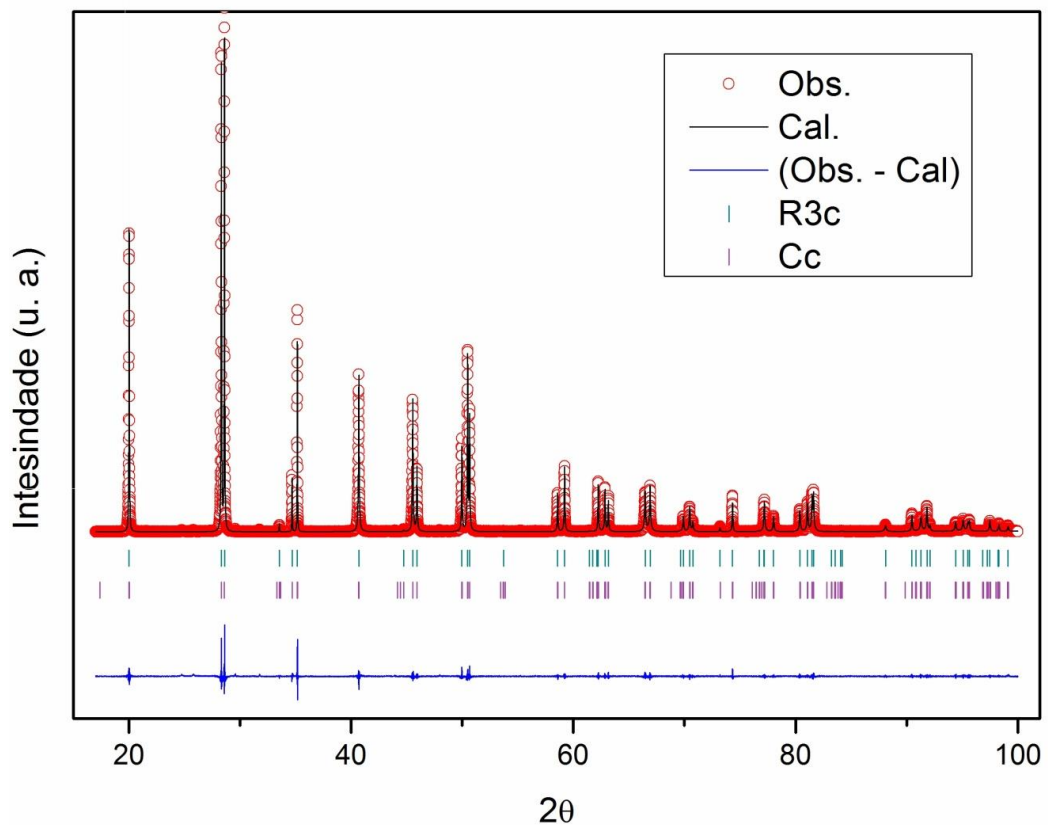


Figura 4.3: Refinamento de Le Bail da amostra obtida via rota mecânica utilizando o modelo de coexistência dos grupos espaciais *R3c* e *Cc*.

Usando este novo modelo, foi observada uma melhora significativa na concordância entre o padrão calculado e o padrão de difração experimental. Pode-se destacar que com o modelo de duas fases foi possível se obter o padrão de diferentes intensidades nos picos principais do difratograma experimental do BFO.

Na tabela 4.3 podemos ver os dados obtidos utilizando-se o modelo de duas fases. Fica claro que o erro caiu pela metade e os parâmetros de rede modificaram-se pouco em comparação com os refinamentos para as fases individuais.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede obtidos no refinamento de Le Bail da amostra obtida via rota mecânica utilizando o modelo de coexistência dos grupos espaciais $R3c$ e Cc .

	$R3c$	Cc
a (Å)	5,5772 (1)	9,788(1)
b (Å)	-	5,578(2)
c (Å)	13,8645(4)	5,629(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	125,91(2)
γ (°)	120	90
Rwp(%)		14,3
Rex(%)		10,9
χ^2		1.721

4.1.4 Amostra obtida por rota química.

Nesta etapa analisaremos os difratogramas de raios X da amostra produzida via rota química. Descartamos os grupos espaciais que não mostraram boa concordância obtido via rota mecânica. Ou seja, analisaremos apenas os grupos espaciais $R3c$ e Cc e a coexistências das duas fases.

A figura 4.4 ilustra os difratogramas refinados pelo método de Le Bail com as fases $R3c$ e Cc . Individualmente pode se observar que a concordância entre o padrão calculado e o padrão experimental não foi tão boa em comparação com os refinamentos realizados no difratograma da amostra obtida via rota mecânica. Além disso, observam-se traços de fases espúrias, o que provavelmente atrapalhou o processo de obtenção de uma melhor concordância.

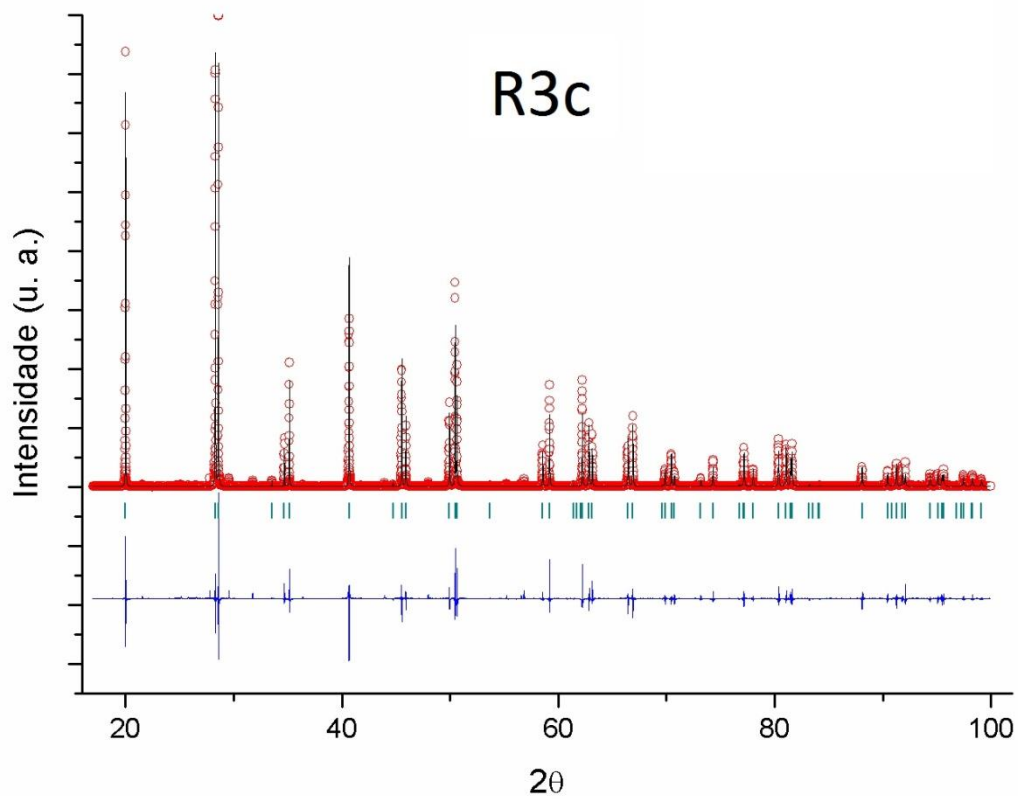
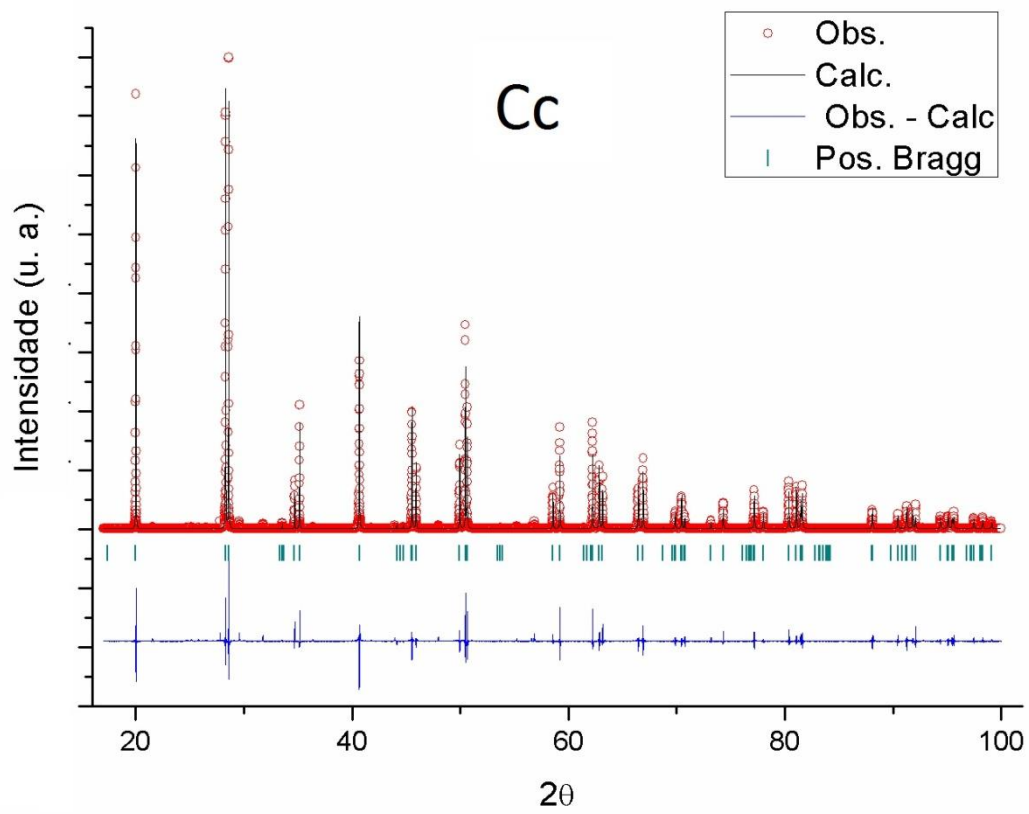


Figura 4.4: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química. Ajustes obtidos para os grupos espaciais $R3c$ e Cc usando-se o método de Le Bail.

A tabela 4.4 apresenta os parâmetros de rede encontrados para a amostra preparada via rota química. Houveram poucas mudanças nestes parâmetros em comparação com a rota mecânica, entretanto o fator χ^2 aumentou muito.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede obtidos para as possíveis fases do BFO-rota química, utilizando-se o método de Le Bail.

	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	5,5774 (3)	9,7898 (6)
<i>b</i> (Å)	-	5,5765 (4)
<i>c</i> (Å)	13,8661 (9)	5,6319 (4)
α (°)	90	90
β (°)	90	125,913 (3)
γ (°)	120	90
Rwp(%)	22,8	22,5
Rex(%)	16,8	15,8
χ^2	4,64	4,51

Utilizando o modelo de coexistência das fases houve uma melhora considerável no ajuste. Para esta amostra, com o modelo de duas fases, também foi possível se obter o padrão de diferentes intensidades nos picos principais do difratograma experimental do BFO.

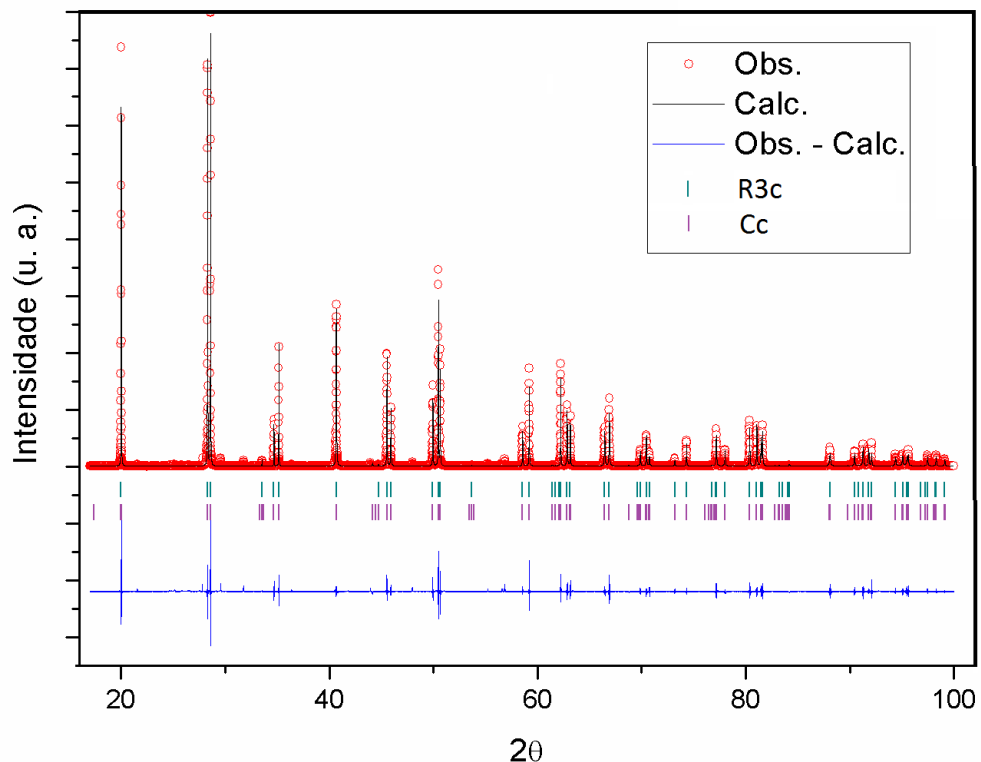


Figura 4.5: Refinamento de Le Bail da amostra obtida via rota química utilizando o modelo de coexistência dos grupos espaciais *R3c* e *Cc*.

Podemos ver na tabela 4.5 os dados do refinamento de Le Bail. O fator χ^2 diminuiu e os parâmetros de rede modificaram-se a partir da segunda casa decimal.

Tabela 4.5: Parâmetros de rede obtidos no refinamento de Le Bail da amostra obtida via rota química utilizando o modelo de coexistência dos grupos espaciais $R3c$ e Cc .

