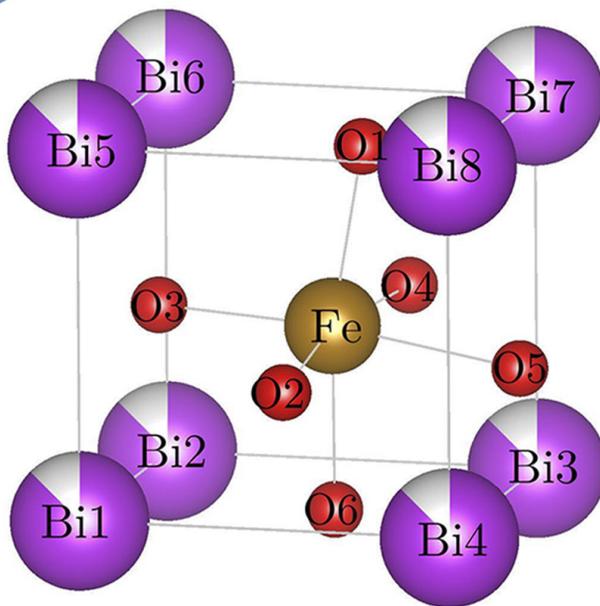


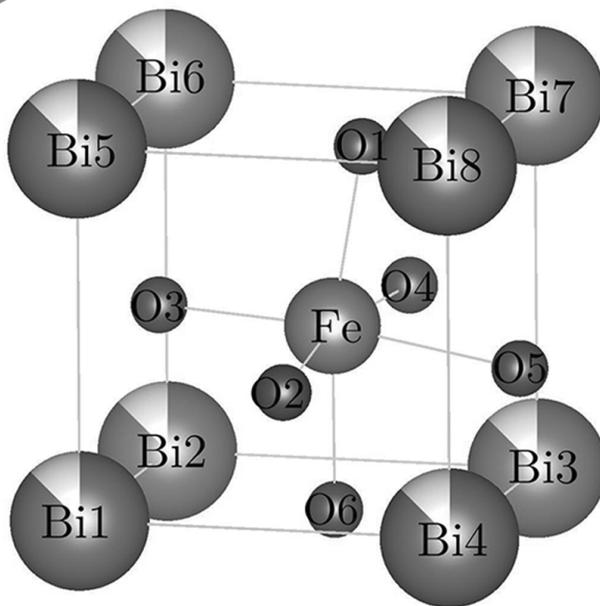
ODAIR GONÇALVES DE OLIVEIRA | ANUAR J. MINCACHE
IGOR BARBOSA CATELLANI | IVAIR APARECIDO DOS SANTOS
LUIZ FERNANDO CÓTICA

REFINAMENTO ESTRUTURAL E CÁLCULOS DE DENSIDADE ELETRÔNICA NO SISTEMA MULTIFERRÓICO $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$



ODAIR GONÇALVES DE OLIVEIRA | ANUAR J. MINCACHE
IGOR BARBOSA CATELLANI | IVAIR APARECIDO DOS SANTOS
LUIZ FERNANDO CÓTICA

REFINAMENTO ESTRUTURAL E CÁLCULOS DE DENSIDADE ELETRÔNICA NO SISTEMA MULTIFERRÓICO $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$



Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2023 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2023 Os autores

Copyright da edição © 2023 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena

Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Refinamento estrutural e cálculos de densidade eletrônica no sistema multiferróico $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Autores: Odair Gonçalves de Oliveira
 Anuar J. Mincache
 Igor Barbosa Catellani
 Ivair Aparecido dos Santos
 Luiz Fernando Cótica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
R332	<p>Refinamento estrutural e cálculos de densidade eletrônica no sistema multiferróico $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ / Odair Gonçalves de Oliveira, Anuar J. Mincache, Igor Barbosa Catellani, et al. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.</p> <p>Outros autores Ivair Aparecido dos Santos Luiz Fernando Cótica</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-1400-1 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.001231206</p> <p>1. Fenômenos magnéticos e elétricos. I. Oliveira, Odair Gonçalves de. II. Mincache, Anuar J. III. Catellani, Igor Barbosa. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 530.42</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná – Brasil
 Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

Dedico este trabalho especialmente:

Aos meus pais, Pedro Gonçalves de Oliveira (in memoriam) e Adelaide Batista de Oliveira.

À minha esposa, Luisa Raquel R. de Oliveira e a minha filha Eloah Russo de Oliveira.

Primeiramente agradeço a Deus pela vida.

Ao meu orientador, Luiz Fernando Cótica, por seu apoio e amizade, além de sua dedicação, competência e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira, por seu apoio e grandiosa ajuda na construção dos gráficos.

A todos os professores do mestrado que de alguma forma contribuíram para minha formação.

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.

A instituição CAPES, pelo apoio financeiro.

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

Ao meu colega doutorando Guilherme Maia Santos pelo apoio prático ao me ajudar no refinamento de Rietveld.

De maneira especial quero agradecer aos meus amigos Anuar José Mincache e Ludmilla Magalhães Silva, por todo apoio e descontração durante a pesquisa.

Agradeço aos meus pais, Pedro Gonçalves de Oliveira (in memoriam) e Adelaide Batista de Oliveira, por serem o maior exemplo de perseverança na busca do conhecimento e que apesar das dificuldades souberam transmitir toda sua sabedoria e apoio. Aos meus irmãos que sempre me apoiaram. Aos pais de minha esposa Alexandre José Russo e Luzia de Santana Russo que não mediram esforço para me apoiar nesta caminhada. A minha querida esposa Luisa Raquel pelo carinho e palavras de apoio e a minha filha Eloah que tornou a busca por meus ideais muito mais significativa.

RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
Objetivos	4
Organização da Dissertação.....	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
Materiais magnéticos	6
Materiais Ferroelétricos.....	7
Materiais Multiferróicos.....	9
Estrutura Perovskita	11
Revisão Bibliográfica.....	12
<i>BiFeO₃</i>	12
<i>Estrutura e Polarização do BiFeO₃</i>	13
<i>Efeitos estruturais com a dopagem do composto BiFeO₃</i>	15
TÉCNICAS E MÉTODOS	18
Moagem em Altas Energias	18
Processo de Sinterização	19
<i>Método de Sinterização</i>	21
<i>Sinterização Convencional em atmosfera livre</i>	21
<i>Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico</i>	21
Difração de raios X.....	22
Refinamento Estrutural: Método de Rietveld.....	24
<i>Fator de estrutura</i>	25
<i>Fator de escala</i>	25
<i>Fator Lorentz, polarização e multiplicidade - L_k</i>	26
<i>Função de perfil de reflexão Φ</i>	26
<i>Função Voigt</i>	27
<i>Função pseudo-Voigt</i>	27
<i>Split pseudo-Voigt - Função de Toraya</i>	28
<i>Função orientação preferencial P</i>	28

<i>Intensidade da radiação de fundo (Background) (y_{bi})</i>	28
<i>Indicadores de qualidade do refinamento</i>	28
FullProf.....	30
RIETAN-FP	30
Método da Máxima Entropia (MEM) na Cristalografia.....	30
Dysnomia.....	31
Ligações Químicas	32
<i>Ligação Iônica</i>	32
<i>Ligação Covalente</i>	33
EXPERIMENTAL	35
Preparação das amostras	35
Tratamentos Térmicos	35
Difratometria de Raios X.....	36
Refinamento Estrutural e Cálculo de Densidade Eletrônica	36
RESULTADOS	37
Refinamento Estrutural de Rietveld.....	37
<i>Dopagem no Sítio B - $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$</i>	38
<i>Dopagem no Sítio A - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{FeO}_3$</i>	40
<i>Dopagem Simultânea dos Sítios A e B - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$</i>	42
Distância de ligação.....	45
Densidades Eletrônicas.....	49
<i>Análise dos Mapas de Densidade Eletrônica</i>	49
CONCLUSÕES	61
TRABALHOS GERADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO	62
REFERÊNCIAS	63
ANEXO I	67

RESUMO

A necessidade de novas tecnologias em nossa sociedade fez com que houvesse um maior interesse em pesquisas de materiais utilizados em aplicações em eletrônica, isso tornou os materiais cristalinos multiferróicos muito promissores e de grande interesse acadêmico e tecnológico devido a correlação entre as propriedades ferroelétricas e (anti)ferromagnéticas. Podemos destacar entre estes materiais os compostos com estruturas do tipo perovskita, bem como os que surgem a partir de dopagens no BiFeO_3 . No presente trabalho foram processados os pós cerâmicos do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ com $(x=0,0; 0,1 \text{ e } 0,2)$ e $(y=0,0; 0,01 \text{ e } 0,02)$, obtidas por moagem em altas energias, seguido de sinterização em atmosfera livre. Também foi utilizada a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico (resfriamento rápido). Fazendo uso da técnica de difração de raios X, e do método de refinamento estrutural de Rietveld concluiu-se que as composições possuem simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$. Os cálculos de densidade eletrônica permitiram uma melhor análise quanto ao caráter de ligação entre os íons de $\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ e O^{2-} , e entre os íons de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ e O^{2-} do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$. Pudemos observar que com a adição de cobalto as ligações entre os íons de ferro e oxigênio tendem a se tornar mais covalentes. O mesmo não aconteceu com as ligações entre os íons de bismuto e oxigênio. Para as amostras dopadas com neodímio, pudemos observar que com $x = 0,1$ houve a total supressão da ligação covalente (*Lone Pairs*) entre os íons de bismuto e oxigênio e um aumento significativo na covalência entre os íons de ferro e oxigênio.

PALAVRAS-CHAVE: Multiferróicos, Refinamento Rietveld, Estrutura Eletrônica, MEM.

ABSTRACT

The need for new technologies in our society caused a greater interest in research on materials used in electronics applications, it made the multiferroic crystalline materials very promising and of great and technological academic interest materials due to correlation between the ferroelectric and (anti)ferromagnetic properties. Among these materials, compounds with perovskite structures, as those arising from the doping of BiFeO_3 can be mentioned. In this work ceramic powders of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ compositions, for $(x = 0.0, 0.1 \text{ and } 0.2)$ and $(y = 0.0, 0.01 \text{ and } 0.02)$, were processed using high-energy ball-milling followed by sintering in a free atmosphere. Also it was used the fast sintering technique followed by quenching. By using the X-ray diffraction technique, and structural refinement via Rietveld method it is concluded that all compositions have rhombohedral symmetry with space group $R\bar{3}c$. The electron density calculations allowed better analysis on the bonding character between the $\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ and O^{2-} ions, and between the $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ and O^{2-} ions in the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ compositions. We could observe that with the addition of cobalt ions the bonding between iron and oxygen ions tend to become more covalent. This did not happen with the bonding between bismuth and oxygen ions. For neodymium doped samples, we observed for $x = 0.1$ the complete disappearance of the covalent bond (Lone Pairs) between the bismuth and oxygen ions and a significant increase in covalency between iron and oxygen ions.

KEYWORDS: Multiferroic, Rietveld Refinement, Electronic Structure, MEM.

INTRODUÇÃO

A necessidade de novas tecnologias em nossa sociedade fez com que houvesse um maior interesse em pesquisas de materiais utilizados em aplicações com eletrônica, como sensores e atuadores. Conhecidos como ferríticos primários os materiais com propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas, destacam-se em pesquisas e aplicações tecnológicas. Em geral esses materiais respondem a somente um tipo de excitação externa (campos elétricos, campos magnéticos ou tensões mecânicas) produzindo uma resposta única [1], [2].

As tentativas de combinar em um único sistema, as propriedades ferromagnética e ferroelétrica começaram em 1960 [3], na União Soviética. Devido à combinação dessas propriedades ferríticas, mais tarde estes materiais foram chamados de “multiferríticos”. Por algum tempo, esse campo de pesquisa ficou inerte sendo ainda desconhecido. O interesse por estes materiais teve um aumento por volta de 2001-2003, devido a diversos fatores, especialmente, à melhoria da técnica de preparação e estudo de filmes finos de óxidos. Tal avanço permitiu a produção de bons filmes finos de materiais ferroelétricos, e abriu a possibilidade de utilizar estes sistemas, por exemplo para a produção de memórias ferroelétricas; e a descoberta de vários novos sistemas multiferríticos com propriedades interessantes, em especial um forte acoplamento entre graus de liberdade ferroelétricos e magnéticos [3]. Atualmente é possível a produção de novos materiais multiferríticos multifuncionais nos quais coexistem duas ou mais propriedades ferríticas primárias, por exemplo, a coexistência das propriedades magnética e ferroelétrica, chamada de magnetoelétrica. O efeito magnetoelétrico pode ser definido como um acoplamento de respostas aos estímulos externos, na qual um campo elétrico pode produzir uma magnetização ou um campo magnético pode produzir uma polarização elétrica [1], [2].

Nas últimas décadas a investigação sobre as propriedades físicas destes materiais mostraram que a multifuncionalidade, relacionada com a coexistência e acoplamento entre as propriedades ferríticas primárias, é muito pequena ou basicamente proibida por razões de simetria. Por exemplo, nos materiais magnéticos e ferroelétricos, as propriedades magnéticas são provenientes das camadas d incompletas enquanto que a ferroeletricidade surge das camadas d vazias, respectivamente, isso torna a coexistência de (anti) ferromagnetismo e ferroeletricidade rara [2]. Tanto no ordenamento magnético como no ferroelétrico a forma como as camadas eletrônicas estão preenchidas é fundamental para que ocorra um estado ordenado.

O aumento de novas classes de materiais heterogêneos e compósitos nos últimos anos permitiu novos estudos frente as propriedades magnéticas e ferroelétricas [3]. Podemos destacar alguns materiais, como o BiMnO_3 e o BiFeO_3 , que apresentam íons magnéticos (Mn^{3+} e Fe^{3+}) e também são ferroelétricos [4]. Nesses materiais a ferroeletricidade se deve ao íon de Bi, que possui dois elétrons no orbital 6s, chamados de “*Lone Pair*”, que se

desloca do centro de simetria [4]. O estudo das ligações químicas e sua relação com as propriedades ferróicas é de grande importância para se entender a origem das propriedades multifuncionais apresentadas por materiais baseados no BiFeO_3 .

Portanto, devido à importância dos multiferróicos na compreensão da ciência e em aplicações tecnológicas, o presente trabalho realizou estudos acerca de compostos baseados no BiFeO_3 com a substituição de óxidos de neodímio e cobalto.

1 | OBJETIVOS

Os objetivos principais desta dissertação são:

- As caracterizações estruturais das amostras do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$.
- O estudo da ligação química e sua possível relação com as propriedades ferróicas.

Para o estudo das estruturas cristalinas do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ com $(x = 0,0; 0,1 \text{ e } 0,2)$ e $(y = 0,0; 0,01 \text{ e } 0,02)$, fizemos uso da difração de raios X. Em seguida os parâmetros estruturais foram refinados por método de Rietveld utilizando os programas Rietan¹ e FullProf².

Ainda, realizamos 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 composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ foram realizados por meio do Método da Máxima Entropia calculado através do programa Dysnomia³. Os mapas das densidades eletrônicas foram visualizados no programa VESTA⁴. O cálculo das intensidades medidas pela mínima densidade eletrônica (MED) tornou possível as análises das ligações químicas.

2 | ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Inicialmente no capítulo 2, apresentamos a fundamentação teórica de nosso trabalho, fazendo uma revisão da literatura a respeito da ferroeletricidade, magnetismo, materiais multiferróicos e ainda uma revisão bibliográfica a respeito do BiFeO_3 e dopagens realizadas com este composto.

Em seguida, no capítulo 3 são apresentadas técnicas de preparação de amostras, como moagem e sinterizações, e ainda a técnica de caracterização estrutural por difração de raios X. Também são apresentados os métodos de refinamento estrutural, cálculos de densidade eletrônica e análises quanto as ligações químicas.

No capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, o método de preparação das amostras, as caracterizações, os refinamentos e os

1 Programa gratuito, disponível em: http://fujioizumi.verse.jp/download/download_Eng.html.

2 Programa gratuito, disponível em: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>.

3 Programa gratuito, disponível em: <http://jp-minerals.org/dysnomia/en/>.

4 Programa gratuito, disponível em: <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>.

cálculos da densidade eletrônica.

E por fim a discussão dos resultados obtidos nesta pesquisa são apresentados no capítulo 5.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1 | MATERIAIS MAGNÉTICOS

Materiais magnéticos são aqueles cujos átomos apresentam um momento magnético. Esses materiais apresentam uma transição de fase de uma temperatura mais elevada, na qual esses momentos não possuem um alinhamento, para uma fase a temperatura mais baixa na qual ocorre o alinhamento desses momentos magnéticos. Esse alinhamento é criado por interações de troca quânticas, para as quais a energia magnética associada pode favorecer um alinhamento paralelo, antiparalelo ou algumas variações de um alinhamento antiparalelo [5]. Nos materiais ferromagnéticos, que exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente e mesmo na ausência de campo magnético externo possui momento magnético ($\vec{m} \neq 0$), encontramos um alinhamento paralelo e de mesma magnitude dos momentos magnéticos dentro dos domínios (Figura 2-1b). Acima da temperatura crítica T_C (temperatura de Curie), a magnetização espontânea desaparece e os spins se rearranjam dando origem a um material paramagnético (Figura 2-1a).

Na Figura 2-1c, temos uma orientação ferrimagnética, nesta o material possui momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e desigual das sub-redes magnéticas ($\vec{m} \neq 0$).

Na Figura 2-1d, observamos um ordenamento antiferromagnético, no qual os spins são dispostos de forma antiparalela com momento total nulo ($\vec{m} = 0$) em temperaturas inferiores a T_N . A ordem antiferromagnética desaparece acima da temperatura crítica (T_N), e o material torna-se paramagnético [6].

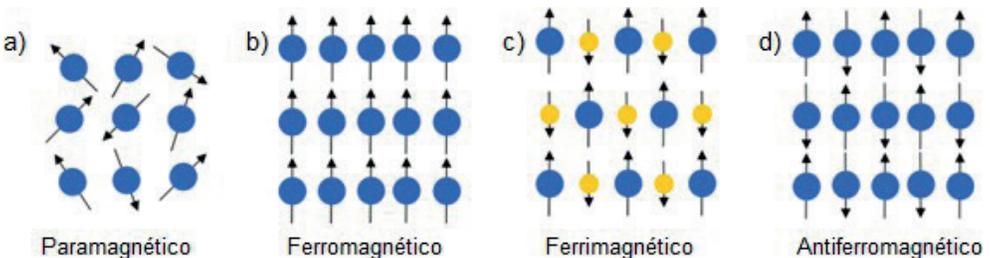


Figura 2-1: a) Orientação paramagnética, b) orientação ferromagnética, c) orientação ferrimagnética, d) orientação antiferromagnética.

Ao analisarmos uma curva de histerese conhecemos informações referentes às propriedades magnéticas de um material. A Figura 2-2 ilustra um ciclo de histerese que relaciona a magnetização (M) e o campo magnético (H).

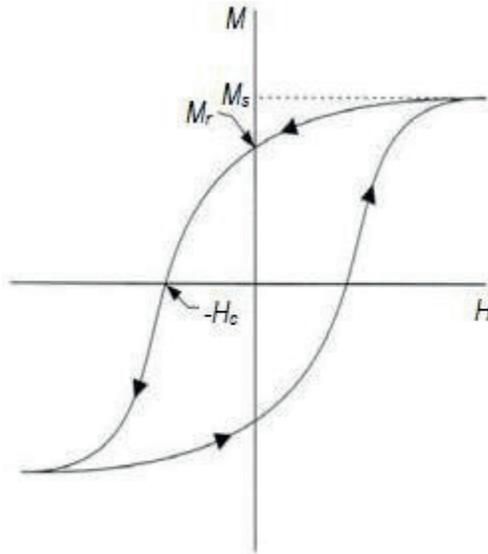


Figura 2-2: Ciclo típico de histerese M-H para materiais ferromagnéticos [1].