	$R3c$	Cc
a (Å)	5,5773(3)	9,791(3)
b (Å)	-	5,572 (2)
c (Å)	13,8658(9)	5,632(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	125,90(1)
γ (°)	120	90
Rwp(%)		20,9
Rex(%)		14,7
χ^2		3,92

4.2 Refinamento de Rietveld:

4.2.1 Apresentação:

Nesta sessão são apresentadas as análises dos padrões de difração de alta resolução obtidos por radiação síncrotron do composto policristalino α -BFO das amostras obtidas via rota mecânica e química, utilizando os três melhores modelos refinados pelo método de Le Bail. Foram utilizados os grupos espaciais $R3c$ e Cc (fases individuais) e o modelo de coexistência das duas fases. Ainda, comparamos os resultados com o artigo de I. Sosnowska e colaboradores [8]. Com o objetivo de melhorar a concordância entre as curvas experimentais e os modelos teóricos do refinamento e descrever as vibrações dos átomos de uma forma mais realista, adicionamos ao refinamento o parâmetro de deslocamento atômico (fator de temperatura) anisotrópico e o comparamos com o fator de deslocamento atômico isotrópico. Ainda, introduzimos o programa Rietan-FP e a função *Split* Pseudo-Voight modificada por Toraya. Como veremos mais adiante, estas escolhas melhoraram de maneira significativa o refinamento de Rietveld.

4.2.2 Modelos para refinamento de Rietveld.

Utilizamos três modelos de entrada para o refinamento de Rietveld. Os modelos estão listados nas tabelas 4.6 e 4.7 com seus respectivos sítios de Wyckoff e os fatores de deslocamento atômicos iniciais.

Para o sistema romboedral com grupo espacial $R3c$ foram utilizados os dados do artigo de I. Sonowska e colaboradores [5] obtidos por difração de nêutrons, no qual as posições dos oxigênios foram determinadas experimentalmente com precisão. Os parâmetros de deslocamento atômico também foram retirados deste artigo. Para o sistema monoclinico com grupo espacial Cc utilizou as informações fornecidas pelo programa *PowderCell*. Neste programa os parâmetros da célula unitária $R3c$ podem ser convertidos para o subgrupo monoclinico com grupo espacial Cc . Assim, pudemos encontrar os parâmetros de rede e suas posições atômicas iniciais.

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais do sistema romboedral adotados para o *BFO* [5].

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral						
$a = b = 5,577\text{Å}$, $c = 13,871\text{Å}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00	0,5
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,2208(2)	0,5
O	18b	1,0	0,4473(5)	0,0198(3)	0,9525(3)	0,5

Tabela 4.7: Parâmetros estruturais do sistema monoclinico adotados para o *BFO*. (Posições geradas no programa powdercell)

Grupo espacial: Cc; Sistema: Monoclinico						
$a = 9,824\text{Å}$, $b = 5,577\text{Å}$, $c = 5,631\text{Å}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125,81^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Bi	4a	1,0	0,000	0,750	0,000	0,5
Fe	4a	1,0	0,257	0,259	0,238	0,5
O1	4a	1,0	0,450	0,250	0,450	0,5
O2	4a	1,0	0,250	0,500	0,000	0,5
O3	4a	1,0	0,250	0,000	0,500	0,5

4.2.3 Sobre o refinamento:

A estratégia do refinamento utilizada no Rietan-FP foi a de refinar todos os parâmetros simultaneamente.

Alguns parâmetros de deslocamento atômico não puderam ser refinados porque divergiam, ou seja, apresentavam valores negativos ou maiores do que é fisicamente aceitável. A maioria das ocupações (*Occ*) dos átomos não foi refinada por termos encontrado várias inconsistências físicas tais como a ocupação com valores maiores que 100%.

Apresentamos na sequencia os difratogramas experimentais onde os pontos vermelhos correspondem aos dados experimentais, o ajuste é a linha contínua preta, os picos de Bragg estão em traços em verde e a linha de diferença entre pontos experimentais e teóricos está localizada na parte inferior do gráfico em azul.

4.2.4 Refinamento da amostra via rota mecânica utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.

Os difratogramas para a amostra obtida via rota mecânica estão ilustrados nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 Os resultados dos refinamentos estão listados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10.

Os indicadores de qualidade do refinamento não apresentaram resultados muito satisfatórios. O que podemos observar é que, da mesma forma que ocorreu no refinamento de Le Bail, alguns picos calculados se mostram com intensidades acima ou abaixo do experimental.

Podemos observar mesmo assim que os parâmetros de qualidade entre os três modelos de refinamentos são equivalentes. Pode-se destacar que tivemos uma pequena piora no ajuste em relação a fase romboedral.

Os artigos que citam a fase monoclinica do *BFO* não apresentam as posições atômicas para esta fase ou são apenas posições teóricas [8] [7], posições estas que quando utilizadas no refinamento pelo método de Rietveld se mostram inconsistentes.

Assim, o sistema monoclinico foi refinado pelo método Rietveld utilizando como parâmetros iniciais as posições dos átomos definidas pelo programa PowderCell (figura 4.6).

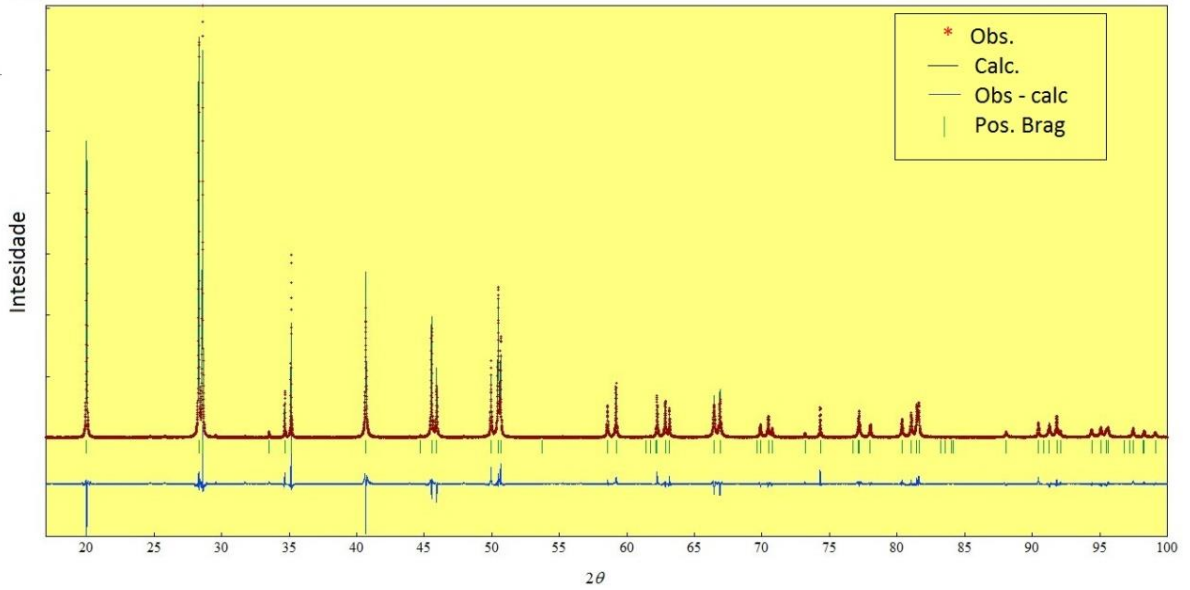


Figura 4.6: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$ e fator de deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 4.8: Dados estruturais da fase romboedral obtido pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral						
$a = 5.57738\text{Å}$, $b = 5.5773\text{Å}$, $c = 13.86455\text{Å}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00	0,804
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,22152	0,500
O	18b	0,8	0,431(1)	-0,0014(1)	0,94596(5)	0,500
$R_{wp} = 17,164\%$		$R_e = 9,419\%$		S=1,82%		$\chi^2 = 3,31$

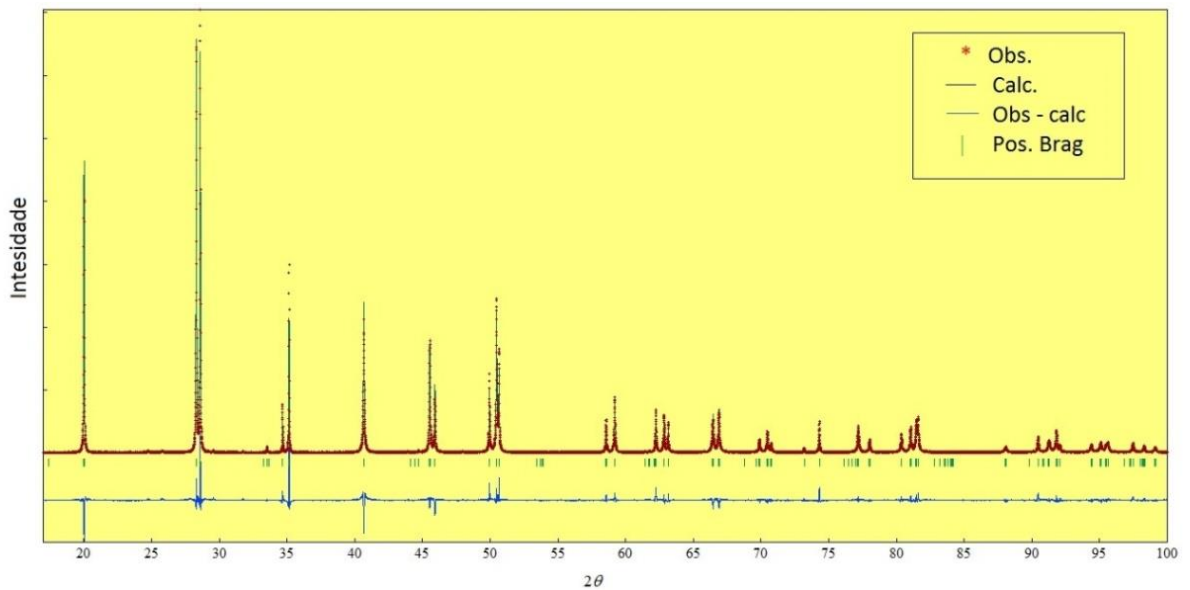


Figura 4.7: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial Cc e fator de deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 4.9: Dados estruturais da fase monoclinica obtido pelo método de Rietveld.

Grupo espacial: <i>Cc</i> ; Sistema: Monoclinico						
$a = 9,662(2)\text{\AA}$, $b = 5,5766(8)\text{\AA}$, $c = 5,6316(1)\text{\AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 124,849(1)^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Bi	4a	1,0	0,091(4)	0,7470(4)	0,140(7)	0,462
Fe	4a	1,0	0,313(4)	0,249(2)	0,307(7)	0,500
O1	4a	1,0	0,526(6)	0,179(5)	0,49(1)	0,500
O2	4a	1,0	0,318(4)	0,466(7)	-0,02(1)	0,500
O3	4a	0,9	0,25000	0,0000	0,5000	0,565
$R_{\text{wp}}=17,709\%$		$R_e=9,419\%$		$S=1,88\%$		$\chi^2=3,53$

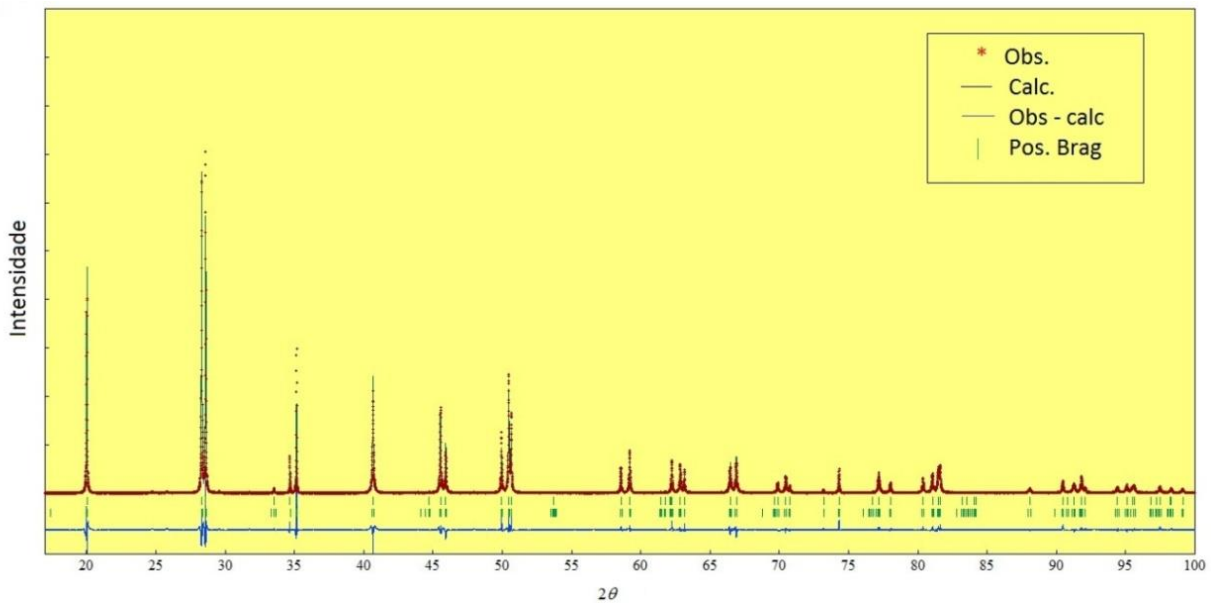


Figura 4.8: Difratograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com as coexistências das fases *R3c* e *Cc* e utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 4.10: Dados estruturais da coexistência das fases romboedra e monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: <i>R3c</i> ; Sistema: Romboedra						
$a = b = 5,5758(2)\text{\AA}$, $c = 13,8614(4)\text{\AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Bi	6a	0,9864	0,00	0,00	0,00	0,5
Fe	6a	0,8983	0,00	0,00	0,2208(3)	0,5
O	18b	0,6869	0,435(2)	-0,005(3)	0,956(1)	0,5
Grupo Espacial: <i>Cc</i> ; Sistema: Monoclinico						
$a = 9,79510\text{\AA}$, $b = 5,571937\text{\AA}$, $c = 5,62845\text{\AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 125,8382^\circ$, $\gamma = 90^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Bi	4a	1,0	-0,055(5)	0,7442(4)	0,04(1)	0,5
Fe	4a	1,0	0,223(5)	0,251(2)	0,26(1)	1,14(2)
O1	4a	1,0	0,502(7)	0,319(7)	0,53(1)	1,73(1)
O2	4a	1,0	0,216(8)	0,427(6)	-0,05280	0,5
O3	4a	1,0	0,2500	0,0000	0,50000	0,5
$R_{\text{wp}}=17,645\%$		$R_e=9,41\%$		$S=1,87\%$		$\chi^2=3,49$

4.2.5 Refinamento da amostra obtida via rota química utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.

O refinamento do difratograma obtido para a amostra sintetizada via rota química foi mais complexo e problemático do que o refinamento do difratograma da amostra sintetizada via rota mecânica. Conseqüentemente, o parâmetro de qualidade *S* apresentou um valor superior comparado com o refinamento da amostra produzida por moagem. Também encontramos problemas com os fatores de deslocamento atômico e com a ocupação dos sítios. Estes problemas podem estar relacionados com o fato de não podermos obter os parâmetros para os átomos de oxigênio por estes serem muito leves e com seção de choque praticamente inexistente, considerando a interação com os raios X. As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 ilustra os difratogramas refinados para os modelos que utilizaram o grupo espacial *R3c*, *Cc* e a coexistência de fases, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13.

O que se pode observar é que houve uma pequena piora do refinamento utilizando a célula romboedral comparado com o refinamento usando a célula monoclinica e com a coexistência das fases.

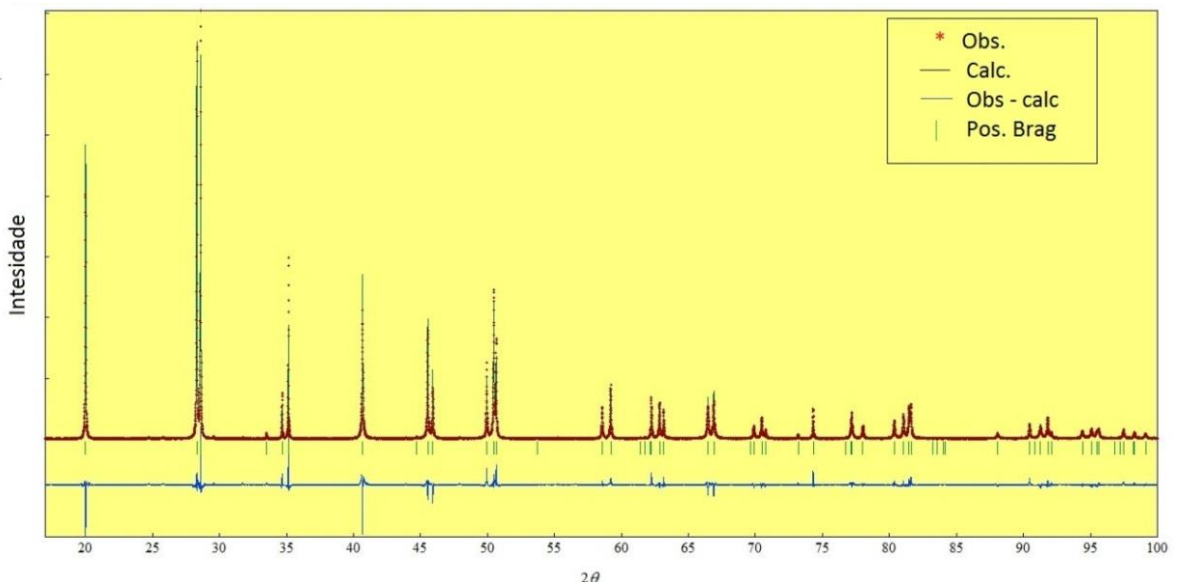
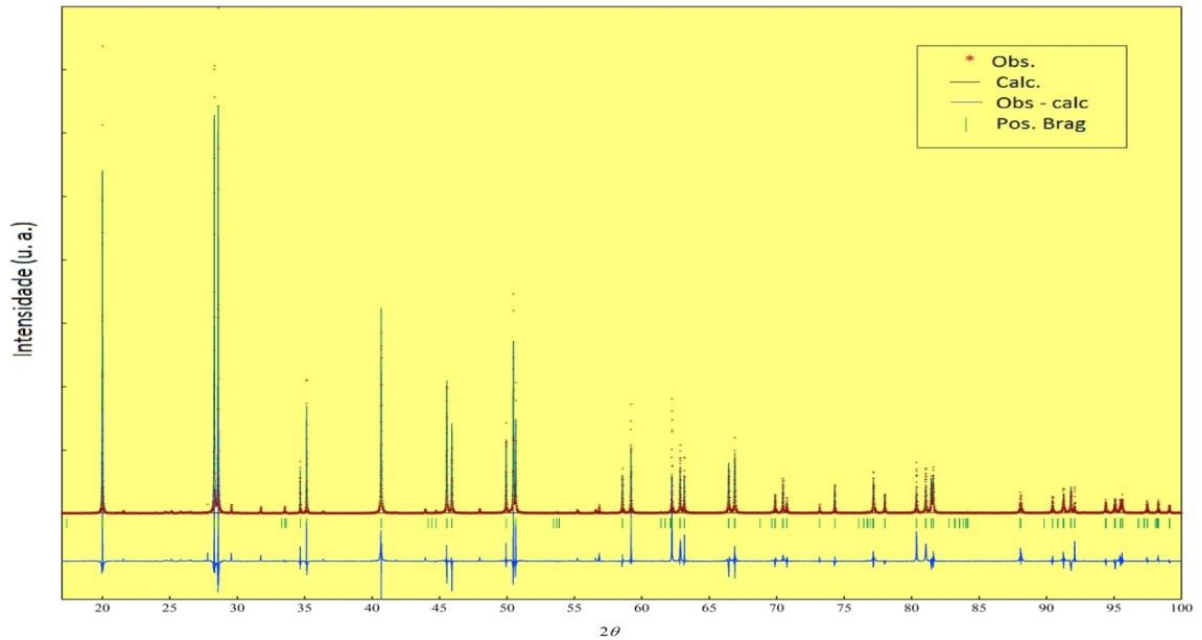


Figura 4.9: Difratograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial *R3c* e utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 4.11: Dados estruturais da fase romboedral obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: <i>R3c</i> ; Sistema: Romboedral						
$a = b = 5,5776(7) \text{ \AA}$, $c = 13,8668(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00	0,457(1)
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,2217(2)	0,500
O	18b	1,0	0,446(1)	0,048(1)	0,9487(6)	0,500
$R_{wp} = 25,688\%$		$R_e = 10,564\%$		S = 2,43%		$\chi^2 = 5,90$

**Figura 4.10:** Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial *Cc* e utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.**Tabela 4.12:** Dados estruturais da fase monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo espacial: <i>Cc</i> ; Sistema: Monoclinico						
$a = 9,64542 \text{ \AA}$, $b = 5,56730 \text{ \AA}$, $c = 5,62274 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 124,8504^\circ$, $\gamma = 90^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Bi	4a	1,0	0.794(2)	0.7491(4)	0.801(5)	0,500
Fe	4a	1,0	0,017(2)	0,241(1)	0,967(5)	0,500
O1	4a	1,0	0,344(4)	0,310(5)	0,442(9)	0,500
O2	4a	1,0	0,635(3)	-0,003(4)	0,457(7)	0,500
O3	4a	1,0	0,25000	0,00000	0,50000	0,500
$R_{wp} = 27,208\%$		$R_e = 10,564\%$		S = 2,5756%		$\chi^2 = 6,6$

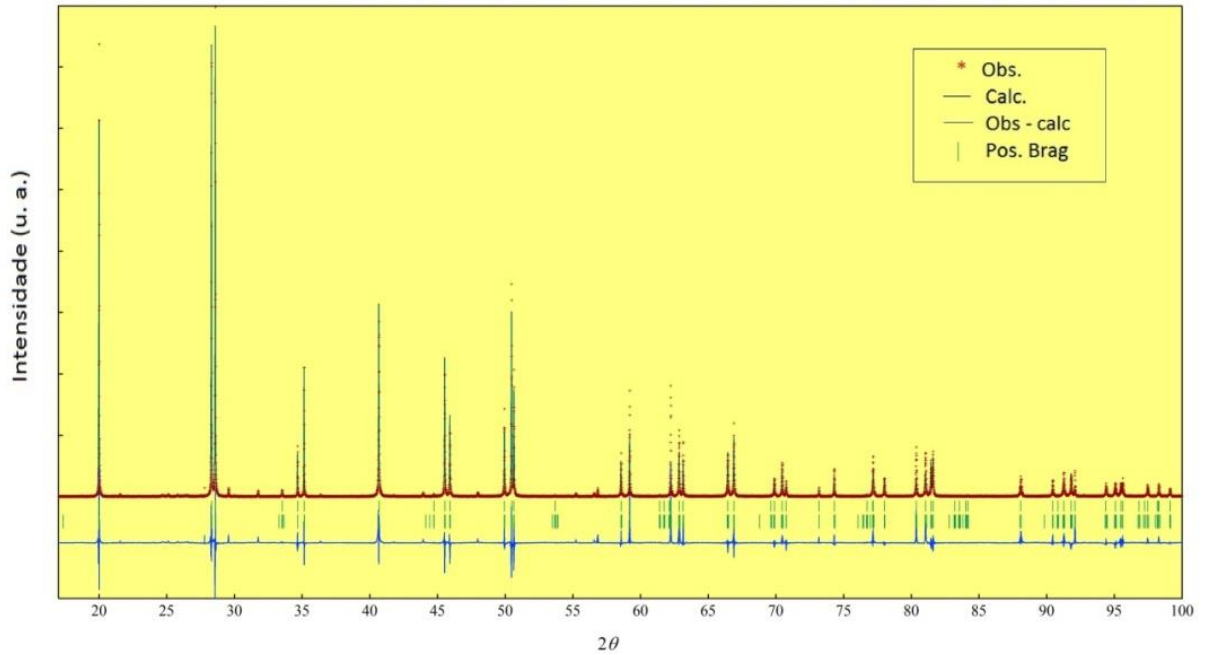


Figura 4.11: Difratograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com as coexistências das fases *R3c* e *Cc* e utilizando o fator de deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 4.13: Dados estruturais da coexistência das fases romboedral e monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: <i>R3c</i> ; Sistema: Romboedral							
$a = b = 5,5777(7) \text{ \AA}, c = 13,867(1) \text{ \AA}; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$							
Átomo	Wyckoff	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$	
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00	0,500	
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,2201(4)	0,500	
O	18b	1,0	0,454(2)	0,047(2)	0,947(1)	0,500	
Grupo Espacial: <i>Cc</i> ; Sistema: Monoclínico							
$a = 9,792(2) \text{ \AA}, b = 5,5783(3) \text{ \AA}, c = 5,629(1) \text{ \AA}; \alpha = \beta = 125,91(1)^\circ, \gamma = 90^\circ$							
Átomo	Wyckoff	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$	
Bi	4a	1,00	0,150(5)	0,7551(6)	0,165(8)	0,500	
Fe	4a	1,00	0,417(5)	0,256(4)	0,1659	0,500	
O1	4a	1,00	0,52635	0,17000	0,49741	0,500	
O2	4a	1,00	0,31818	0,46000	-0,0298	0,500	
O3	4a	0,80	0,2500	0,00000	0,50000	0,500	
$R_{\text{wp}} = 26,377\%$		$R_e = 10,558\%$		$S = 2,49\%$		$\chi^2 = 6,2$	

4.2.6 Refinamentos Anisotrópicos:

Os efeitos induzidos termicamente pelas vibrações dos átomos produzem uma mudança na difração de raios X que pode mudar as intensidades dos picos de difração. Neste ponto realizamos um novo refinamento para tentar descrever melhor como os átomos estão se deslocando devido aos efeitos da temperatura e tentar inverter as intensidades que estão

incorretas pra alguns picos de difração. Fizemos um estudo do parâmetro de deslocamento atômico anisotrópico para o BFO e do seu efeito no comportamento das densidades com este novo tipo de refinamento.

4.2.7 Sobre o refinamento:

Partindo do artigo de W. J. A. M. Peterse e colaboradores [52] temos que obedecer a certas restrições que cada grupo espacial requer antes de começar o refinamento com fator de deslocamento atômico anisotrópico. O programa Rietan-FP já tem essas restrições em seu código só cabendo ao usuário ativá-las.

Para alguns parâmetros não conseguimos refinar anisotropicamente o fator de deslocamento atômico, por isso apenas utilizou-se o fator de deslocamento atômico isotrópico. Após muitos testes chegamos aos difratogramas refinados neste trabalho. Provavelmente devido ao fato de os átomos de oxigênio serem muito leves e com seção de choque praticamente inexistente, considerando a interação com os raios X, não conseguimos obter todos os parâmetros de forma satisfatória e com significado físico.

4.2.8 Refinamento da amostra via rota mecânica utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico

A primeira vista, o que se observou foi um aumento da complexidade ao se refinar os termos de deslocamento atômico anisotrópico. O modelo de refinamento ganha mais seis termos para cada átomo. Além disso, aumenta o cuidado para a manutenção do significado físico do modelo, ou seja, parâmetros como o deslocamento atômico não podem ser negativos ou muito maiores que três e devem obedecer a algumas restrições (ocupações não podem ser maior que um).

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 ilustram os difratogramas refinados para os modelos que utilizaram o grupo espacial $R3c$, Cc e a coexistência de fases, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.14, 4.15 e 4.16.

Como no caso no refinamento isotrópico a amostra via rota mecânica foi a que apresentou um refinamento mais estável (convergente). Além disso, foi possível “construir” a inversão de picos (picos principais) desejada.