O ciclo é gerado a partir da magnetização medida em função do campo magnético aplicado. No ponto “ M_s ” a magnetização atinge a saturação, praticamente todos os domínios magnéticos estão alinhados. Quando o campo magnético H é reduzido a zero, a curva move-se a partir do ponto de saturação “ M_s ” para o ponto de magnetização remanescente “ M_r ”. O campo magnético necessário para remover a magnetização residual do material é chamado de campo magnético coercivo (H_c). Se aumentarmos o campo coercitivo, teremos uma magnetização com orientação contrária [7].

2 | MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Os materiais ferroelétricos diferenciam-se dos demais dielétricos por apresentar uma polarização elétrica espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Dessa forma exibem um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.

No estado ferroelétrico, os centros das cargas positivas não coincidem com o centro das cargas negativas, o desequilíbrio de cargas dá origem a momentos de dipolo, em casos especiais, é possível inverter a direção dos momentos de dipolo, neste caso temos um material ferroelétrico. Ou seja, os materiais ferroelétricos são “dielétricos especiais”, por possuírem uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo. A orientação da polarização espontânea pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo. Para entendermos melhor consideremos a cela unitária de estrutura perovskita (vide Figura 2-3), típica do titanato de bário ($BaTiO_3$), na fase ferroelétrica (288

$K \leq T \leq 400 \text{ K}$ [6], [7].

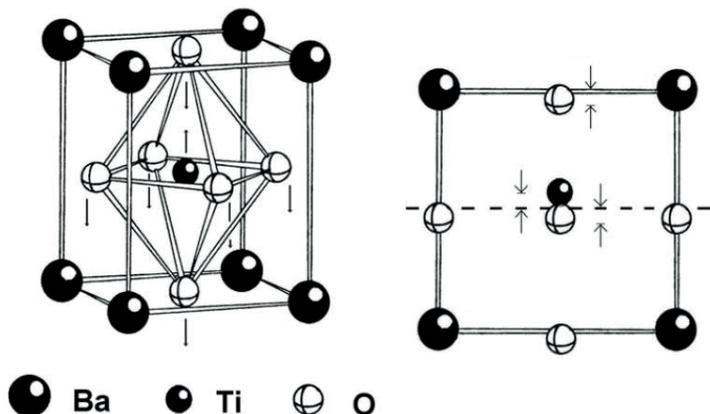


Figura 2-3: Estrutura perovskita típica do titanato de bário (BaTiO_3); e segundo a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da face [10].

Observa-se que os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária, que apresenta simetria tetragonal. O momento de dipolo surge dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} das suas posições simétricas. Os íons de oxigênios estão localizados, ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon Ti^{4+} encontra-se localizado logo acima do centro da célula unitária. Com isso temos um momento de dipolo iônico permanente associado à cada célula unitária. Mas se a temperatura estiver acima da temperatura de Curie ($\sim 400 \text{ K}$) a célula unitária se torna cúbica e os íons assumem posições simétricas fazendo com que o comportamento ferroelétrico deixe de existir (Figura 2-4).

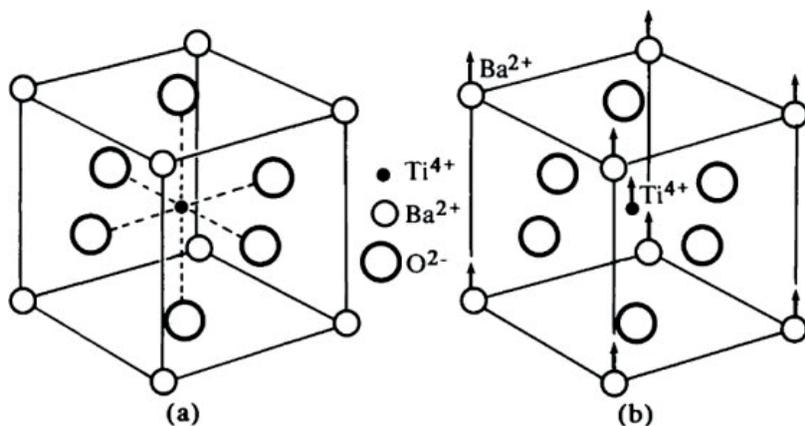


Figura 2-4: A estrutura do cristal de titanato de bário (estrutura de tipo perovskita). (a) Acima da temperatura de Curie a célula é cúbica; (b) abaixo da temperatura de Curie a estrutura é tetragonal com íons de Ba^{2+} e Ti^{4+} deslocados em relação aos íons de O^{2-} [10].

O comportamento ferroelétrico é observado em intervalos de temperatura delimitados pela Temperatura de Curie (T_C), acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada fase paraelétrica. A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica [7], [9]. A resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado em um ferroelétrico é representada pela curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica (Figura 2-5).

Assim como os materiais ferromagnéticos, os ferroelétricos possuem um ciclo de histerese (vide Figura 2-5), caracterizado pelos pontos de polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e campo elétrico coercitivo (E_c). A polarização remanescente se deve à orientação dos domínios, que permanece no material na ausência de um campo elétrico externo, sendo invertida somente sob a aplicação de um campo elétrico de amplitude superior à amplitude do campo coercitivo.

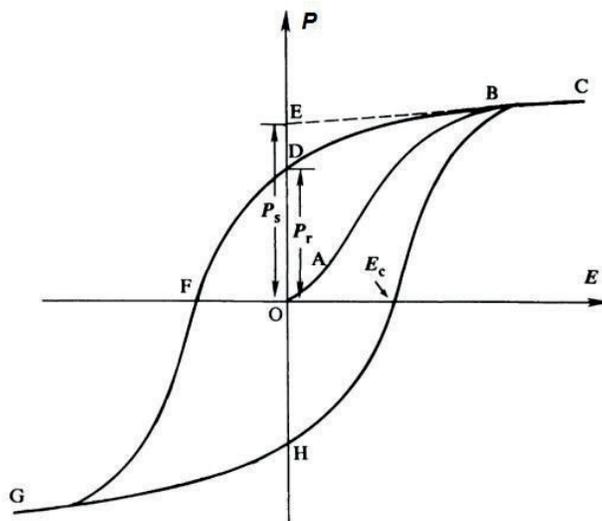


Figura 2-5: Ciclo típico de histerese P-E em ferroelétricos [10].

Os domínios podem experimentar uma nova reorientação se o campo é revertido pelo segmento GHC, e o ciclo de histerese se repete [9].

3 | MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

São denominados multiferróicos os materiais que apresentam duas, ou mais das chamadas ordens ferróicas, ou seja, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade

[4], [12], [13].

Nos materiais multiferróicos, tem-se, por exemplo, a possibilidade de controlar a magnetização de um material com um campo elétrico ou a polarização elétrica com um campo magnético (efeito magnetoelétrico) [14]. Se o composto apresenta correlação entre as propriedades mecânicas e elétricas é chamado de piezoelétrico, pois uma tensão no cristal pode gerar um campo elétrico. Se o composto possui correlação entre propriedades mecânicas e magnéticas, este é conhecido como piezomagnético, pois uma mudança nas dimensões do cristal pode gerar uma magnetização espontânea [13].

Podemos ver a representação destas interações na Figura 2-6, na qual \mathbf{P} representa a polarização elétrica; \mathbf{E} representa o campo elétrico aplicado; \mathbf{M} representa a magnetização do material; \mathbf{H} representa o campo magnético aplicado; ϵ representa o estresse mecânico e σ representa a tensão mecânica aplicada [15].

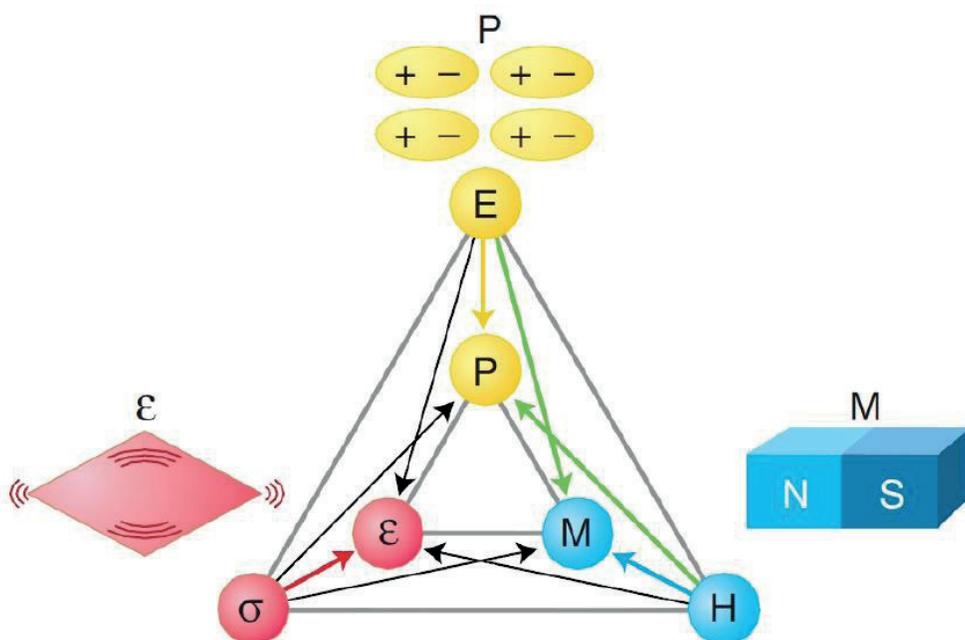


Figura 2-6: Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferróicos e multiferróicos. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico \mathbf{E} controla a polarização \mathbf{P} (em amarelo), o campo magnético \mathbf{H} controla a magnetização \mathbf{M} (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “stress”) controla o “strain” (deformação relativa) ϵ , que é compactação ou contração (em vermelho) [16].

Entre as interações vistas na figura 2-6, a magnetoelétrica tem atraído grande interesse em pesquisas por apresentar o acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. A dificuldade de se encontrar materiais com esse tipo de acoplamento se deve ao número reduzido de compostos com estas características. Estudos teóricos

mostram que, em escala atômica, os mecanismos que conduzem às ordens magnéticas e ferroelétrica são exclusivos, pois requerem orbitais vazios ou parcialmente preenchidos das camadas atômicas dos metais de transição [17]. Dentre os raros materiais que possuem propriedades multiferróicas, destacamos algumas perovskitas do tipo ABO_3 , tais como $HoMnO_3$ e $BiFeO_3$.

4 | ESTRUTURA PEROVSKITA

Alguns cristais ferroelétricos importantes podem apresentar uma estrutura conhecida como perovskita, genericamente esta classe de estrutura apresenta a fórmula química ABO_3 , onde o íon A tem 12 átomos de coordenação e fica no vértice de um cubo ideal; o íon B (menor que o íon A) tem 6 átomos de coordenação e fica no centro do cubo; os íons de oxigênio ficam na face do cubo como mostrado a Figura 2-7a. Na Figura 2-7b a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 . Nesta configuração a célula unitária é representada com os cátions menores nos vértices de um cubo, os cátions maiores no centro da estrutura e os íons de oxigênio nas extremidades [8], [9], [18].

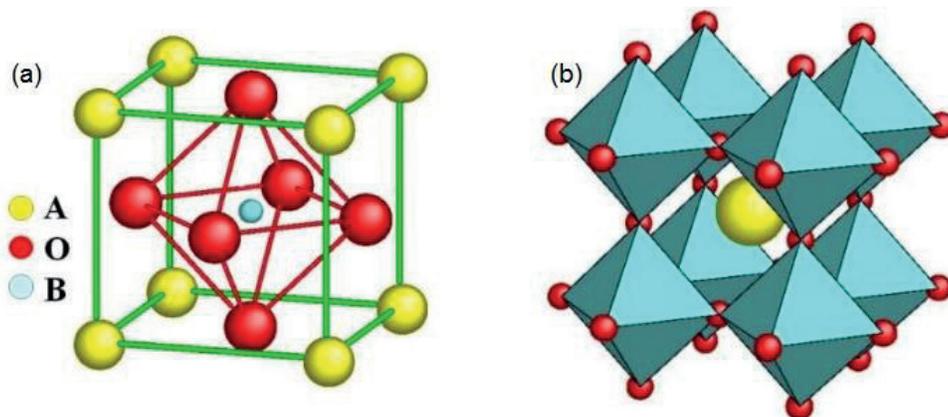


Figura 2-7: (a) típica estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura perovskita do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 [18].

Para que a estrutura perovskita permaneça estável é necessário que exista um arranjo BO_6 estável e que o cátion A tenha um tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Neste sentido, Goldschmidt [19], efetuou estudos ainda na década de 1920 e estabeleceu um fator de tolerância que é dado pela expressão:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos que ocupam os sítios A, B e O, respectivamente, na estrutura perovskita. Um átomo é considerado estável numa estrutura perovskita cúbica quando este fator de tolerância está próximo de um. No entanto, a estrutura cúbica é apenas observada na fase paraelétrica dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita [19].

Em geral, a maior parte das perovskitas ABO_3 apresenta perda de simetria para baixas temperaturas devido a distorções provocadas por deslocamentos atômicos, nas quais o íon central é deslocado da posição central e a célula unitária se deforma assumindo uma célula em que não há um centro simétrico, como tetragonal, romboédrica ou monoclinica, vide Figura 2-8.

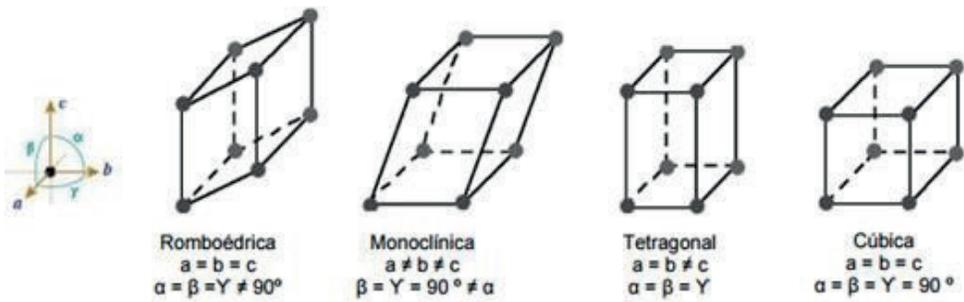


Figura 2-8: Esboço das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura da esquerda para direita, adaptado de [5].

Contudo, essa perda de simetria provoca um rearranjo que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade.

Embora exista um grande número de perovskitas simples ABO_3 , o número de compostos aumenta significativamente quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos essa substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo enorme de compostos conhecido como perovskitas compostas, com fórmula química $AA'BB'O_3$ [9].

5 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 BiFeO₃

O $BiFeO_3$ é provavelmente o material multiferróico mais promissor, e certamente o mais estudado que possui como base uma perovskita ferroelétrica [20]. O estudo do $BiFeO_3$, como um material multiferróico importante, foi iniciado em 1960 por Smolenskii e colaboradores [21]. Desde então, o número de trabalhos publicados apresentou um aumento discreto nas publicações até 2002, mas a partir desse ano o número de trabalhos

sobre esse material teve um aumento significativo, devido ao seu alto potencial tecnológico. Espera-se o uso deste material em spintrônica [22, 23], no desenvolvimento de memórias ferroelétricas [24] e de capacitores multicamadas [25].

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um dos materiais multiferróicos, no qual parâmetros estruturais de ordens elétricas e magnéticas são acoplados um ao outro, resultando em propriedades ferróicas simultâneas, como ferroeletricidade, antiferromagnetismo e ferroelasticidade. Diferentemente da maioria dos outros multiferróicos, BiFeO_3 apresenta propriedades multiferróicas à temperatura ambiente devido a sua ferroeletricidade, possui temperatura de Curie ($T_c = 820^\circ\text{C}$) e antiferromagnetismo com uma temperatura de Néel ($T_N = 380^\circ\text{C}$). Esses fatores tornam o BiFeO_3 um material de grande potencial para aplicações industriais [26].

No entanto, este material apresenta vários problemas nas propriedades físicas primárias. Sua aplicação ainda não é viável devido às dificuldades em restringir a formação de fases de impurezas e de poros quando desenvolvidos em bulk, assim como aliviar as altas densidades de corrente de fuga, que levam à falha dielétrica do material [27]. As fases secundárias que ocorrem mais frequentemente durante as sínteses do BiFeO_3 são as fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [3].

5.2 Estrutura e Polarização do BiFeO_3

O BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita romboédrica distorcida (grupo espacial $R3c$), na sua fase ferroelétrica pode ser representado por uma estrutura hexagonal, como podemos ver na Figura 2-9.

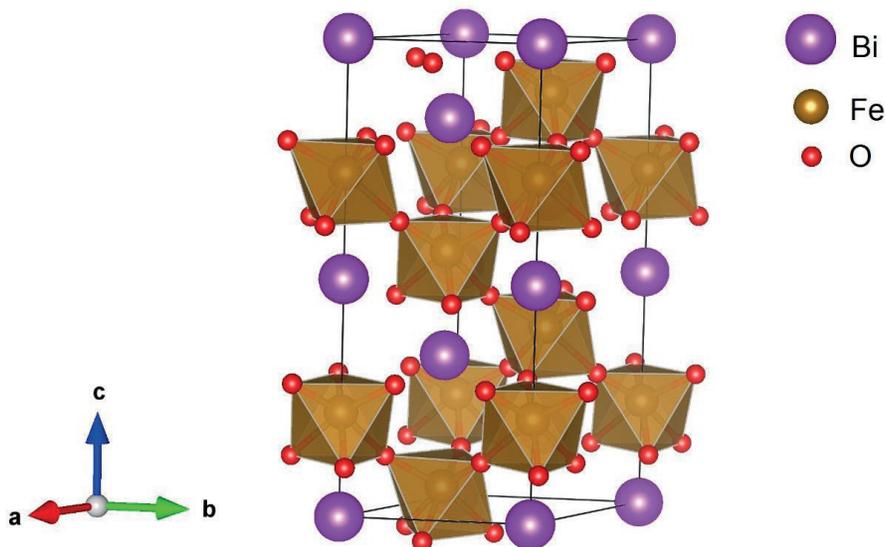


Figura 2-9: Célula unitária hexagonal do BiFeO_3 , construída com o programa Vesta a partir dos dados da referência [28].

Os parâmetros de rede e as posições atômicas do BiFeO_3 romboédrico ($R3c$), retirados da referência [28], estão apresentados na Tabela 2-1.

Grupo Espacial		R3c	
$a = b = 5,587 \text{ \AA}$		$c = 13,867 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
Bi^{3+}	0	0	0
Fe^{3+}	0	0	0,2212
O^{2-}	0,443	0,012	0,9543

Tabela 2-1: Dados estruturais do BiFeO_3 para o grupo espacial $R3c$, adaptado da referência [28].

A Figura 2-10 mostra uma célula unitária do tipo Perovskita do composto BiFeO_3 construída com os dados obtidos da referência [28].

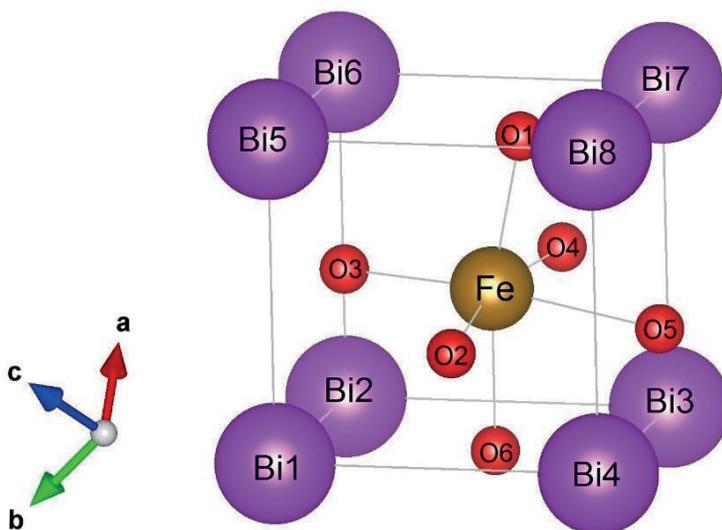


Figura 2-10: Célula unitária tipo Perovskita do composto BiFeO_3 . Construída com o programa VESTA a partir dos dados da referência [28].