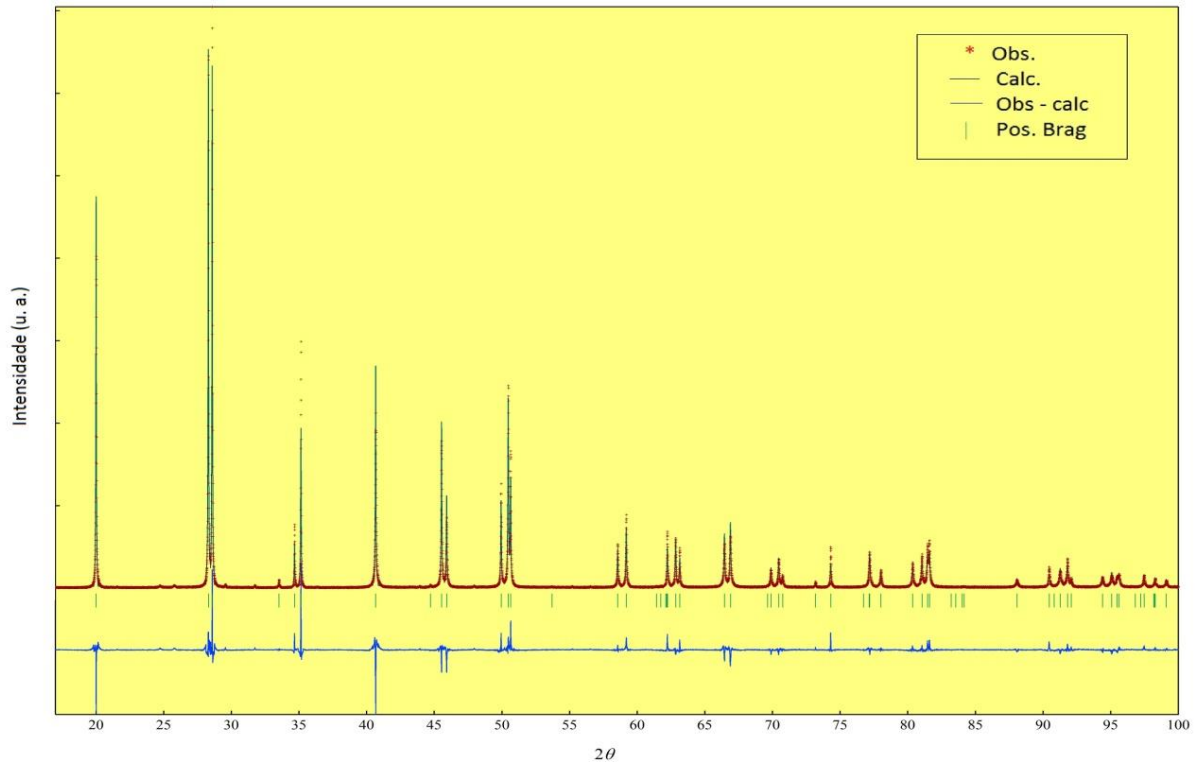


Figura 4.12: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$ e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.14: Dados estruturais da fase romboedral obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral							
$a = b = 5,57747(9) \text{ \AA}$, $c = 13,8646(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$							
Átomo	Wycroff	Occ	x	y	z		
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00		
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,2211(1)		
O	18b	1,0	0,432(1)	0,002(1)	0,948(4)		
Átomo	B_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	-	18084	1454	908	5833	0	0
Fe	0,5	-	-	-	-	-	-
O	-	52209	69647	984	60988	5635	10207
$R_{wp} = 17,681\%$		$R_e = 9,415\%$		S = 1,87%		$\chi^2 = 3,49$	
						$R_{wp} = 17,681\%$	

O parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional:

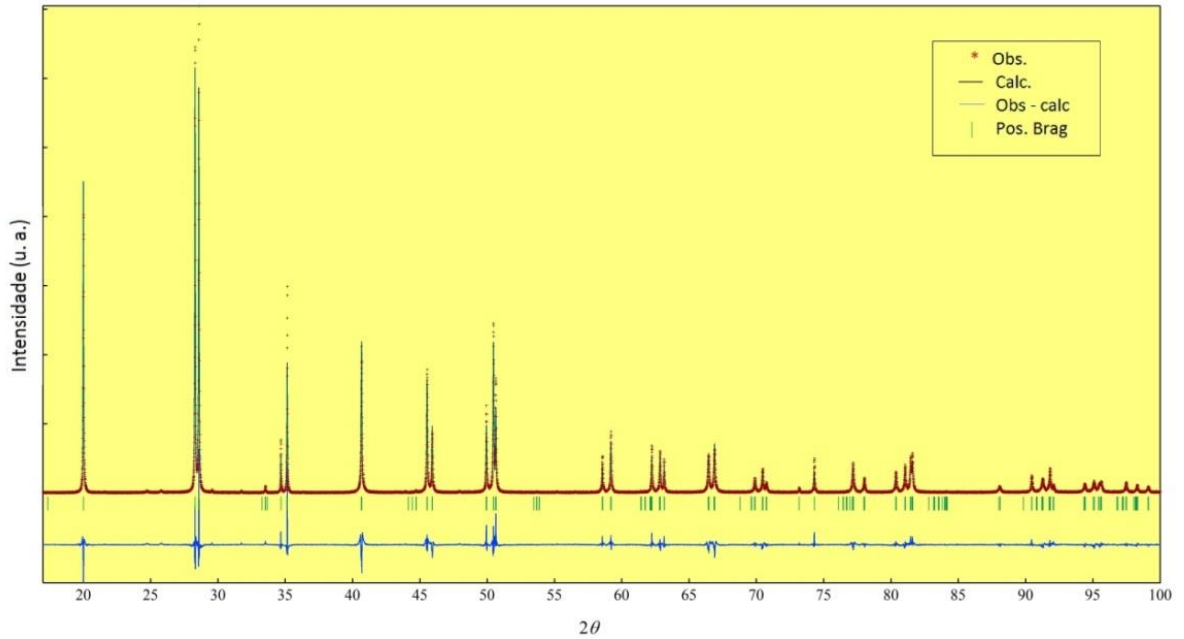


Figura 4.13: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial Cc e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.15: Dados estruturais da fase monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: Cc ; Sistema: Romboedral						
$a = 9,793(2) \text{ \AA}$, $b = 5,5779(8) \text{ \AA}$, $c = 5,633(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125,90(1)^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	
Bi	4a	1,0	0,020(3)	0,74789(5)	-0,159(4)	
Fe	4a	1,0	0,297(3)	0,247(1)	0,377(5)	
O1	4a	1,0	0,476(3)	0,193(3)	0,739(7)	
O2	4a	1,0	0,309(3)	0,463(4)	0,112(8)	
O3	4a	1,0	0,25000	0,0000	0,5000	
Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	2325	14213	5715	276	6941	2539
Fe	5000	5000	5000	14213	5715	19227
O1	5000	75932	25039	-11772	37866	-9207
O2	5000	5000	5000	6670	-12764	33885
O3	5000	5000	5000	-8242	-26791	-3981
$R_{wp} = 17,637\%$		$R_e = 9,411\%$		$S = 1,87\%$		$\chi^2 = 3,49$

O parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional:

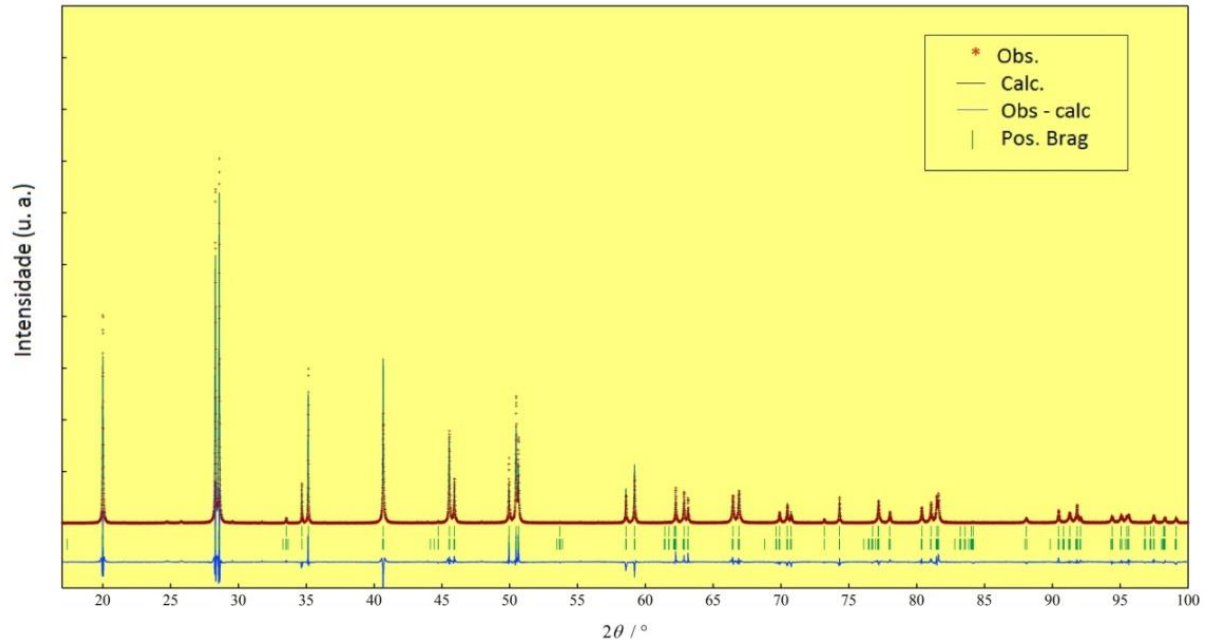


Figura 4.14: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota mecânica, refinada pelo método de Rietveld com as coexistências das fases $R3c$ e Cc e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.16: Dados estruturais da coexistência das fases romboedral e monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral							
$a = 5,5776 \text{ \AA}$, $b = 5,5776 \text{ \AA}$, $c = 13,86576 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$,							
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z		
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00		
Fe	6a	0,7449	0,00	0,00	0,208(1)		
O	18b	1,0	0,47	0,006	0,96500		
Átomo	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	-	745	745	1000	372	0	0
Fe	1,421	-	-	-	-	-	-
O	-	1000	1000	1000	1000	1000	5902

Grupo Espacial: Cc ; Sistema: Monoclinico							
$a = 9,79212 \text{ \AA}$, $b = 5,57649 \text{ \AA}$, $c = 5,6316 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 125,8849^\circ$, $\gamma = 120^\circ$							
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z		
Bi	4a	1,0	0,887(4)	0,753(1)	0,898(8)		
Fe	4a	1,0	0,150(4)	0,256(2)	0,134(8)		
O1	4a	0,4	0,234(6)	0,000	0,42(1)		
O2	4a	1,0	0,325(6)	0,289(5)	0,289(5)		
O3	4a	1,0	0,33903	-0,18907	0,37947		
Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Bi	1000	1000	6283	-973	4104	1055	
Fe	6134	14123	21487	-223	6660	-653	
O1	1000	31249	9034	-30325	16690	-31512	
O2	1000	1000	12149	9817	-3662	-32615	
O3	1000	1000	1000	1633	12238	-2458	
$R_{wp} = 20,904\%$		$R_e = 9,403\%$		$S = 2,22\%$		$\chi^2 = 4,92$	

O parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional:

4.2.9 Refinamento da amostra via rota química utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico:

Nesta seção apresentamos os resultados para os refinamentos usando o modelo em que é inserido o fator de deslocamento atômico anisotrópico para a amostra sintetizada via rota química. As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram os difratogramas refinados para os modelos que utilizaram o grupo espacial $R3c$, Cc e a coexistência de fases, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.17, 4.18 e 4.19.

Pode-se observar nas figuras que neste caso os refinamentos não foram tão convergentes como naqueles da amostra produzida via síntese mecânica.

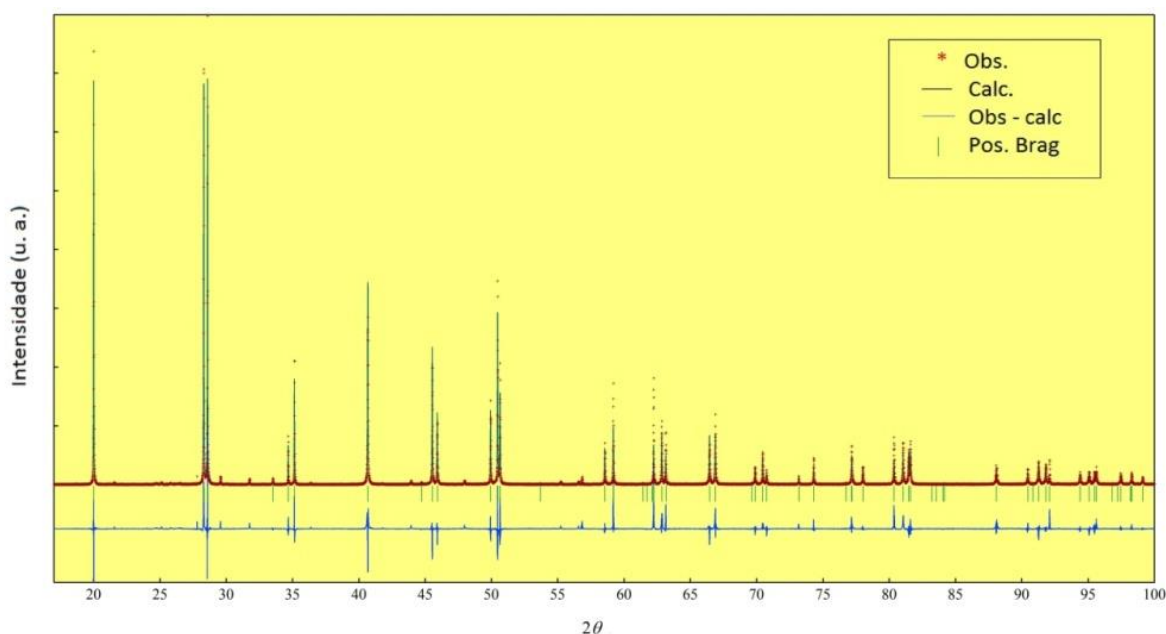


Figura 4.15: Difratograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$ e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.17: Dados estruturais da fase romboedral obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral							
$a = 5,5773 \text{ \AA}$, $b = 5,5773 \text{ \AA}$, $c = 13,8659 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$							
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z		
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00		
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0,221(1)		
O	18b	1,0	0,431(1)	0,060(1)	0,9503(5)		
$R_{wp} = 24,777 \%$		$R_e = 10,563\%$		$S = 2,34\%$		$\chi^2 = 5,47$	
Átomo	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	-	6299	6299	200	3149	0	0
Fe	0,24	-	-	-	-	-	-
O	-	1000	4872	1000	-60701	-8624	-22485