No programa VESTA, foi possível calcular as distâncias de ligação entre os íons nos planos (001), (200) e (002), estas distâncias são apresentadas na Tabela 2-2.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	d_1	3,400	Fe – O2	d_6	1,940
O6 – Bi2	d_2	2,523	Fe – O3	d_7	1,940
O6 – Bi3	d_3	2,310	Fe – O4	d_8	2,120
O6 – Bi4	d_4	3,210	Fe – O5	d_9	2,120
Fe – O1	d_5	1,940	Fe – O6	d_{10}	2,120

Tabela 2-2: Distâncias de ligação obtidas partir dos dados da referência [28] e calculadas com o programa VESTA.

A estrutura $R3c$ não é centrossimétrica, isso permite deslocamentos relativos ao longo do plano (111), de maneira especial o Bi em relação ao octaedro FeO_6 (Figura 2-11).

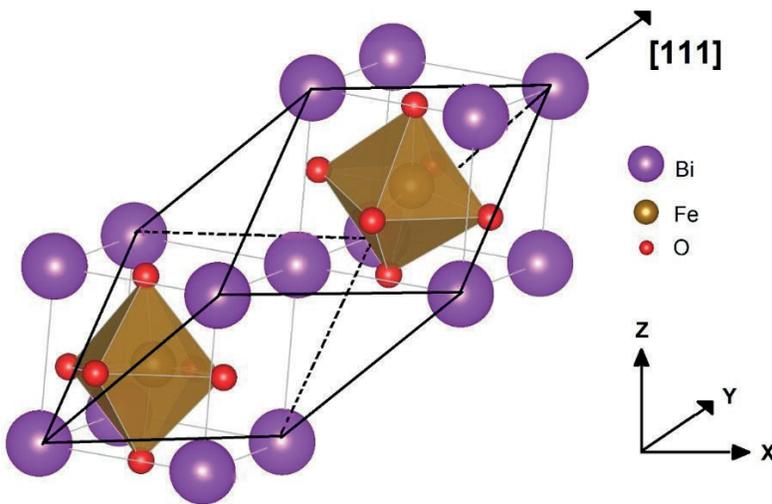


Figura 2-11: Esquema de uma estrutura $R3c$ romboédrica, onde os cátions são deslocados ao longo da direção [111] relativo aos ânions, e os octaedros de oxigênio giram com sentido contrário em torno da linha central de [111].

Cálculos da polarização espontânea do $BiFeO_3$, com estrutura $R3c$ romboédrica, ao longo da direção [111] sugerem um valor entre 90 e 100 $\mu C/cm^2$, devido aos *Lone Pairs* (pares de elétrons não compartilhados) que influenciam nas interações de ligação que ocorrem entre os sub-níveis dos orbitais $6s^2$ dos íons de Bi^{3+} e $2p^2$ dos íons de O^{2-} que provocam uma distorção na geometria do octaedro de FeO_6 [29].

5.3 Efeitos estruturais com a dopagem do composto $BiFeO_3$

Um dos problemas do $BiFeO_3$ referido por diversos autores é a baixa resistividade da mostra à temperatura ambiente, tornando difícil a observação do ciclo de histerese. A substituição parcial de Bi por íons terras-raras (TR) como (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) entre

outros, é conhecida por induzir uma resposta ferromagnética, diminuindo a condução e eliminando as lacunas de oxigênio que atuam como portadores de carga que geram condução do cristal [30], [31].

Mathe e colaboradores sintetizaram amostras policristalinas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ através do método de reação de estado sólido. Nos estudos de difração de raios X, verificaram que a estrutura cristalina da cerâmica para $x \leq 0,2$ foi descrita pela simetria romboédrica enquanto que para $x \geq 0,3$ por simetria ortorrômbica, no entanto para $x = 0,2$, o material cristalizava numa estrutura triclinica [32].

Zhang e colaboradores analisaram o $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (x variando de 0 a 1, $R = \text{La, Nd, Sm, Eu e Tb}$), utilizaram a sinterização de estado sólido convencional em pressão atmosférica. As difrações de raios X foram refinadas pelo método de Rietveld, onde se verificou que a estrutura cristalina do BiFeO_3 se transforma de romboédrica para ortorrômbica com o aumento do teor das diferentes terras raras. Observaram que a estrutura do $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ é romboédrica ($R3c$) para $x < 0,2$ e que apresenta uma transição estrutural para a simetria ortorrômbica ($Pnma$) para $0,2 \leq x \leq 0,4$, acima de 0,4 até $x = 1$ a estrutura continua a ser ortorrômbica ($Pnma$). Pode se verificar também que há uma diminuição no volume da célula unitária com o aumento da dopagem [33].

Kumar e Varshney analisaram amostras policristalinas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0,0; 0,175; 0,20$) preparadas pelo método de co-precipitação química. O efeito da dopagem sobre as propriedades estruturais do material foi estudado utilizando a difração de raios X (DRX), fazendo o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, verificaram que para BiFeO_3 a estrutura é romboédrica ($R3c$) e após a dopagem com Nd (0,175 e 0,20) a estrutura do material é triclinica ($P1$) [23].

Kumar e colaboradores prepararam amostras policristalinas de $\text{Bi}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{FeO}_3$ ($\text{TR} = \text{La, Nd, Dy}$) e refinaram os difratogramas de DRX utilizando o método de Rietveld, verificaram que a amostra BLFO (BiFeO_3 dopado com La^{3+}) possui estrutura romboédrica ($R3c$), já as amostras BNFO e BDFO revelaram as seguintes mudanças de fase $R3c \rightarrow P1$ e $R3c \rightarrow Pnma$ respectivamente [34].

Dzik e colaboradores estudaram o $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0,1-0,4$. O método de óxido misto seguido por sinterização sem pressão foi utilizado para a fabricação das cerâmicas. Verificaram que a concentração de neodímio tem um efeito sobre o tamanho das partículas, um aumento no teor de neodímio causou uma diminuição no tamanho médio dos grãos da cerâmica. Verificou-se que a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ com $x \leq 0,2$ deve ser descrita por simetria romboédrica, grupo espacial $R3m$ ($n^\circ 160$), e para $x \geq 0,3$ a estrutura cristalina do $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ deve ser descrita por simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ ($n^\circ 62$), havendo uma transição de fases para $0,2 < x < 0,3$ [35].

Em estudos de filmes finos preparados com $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,06-0,20$), Xue e colaboradores observaram que para $x < 0,20$ a estrutura cristalina possui simetria romboédrica, mas para $x = 0,20$ foi observado uma nova simetria estrutural, sendo esta

ortorrômbica [36].

Na Tabela 2-1 apresenta de uma forma resumida as diferentes propostas de estrutura para o composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

Dopagem	Estrutura proposta	Referências
$x < 0,2$	Romboédrica	Mathe et al [32]
$x = 0,2$	Triclínica	
$x \geq 0,3$	Ortorrômbica	
$x < 0,2$	Romboédrica, $R3c$	Zhang et al [33]
$0,2 \leq x \leq 0,4$	$R3c \rightarrow Pnma$	
$0,4 < x \leq 1$	Ortorrômbica, $Pnma$	
$x = 0,0$	Romboédrica, $R3c$	Kumar e Varshney [23]
$x = 0,175$ e $0,20$	Triclínica, $P1$	
$x = 0,0$	Romboédrica, $R3c$	Kumar, Sharma e Varshney [34]
$x = 0,20$	Triclínica, $P1$	
$x \leq 0,2$	Romboédrica, $R3m$	Dzik et al [35]
$0,2 < x < 0,3$	$R3c \rightarrow Pnma$	
$x \geq 0,3$	Ortorrômbica, $Pnma$	
$x < 0,20$	Romboédrica	Xue et al [36]
$x = 0,2$	Ortorrômbica	

Tabela 2-3: Diferentes propostas de estruturas para $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Luo e colaboradores analisaram a amostra de $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})\text{O}_3$, utilizando difração de raios X, e encontraram que os picos de difração são semelhantes aos do BiFeO_3 puro, indicando que nenhuma transformação estrutural foi induzida, ou seja, a dopagem com Cobalto apresenta estrutura romboédrica $R3c$ [37].

Em análise aos efeitos da dopagem no composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_3$ com ($x = 0,06; 0,09; 0,12$ e $0,15$), Xue e colaboradores, utilizando difração de raios X e refinamento estrutural de Rietveld, mostraram que houve uma transição de uma simetria romboédrica para triclínica com o aumento na dopagem com neodímio [38].

TÉCNICAS E MÉTODOS

1 | MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS

A moagem em altas energias é uma técnica desenvolvida no final dos anos sessenta pela “International Nickel Company” [39], esta técnica de processamento permite a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de pós-precursos, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, em movimento energético. Com vibração ou rotação as esferas colidem com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto. No decorrer do processo de moagem, as partículas dos pós são repetidamente levadas à solda, quebra e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [39].

No processo de quebra e solda das partículas certa quantidade de pó é pressionada pelo choque, Figura 3-1.

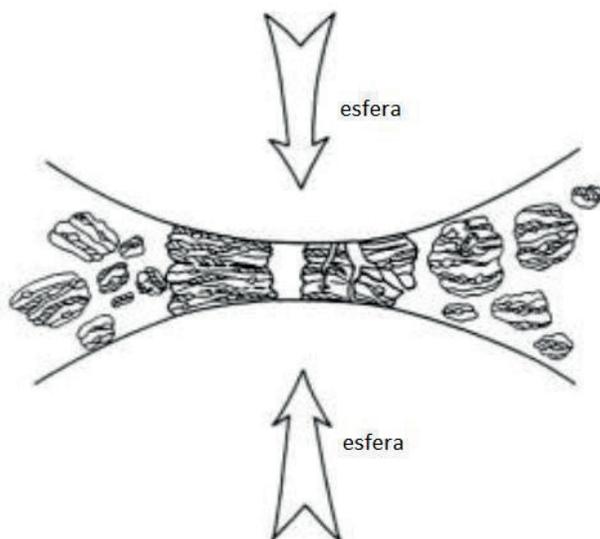


Figura 3-1: Ilustração de uma colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem de alta energia, adaptado da referência [39].

Como pode se observar, os impactos geram deformações plásticas e trituração. Desta forma, se duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, podem se agregar por um mecanismo de solda a frio e assim aumentar o seu tamanho até haver uma nova fase de quebra. Nos estágios iniciais da moagem, as partículas possuem dureza relativamente baixa, existindo uma grande tendência de se reunirem e formarem aglomerados. Neste estágio as partículas possuem uma estrutura morfológica com várias camadas constituídas

de várias combinações dos elementos constituintes.

Com a contínua deformação, as partículas ficam mais rígidas e se fraturam devido ao mecanismo de fadiga. Fragmentos gerados por esse processo tendem a diminuir de tamanho na ausência de forças de aglomeração. Até este momento, a tendência à fratura predomina sobre a soldagem a frio. Devido aos contínuos impactos das esferas, a estrutura das partículas é rapidamente refinada, porém, o tamanho das partículas continua o mesmo.

Depois de moído por certo período de tempo, um estágio estacionário é atingido após alcançar um equilíbrio entre a taxa de soldagem, a qual tende a aumentar o tamanho das partículas, e a taxa de fratura, a qual tende a diminuir o tamanho das partículas. Pequenas partículas são capazes de suportar deformações sem sofrer fratura, tendem a se unir em partículas maiores, levando a formar partículas de tamanho intermediário depois de certo período de tempo. Neste estágio, cada partícula possui todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados, tornando-se homogêneas, e atingem seu limite de dureza devido ao acúmulo de deformações [39].

O processo de moagem possui vários parâmetros que influenciam nas propriedades do produto final. Tais como: razão massa das esferas/massa dos pós, carga do vaso de moagem, velocidade de rotação ou frequência de vibração, tempo de moagem, atmosfera de moagem e os tipos de aparelhos utilizados na moagem.

2 | PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização pode ser definido como a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas, acompanhada por um fluxo de massa (Figura 3-2). A sinterização é geralmente acompanhada por um aumento na resistência mecânica, na ductilidade e pelo aumento da densidade [40], [41].

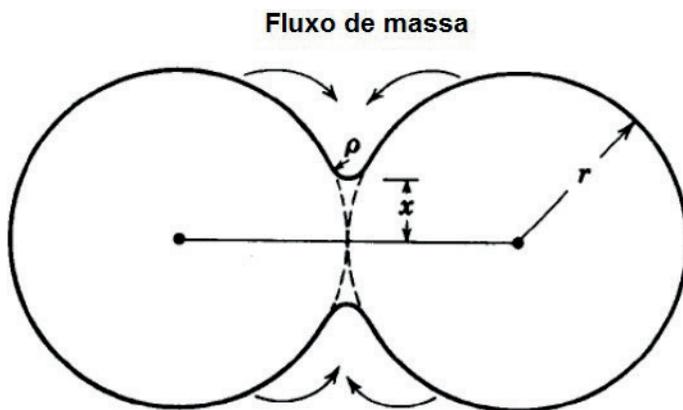


Figura 3-2: Modelo de esfera para duas partículas de raio r , sendo x o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço [42].

A sinterização ocorre quando as partículas ficam em estreito contato e a temperatura é suficientemente alta para produzir a união por coalescência. Em alguns casos, quando se trabalha com um sistema multicomponentes e a temperatura supera a temperatura de fusão de algum dos componentes, tem-se a formação de uma fase líquida. A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Nas cerâmicas, o processo de sinterização pode aumentar a resistência mecânica, a condutividade térmica, a densidade e possibilita a produção de peças transparentes ou translúcidas [41].

As mudanças nas propriedades microestruturais de um material com a sinterização podem ser visualizadas na Figura 3-3.

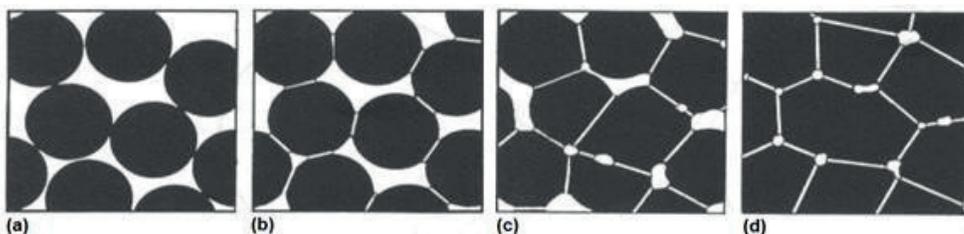


Figura 3-3: Representação esquemática das etapas de sinterização de pós-cerâmicos, sendo (a) início da formação de “pescoços”, (b) fase inicial de sinterização, (c) fase intermediária de sinterização, (d) fase final de sinterização [43].

Como podemos observar na Figura 3-3(a), em temperatura adequada para que o fenômeno ocorra, um sistema de partículas em contato começa a formar “pescoços”¹ entre si. A Figura 3-3(b) representa a fase inicial da sinterização. Na fase intermediária, Figura 3-3(c), a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. Não existem poros fechados nesta etapa. Na fase final da sinterização Figura 3-3(d) os poros são fechados (não existindo comunicação entre eles) e estão localizados nos contornos de grão. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados.

O processo de sinterização convencional trata-se de um processo não-linear e tem sua fase final caracterizada pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados nos contornos de grão. Assim, a estrutura do corpo cerâmico é vista como grãos contendo poros isolados nos seus contornos e não mais como partículas isoladas. Os poros isolados no corpo cerâmico agem como uma segunda fase impedindo o crescimento muito rápido dos grãos. Com o crescimento dos grãos os poros fechados são pressionados e há uma tendência do gás aprisionado nos poros se difundir pelo contorno dos grãos. Com essa difusão os poros diminuem de tamanho e a densidade real do material se aproxima da densidade teórica do mesmo. Em alguns materiais cerâmicos ocorre um crescimento exagerado de grão, sendo que, muitas vezes, o grão cresce extremamente rápido, englobando os poros e assim aprisionando-os dentro do grão. Poros deste tipo, no interior

¹ Região de ligação entre as partículas.

de grãos, não serão fechados, pois os processos difusionais são extremamente lentos e, conseqüentemente, a peça não atingirá um valor próximo à teórica [1].

Ao se trabalhar com sistemas multicomponentes, pode acontecer o aparecimento de fases líquidas durante a sinterização. Estas fases são capazes de acelerar e promover a densificação dos corpos cerâmicos, podendo transportar grande quantidade de material em menor tempo, se comparado a processos de difusão em escala atômica [1].

2.1 Método de Sinterização

Para este trabalho foram utilizados dois métodos de sinterização:

- Sinterização convencional em atmosfera livre
- Sinterização rápida seguida de choque térmico

A seguir é apresentada uma breve descrição deste método.

2.2 Sinterização Convencional em atmosfera livre

No procedimento de sinterização convencional a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura com taxas de alguns graus célsius por minuto. Tal sinterização consiste basicamente de uma rampa de aquecimento a taxa fixa, por exemplo 5°C/min, até atingir um patamar na temperatura de sinterização desejada e, finalmente, uma rampa de resfriamento, essa última com taxa de controle ou obedecendo a inércia térmica do forno utilizado. Neste trabalho utilizamos o resfriamento obedecendo a inercia térmica do forno, geralmente utiliza-se fornos resistivos para este tipo de sinterização, com controle ou não de atmosfera.

2.3 Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico

O processo de sinterização rápida seguida de choque térmico consiste em submeter a amostra a uma sinterização com altas taxas de aquecimento, por exemplo, neste trabalho utilizamos uma taxa de aproximadamente 20° C/s, e em seguida submetê-la a um rápido resfriamento, passando da temperatura de sinterização a temperatura ambiente em poucos segundos.

Como exemplo de arranjo experimental empregado em processos de sinterização rápida seguida de choque térmico, podemos citar o empregado neste trabalho. Este se utilizou de um forno resistivo usualmente utilizado em processos de sinterização convencional, Figura 3-4 (1), porém adaptado para a realização da sinterização rápida. Na entrada do forno observa-se a adaptação de uma segunda porta, Figura 3-4 (3), com uma entrada central para a inserção da amostra para realização do processo de sinterização, sendo disposta sobre uma gaveta de concreto refratário, Figura 3-4 (4). A temperatura e

taxa de aquecimento da amostra pode ser acompanhada pela leitura do termopar.

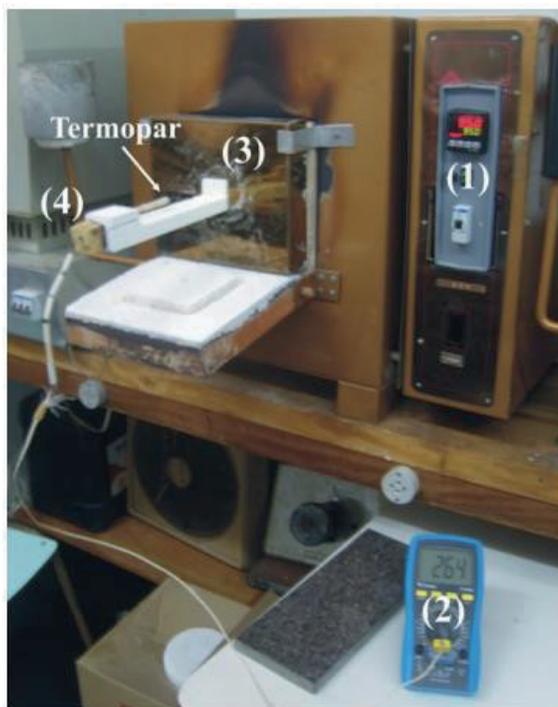


Figura 3-4: Arranjo experimental utilizado para sinterização rápida seguida de choque térmico. Onde (1) trata-se de um forno resistivo convencional controlado eletronicamente, (2) multímetro para acompanhamento da temperatura da amostra, (3) porta adaptada na entrada do forno especialmente para realização da sinterização rápida e (4) a gaveta sobre a qual é disposta a amostra durante a sinterização, adaptado de [16].

Neste processo a amostra é inserida rapidamente no forno, já aquecido, e atinge a temperatura de sinterização em poucos segundos. Depois de transcorrido o tempo de sinterização da amostra, essa é retirada rapidamente do interior do forno e transferida da gaveta para uma superfície a temperatura ambiente, sofrendo assim um choque térmico [16].

3 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X constitui-se como uma importante técnica de análise estrutural de materiais cristalinos e tem como base o espalhamento de um feixe raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material analisado, permitindo sua identificação e caracterização [6]. A difração de raios X em cristais tem como princípio que estes são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões, formando assim uma rede cristalina. Podemos descrever a rede cristalina em termos de parâmetros de rede, que são os comprimentos e ângulos que definem uma cela unitária, que por vez

gera a rede cristalina através de operações de simetria [6]. 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 3-5 são mostrados os feixes incidentes e espalhados.

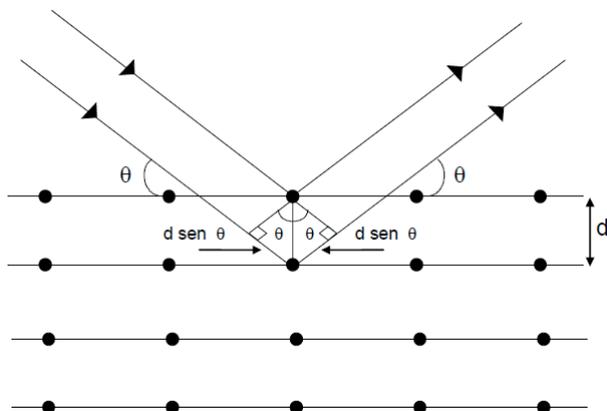


Figura 3-5: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg), adaptado da referência [6].

Quando o comprimento de onda de uma onda eletromagnética é comensurável com as dimensões atômicas da rede, esta onda interage com o cristal e é difratada de acordo com lei de Bragg [45], dada por:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Onde, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n é um número inteiro (ordem de difração). Debye e Scherrer desenvolveram uma técnica para obter os padrões de difração de raios X para amostras em pó, esta técnica consiste em fazer incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra, que possui cristais orientados de forma aleatória [6]. As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela simetria da rede cristalina, que ao formar planos de átomos em distâncias características irão difratar essa radiação incidente em determinados ângulos com diferentes intensidades, gerando um difratograma padrão para cada simetria, como o exemplo da Figura 3-6.

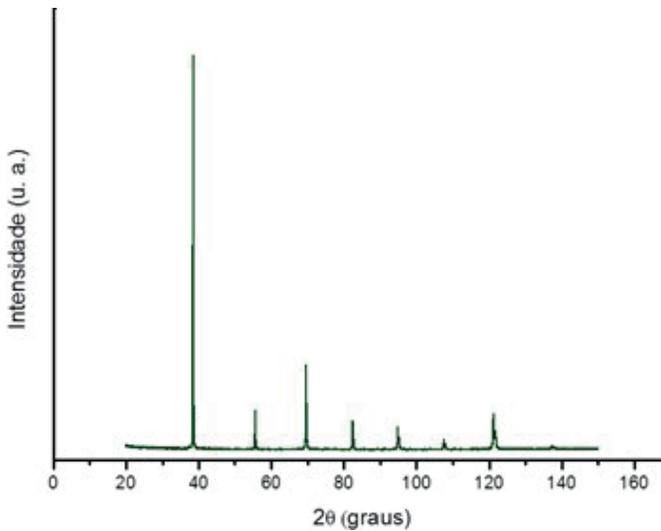


Figura 3-6: Resultado de uma medida de difração.

4 | REFINAMENTO ESTRUTURAL: MÉTODO DE RIETVELD

Desenvolvido por Rietveld no fim da década de 60, o refinamento estrutural para um difratograma de raios X começou a ser utilizado quase uma década depois [45]. O método para o refinamento tem como base a construção de um padrão de difração calculado a partir de informações fornecidas pelo usuário. O ajuste desse padrão de difração calculado é feito refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais e estruturais, relacionando-os com as características físicas da amostra analisada, visando obter uma mínima diferença em comparação com o padrão de difração experimental.

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas com valores próximos aos valores reais do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [46] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3)$$

Sendo:

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.

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

P_k é a função orientação preferencial.

A é o fator de absorção.

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

A equação 3 dá a intensidade simulada para definir um padrão de difração simulado que possa se ajustar da melhor forma a um padrão de difração experimental. A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede, grupo espacial e por meio da lei de Bragg.

A aproximação entre os padrões calculado e experimental é feita pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada [46] é

$$\bar{S} = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4)$$

Onde: $w_i = 1/y_i$

y_i é a intensidade experimental da i -ésima reflexão,

y_{ci} é a i -ésima intensidade calculada.

Deste modo, quando este resíduo for mínimo encontra-se o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão observado experimentalmente [46].

Para se obter um bom refinamento é necessário ter medidas precisas do padrão de difração além da experiência e capacidade para selecionar corretamente uma sequência de parâmetros a serem refinados, de maneira a se obter um modelo estrutural inicial próximo da estrutura real do material em estudos.

4.4 Fator de estrutura

O fator de estrutura F_k depende da posição do átomo na célula unitária e de seu poder de espalhamento, ele fornece a intensidade dos picos de difração e onde os picos devem aparecer, este fator é dado na forma:

$$F_k = \sum_j N_j f_i \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (5)$$

Onde:

f_i é o fator de espalhamento para o átomo

i, h, k, l são índices de Miller.

x_j, y_j, z_j são coordenadas do j -ésimo átomo da celular unitária.

M_j é o parâmetro de vibração térmico.

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

4.5 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 teórico e do padrão de difração experimental. A determinação deste fator é importante para a análise quantitativa das fases.

4.6 Fator Lorentz, polarização e multiplicidade - L_k

O fator de Lorentz, dado pela equação 6,

$$F_L = 1/4 \text{sen}^2 \theta \text{cos} \theta \quad (6)$$

surge da divergência dos raios X, este fator pode ser agrupado ao fator de polarização dado pela equação 7,

$$F_P = 1 + \text{cos}^2 2\theta / 2 \quad (7)$$

que representa a intensidade da onda espalhada por um único elétron, o efeito global destes fatores é descrever a intensidade das reflexões que ocorrem em ângulos intermediários. O fator de multiplicidade p contribui para o cálculo da intensidade como sendo a proporção relativa de planos contribuintes para a reflexão. O fator L_k é dado pela equação 8:

$$L_k = p \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{\text{sen}^2 \theta \text{cos} \theta} \quad (8)$$

4.7 Função de perfil de reflexão Φ

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente o formato de pico, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas informações importantes contidas em um padrão de difração, por exemplo, intensidade de picos de reflexão, posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada [46]. Entre as funções mais utilizadas nos diferentes programas para o refinamento Rietveld, estão as funções de perfil: pseudo-Voigt, Pearson VII e pseudo-Voigt de Toraya.

A função de 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.

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como uma função da $tg\theta$ e relaciona a largura à meia altura (H), FWHM (*full width at half maximum*), com o ângulo θ de difração, como podemos ver na equação 9.

$$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W \quad (9)$$

Onde U , V e W são parâmetros refináveis.

4.8 Função Voigt

Para se obter a forma dos picos de difração de raios X, vários tipos de funções foram formuladas e testadas. A função Voigt que é uma convolução das funções Gaussiana (equação 10) [46],

$$G = \frac{C_0}{\sqrt{\pi \cdot H_h^2}} \cdot \exp\left(-\frac{C_0(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right) \quad (10)$$

onde:

C_0 é a constante de normalização ($= 4\ln 2$);

H_h é a largura total a meia altura do pico $h = (h\ k\ l)$;

$2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada.

e Lorentziana (equação 11) [46],

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi \cdot H_h} \left(1 + \frac{C_1(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right)^{-1} \quad (11)$$

onde:

H_h é a largura total a meia altura do pico $h = (h\ k\ l)$;

C_1 é a constante de normalização ($= 4$);

$2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada.

mostra bons resultados ao calcular tamanho de partículas e efeitos de strain.

4.9 Função pseudo-Voigt

A função pseudo-Voigt, PV é uma aproximação analítica da função de Voigt, esta função é muito recomendada devido à estabilidade de refinamento e por permitir identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito quando η é maior do que um [46], [47]. Esta função é descrita por:

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (12)$$

onde η , L e G são, respectivamente, a fração lorentziana, a função de Lorentz e a função de Gauss.

A fração lorentziana é definida por,

$$\eta = NA + NB * 2\theta \quad (13)$$

onde NA e NB são parâmetros refináveis e devem ser positivos.

4.10 Split pseudo-Voigt - Função de Toraya.

A função pseudo-Voigt mostra ótimos resultados para a difração de raios X convencional, radiação de síncrotron e nêutrons, porém variações sutis como as que ocorrem na base dos picos não são bem descritas, prejudicando o ajuste global. A função split pseudo-Voigt modificada por Toraya possui algumas vantagens sobre a função pseudo-Voigt e as demais funções de perfil, ela consegue modelar algumas formas mais complexas de picos, dando um melhor ajuste e uma análise mais precisa, ainda pode se ajustar aos mais variados tipos de radiação sem alterar o modelo matemático [48], [49].

4.11 Função orientação preferencial P_k

A orientação preferencial surge quando os cristais da amostra tendem a estarem mais orientados em uma direção do que em outras [46]. A orientação preferencial altera as intensidades relativas das reflexões de certos planos $h k l$ prejudicando o refinamento. As distorções causadas podem ser modeladas matematicamente como uma “função orientação preferencial”, P_k que é dada por:

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \left(1/G_1 \right) \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (14)$$

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

4.12 Intensidade da radiação de fundo (*Background*) (y_{bt})

A radiação de fundo é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas na amostra, espalhamento de raios X no porta amostra [46]. A intensidade do *background* pode ser obtida de uma 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 utilizada uma função de *background* específica. Uma função simples é um polinômio de quinta ordem provido com

um operador específico para permitir uma flexibilidade no ajuste de picos largos e nas curvas de background [46]. O modelamento é descrito pela equação 15:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (15)$$

Onde B_m representa os coeficientes do polinômio, que são parâmetros ajustáveis; BKPOS é o operador específico usado no arquivo de controle.

4.13 Indicadores de qualidade do refinamento

O refinamento chega ao fim quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização alcança o valor mínimo. No entanto a convergência deve ser acompanhada através de alguns fatores que são calculados ao final de cada ciclo, e fornece ao usuário subsídio para tomar decisões sobre dar continuidade, parar ou finalizar o refinamento [50]. Podemos considerar que o melhor resultado é aquele que fornece o difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. Através de critérios numéricos e gráficos podemos confirmar quantitativamente esta aproximação, os critérios numéricos são conhecidos como resíduos - (fatores de qualidade de ajuste).

Os resíduos mais usuais (em %) são:

- Resíduo R_p

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i|} \quad (16)$$

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

- Resíduo R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (17)$$

onde w_i é o peso atribuído ao i -ésimo ponto durante o refinamento ($w_i = 1/y_i$)

O fator de qualidade de ajuste R_{wp} é outro indicador, que considera o resíduo em seu numerador e da maior peso a picos de maior intensidade. Os fatores que modificam R_{wp} são as diferenças na forma dos picos, por exemplo a largura, e a estatística da radiação de *background*. Para uma análise satisfatória dos resíduos R_p e R_{wp} são considerados valores abaixo de 10%, devido a presença de ruídos que impedem um ajuste perfeito entre o padrão observado e o calculado [50].

Outro índice importante para o análise de qualidade do refinamento é o valor

estatisticamente esperado para o R_{wp} (equação 18).

- Resíduo R_e

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Onde P é o número de parâmetros refinados, N é o número de pontos experimentais do difratograma e C é o número de vínculos aplicados.

O resíduo R_e está diretamente relacionado com a qualidade dos dados coletados no difratograma, pois a presença de maior intensidade de ruído, ou picos com baixa intensidade eleva seu valor [50].

Teoricamente R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , e quanto mais próximo de 1 a razão R_{wp}/R_e estiver, melhor será o refinamento. A razão entre R_{wp} e R_e fornece outro indicador, o Goodness-of-fit ou qualidade do ajuste (GOF) ou χ^2 , que em um refinamento perfeito tem valor 1.

$$(GOF) = \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (19)$$

Para obtermos um refinamento com qualidade considerada satisfatória é necessário que χ^2 esteja abaixo de 4, entretanto este não deve ser inferior a 1, pois valores de χ^2 menores que 1 podem indicar que R_e teve seu valor subestimado, ou que o refinamento está ajustando o ruído, o que não é desejável [50].

5 | FULLPROF

O programa FullProf suite (para Windows e Linux) é utilizado para fazer o refinamento Rietveld, através de padrões gerados por difração de nêutrons ou raios X, coletados com o passo de contagem constante em 2θ . Escrito na linguagem Fortran, ele é organizado de modo a se adequar em diferentes computadores.

Entre as vantagens do programa, podemos destacar a possibilidade de escolha de uma função de perfil (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, Pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase e a facilidade quanto a visualização de gráficos (através do programa WinplotR). Outra vantagem que podemos destacar é a gratuidade do programa.

6 | RIETAN-FP.

Desenvolvido por Fujio Izumi [51], o RIETAN-FP é um programa para a realização de refinamentos estruturais pelo método de Rietveld. Assim como o FullProf o programa é codificado na linguagem Fortran. Pode ser utilizado para difração de raios X, nêutrons e simulações. Os três sistemas principais do Rietan-FP são:

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

A vantagem do RIETAN-FP sobre outros programas de análise de Rietveld é a opção de uma nova função de perfil pseudo-Voigt modificada por Toraya e sua proximidade com o programa VESTA, um poderoso sistema de visualização 3D. Ainda podemos citar a sua estabilidade, a convergência automática para um mínimo, a velocidade de refinamento e a simplicidade para o manuseio do programa [51].

7 | MÉTODO DA MÁXIMA ENTROPIA (MEM) NA CRISTALOGRAFIA

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

O fator de estrutura é uma função de distribuição de probabilidade eletrônica que descreve as posições atômicas, como podemos ver na equação 20.

$$F(h, k, l) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 V \rho(x, y, z) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (20)$$

Onde

V é o volume da célula unitária

$\rho(x, y, z)$ é a densidade eletrônica no interior da célula unitária

(h, k, l) são os índices de Miller

(x, y, z) são as coordenadas atômicas dos átomos pertencentes a célula unitária

Com a transformada inversa de Fourier obtemos a densidade eletrônica $\rho(x, y, z)$, descrita na equação 21.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (21)$$

Porém no cálculo da densidade eletrônica (equação 21), informações são perdidas, devido ao problema de fases dos raios X e do cálculo da transformada de Fourier, entre outros [52]. A partir da técnica do MEM esta informação faltante é corrigida, a técnica age como uma lente virtual que ajusta a imagem com defeitos por meio de métodos computacionais tornando-a mais limpa. Portanto o método de máxima entropia recupera a informação que está faltando permitindo a reconstrução da densidade eletrônica de alta resolução em imagem tridimensional.

A aplicação do MEM associado com o método de Rietveld em dados cristalográficos, permite maior precisão em relação a posição atômica e melhor visualização de possíveis

deformações causadas por dopagem de amostra.

O princípio geral da análise do MEM é encontrar o máximo de informação relativa à entropia, S , sob algumas restrições de procedimentos iterativos [53]. A densidade de alta resolução é calculada pela otimização da função de entropia de informação dada pela equação 22.

$$S = - \sum_{k=1}^N \rho_k \ln \frac{\rho_k}{r_k} \quad (22)$$

Onde ρ_k é densidade normalizada na posição r_k , e r_k é a densidade normalizada derivada de informações prévias para a posição r_k .

8 | DYSNOMIA

O programa Dysnomia é utilizado para fazer análise do MEM, este programa é sucessor do PRIMA e faz parte do sistema de visualização 3D VENUS. Ele é escrito na linguagem de programação C++ por meio de avanços na análise do MEM para monocristais e dados de difração de pó [53].

O Dysnomia oferece maior velocidade requerendo menos memória em cálculos, tornando-o adequado para a execução em computadores pessoais.

9 | LIGAÇÕES QUÍMICAS

Geralmente os sistemas químicos tendem a um estado de menor energia, de forma natural, assim podemos dizer que os átomos se unem para ocupar um estado de menor energia, pois quando ligados, estes possuem menor energia do que quando separados. Os mapas de densidade eletrônica juntamente com o cálculo da mínima densidade eletrônica (MED) permitem avaliarmos as ligações químicas entre os átomos. Entre as ligações químicas podemos destacar a iônica e a covalente, alvo de nossos estudos.

Átomos e íons possuem uma densa nuvem eletrônica, onde ao analisarmos as ligações podemos perceber se há ou não sobreposição das nuvens eletrônicas. A sobreposição caracteriza uma ligação covalente enquanto que a não sobreposição evidencia uma ligação iônica.

10 | LIGAÇÃO IÔNICA

Os átomos ao perder (ou ganhar) elétrons se tornam íons com carga positiva (ou negativa), chamado de cátion (ou ânion) respectivamente.

Uma vez que os íons estão formados, a força eletrostática entra em ação fazendo os cátions atraírem os ânions, e vice-versa. Para aumentar ao máximo as atrações cátion-

ânion, e diminuir tanto quanto possível as repulsões cátion- cátion e ânion-ânion, cada íon positivo fica rodeado pelo maior número possível de íons negativos, por sua vez os íons negativos fazem o inverso, sendo envolvidos por íons positivos, como podemos ver na Figura 3-7.

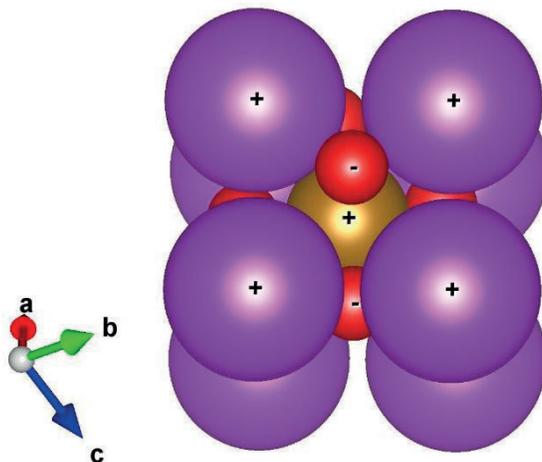


Figura 3-7: Disposição dos íons em uma célula unitária tipo perovskita.

Em nosso trabalho ao analisarmos as distâncias entre os íons consideramos a tabela² de Shannon [54] sobre os raios iônicos. Para reproduzir distâncias interatômicas Shannon levou em consideração o número de coordenação, a rotação eletrônica, a covalência, as forças de repulsão e a distorção poliédrica. Com estas limitações, os raios são independentes do tipo de estrutura. Tanto para o cátion como para o ânion os raios variam de acordo com número de coordenação [54].

10.14 Ligação Covalente

A ligação covalente é caracterizada pela partilha de elétron entre os átomos, ou seja, a sobreposição de nuvens eletrônicas, indicando uma ligação de covalência. O composto de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$, apesar de formado por íons, apresenta ligações de caráter covalente, este comportamento tem sido apontado como propulsor do surgimento da polarização elétrica [48].

Os *Lone Pairs* (pares de elétrons não compartilhados), presentes no bismuto (Bi) são mediadores em ligações covalentes e possivelmente causadores de distorções estruturais. Na origem do ferromagnetismo em compostos multiferrínicos as ligações de caráter covalente e os *Lone Pairs* existentes desempenham papel fundamental na ordenação

² A tabela com os raios iônicos e número de coordenação encontra-se no anexo I.

elástica e magnética [55].