Obs: Parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional

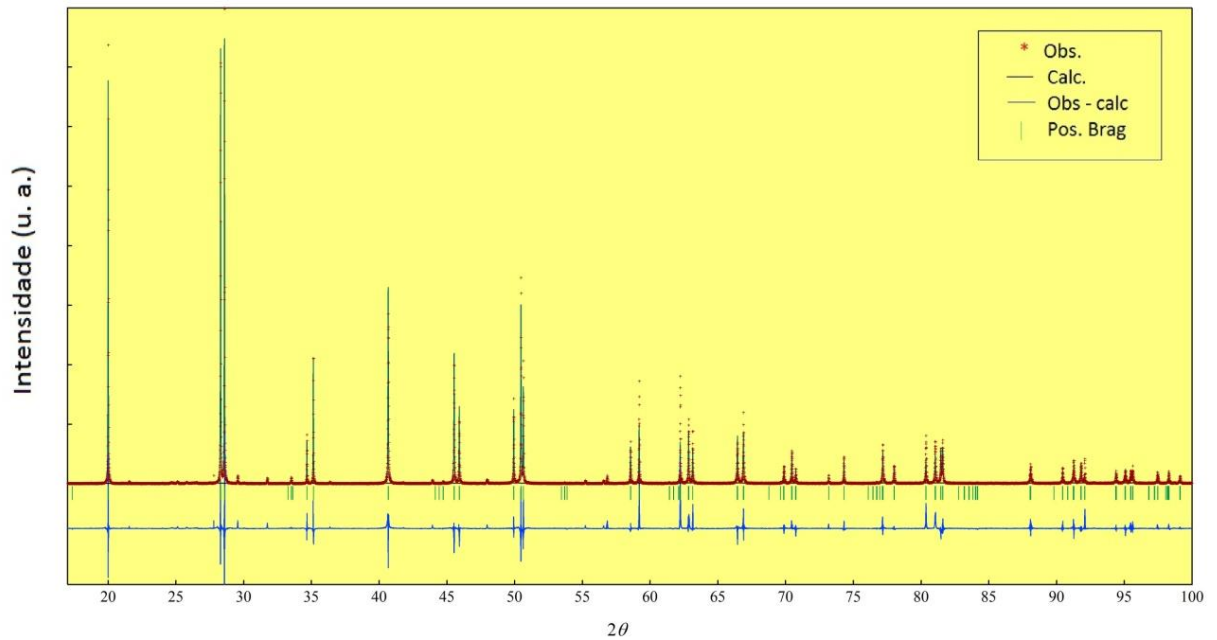


Figura 4.16: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial Cc e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.18: Dados estruturais da fase monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: Cc ; Sistema: Romboedral						
$a = 9,6573(1)\text{\AA}$, $b = 5,57416(4)\text{\AA}$, $c = 5,62983(8)\text{\AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 124,8519(9)^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	
Bi	4a	1,0	0,086(3)	0,7506(6)	0,137(5)	
Fe	4a	1,0	0,310(3)	0,254(1)	0,303(5)	
O1	4a	1,0	0,527(4)	0,1981(3)	0,510(9)	
O2	4a	1,0	0,318(4)	0,339(3)	-0,037(8)	
O3	4a	1,0	0,25000	0,0000	0,50000	
$R_{wp} = 24,654\%$		$R_e = 10,557\%$		$S = 2,33\%$		$\chi^2 = 5,42$
Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	5000	5000	5000	-898	7278	3337
Fe	5000	5000	5000	-1796	6701	-2065
O1	5000	5000	5000	-44002	5000	-21516
O2	5000	5000	5000	525	5000	81489
O3	5000	5000	5000	-19134	-17105	67270

Obs: Parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional:

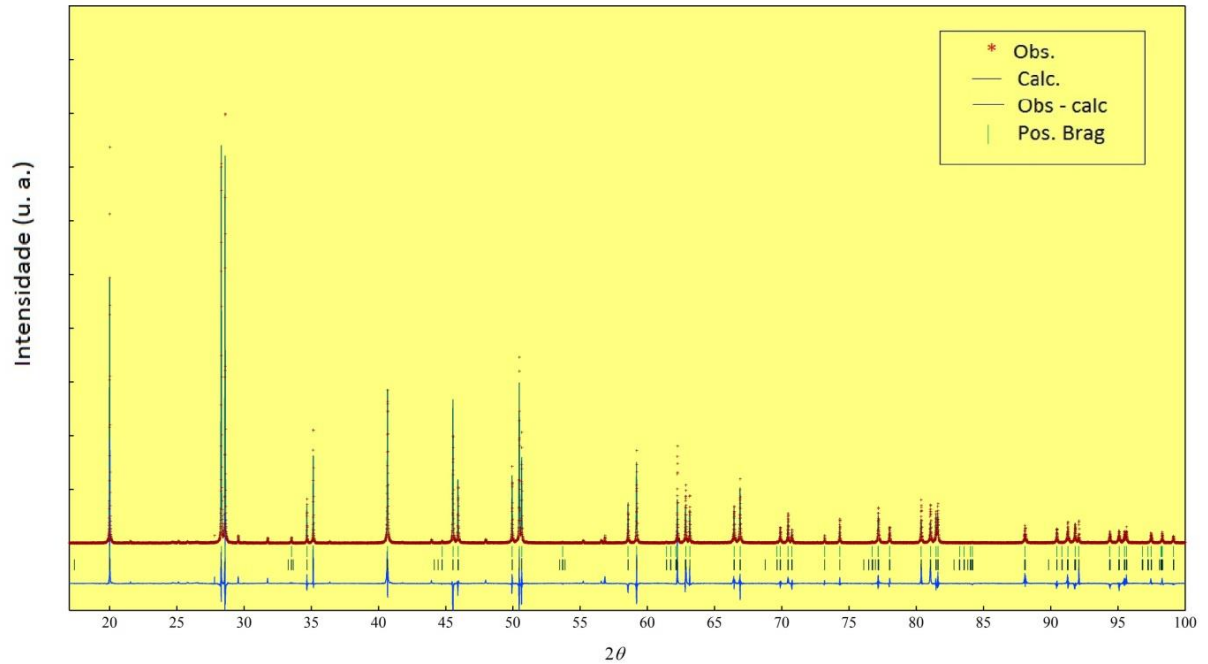


Figura 4.17: Difratoograma de raios X para amostra de BFO preparada via rota química, refinada pelo método de Rietveld com as coexistências das fases $R3c$ e Cc e utilizando o fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.19: Dados estruturais da coexistência das fases romboedral e monoclinica obtidos pelo método de Rietveld.

Grupo Espacial: $R3c$; Sistema: Romboedral						
$a = b = 5,577(1) \text{ \AA}$, $c = 13,866(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	
Bi	6a	1,0	0,00	0,00	0,00	
Fe	6a	1,0	0,00	0,00	0.2269(3)	
O	18b	1,0	0.463(1)	0.00(1)	0.8898(6)	
Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	3491	3491	938	1746	0	0
Fe	17308	17308	-1521	14198	0	0
O	1000	1000	9617	-31815	10295	1328

Grupo Espacial: Cc ; Sistema: Monoclinico						
$a = 9,789(3) \text{ \AA}$, $b = 5,5754(9) \text{ \AA}$, $c = 5,631(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125,91(1)^\circ$						
Átomo	Wyckoff	Occ	x	y	z	
Bi	4a	1,0	-0.0825(9)	0,7256	0,13461	
Fe	4a	1,0	0.228(1)	0.252(3)	0.169(1)	
O1	4a	1,0	0,25000	0,2500	0,25000	
O2	4a	1,0	0,25000	0,5000	0,00000	
O3	4a	1,0	0,50000	0,0000	0,50000	
Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	15786	42025	12814	850	19852	1177
Fe	5000	5000	5000	-226	-43352	-3880
O1	5000	5000	5000	5000	5000	5000
O2	9088	18376	27463	0	9267	0
O3	5000	5000	5000	-16068	9154	312
$R_{wp} = 26,639\%$		$R_e = 10,553\%$		$S = 2,52\%$		$\chi^2 = 6,40$

Obs: Parâmetro de deslocamento atômico $10^{-6} \times \beta_{ij}$ adimensional:

4.3 Comparação entre os erros dos refinamentos usando os modelos isotrópico e anisotrópico:

Na Tabela 4.20 podemos comparar os fatores de qualidade dos refinamentos (χ^2) entre os modelos isotrópico e anisotrópico da amostra via rota mecânica. Como podemos observar, os valores de χ^2 nos dois modelos são equivalentes, ou seja, não há uma variação significativa entre eles. Por outro lado, houve um ganho significativo no modelo do refinamento mantendo-se o seu significado físico.

Tabela 4.20: Comparação entre os fatores de qualidade dos refinamentos (χ^2) dos os refinamentos usando os modelos isotrópico e anisotrópico da amostra via rota mecânica:

	Isotrópico	Anisotrópico
<i>R3c</i>	3,31	3,49
<i>Cc</i>	3,53	3,49
<i>R3c + Cc</i>	3,49	4,92

A tabela 4.21 ilustra os fatores de qualidade dos refinamentos da amostra via rota química. Neste caso a análise é equivalente ao caso anterior, ou seja, não houve um ganho nos fatores de qualidade.

Em comparação com os refinamentos via rota mecânica, como já foi observado quando fizemos os refinamentos de Le Bail, o refinamento apresentou fatores de qualidade dos refinamentos menores.

Tabela 4.21: Comparação da qualidade dos ajustes (χ^2) entre os refinamentos isotrópico e anisotrópico da amostra via rota química:

	Isotrópico	Anisotrópico
<i>R3c</i>	5,9	5,47
<i>Cc</i>	6,6	5,42
<i>R3c + Cc</i>	6,2	6,40

4.4 Simulação de difração em altas energias.

A partir dos refinamentos realizados nas seções anteriores podemos ver que tanto os modelos estruturais utilizando os grupos espaciais $R3c$ e Cc como na coexistência de ambos podemos ter um refinamento equivalente.

Entretanto, utilizando o programa powdercell foi simulado o padrão de difração do BFO a altas energias (30KeV) usando os grupo espaciais $R3c$ e Cc figura 4.18, o que foi observado é que para o grupo espacial $R3c$.

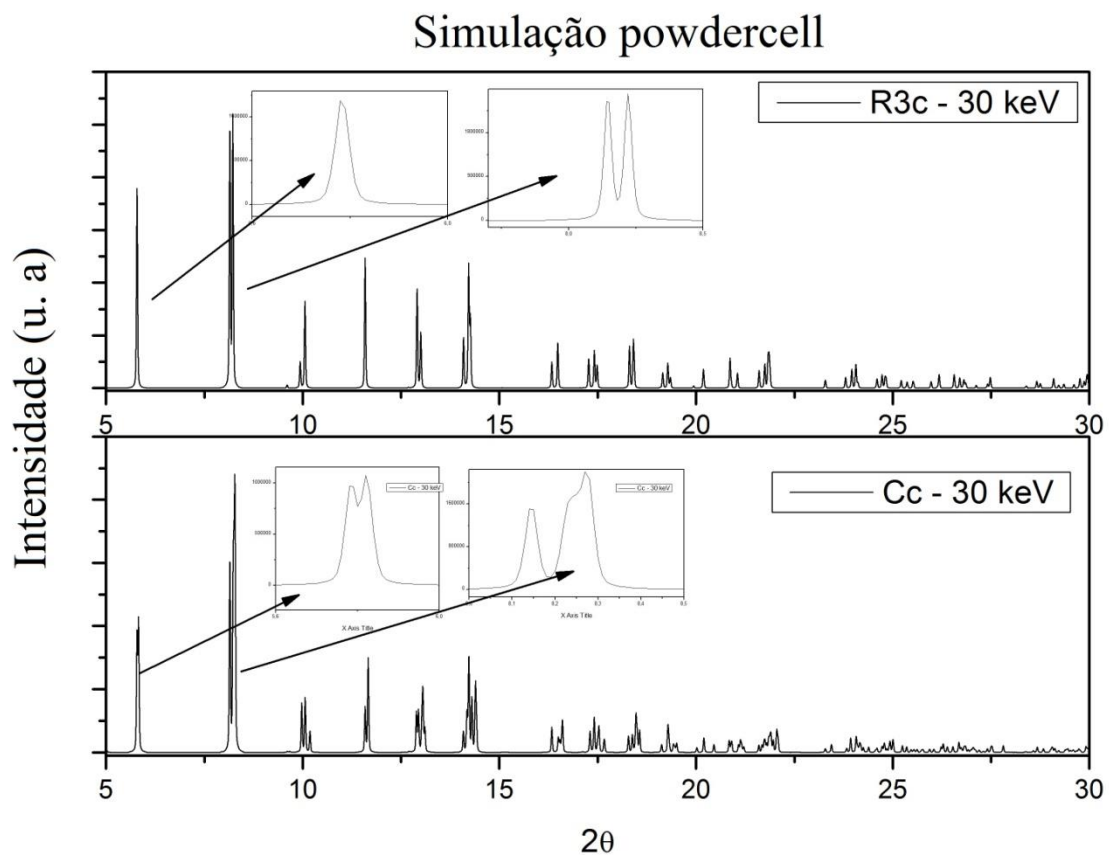


figura 4.18: Simulação do padrão de difração feita no programa powdercell para altas energias utilizando o grupo espacial $R3c$ e Cc podemos observar a separação dos picos mais intensos.

Recentemente realizamos um experimento de difração de raios X com radiação síncrotron em uma energia de 12KeV (figura 4.18). Esta energia ainda não foi suficiente para se ter uma boa separação dos picos de difração, mas já é possível se ter indícios do que está ocorrendo. Podemos observar o início de um desdobramento dos picos principais que, de acordo com simulação feita na figura 4.19, não poderia ocorrer para grupo espacial $R3c$. De acordo com a mesma simulação, este desdobramento poderia ocorrer apenas para o grupo

espacial Cc ou com a coexistência das duas fases. Desta forma, somos fortemente levados a crer que o grupo espacial $R3c$ não é melhor para descrever o BFO.

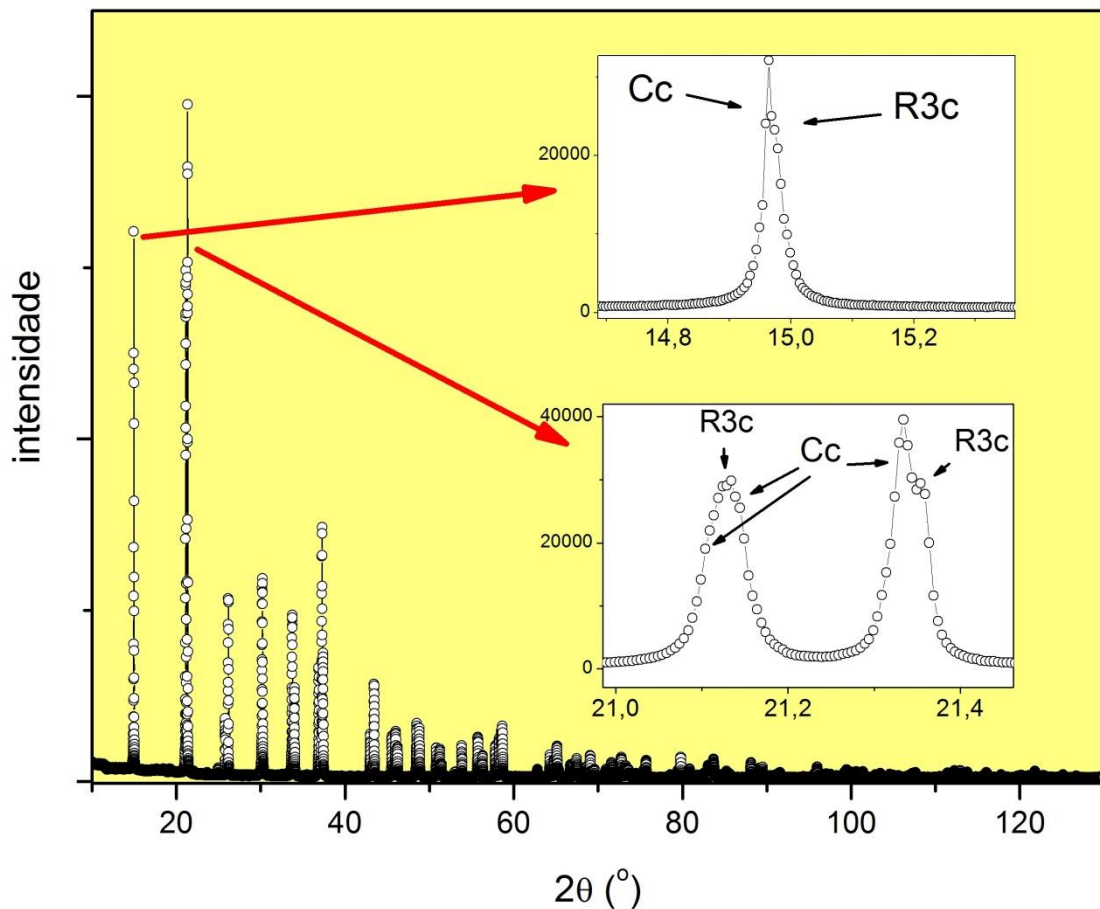


Figura 4.19: Padrão de difração do BFO com energia de 12 keV evidenciando os principais se separando de acordo com a simulação.

4.5 A fase Cc .

No capítulo de revisão bibliográfica mostramos que a imensa maioria dos trabalhos publicados a respeito de amostras monocristalinas ou policristalinas de BFO afirmam que este composto é melhor representado pelo grupo espacial romboedral $R3c$. Apesar desta maioria, como se pôde observar em todos os resultados apresentados neste capítulo, o grupo espacial $R3c$ não é único que pode representar a estrutura do BFO. Com os resultados apresentados, confirmamos que o composto BFO pode ser representado pelo grupo espacial monoclinico Cc e grupo espacial $R3c$ ou pelo menos, com uma coexistência dos grupos espaciais $R3c$ e Cc . Este fato é confirmado pelo recente trabalho de I. Sosnowska e colaboradores. [8] que revisitou as amostras que contribuíram para a conclusão da existência do grupo espacial $R3c$. Como já visto na revisão bibliográfica, Sosnowska e colaboradores mudaram a sua conclusão

e passaram a considerar o grupo espacial Cc como a melhor opção para representar a estrutura cristalina do BFO.

Porém, o trabalho de Sosnowska e colaboradores utilizou apenas o método de Le Bail para realizar o refinamento estrutural. Desta forma, nosso trabalho é o primeiro trabalho a descrever com todos os detalhes cristalográficos a simetria monoclínica Cc para o BiFeO_3 .

4.6 Densidades eletrônicas

4.6.1 Apresentação:

Neste capítulo apresentaremos os mapas das densidades eletrônicas do BFO, obtidos a partir dos parâmetros refinados pelo método Rietveld, calculados pelo programa PRIMA e visualizadas no programa VESTA.

A análise das densidades eletrônicas pode nos fornecer informações preciosas sobre como estão distribuídos os elétrons em uma amostra cristalina.

A partir dos refinamentos de Rietveld podemos conseguir as densidades eletrônicas pela técnica da máxima entropia, MEM, de alta resolução.

Nosso objetivo é analisar como as estruturas atômicas se modificam utilizando os três modelos propostos no trabalho e também fazer uma análise de como as ligações químicas se modificam utilizando o refinamento do parâmetro de deslocamento atômico anisotrópico e o isotrópico.

Usaremos a técnica da mínima densidade de eletrônica (MED) pra avaliar se uma ligação é iônica ou covalente.

4.6.2 Análise de MEM (Método da Máxima Entropia), MED (Mínima Densidade Eletrônica) e tamanha das ligações:

Nestas seção será feita uma discussão das densidades eletrônicas sempre observando a estrutura perovskita como é mostrada na figura 4.20. Selecionamos quatro planos principais que nos mostraram como as interações foram se modificando a partir de diferentes modelos. Os planos da perovskita analisados foram (001), (002), (100) e (200).

No BFO as interações de ligação ocorrem entre os sub-níveis dos orbitais Bi (6s) e O (2p) e dos orbitais Fe (3d) e O (2p). De forma geral, apresentam ligações iônicas e algumas

podem apresentar caráter covalente finito devido a hibridização do orbital, isto é, o comportamento de algumas ligações podem ser covalente. Este mecanismo tem sido apontado como o acionador do surgimento da polarização elétrica no BFO.

A participação dos *lone pairs* (pares solitários) quimicamente ativos - presentes no Bi – são mediadores em algumas ligações covalentes e conseqüentemente causam distorções estruturais. Portanto, em qualquer análise sobre a origem do ferroísmo em compostos multiferroicos, devem ser considerados a hibridização dos orbitais e os *lone pairs* ativos como mecanismos que desempenham um papel crucial na ordenação elástica e magnética. Neste trabalho analisamos as densidades eletrônicas em torno dos íons A, B e O para entender como essa característica covalente se modifica [53].

A mínima densidade de eletrônica (MED) foi usada para parametrizar o vínculo entre as forças entre íons vizinhos.

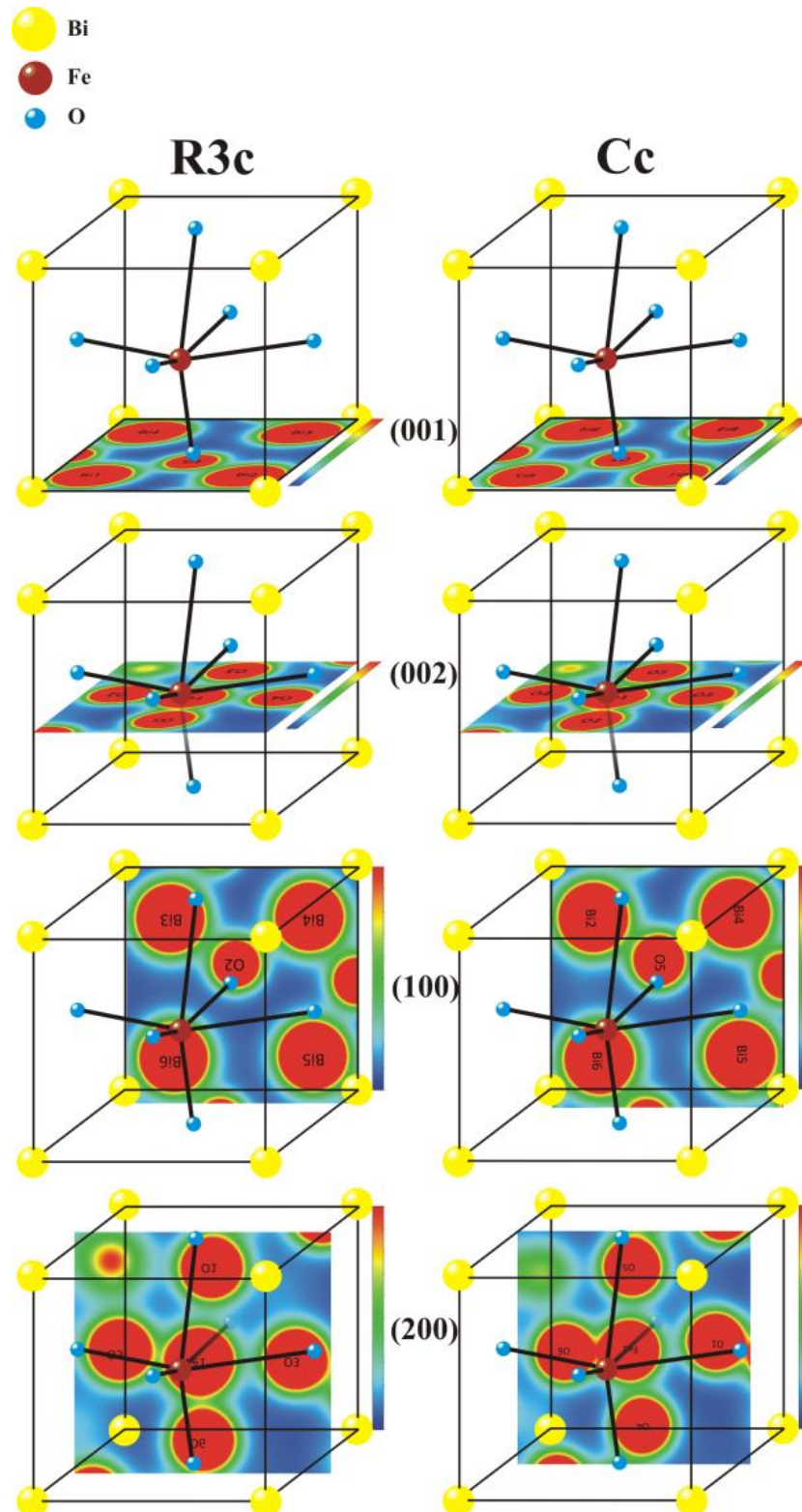
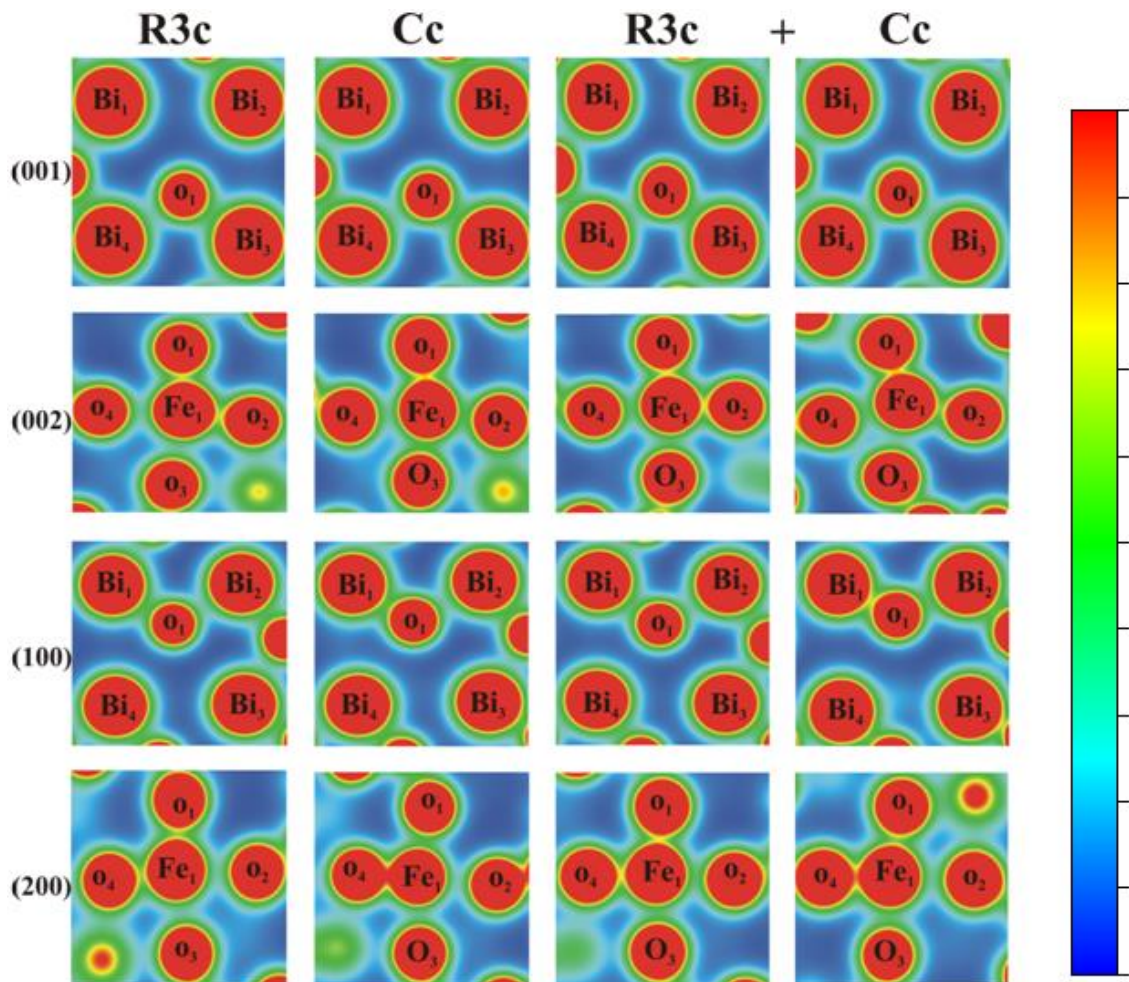


Figura 4.20: Densidades eletrônicas obtidas dos dados cristalográficos da amostra sintetizada via moagem de altas energias. O refinamento estrutural utilizou o fator de temperatura isotrópico. Nesta figura podemos observar onde estão localizados os planos na perovskita.