No presente trabalho analisamos as densidades eletrônicas, obtidas pelo método de máxima entropia, entre os íons do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ visando entender o comportamento das ligações químicas entre os íons de $(\text{Bi}^{3+}$ e $\text{O}^{2-})$ e $(\text{Fe}^{3+}$ e $\text{O}^{2-})$.

EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas para o processamento do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ para os valores de $(x = 0,0; 0,1 \text{ e } 0,2)$ e $(y = 0,0; 0,01 \text{ e } 0,02)$, tais como a preparação das amostras, difração de raios X, refinamento estrutural, cálculos de densidade eletrônica e de mínima densidade eletrônica.

1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No processo de preparação das amostras do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ foram utilizados os precursores Fe_2O_3 (Aldrich, pureza analítica de 99, 98%), $(\text{Bi}_2\text{O}_3$ Vetec, pureza analítica de 99, 8%), $(\text{Nd}_2\text{O}_3$ Aldrich, pureza analítica $\geq 99,9\%$) e $(\text{Co}_2\text{O}_3$ Aldrich, pureza analítica $\geq 70\%$). Todos os pós precursores foram pesados em balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada, as composições do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ escolhidas foram $(x = 0,0; 0,1 \text{ e } 0,2)$ e $(y = 0,0; 0,01 \text{ e } 0,02)$. O vaso de moagem utilizado, assim como as esferas, foram de aço/carbono endurecido V C – 131. A moagem em altas energias foi realizada num moinho planetário Retsch PM 100, em atmosfera ambiente seca. A razão massa das bolas/massa dos óxidos foi de 20:1, sendo 2 g a massa dos óxidos, a velocidade de moagem foi de 250 rpm por uma hora. Para todas as amostras foram utilizadas as mesmas condições.

2 | TRATAMENTOS TÉRMICOS

Após a moagem de alta energia do composto de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ os pós obtidos receberam o tratamento térmico adequado para eliminar fases espúrias, para isso utilizamos dois tipos de sinterização: a convencional em atmosfera livre (C) e a rápida seguida de choque térmico (RSCT).

Na Tabela 4-1 vemos os tipos de tratamento térmico que cada amostra recebeu para se obter a formação de fases.

Dopagem	Tipo de Sinterização	Temperatura (°C)	Tempo (Min)
x = 0,0 e y = 0,01	RSCT	870	3
x = 0,0 e y = 0,02	RSCT	880	3
x = 0,1 e y = 0,0	C	830	60
x = 0,2 e y = 0,0	C	850	60
x = 0,1 e y = 0,01	RSCT	900	4
x = 0,2 e y = 0,02	RSCT	900	6

Tabela 4-1: Tratamentos térmicos para as dopagens do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$.

Os passos seguidos para as sinterizações foram previamente reportados na referência [1].

3 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ foi realizada utilizando o difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação de Cu K α do laboratório do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais GDDM — UEM. As medidas foram realizadas o passo de 2°/min, de 10° até 130°, em modo contínuo, todas realizadas à temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos por difração de raios X foram utilizados na identificação de fases formadas durante o processo de sinterização. Desta forma tivemos que repetir o processo de sinterização diversas vezes até conseguir as fases desejadas.

4 | REFINAMENTO ESTRUTURAL E CÁLCULO DE DENSIDADE ELETRÔNICA

Os padrões de difração foram analisados por refinamento estrutural, método de Rietveld, utilizando os programas FullProf e Rietan-FP, o motivo do uso dos dois programas está descrito no capítulo 5. As densidades eletrônicas foram calculadas pelo programa Dysnomia e visualizadas no programa VESTA.

RESULTADOS

Ao longo deste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos sobre as estruturas cristalinas de composições do sistema multiferrítico $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ através do refinamento estrutural (método de Rietveld) e por cálculos de densidades eletrônicas realizados pelo Método da Máxima Entropia (MEM).

1 | REFINAMENTO ESTRUTURAL DE RIETVELD

Nesta sessão são apresentadas as análises dos padrões de difração de raios X do sistema multiferrítico $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,1$ e $0,2$) e ($y = 0,0; 0,01$ e $0,02$). Inicialmente utilizamos o programa FullProf para o refinamento de Rietveld, fazendo uso da função Pseudo-Voigt e Background com interpolação de pontos. Como sugerido na literatura, foram utilizados os grupos espaciais Romboédrico (R3c) e Ortorrômbico (*Pbnm*) (fases individuais) e o modelo de coexistência das duas fases para o refinamento. O fator de qualidade χ^2 obtidos para os refinamentos estão listados na Tabela 5-1.

Dopagem (Bi _{1-x} Nd _x)(Fe _{1-y} Co _y)O ₃	Grupo Espacial		
	R3c	Pbnm	R3c&Pbnm
x = 0,0 e y = 0,01	7,8	47,2	9,9
x = 0,0 e y = 0,02	4,7	40,9	3,9
x = 0,1 e y = 0,0	5,1	19,5	4,9
x = 0,2 e y = 0,0	5,1	23,4	4,9
x = 0,1 e y = 0,01	5,2	14,4	6,4
x = 0,2 e y = 0,02	8,9	7,7	10,5

Tabela 5-1: Valores de qualidade de refinamento χ^2 , obtidos com o programa FullProf.

Mesmo atingindo um $\chi^2 < 4$ com a coexistência das duas fases para a dopagem com $x = 0,0$ e $y = 0,02$, o programa FullProf ao realizar o refinamento utilizou aproximadamente 100% da fase R3c para o ajuste, o que não caracteriza uma transição estrutural. Como podemos, não foi obtida uma boa qualidade nos refinamentos, devido a esse fato optamos por refazer os refinamentos utilizando o programa Rietan-FP.

Com o programa Rietan-FP e a função Split Pseudo-Voigt modificada por Toraya, conseguimos uma melhora significativa no refinamento de Rietveld. Adotamos os mesmos modelos de grupos espaciais utilizados no programa FullProf, e ainda fizemos uma tentativa com a coexistência dos grupos espaciais Romboédrico (R3c) e Triclínico (*P1*) para o composto $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, como veremos no final desta sessão.

1.1 Dopagem no Sítio B - $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

Iniciamos com a análise do difratograma do composto $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$ (Figura 5-1), para esta amostra o melhor ajuste obtido foi com o grupo espacial $R3c$, para melhor compreensão deste e dos demais difratogramas que vierem por seguinte, descreveremos a legenda, na qual a linha contínua azul esboça o difratograma teórico, ou seja, o difratograma a ser ajustado pelo refinamento de maneira a ficar o mais próximo possível do difratograma experimental, os círculos vermelhos descrevem o difratograma obtido experimentalmente, os traços verticais apontam as posições de Bragg e pôr fim a linha contínua cinza nos dá a diferença do difratograma obtido experimentalmente em relação ao teórico.

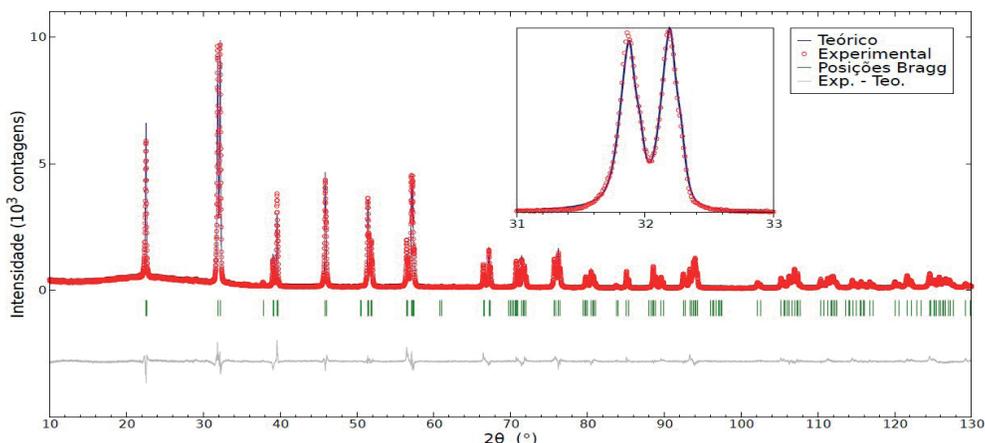


Figura 5-1: Difratograma de raio X para amostra de $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$.

Os resultados com os parâmetros estruturais da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$ estão listados na Tabela 5-2.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	Chi^2
$R3c$	5,53	10,64	3,70
$a = b = 5,578 \text{ \AA}$		$c = 13,867 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
Bi^{3+}	0	0	0,0200
$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$	0	0	0,2200
O^{2-}	0,4221	-0,0546	0,9778

Tabela 5-2: Dados estruturais da fase Romboédrica obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

A Qualidade do refinamento pode ser verificada pelos parâmetros de concordância, o χ^2 obtido foi 3,70.

Na Figura 5-2 podemos observar uma boa concordância entre o difratograma experimental e o teórico da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$.

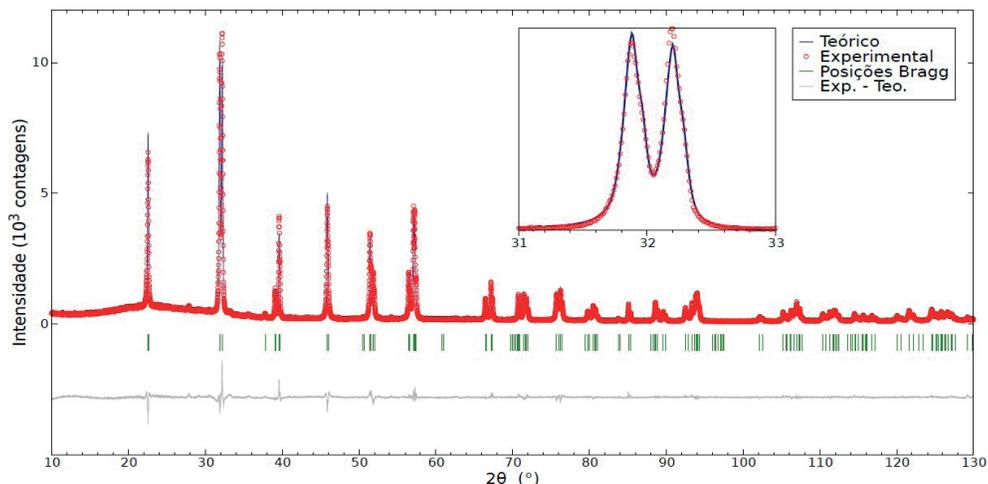


Figura 5-2: Difratograma de raio X para amostra de $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$.

A seguir podemos verificar a qualidade do refinamento e os parâmetros estruturais na Tabela 5-3.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2
$R3c$	5,12	8,23	2,58
$a = b = 5,578 \text{ \AA}$		$c = 13,866 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
Bi^{3+}	0	0	-0,0002
$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$	0	0	0,2203
O^{2-}	0,4374	-0,0232	0,9627

Tabela 5-3: Dados estruturais da fase Romboédrica obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$.

Assim como na amostra anterior a estrutura que melhor representa o composto $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ é a estrutura romboédrica com grupo espacial $R3c$. O resultado estrutural para o BiFeO_3 dopado com Co, obtido em nosso trabalho, segue o mesmo da referência [37], na qual descreve que a estrutura do composto dopado é muito semelhante à do BiFeO_3 puro, e que possui estrutura romboédrica ($R3c$).

1.2 Dopagem no Sítio A - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{FeO}_3$

Segundo as referências [23], [32]–[36] listadas na Tabela 2-3 quando feito a dopagem com $x < 0,2$, a estrutura mantém-se romboédrica, o resultado encontrado neste trabalho concorda com o proposto pelos autores. A Figura 5-3 esboça o difratograma de raio X para amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, refinada com o grupo espacial R3c.

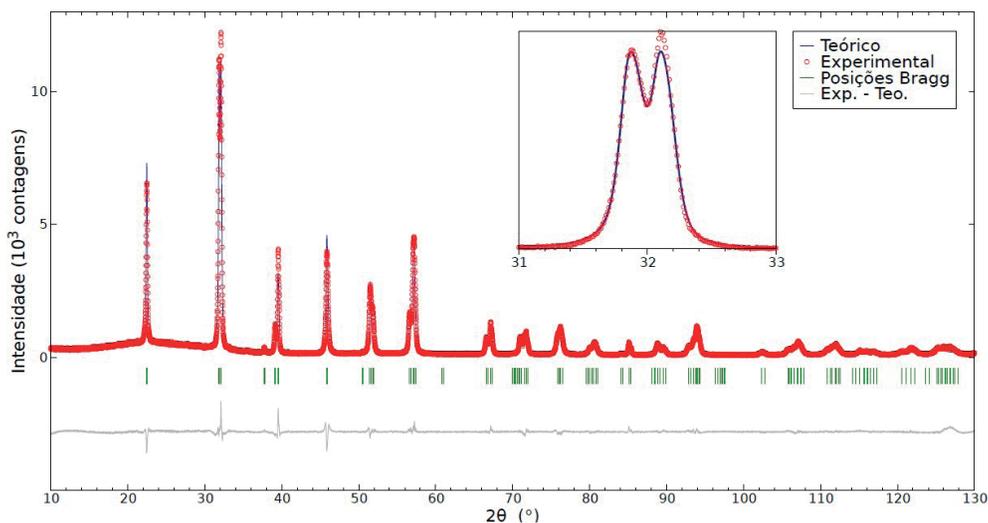


Figura 5-3: Difratograma de raio X para amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial R3c.

Os resultados com os parâmetros estruturais encontram-se na Tabela 5-4, através dos parâmetros de concordância podemos verificar a boa qualidade do refinamento, pois obtivemos um χ^2 igual a 3,60.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	Chi ²
R3c	5,26	10,00	3,60
$a = b = 5,571 \text{ \AA}$		$c = 13,801 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
$\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	0	0	-0,0075
Fe^{3+}	0	0	0,2215
O^{2-}	0,4395	-0,0013	0,9594

Tabela 5-4: Dados estruturais da fase Romboédrica obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$.

Segundo os autores [23], [32]–[36] listados na Tabela 2-3, para a amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$ há uma grande divergência em relação a estrutura que melhor represente-a,

os autores da referência [33] descreveram a coexistência de fases romboédrica e ortorrômbica para esta amostra, os autores das referências [23], [32], [34] corroboram que a estrutura que melhor representa a amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$ é a estrutura com simetria triclinica, enquanto que os autores da referência [36] exibem uma estrutura com simetria ortorrômbica para esta amostra.

Na Figura 5-5 podemos observar um bom ajuste do difratograma com o grupo espacial $R3c$.

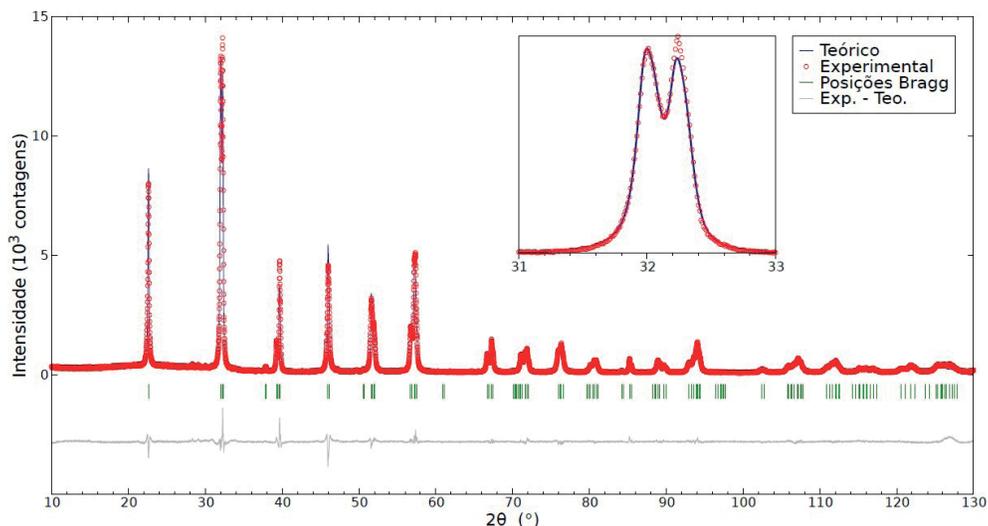


Figura 5-4: Difratograma de raio X para amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$.

Na Tabela 5-5, estão listados os parâmetros estruturais e o parâmetro de qualidade de refinamento, no qual obtivemos uma boa concordância, com χ^2 igual a 3,94.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2
$R3c$	5,18	10,30	3,94
$a = b = 5,573 \text{ \AA}$		$c = 13,807 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
$\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	0	0	0,0029
Fe^{3+}	0	0	0,2247
O^{2-}	0,4405	0,0033	0,9626

Tabela 5-5: Dados estruturais da fase Romboédrica obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$.

Em nosso trabalho, obtivemos um resultado análogo ao trabalho dos autores da referência [35], no qual verificaram que a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ com $x \leq 0,2$ deve ser

descrita por simetria romboédrica.

1.3 Dopagem Simultânea dos Sítios A e B - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

De acordo com os autores da referência [38], para o composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ com $(x = 0,06; 0,09; 0,12 \text{ e } 0,15)$ e $(y = 0,03)$, houve uma transição de simetria romboédrica para triclínica com o aumento da dopagem com neodímio. Em nosso trabalho preparamos duas amostras com dopagem simultânea para o composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$, uma com $x = 0,10$ e $y = 0,01$ e outra com $x = 0,20$ e $y = 0,02$. Para o composto $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$ obtivemos uma boa concordância no refinamento do padrão de difração de raios X utilizando o grupo espacial $R3c$. Como podemos ver na Figura 5-5.

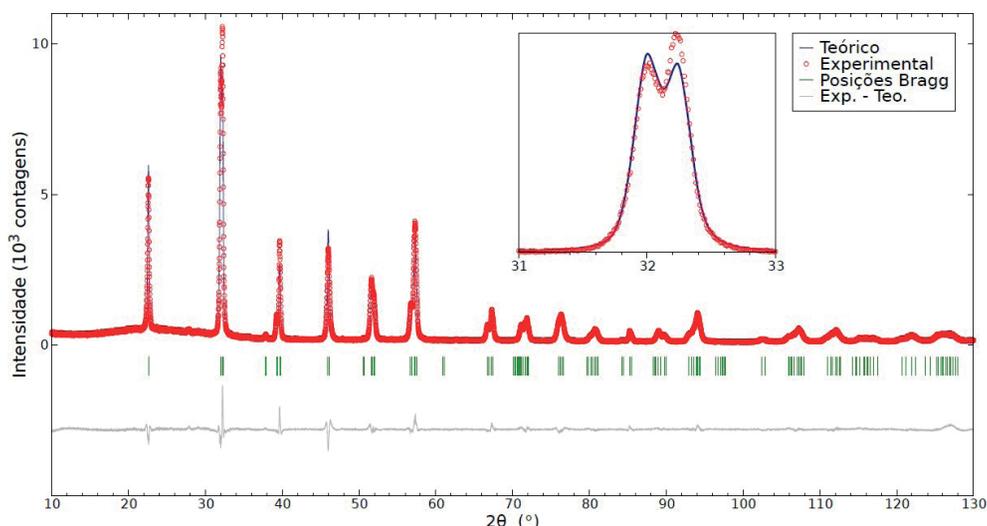


Figura 5-5: Difratoograma de raio X para amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial $R3c$.

Os resultados com os parâmetros estruturais estão representados na Tabela 5-6. Podemos confirmar a qualidade do refinamento através dos parâmetros de concordância, para este refinamento obtivemos um χ^2 igual 3,55. O resultado obtido para esta amostra ficou dentro do esperado se compararmos com o resultado obtido pelos autores da referência [38], que trabalharam com valores de dopagens próximos ao nosso.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2
<i>R3c</i>	5,24	9,89	3,55
$a = b = 5,571 \text{ \AA}$		$c = 13,803 \text{ \AA}$	
íon	x	y	z
$\text{Bi}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	0	0	0,0020
Fe^{3+}	0	0	0,2257
O^{2-}	0,4357	-0,0142	0,9646

Tabela 5-6: Dados estruturais da fase Romboédrica obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Para nossa amostra com $x = 0,20$ e $y = 0,02$ podemos afirmar que houve uma mudança na simetria do cristal, no entanto, não foi possível identificar o grupo espacial que melhor represente a estrutura, foram realizados refinamentos com os grupos espaciais romboédrico (*R3c*), ortorrômbico (*Pbnm*) e com a coexistência das duas fases da mesma forma que as amostras anteriores. Como não houve sucesso, ainda fizemos o refinamento com o grupo espacial triclinico (*P1*) e com a coexistência das fases *R3c* e *P1*.

Na Figura 5-6, podemos ver o difratograma de raios X da amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada com o grupo espacial *R3c*.

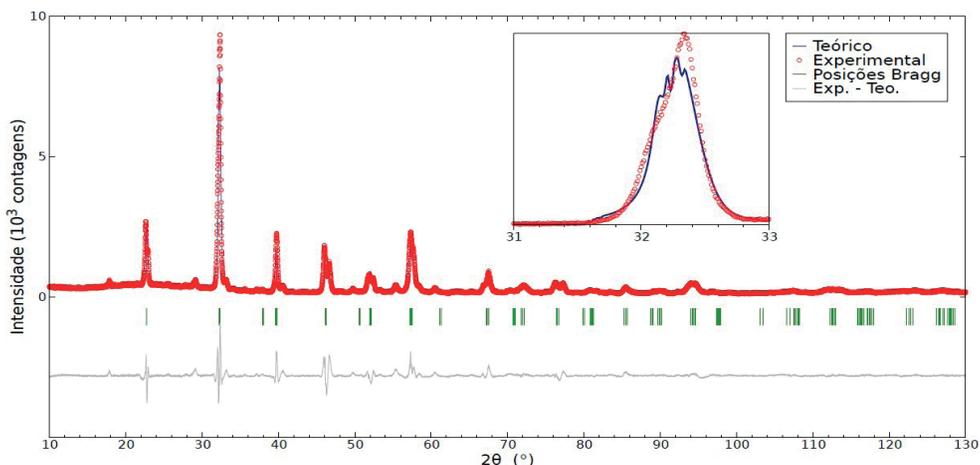


Figura 5-6: Difratograma de raio X para amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com o grupo espacial *R3c*.

O difratograma de raio X para amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada com a coexistência das fases *R3c* e *Pbnm*, pode ser visto na Figura 5-7.

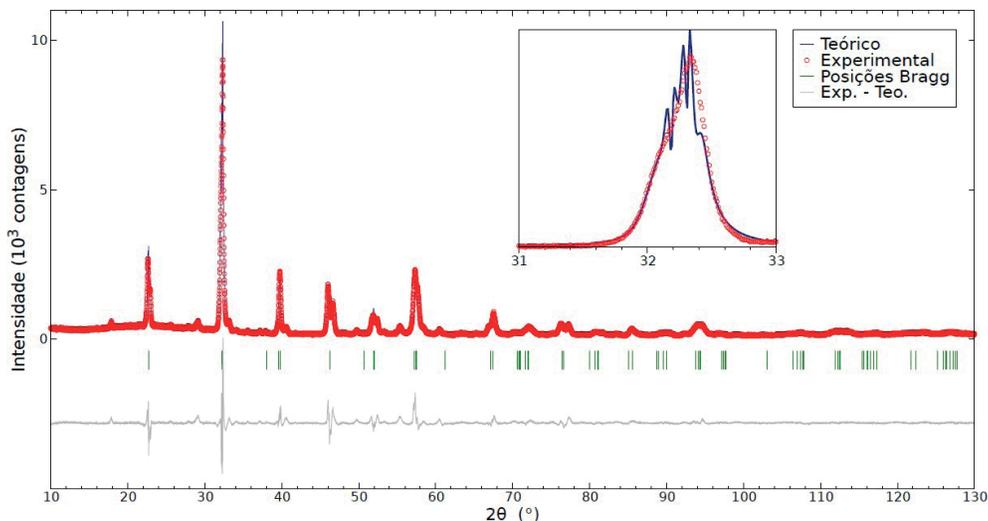


Figura 5-7: Difratoograma de raio X para amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com a coexistência das fases $R3c$ e $Pbnm$, sistemas Romboédrico e Ortorrômbico, respectivamente.

Na Figura 5-8, temos o resultado para o difratograma de raios X refinado com a coexistência das fases $R3c$ e $P1$.

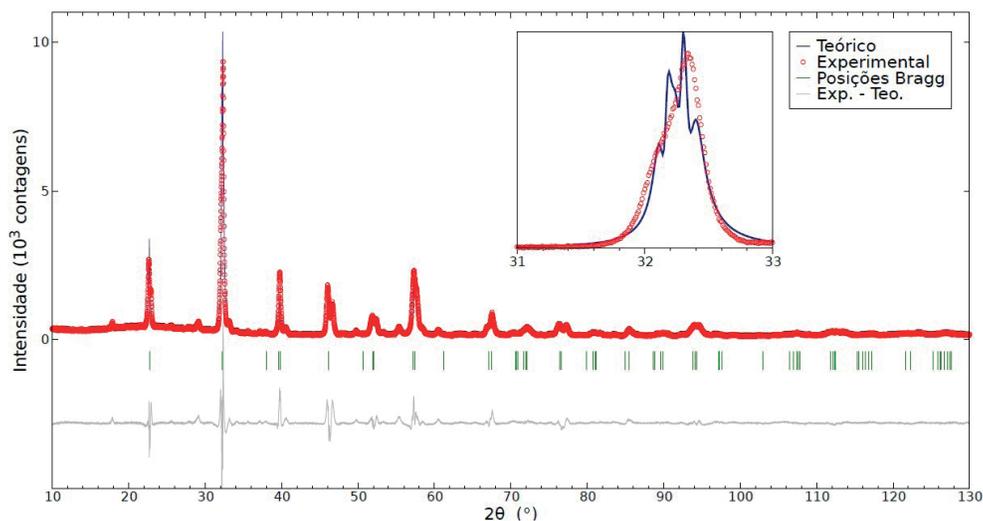


Figura 5-8: Difratoograma de raio X para amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, refinada pelo método de Rietveld com a coexistência das fases $R3c$ e $P1$, sistemas Romboédrico e Triclínico, respectivamente.

Podemos observar que os últimos três gráficos não possuem uma boa concordância entre o padrão de difração teórico e o padrão de difração experimental. Isso pode ser comprovado analisando-se a Tabela 5-7, nela notamos que os parâmetros de concordância

possuem valores elevados e que o χ^2 não ficou próximo de quatro, o que indica que o refinamento não tem boa qualidade.

Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2
<i>R3c</i>	5.64	17.35	9,47
<i>R3c+Pbnm</i>	5.63	15.28	7,35
<i>R3c+P1</i>	5.64	18.59	10,85

Tabela 5-7: Parâmetros de qualidade do refinamento para o composto $(Bi_{0,8}Nd_{0,2})(Fe_{0,98}Co_{0,02})$

2 | DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO

A Figura 5-9 mostra uma célula unitária do tipo Perovskita do composto $(Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O_3$ construída com os dados do refinamento estrutural.

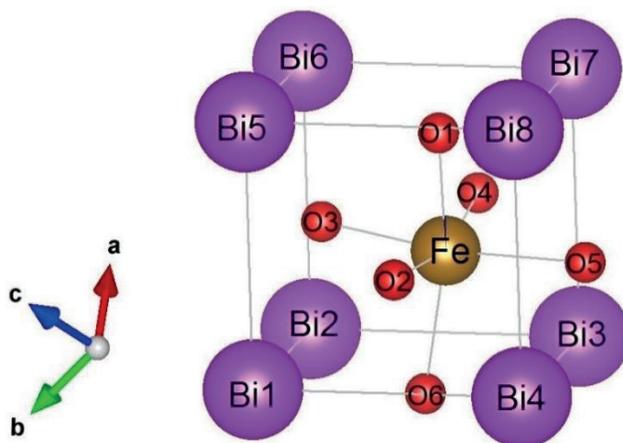


Figura 5-9: Célula unitária tipo Perovskita do composto $(Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O_3$.

As distâncias entre os íons $Bi^{3+}/Nd^{3+} - O^{2-}$ e $Fe^{3+}/Co^{3+} - O^{2-}$ para o composto $(Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O_3$ estão listados nas tabelas 5-8, 5-9, 5-10, 5-11 e 5-12 de acordo com as dopagens.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	<i>d</i> ₁	3,206	Fe – O2	<i>d</i> ₆	1,868
O6 – Bi2	<i>d</i> ₂	2,588	Fe – O3	<i>d</i> ₇	1,868
O6 – Bi3	<i>d</i> ₃	2,563	Fe – O4	<i>d</i> ₈	2,165
O6 – Bi4	<i>d</i> ₄	3,137	Fe – O5	<i>d</i> ₉	2,165
Fe – O1	<i>d</i> ₅	1,868	Fe – O6	<i>d</i> ₁₀	2,165

Tabela 5-8: Distância de ligação obtida para o refinamento estrutural da amostra Bi(Fe_{0,99}Co_{0,01})O₃.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	<i>d</i> ₁	3,209	Fe – O2	<i>d</i> ₆	1,851
O6 – Bi2	<i>d</i> ₂	2,559	Fe – O3	<i>d</i> ₇	1,851
O6 – Bi3	<i>d</i> ₃	2,505	Fe – O4	<i>d</i> ₈	2,153
O6 – Bi4	<i>d</i> ₄	3,117	Fe – O5	<i>d</i> ₉	2,153
Fe – O1	<i>d</i> ₅	1,851	Fe – O6	<i>d</i> ₁₀	2,153

Tabela 5-9: Distância de ligação obtida para o refinamento estrutural da amostra Bi(Fe_{0,98}Co_{0,02})O₃.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	<i>d</i> ₁	3,206	Fe – O2	<i>d</i> ₆	1,909
O6 – Bi2	<i>d</i> ₂	2,494	Fe – O3	<i>d</i> ₇	1,909
O6 – Bi3	<i>d</i> ₃	2,473	Fe – O4	<i>d</i> ₈	2,110
O6 – Bi4	<i>d</i> ₄	3,152	Fe – O5	<i>d</i> ₉	2,110
Fe – O1	<i>d</i> ₅	1,909	Fe – O6	<i>d</i> ₁₀	2,110

Tabela 5-10: Distância de ligação obtida para o refinamento estrutural da amostra (Bi_{0,9}Nd_{0,1})FeO₃.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	<i>d</i> ₁	3,305	Fe – O2	<i>d</i> ₆	1,930
O6 – Bi2	<i>d</i> ₂	2,508	Fe – O3	<i>d</i> ₇	1,930
O6 – Bi3	<i>d</i> ₃	2,387	Fe – O4	<i>d</i> ₈	2,094
O6 – Bi4	<i>d</i> ₄	3,177	Fe – O5	<i>d</i> ₉	2,094
Fe – O1	<i>d</i> ₅	1,930	Fe – O6	<i>d</i> ₁₀	2,094

Tabela 5-11: Distância de ligação obtida para o refinamento estrutural da amostra (Bi_{0,8}Nd_{0,2})FeO₃.

Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)	Ligação	Símbolo	Distância de Ligação (Å)
O6 – Bi1	d_1	3,224	Fe – O2	d_6	1,862
O6 – Bi2	d_2	2,521	Fe – O3	d_7	1,862
O6 – Bi3	d_3	2,470	Fe – O4	d_8	2,147
O6 – Bi4	d_4	3,147	Fe – O5	d_9	2,147
Fe – O1	d_5	1,862	Fe – O6	d_{10}	2,147

Tabela 5-12: Distância de ligação obtida para o refinamento estrutural da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

O refinamento estrutural apresentou dois tipos distintos de vizinhos mais próximos na ligação Fe – O, três ligações longas e três ligações curtas, podemos verificar nas tabelas 5-8, 5-9, 5-10, 5-11 e 5-12 que as distâncias $d_5=d_6=d_7 \neq d_8=d_9=d_{10}$. Na tabela 5-13 verificamos que os parâmetros de rede diminuíram com a dopagem de Nd, quando comparados com os parâmetros de rede do BiFeO_3 (tabela 2-1), indicando uma contração na estrutura.

Composto (B Dopagem)	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ – Romboédrico (R3c)	
	Parâmetros de Rede	
	a=b (Å)	c (Å)
$x = 0,0$	5,587	13,867
$x = 0,1$	5,571	13,801
$x = 0,2$	5,573	13,807

Tabela 5-13: Comparação dos parâmetros de rede do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{FeO}_3$.

A dopagem com neodímio causou uma diminuição no tamanho médio dos grãos de cerâmica. A concentração de neodímio tem um efeito sobre o tamanho de partícula, pois o raio iônico do neodímio é menor que o raio iônico do bismuto.

Na tabela 5-14 podemos comparar as distâncias de ligação Fe–O e Bi–O entre as dopagens do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ e o BiFeO_3 puro. Verificamos que nas dopagens com Co, as três ligações longas aumentaram e as três ligações curtas diminuíram, comparando-se com as distâncias apresentadas para o BiFeO_3 , podemos dizer que houve uma distorção do octaedro (FeO_6).

1 Dados retirados da referência [28]

Ligação	Símbolo	Distâncias de ligação entre os íons do Composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$					
		$x = 0,0$ e $y = 0,0$	$x = 0,0$ e $y = 0,01$	$x = 0,0$ e $y = 0,02$	$x = 0,1$ e $y = 0,0$	$x = 0,2$ e $y = 0,0$	$x = 0,1$ e $y = 0,01$
O6 – Bi1	d_1	3,400	3,206	3,209	3,206	3,305	3,224
O6 – Bi2	d_2	2,523	2,588	2,559	2,494	2,508	2,521
O6 – Bi3	d_3	2,310	2,563	2,505	2,473	2,387	2,470
O6 – Bi4	d_4	3,210	3,137	3,117	3,152	3,177	3,147
Fe – O1	d_5	1,940	1,868	1,851	1,909	1,930	1,862
Fe – O2	d_6	1,940	1,868	1,851	1,909	1,930	1,862
Fe – O3	d_7	1,940	1,868	1,851	1,909	1,930	1,862
Fe – O4	d_8	2,120	2,165	2,153	2,110	2,094	2,147
Fe – O5	d_9	2,120	2,165	2,153	2,110	2,094	2,147
Fe – O6	d_{10}	2,120	2,165	2,153	2,110	2,094	2,147

Tabela 5-14: Distâncias de ligação entre os íons do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

Em nosso trabalho consideramos os raios iônicos como definidos por Shannon [54]. Assim, os raios² iônicos dos íons Bi^{3+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} e O^{2-} são 1,47 Å, 1,41 Å, 0,78 Å, 0,75 Å e 1,26 Å, respectivamente. Desta forma, se considerarmos os íons como esferas rígidas, as ligações entre esses íons devem ter comprimentos como os apresentados na tabela 5-15.

Ligação	Distâncias de ligação entre os íons do Composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ (Å)					
	$x = 0,0$ e $y = 0,0$	$x = 0,0$ e $y = 0,01$	$x = 0,0$ e $y = 0,02$	$x = 0,1$ e $y = 0,0$	$x = 0,2$ e $y = 0,0$	$x = 0,1$ e $y = 0,01$
Bi – O	2,73	2,73	2,73	2,72	2,71	2,72
Fe – O	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04

Tabela 5-15: Distâncias de ligação calculadas com base nos raios iônicos de Shannon.

Assim, em nosso trabalho consideraremos ligações com distâncias menores que as apresentadas na tabela 5-15 como sendo covalentes. Por outro lado, ligações com distâncias maiores que as da tabela 5-15 serão consideradas iônicas. Portanto, comparando as tabelas 5-15 e 5-14, podemos ver que algumas ligações apresentam caráter iônico e

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

outras caráter covalente. Ainda podemos notar que as substituições com Nd e Co alteram o caráter de algumas ligações.

3 | DENSIDADES ELETRÔNICAS

Nesta sessão apresentaremos os mapas das densidades eletrônicas do composto $(B_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O_3$, obtidos a partir dos resultados do refinamento estrutural, utilizando o programa Dynomia, o qual realiza cálculos de densidade eletrônica pelo Método de Máxima Entropia (MEM). Os cálculos foram realizados com resolução de $128 \times 128 \times 128$ pixels. Os resultados dos cálculos foram visualizados no programa VESTA.

A análise dos mapas de densidade eletrônica nos fornecem informações valiosas sobre como estão distribuídos os elétrons em uma amostra cristalina e a sua relação com as ligações químicas.

Nosso objetivo é analisar como as estruturas atômicas se modificam com as dopagens propostas neste trabalho, também usamos a técnica da Mínima Densidade de Eletrônica (MED) para avaliar se uma ligação possui caráter iônico ou covalente.

3.4 Análise dos Mapas de Densidade Eletrônica

Selecionamos os planos (001), (002), (100) e (200) da célula unitária tipo perovskita (Figura 5-9) para analisarmos como as interações foram se modificando a partir das dopagens. Nos compostos $(B_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O_3$ as interações de ligação ocorrem entre os sub-níveis dos orbitais Bi^{3+} (6s)/ Nd^{3+} (4f) e O^{2-} (2p) e dos orbitais Fe^{3+}/Co^{3+} (3d) e O^{2-} (2p). A partir dos valores da mínima densidade eletrônica (MED) classificamos o caráter das ligações entre os íons citados.

Em nosso trabalho ao analisarmos os mapas de densidade eletrônica e o cálculo de mínima densidade eletrônica, definimos que ligações com $MED < 0,1 e\text{Å}^{-3}$ como sendo iônicas, com $0,1 e\text{Å}^{-3} \leq MED \leq 0,2 e\text{Å}^{-3}$ como iônicas com algum caráter covalente e $MED > 0,2 e\text{Å}^{-3}$ como covalentes.

Na Figura 5-10 vemos os mapas de densidade eletrônica para a amostra $Bi(Fe_{0,99}Co_{0,01})O_3$. Nos planos (100) e (001) podemos observar as interações dos íons Bi^{3+} e O^{2-} , e nos planos (200) e (002) as interações dos íons Fe^{3+} e O^{2-} .