4.6.3 Densidades eletrônicas utilizando os três modelos de refinamentos com os parâmetros de deslocamento atômico isotrópico.

A figura 4.21 ilustra os mapas de densidade eletrônica obtidos do refinamento de Rietveld evidenciando os sítios A (Bi^{+3}), B (Fe^{+3}) e O (O^{2-}) para os três modelos diferentes: romboedral, monoclinico e a coexistência das fases. Para a amostra sintetizada via moagem, visualmente percebemos que para a simetria Cc as ligações estão mais intensas e com maior distorção. Aparentemente as ligações são mais covalentes na simetria Cc do que para a simetria $R3c$.



Figuras 4.21: São mostrados os mapas das densidades eletrônicas bidimensional dos três modelos.

Construindo tabelas (4.22 a 4.29) com as duas principais ligações de cada plano e comparando os MED e as distâncias interatômicas podemos ver claramente que para a

simetria Cc existe uma maior covalência nas ligações para todos os planos em geral. Podemos ver também que existe uma distorção clara para as células uninitárias com simetria Cc .

Tabela 4.22: Comparando as distâncias (Å) do plano (001) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistência das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Bi4-O1	2,51	2,48	2,52	2,49
Bi3-O1	2,31	2,46	2,39	2,52

Tabela 4.23: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (001) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Bi4-O1	0,439	0,359	0,415	0,309
Bi3-O1	0,304	0,337	0,319	0,326

Tabela 4.24: Comparando as distâncias (Å) do plano (002) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Fe1-O1	1,855	1,855	1,88	1,843
Fe1-O2	1,855	2,02	1,87	1,93

Tabela 4.25: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (002) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Fe1-O1	0,6947	0,7843	0,732	0,8019
Fe1-O2	0,6929	0,5033	0,7285	0,6404

Tabela 4.26: Comparando as distâncias (Å) do plano (100) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Bi1-O1	2,315	2,21	2,388	2,242
Bi2-O1	2,510	2,52	2,518	2,393

Tabela 4.27: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (100) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$	
Bi1-O1	0,4179	0,5513	0,4067	0,703
Bi2-O1	0,3051	0,3073	0,3158	0,407

Tabela 4.28: Comparando as distâncias (Å) do plano (200) para os três modelos estudados *R3c*, *Cc* e coexistências das fases.

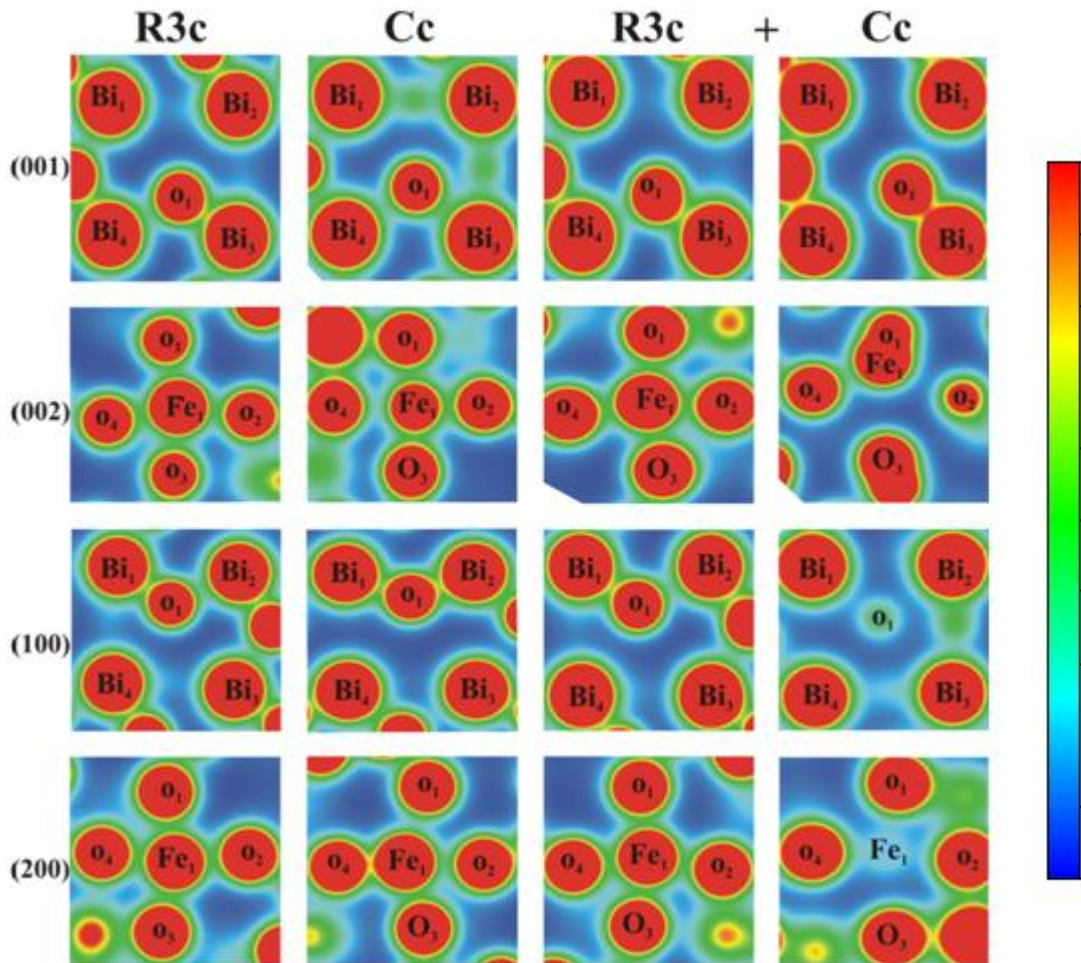
Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>	<i>R3c</i> + <i>Cc</i>
Fe1-O4	1,855	1,74	1,878
Fe1-O1	1,855	2,02	1,88

Tabela 4.29: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (200) para os três modelos estudados *R3c*, *Cc* e coexistências das fases.

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>	<i>R3c</i> + <i>Cc</i>
Fe1-O4	0,6876	1,0077	0,724
Fe1-O1	0,6864	0,458	0,7325

4.6.4 Amostra por rota Química:

As figuras de densidades eletrônicas obtidas dos dados cristalográficos obtidos do refinamento do difratograma para amostra sintetizada via rota química estão ilustradas na figura 4.22. Como já comentamos anteriormente este refinamento foi um pouco mais complicado e isto está refletido nos mapas de densidade eletrônica. Como podemos observar a distorção na célula *Cc* é mais evidente, as ligações são mais intensas e em alguns planos não foi possível observar todos os átomos do plano em questão. Novamente, visualmente as ligações da célula *Cc* são mais intensas que na *R3c*.



Figuras 4.22: Densidades eletrônicas da amostra via rota química .

Construindo tabelas (4.30 a 4.37) com as duas principais ligações de cada plano e comparando os MED e as distâncias interatômicas podemos ver claramente que para célula *Cc* existe uma maior covalência nas ligações para todos os planos em geral. E podemos ver uma distorção mais clara para as células *Cc* e as ligações são menos iônicas como.

Tabela 4.30: Comparando as distâncias (Å) do plano (001) para os três modelos estudados *R3c*, *Cc* e coexistências das fases.

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>	<i>R3c + Cc</i>	
Bi4-O1	2,472	2,515	2,52	2,90
Bi3-O1	2,154	2,413	2,138	1,98

Tabela 4.31: Comparando os MED (\AA^{-3}) do plano (001) para os três modelos estudados *R3c*, *Cc* e coexistências das fases.

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>	<i>R3c + Cc</i>	
Bi4-O1	0,351	0,3198	0,324	0,15
Bi3-O1	0,649	0,392	0,672	0,89

Tabela 4.32: Comparando as distâncias (Å) do plano (002) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Fe1-O1	2,063	1,973	2,048
Fe1-O2	2,063	2,044	2,048

Tabela 4.33: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (002) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Fe1-O1	0,480	0,550	0,503
Fe1-O2	0,488	0,488	0,495

Tabela 4.34: Comparando as distâncias (Å) do plano (100) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Bi1-O1	2,154	2,163	2,138
Bi2-O1	2,472	2,128	2,520

Tabela 4.35: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (100) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Bi1-O1	0,644	0,6339	0,670
Bi2-O1	0,347	0,6763	0,325

Tabela 4.36: Comparando as distâncias (Å) do plano (200) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Fe1-O4	2,063	1,852	2,48
Fe1-O1	2,063	2,044	2,48

Tabela 4.37: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (200) para os três modelos estudados $R3c$, Cc e coexistências das fases.

Ligação	$R3c$	Cc	$R3c + Cc$
Fe1-O4	0,485	0,786	0,506
Fe1-O1	0,482	0,505	0,500

4.6.5 Amostra sintetizada via rota mecânica com modelo utilizando fator de deslocamento anisotrópico:

As densidades eletrônicas para amostra via rota mecânica obtidas do refinamento de Rietveld utilizando o parâmetro de deslocamento atômico anisotrópico estão ilustradas na

figura 4.23. Visualmente as ligações das células *Cc* são mais curtas que as da *R3c*. Como já dissemos alguns átomos não aparecem na célula por ela estar muito distorcida.

Construindo tabelas (4.38 a 4.45) com as duas principais ligações de cada plano e comparando os MED e as distâncias interatômicas podemos ver claramente que para célula *Cc* existe uma maior covalência nas ligações para todos os planos em geral. Ainda podemos ver uma distorção mais evidente para as células *Cc* e as ligações são menos.

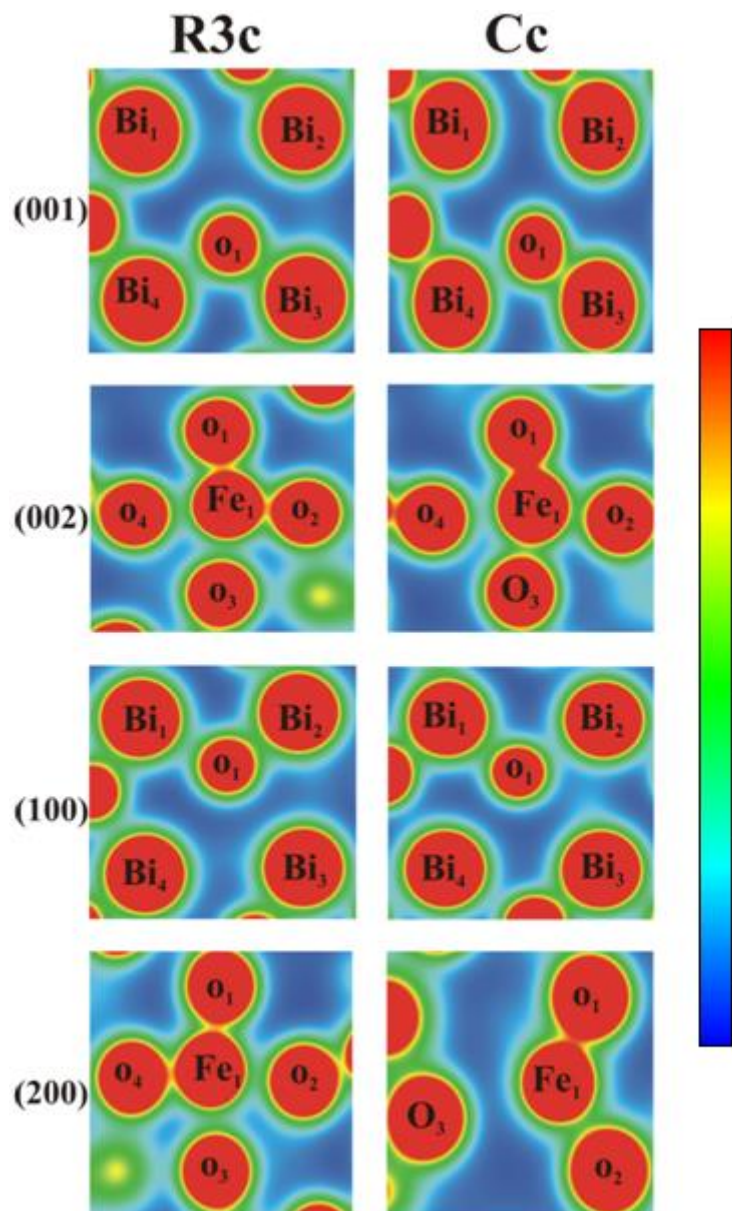


Figura 4.23: Densidades eletrônicas da amostra via rota mecânica utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.38: Comparando as distâncias (Å) do plano (001) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*.

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi3-O1	2,292	2,16
Bi4-O1	2,511	2,59

Tabela 4.39: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (001) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi3-O1	0,506	0,665
Bi4-O1	0,339	0,296

Tabela 4.40: Comparando as distâncias (Å) do plano (002) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O1	1,865	1,728
Fe1-O2	1,865	1,97

Tabela 4.41: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (002) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O1	0,839	1,118
Fe1-O2	0,828	0,637

Tabela 4.42: Comparando as distâncias (Å) do plano (002) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi1-O1	2,292	2,64
Bi2-O1	2,511	2,37

Tabela 4.43: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (100) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi1-O1	0,508	0,2717
Bi2-O1	0,3423	0,4609

Tabela 4.44: Comparando as distâncias (Å) do plano (200) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O4	1,865	-
Fe1-O1	1,865	1,728

Tabela 4.45: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (200) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O4	0,8267	-
Fe1-O1	0,826	1,120

4.6.6 Amostra via rota química fator de deslocamento atômico anisotrópico.

As densidades eletrônicas para a amostra via rota química obtidas do refinamento de Rietveld utilizando o parâmetro de deslocamento atômico anisotrópico estão ilustradas na figura 4.24. As duas principais ligações de cada plano e os valores de MED estão apresentados nas tabelas 4.46 a 4.53. Os MED e as distâncias interatômicas podemos ver claramente que para célula *Cc* existe uma maior covalência nas ligações para todos os planos em geral.