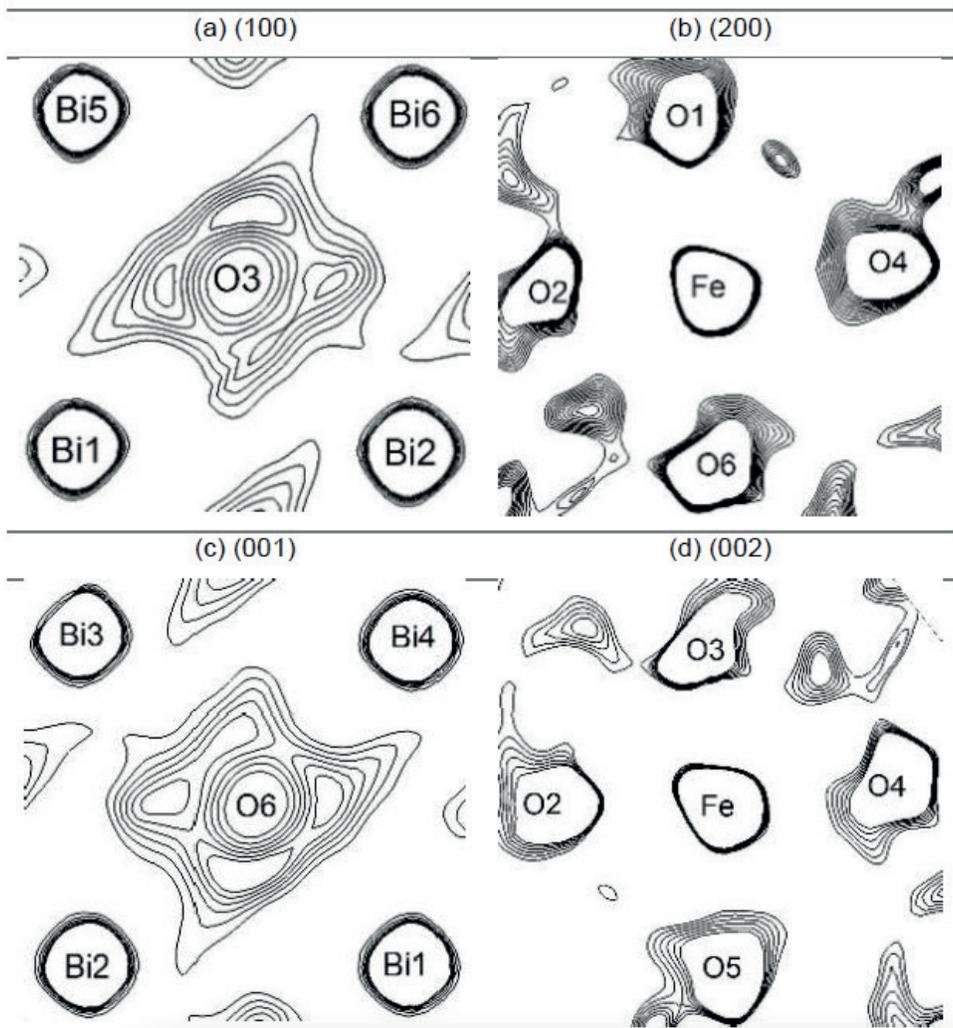


Figura 5-10: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Os planos que possuem as interações entre os íons de Bi^{3+} e O^{2-} , como exemplo os planos (100) e (001), possuem as mesmas características de ligação. Para não sermos repetitivos faremos nossa discussão quanto às ligações dos íons de Bi^{3+} e O^{2-} utilizando o plano (001).

Na figura 5-11 vemos variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$. Os valores da mínima densidade eletrônica para as ligações desta amostra são apresentados na Tabela 5-16, que nos permite uma análise mais precisa quanto às ligações visualizadas na Figura 5-10. De acordo com os valores de MED (tabela 5-16) obtida para as ligações do plano (001) (figura 5-10(c)), podemos dizer que as ligações d^1 e d^2 são iônicas, que a ligação d^3 é iônica com caráter covalente e para

a ligação d^4 temos os *Lone Pairs* (covalente). Nos planos (200) e (002) (figura 5-10(b) e (d)) vemos as interações entre os íons de Fe^{3+} e O^{2-} , as ligações d^5 , d^6 e d^7 são covalentes, já as ligações d^8 , d^9 e d^{10} são iônicas com caráter covalente.

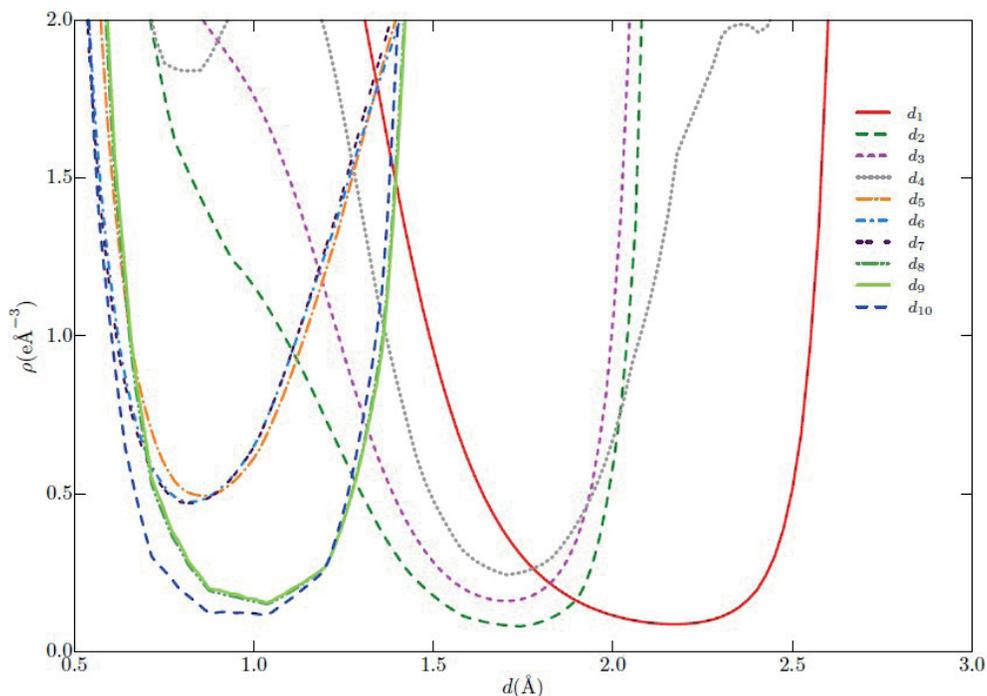


Figura 5-11: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes na amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)
O6 – Bi1	d_1	0,087	Fe – O2	d_6	0,475
O6 – Bi2	d_2	0,080	Fe – O3	d_7	0,470
O6 – Bi3	d_3	0,160	Fe – O4	d_8	0,154
O6 – Bi4	d_4	0,243	Fe – O5	d_9	0,154
Fe – O1	d_5	0,493	Fe – O6	d_{10}	0,116

Tabela 5-16: Mínima Densidade Eletrônica (MED) calculada para a amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Na Figura 5-12 vemos os mapas de densidade eletrônica para a amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, é perceptível que o aumento na porcentagem de cobalto causou mudanças de ligação entre os íons.

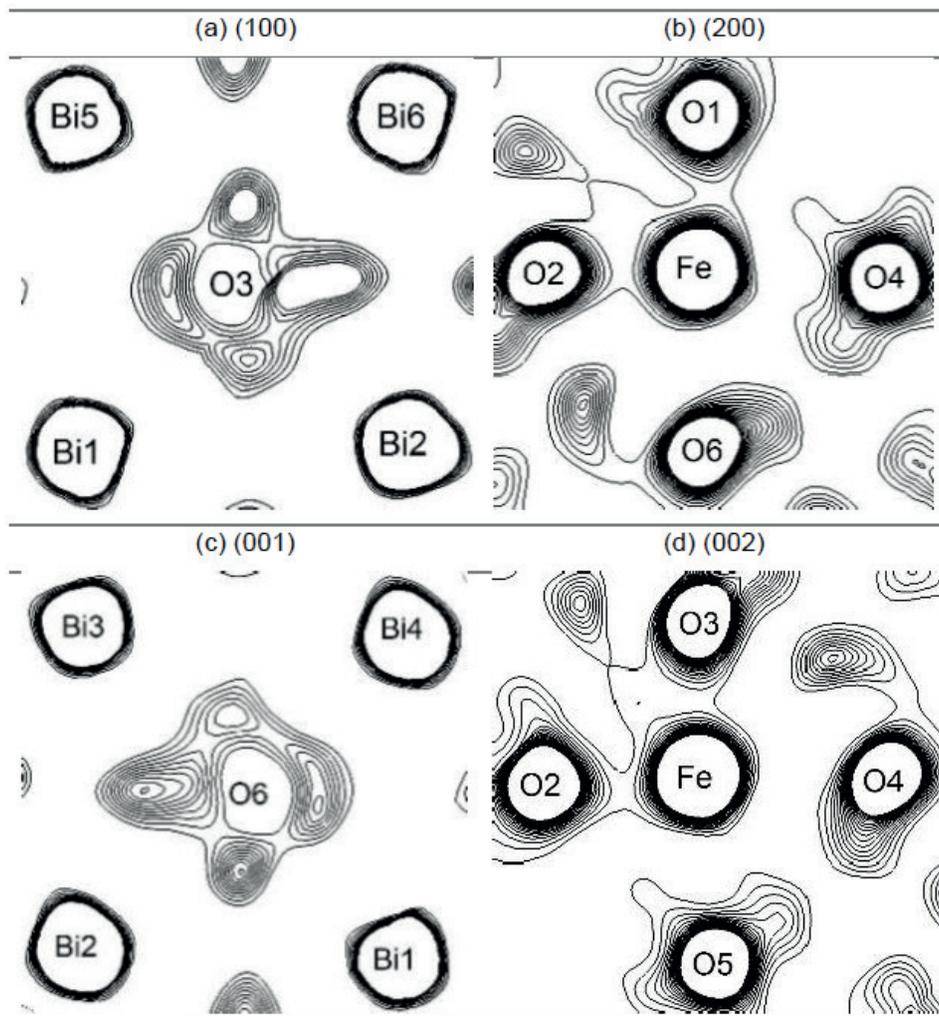


Figura 5-12: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})\text{O}_3$.

Analisando as interações entre os íons de Bi^{3+} e O^{2-} (figura 5-12(c)) e com a ajuda dos valores de MED (tabela 5-17) é possível classificar a ligação d' como iônica com caráter covalente ou como *Lone Pairs* e as ligações d_2 , d_3 e d_4 como iônicas. Nos planos (200) e (002) (figura 5-12(b) e (d)) é possível visualizar uma maior interação do íon de ferro (Fe) com os íons de oxigênio (O1, O2 e O3). Esta análise pode ser confirmada verificando os valores de MED (tabela 5-17), na qual temos a confirmação de que todas as interações entre os íons de Fe^{3+} e O^{2-} são covalentes, com d_5 , d_6 e d_7 mais acentuados. Na figura 5-13 vemos variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes da amostra $\text{Bi}(\text{Fe}^{0.98}\text{Co}^{0.02})\text{O}_3$.

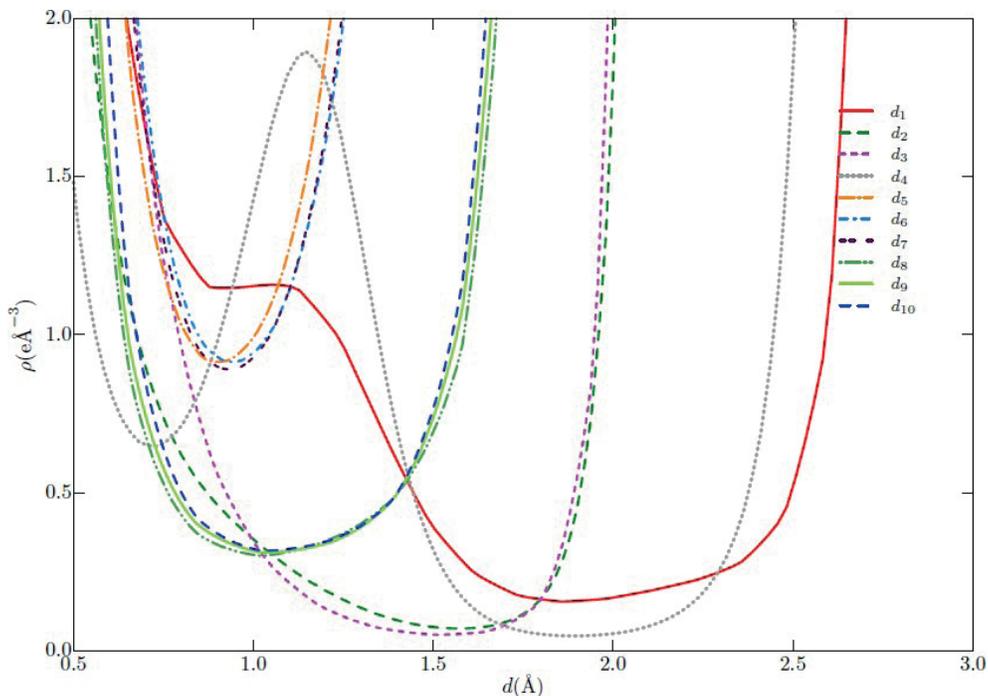


Figura 5-13: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes na amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$.

Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)
O6 – Bi1	d_1	0,155	Fe – O2	d_6	0,914
O6 – Bi2	d_2	0,070	Fe – O3	d_7	0,890
O6 – Bi3	d_3	0,051	Fe – O4	d_8	0,300
O6 – Bi4	d_4	0,047	Fe – O5	d_9	0,310
Fe – O1	d_5	0,914	Fe – O6	d_{10}	0,316

Tabela 5-17: Mínima Densidade Eletrônica (MED) calculada para a amostra $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$.

Para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$ exibimos os mapas de densidade eletrônica na Figura 5-14, para o plano (001) (figura 5-14(c)) vemos que apesar do íon de oxigênio estar deslocado à esquerda, a nuvem eletrônica se mostra simétrica em relação aos íons de bismuto, em primeira análise podemos dizer que as ligações entre estes é iônica. Nos planos (200) e (002) (figura 5-14(b) e (d)) a ligação covalente entre os íons de Fe^{3+} e O^{2-} fica evidente.

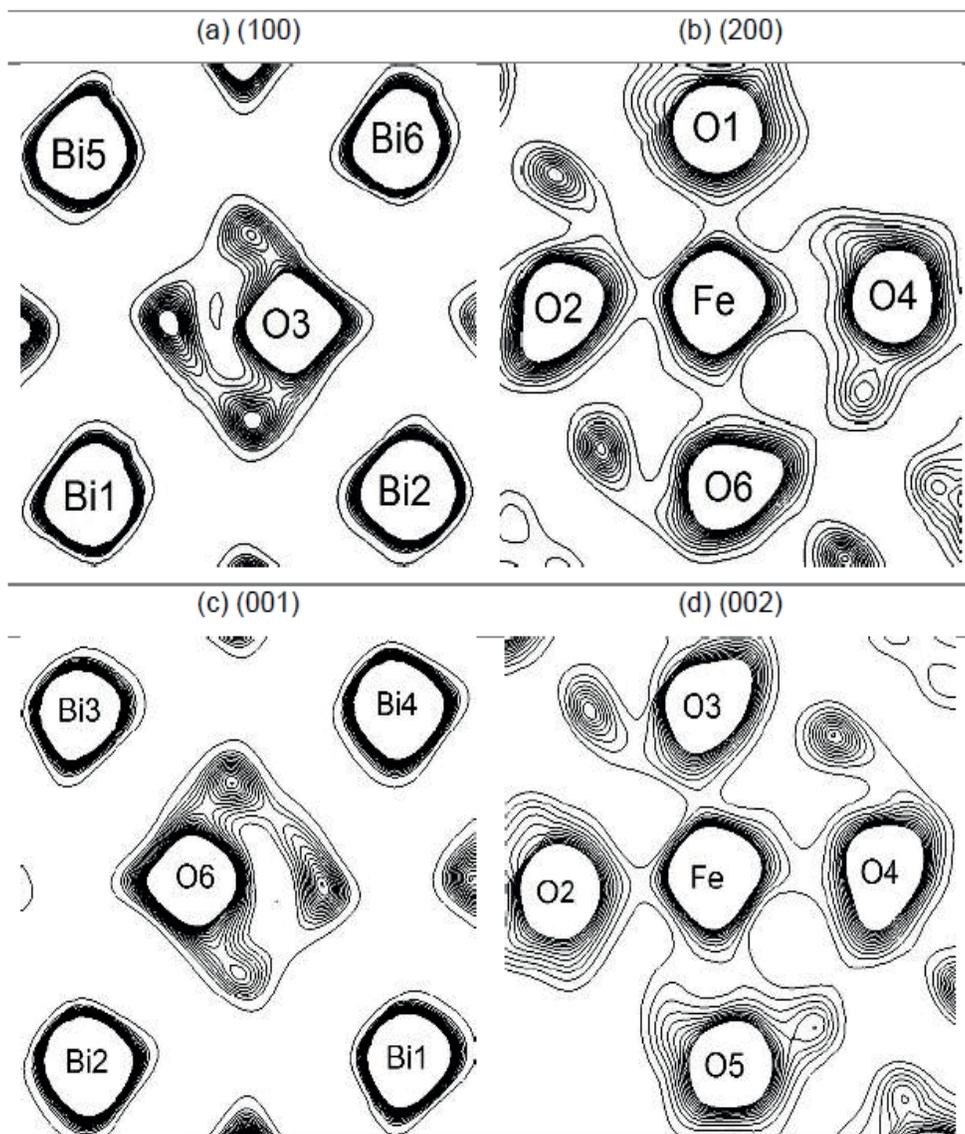


Figura 5-14: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$.

Na figura 5-15 vemos variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$. A análise da mínima densidade eletrônica para a amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$ (Tabela 5-188) confirma que as ligações entre os íons de bismuto e oxigênio são iônicas extinguindo os *Lone Pairs*. Enquanto que as ligações entre os íons de ferro e oxigênio se tornaram todas covalentes com valores muito próximos entre si.

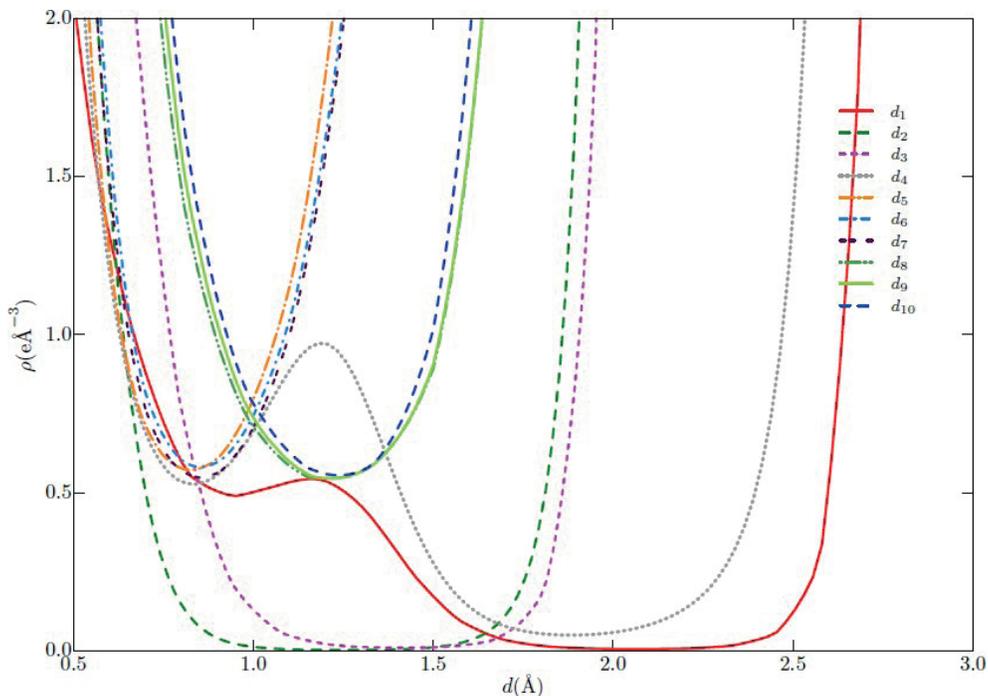


Figura 5-15: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes na amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$.

Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)
O6 – Bi1	d_1	0,005	Fe – O2	d_6	0,581
O6 – Bi2	d_2	0,003	Fe – O3	d_7	0,548
O6 – Bi3	d_3	0,009	Fe – O4	d_8	0,544
O6 – Bi4	d_4	0,050	Fe – O5	d_9	0,545
Fe – O1	d_5	0,572	Fe – O6	d_{10}	0,555

Tabela 5-18: Mínima Densidade Eletrônica (MED) calculada para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$

Na Figura 5-16 vemos os mapas de densidade eletrônica para a amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$, com o aumento na substituição por neodímio uma nova distorção entre os íons acontece, podemos observar na figura 5-16(c) ligações covalentes entre os íons de oxigênio e bismuto. Nas figuras 5-16 (b) e (d) apesar das distorções é possível identificar as ligações de covalência entre os íons de ferro e oxigênio.