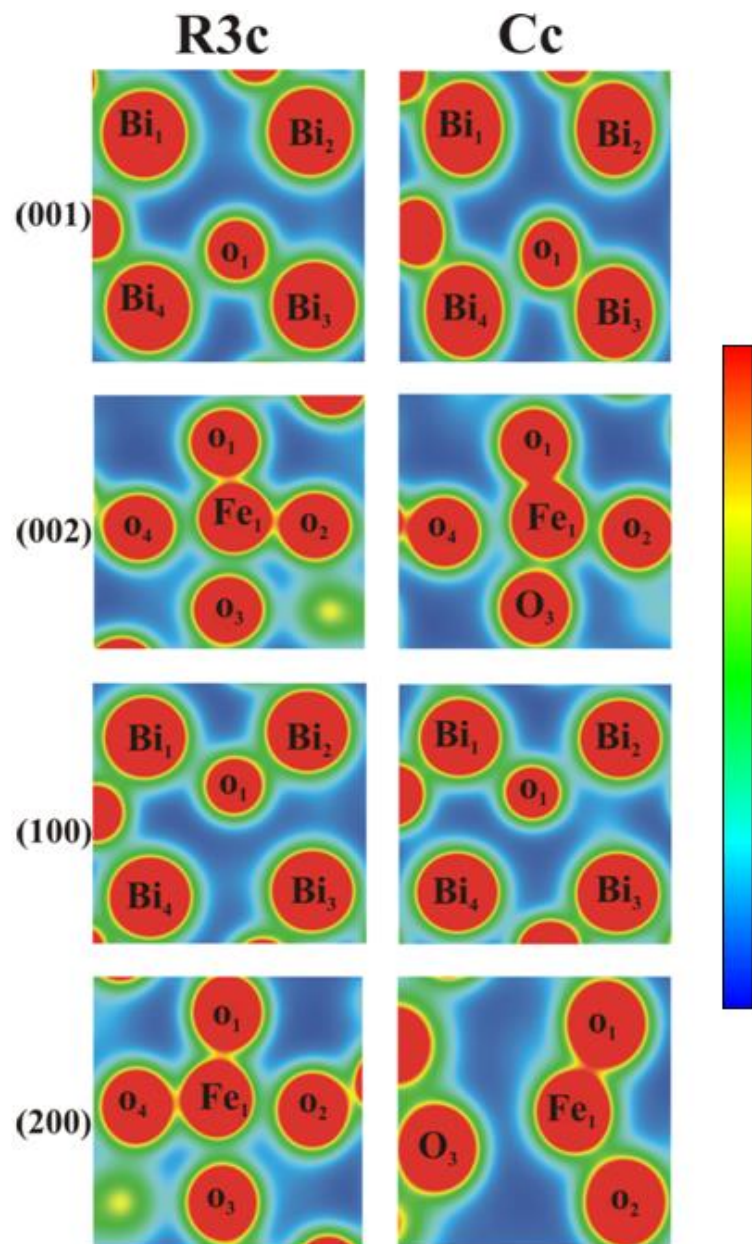


Figura 4.24: Densidades eletrônicas da amostra via rota química utilizando fator de deslocamento atômico anisotrópico.

Tabela 4.46: Comparando as distâncias (Å) do plano (001) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi4-O1	2,361	2,234
Bi3-O1	2,161	1,985

Tabela 4.47: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (001) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi4-O1	0,474	0,551
Bi3-O1	0,708	0,934

Tabela 4.48: Comparando as distâncias (Å) do plano (002) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O1	2,157	2,031
Fe1-O4	2,037	1,7476

Tabela 4.49: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (002) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O1	0,432	0,558
Fe1-O4	0,552	0,893

Tabela 4.50: Comparando as distâncias (Å) do plano (100) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi1-O1	2,361	2,574
Bi2-O1	2,162	2,486

Tabela 4.51: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (100) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Bi1-O1	0,486	0,339
Bi2-O1	0,704	0,339

Tabela 4.52: Comparando as distâncias (Å) do plano (200) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O4	2,157	2,417
Fe1-O1	2,037	2,018

Tabela 4.53: Comparando os MED (Å⁻³) do plano (200) para os dois modelos estudados *R3c* e *Cc*

Ligação	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Fe1-O4	0,5591	0,238
Fe1-O1	0,428	0,565

5. Conclusões e considerações finais:

Nesta dissertação realizamos o estudo da estrutura cristalina do BiFeO_3 por difração de raios X de alta resolução utilizando radiação síncrotron. Os parâmetros estruturais foram refinados pelo método de Le Bail e pela análise de Rietveld utilizando os pacotes Rietan e FullProf.

Seguindo os trabalhos de Íñiguez e colaboradores [7] e Sosnowska e colaboradores [8] propomos uma segunda fase com estrutura monoclinica com grupo espacial Cc , "a qual é mais congruente para descrever a estrutura do BiFeO_3 .

Partindo dos dados de difração obtidos do LNLS, e utilizando os refinamentos de Le Bail, Rietveld e fazendo o refinamento com fator de deslocamento atômico anisotrópico observamos que os grupos espaciais $R3c$ e Cc e a coexistência das fases foram os melhores que se ajustaram. Mas não conseguimos diferenciar qual destes grupos espaciais se ajusta melhor ao padrão de difração do BiFeO_3 .

Entretanto foi feita a simulação do padrão de difração do BiFeO_3 para altas energias (30keV) utilizando os grupos espaciais $R3c$ e Cc . Nesta simulação observamos que o grupo espacial Cc apresenta um desdobramento dos picos principais. Depois comparando o resultado da simulação com o difratograma experimental obtido com energia de 12keV, foi observado um leve desdobramento dos picos. Portanto, o grupo espacial $R3c$ não é o mais apropriado para descrever a estrutura do BiFeO_3 como vem sendo divulgado na literatura. O grupo espacial Cc se mostrou mais adequado, mas ainda precisamos de mais estudos para concluir que esse grupo espacial é o mais indicado para descrever o BiFeO_3 .

A partir das densidades eletrônicas observamos que para a célula Cc as ligações químicas são mais covalentes do que na $R3c$. As distâncias entre os átomos diminuem consideravelmente na célula Cc . Para o modelo anisotrópico tivemos uma grande distorção no octaedro da perovskita.

Desta forma o grupo espacial Cc se mostrou mais adequado para descrever o BiFeO_3 , mas são necessários mais estudos para ganhar maior confiabilidade na descrição do grupo espacial Cc , como por exemplo fazer a difração de raios X com mais energias, fazer a difração variando a temperatura e fazer a difração de nêutrons.

7. Bibliografia

1. BÉA, H. e colaboradores Spintronics with multiferroics. **Journal of physics: condensed matter**, v. 20, p. 1-11, 09 Outubro 2008.
2. SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric multiferroics. **Science**, v. 309, p. 391-392, 15 julho 2005.
3. SPALDIN, N. A.; CHEONG, S. W.; RAMESH, R. Multiferroics: Past, present, and future. **Physics Today**, v. 63, p. 38-43, outubro 2010.
4. CATALAN, G.; F. SCOTT, J. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2463 - 2485, 21 março 2009.
5. SOSNOWSKA, I. e colaboradores Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 160, p. 384 - 385, Julho 1996.
6. WANG, J. . E. A. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. **Science**, v. 299, p. 1719 - 1722, março 2003.
7. DIÉGUEZ, O. e colaboradores First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃. **Physical review B**, Barcelona, v. 83, p. 1-13, 4 março 2011.
8. SOSNOWSKA, I.; PRZENIOSŁO, R.; PALEWICZ, A. Monoclinic Deformation of Crystal Lattice of Bulk a-BiFeO₃: High Resolution Synchrotron Radiation Studies. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 81, 22 março 2012.
9. FERRI, E. A. V. e colaboradores Síntese e propriedade do multiferroico BiFeO₃ preparado via sol-gel. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, p. 1-13, 15 Novembro 2006.
10. SZAFRANIAK, I. e colaboradores Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4399–4402, 30 março 2007.
11. JIA, D.-C. e colaboradores Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 3099–3103, 17 Maio 2009.
12. MOREAU, J. M. e colaboradores Ferroelectric BiFeO₃ x-rays and neutron diffraction study. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 32, p. 1315-1320, 1971.
13. JEONG, Y. K. e colaboradores *R3c-R3m* Octahedron-tilting Transition in Rhombohedrally-distorted BiFeO₃ Multiferroics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 58, p. 817-820, Abril 2011.

14. GOLDSCHMIDT, V. M. Die Naturwissenschaften. **Naturwissenschaften**, v. 21, p. 477-485, 1926.
15. HAUMONT, R. e colaboradores Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. **Physical review B**, v. 78, p. 1-8, 23 Outubro 2008.
16. ARNOLD, D. C. e colaboradores The β -to- γ Transition in BiFeO₃: A Powder Neutron Diffraction Study. **Advance Functional materials**, v. 20, p. 1-8, 8 Junho 2010.
17. DIAS, G. S. **Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de Bi_(1-x)La_xFeO₃ obtidas por diferentes rotas de sinterização**. Universidade Estadual de maringá. Maringá, p. 152. 2010.
18. MICHEL, C. e colaboradores THE ATOMIC STRUCTURE OF BiFeO₃. **Solid State Communications**, v. 7, 1969.
19. KISELEV, S. V.; OZEROV, R. P.; ZHDANOV, G. S. Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction. **Soviet Physics Doklady**, v. 7, p. 742-744, Fevereiro 1963.
20. SOSNOWSKA, I. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 15, p. 4835-4848, Janeiro 1982.
21. ZECHES, R. J.; ROSELL, M. D.; ZHANG, J. X. A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃. **Science**, v. 326, p. 977 - 980, Novembro 2009.
22. KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978.
23. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**: John Woiley and Sons. Inc., 1978.
24. SASAKI, J. M. Notas de aula, difração de raios x, 2010. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/Notas%20de%20aula%20raios-x.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2010.
25. GUTIERREZ, S. A. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio NiCoFeO Ni_{1.8}Co₈Fe₂O₄ preparado por Reação de Combustão**. Universidade estadual "Julio de Mesquita Filho". Araraquara, p. 102. 2006. Dissertação.
26. RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction. **http://www.las.inpe.br**. Disponível em: <<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>>. Acesso em: 22 ago. 2012.
27. SHMUELI, U. S. **Theories and Techniques of Crystal Structure**. ed. 1: IUCr, 2007.
28. DAVID, W. I. F. e colaboradores **Structure Determination from Powder Diffraction Data**. ed 1.: IUCR, 2006.
29. PAUL, B. e colaboradores Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web: Course Material Master Index. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk>>. Acesso em: 25 jul. 2012.
30. WIKIPÉDIA. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. **http://pt.wikipedia.org**, 2012. Acesso em: 22

ago. 2012.

31. BRAZILIAN synchrotron Light Laboratory. **LNLS**. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/>>. Acesso em: 18 jan. 2013.
32. FERREIRA, F. F. e colaboradores X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 25 novembro 2006.
33. GILES, C. e colaboradores High-resolution X-ray diffraction beamline at the LNLS for the study of charge, orbital and magnetic structures. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 10, p. 430 - 434, Outubro 2003.
34. ERICH H. KISI, C. J. H. **Applications of neutron powder diffraction**. ed. 1: Oxford University Press, 2008.
35. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 1995.
36. CASA GRANDE, H. L. **Curso Introductório ao método Rietveld**. Maringá. 2007.
37. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, Outubro 1987.
38. KISI, E. H.; HOWARD, C. J. **Applications of Neutron Powder Diffraction**. ed. 1: Oxford University Press, 2008.
39. KOICHI, M.; FUJIO, I. Three-dimensional visualization in powder diffraction. **Solid state phenomena**, v. 130, p. 15-20, Dezembro 2007.
40. IZUMI, F. Beyond the ability of Rietveld analysis: MEM-based pattern fitting. **Solid State Ionics**, v. 172, p. 1-6, 31 Agosto 2004.
41. IZUMI, F. Development and applications of the pioneering technology of structure refinement from powder diffraction data. **Journal of the ceramic society of japan**, v. 111, p. 617-623, 21 Maio 2003.
42. IZUMI, F. **A Rietveld-Refinement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction**. National Institute for Research in Inorganic Materials, p. 1-35. 1997.
43. DILANIAN, R. A.; IZUMI, F. **A Fortran 90 Program to Determine 3D Patterson Functions from X-Ray and Neutron Diffraction Data by the Maximum-Entropy Patterson Method**.
44. RODRIGUEZ-CARVAJAL. **An Introduction to the program FullProf 2000**. 2001.
45. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. ed. 2: Springer, 2009.

46. TRUEBLOOD, K. N. Atomic displacement parameter nomenclature report of a subcommittee on atomic displacement parameter nomenclature. **Acta Crystallographica Section A**, v. 52, p. 770-781, Setembro 1996.
47. KOICHI, M.; FUJIO, I. **VESTA a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis**. 2013.
48. COPPENS, P. **X-ray charge densities and chemical bonding**. ed 1. Nova York: Oxford University Press, 1997.
49. SARAVANAN, R. e colaboradores Electronic charge distribution in the intermetallic compound MnHg. **Crystal Research and Technology**, v. 37, p. 1310-1317, Dezembro 2002.
50. COLLINS, D. M. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. **Nature**, v. 298, p. 49 - 51, 1 julho 1982.
51. SOCHODOLAK, P. V. **Preparação e caracterização do composto multiferróico magnetoeletrico BifeO₃ via método sol gel**. Grarapuava-PR. 2009.
52. PETERSE, W. J. A. M.; PALM, J. H. The anisotropic temperature factor of atoms in special positions. **Acta Crystallographica**, v. 20, p. 147 - 150, janeiro 1966.
53. RAVINDRAN, P. e colaboradores Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. **Physical Review B**, v. 74, p. 1-18, Dezembro 2006.
54. WOLFRAM, T.; S., E. **Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.