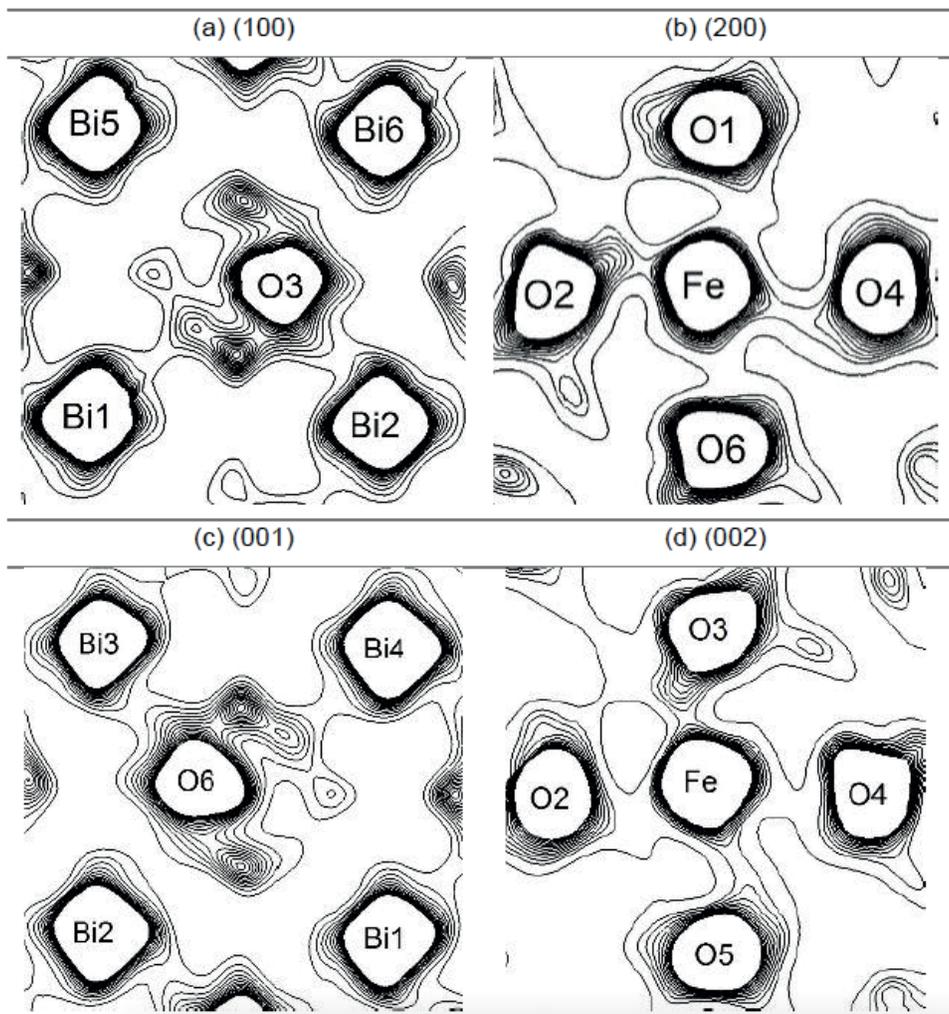


Figura 5-16: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $(\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})\text{FeO}_3$.

Na figura 5-17 vemos variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes da amostra $(\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})\text{FeO}_3$. As medidas de mínima densidade eletrônica são apresentadas na Tabela 5-19, se comparamos com as medidas da amostra anterior que possuía 10% de neodímio veremos que a única ligação que continua iônica é a d_7 , a ligação d^2 é iônica com caráter covalente e as ligações d_3 e d_4 passaram a ser covalentes talvez pela presença dos *Lone Pairs*. As ligações entre o íon de ferro e os íons de oxigênio são covalentes, mas com menor intensidade se comparadas com a amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$.

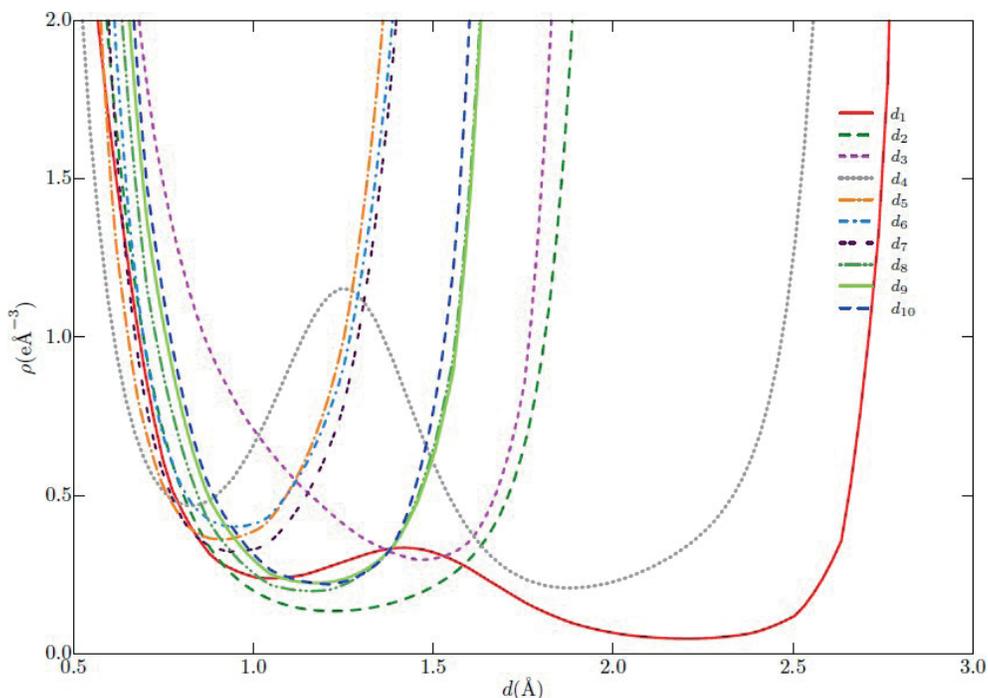


Figura 5-17: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes na amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$.

Ligação	Símbolo	MED ($e\text{Å}^{-3}$)	Ligação	Símbolo	MED ($e\text{Å}^{-3}$)
O6 – Bi1	d_1	0,048	Fe – O2	d_6	0,401
O6 – Bi2	d_2	0,135	Fe – O3	d_7	0,322
O6 – Bi3	d_3	0,297	Fe – O4	d_8	0,197
O6 – Bi4	d_4	0,207	Fe – O5	d_9	0,223
Fe – O1	d_5	0,362	Fe – O6	d_{10}	0,219

Tabela 5-19: Mínima Densidade Eletrônica (MED) calculada para a amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})\text{FeO}_3$.

Na Figura 5-18 podemos observar os mapas de densidade eletrônica para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$, no plano (001) (figura 5-18(c)) verificamos uma ampla nuvem eletrônica para o íon de oxigênio. Para os planos (200) e (002) (figura 5-18(b) e (d)) vemos ligações covalentes entre os íons de Fe^{3+} e O^{2-} .

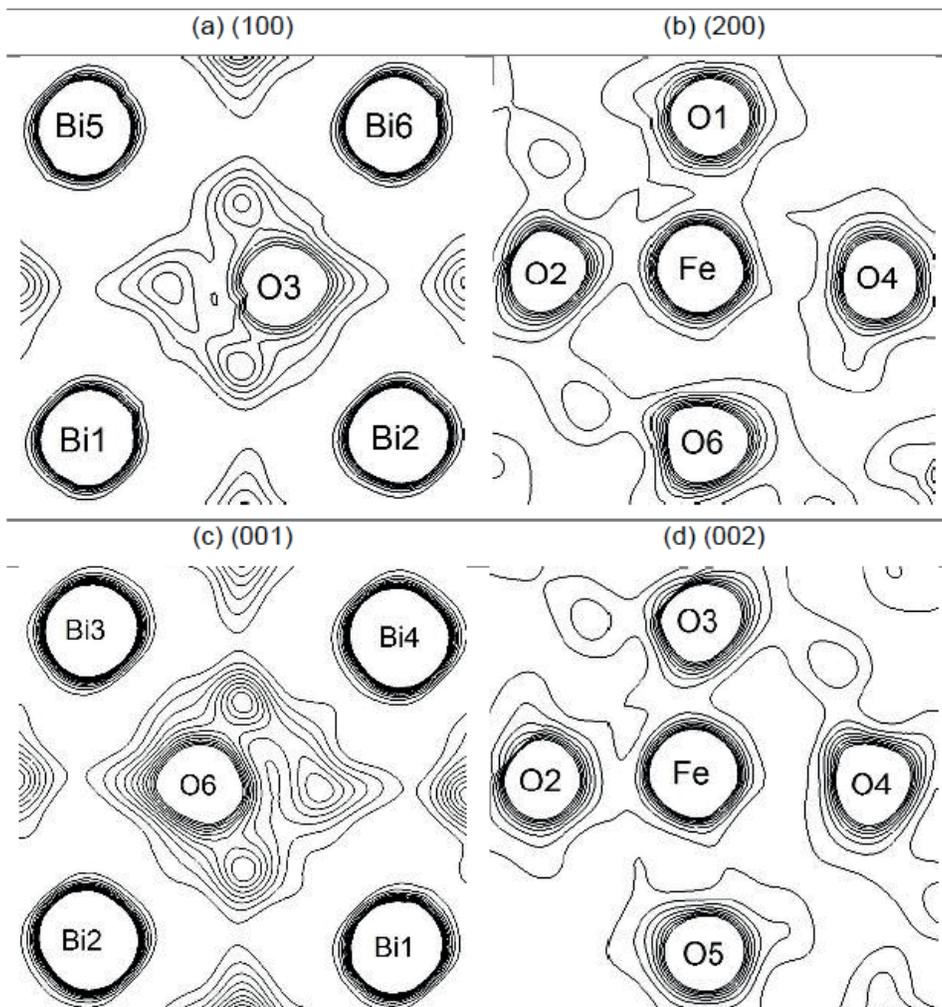


Figura 5-18: Mapas de contorno bidimensionais de densidade eletrônica da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Na Tabela 5-20 observamos a mínima densidade eletrônica calculada para as ligações da amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$, vemos que todas as ligações são covalentes com interações maiores que em todas as outras amostras vistas neste trabalho. Na figura 5-19 observamos a variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

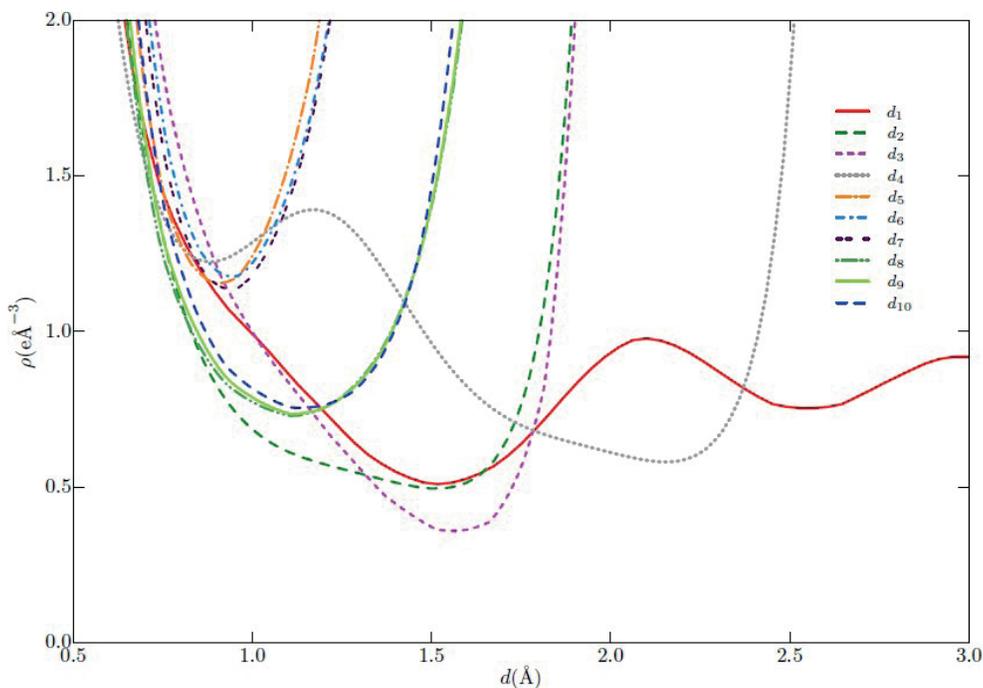


Figura 5-19: Variação da densidade eletrônica na linha de conexão dos íons adjacentes na amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)
O6 – Bi1	d_1	0,472	Fe – O2	d_6	1,175
O6 – Bi2	d_2	0,495	Fe – O3	d_7	1,135
O6 – Bi3	d_3	0,359	Fe – O4	d_8	0,728
O6 – Bi4	d_4	0,581	Fe – O5	d_9	0,734
Fe – O1	d_5	1,154	Fe – O6	d_{10}	0,754

Tabela 5-20: Mínima Densidade Eletrônica (MED) calculada para a amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_3$.

Observando os valores de MED da tabela 5-21, e comparando-os com as distâncias de ligação da tabela 5-15, podemos notar que não há uma correlação evidente entre estas duas grandezas. Ou seja, uma distância menor do que aquelas apresentadas na tabela 5-15 não necessariamente leva a uma ligação covalente, assim como distâncias maiores não necessariamente representam ligações iônicas.

Ligação	Distâncias de ligação entre os íons do Composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ (Å)					
	$x = 0,0$ e $y = 0,0$	$x = 0,0$ e $y = 0,01$	$x = 0,0$ e $y = 0,02$	$x = 0,1$ e $y = 0,0$	$x = 0,2$ e $y = 0,0$	$x = 0,1$ e $y = 0,01$
Bi – O	2,73	2,73	2,73	2,72	2,71	2,72
Fe – O	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04

Tabela 5-21: Distâncias de ligação calculadas com base no raios iônicos de Shannon.

Ligação	Símbolo	MED ($\text{e}\text{Å}^{-3}$) para as Dopagens do Composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$				
		$x = 0,0$ e $y = 0,01$	$x = 0,0$ e $y = 0,02$	$x = 0,1$ e $y = 0,0$	$x = 0,2$ e $y = 0,0$	$x = 0,1$ e $y = 0,01$
O6 – Bi1	d1	0,087	0,155	0,005	0,048	0,472
O6 – Bi2	d2	0,080	0,070	0,003	0,135	0,495
O6 – Bi3	d3	0,160	0,051	0,009	0,297	0,359
O6 – Bi4	d4	0,243	0,047	0,050	0,207	0,581
Fe – O1	d5	0,493	0,914	0,572	0,362	1,154
Fe – O2	d6	0,475	0,914	0,581	0,401	1,175
Fe – O3	d7	0,470	0,890	0,548	0,322	1,135
Fe – O4	d8	0,154	0,300	0,544	0,197	0,728
Fe – O5	d9	0,154	0,310	0,545	0,223	0,734
Fe – O6	d10	0,116	0,316	0,555	0,219	0,754

Tabela 5-22: MED ($\text{e}\text{Å}^{-3}$) para as Dopagens do Composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos os estudos sobre as estruturas cristalinas do compostos $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ com $(x = 0,0; 0,1 \text{ e } 0,2)$ e $(y = 0,0; 0,01 \text{ e } 0,02)$, utilizando difração de raios X e refinamento método de Rietveld.

Comparando nosso trabalho com as propostas apresentadas na tabela 2- 3 para estruturas do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{FeO}_3$, principalmente em relação as dopagens com 20% de neodímio, a qual as referências [23], [32]–[34], [36] indicaram as fases ortorrômbica e triclinica para representar a estrutura, verificamos que não houve mudança na estrutura do composto. Tendo permanecido a fase romboédrica (*R3c*) como a que melhor representa a estrutura com as dopagens para $x = 0,1$ e $x = 0,2$. Para o composto $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ obtivemos o mesmo resultado que Luo e colaboradores [37], ou seja, o grupo espacial que melhor representa a estrutura do composto dopado com cobalto é o romboédrico (*R3c*). Em relação as amostras com as dopagens simultâneas de neodímio e cobalto, Xue e colaboradores [38], mostraram que houve uma transição de fase para o composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_3$ de romboédrica para triclinica com o aumento do teor de neodímio, o mesmo não foi observado por nós, onde a amostra com $x = 0,1$ e $y = 0,01$ apresentou estrutura romboédrica (*R3c*) e a amostra com $x = 0,2$ e $y = 0,02$ não foi possível identificar, até o momento, qual estrutura melhor representa.

Com relação a natureza de ligação entre os íons do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$, a análise foi realizada a partir dos cálculos de densidade eletrônica fornecidos por meio do programa *Dynomia*. Ainda utilizamos os raios iônicos de Shannon [54], como critério para distinguir as ligações entre iônica e covalente. Pudemos observar que com a adição de cobalto as ligações entre os íons de ferro e oxigênio tendem a se tornar mais covalentes. O mesmo não acontece com as ligações entre os íons de bismuto e oxigênio. Para as amostras dopadas com neodímio, pudemos observar que com $x = 0,1$ houve a total supressão da ligação covalente (*Lone Pairs*) entre os íons de bismuto e oxigênio e um aumento significativo na covalência entre os íons de ferro e oxigênio, a simetria entre os íons, para $x = 0,1$, caracterizam uma estrutura cúbica. Com essa característica o material deixa de ser ferroelétrico e passar a ser paraelétrico, mas trabalhos futuros são necessários para comprovar se isso realmente acontece.

As perspectivas para a continuação deste trabalho, será os estudos de refinamento por método de Rietveld das estruturas cristalinas dos compostos $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, e ainda um estudo de densidade eletrônica obtidos por MEM (experimental) e DFT (teórico) para um estudo mais preciso da estrutura cristalina do composto $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$.

TRABALHOS GERADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

Artigo em periódico

MINCACHE, A. J. ; OLIVEIRA, O. G. ; SILVA, D. M. ; SANTOS, G. M. ; DIAS, G. S. ; SANTOS, I. A. ; GUO, R. ; BHALLA, A. S. ; COTICA, L. F. . **Evidencing the magnetoelectric coupling in $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ compositions through ferroic characterizations.** Integrated Ferroelectrics, 2015, no prelo.

Apresentação em Congresso Internacional

Second International Workshop on Advances in Multifunctional Multiferroic Materials and Their Applications (II IWA3M) and 2015 International Network for Advanced & Multifunctional Materials (INAMM) Meeting. **Crystal structure Refinement of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ compositions by the Rietveld method.** 2015.

Materials Science & Technology 2015 (MS&T15). **Study of magnetoelectric coupling in $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ compositions using ferroic characterizations.** 2015.

Second International Workshop on Advances in Multifunctional Multiferroic Materials and Their Applications (II IWA3M) and 2015 International Network for Advanced & Multifunctional Materials (INAMM) Meeting. **Study of magnetoelectric coupling in $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ compositions using ferroic characterizations.** 2015.

REFERÊNCIAS

1. A. J. Mincache, "Síntese e estudo de propriedades ferróicas dos sistema (Bi_{1-x}Ndx) (Fe_{1-y}Co_y) O₃,"(dissertação de mestrado) Universidade Estadual de Maringá, 2014.
2. J. P. Sinnercker, "Nanomateriais Multiferroicos Multifuncionais." [Online]. Available: <http://www.cbpf.br/~sinnecker/doku.php?id=pesq:inicial>. [Accessed: 13-Aug-2015].
3. D. I. Khomskii, "Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity," J. Magn. Mater., vol. 306, no. 1, pp. 1–8, 2006.
4. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity," Nat. Mater., vol. 6, no. 1, pp. 13–20, Jan. 2007.
5. R. A. M. Gotardo, "Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos,"(tese de doutorado) Universidade Estadual de Maringá, 2011.
6. C. Kittel, "Introdução à Física do Estado Sólido." Livro, 2006.
7. M. B. Barbosa, "Superparamagnetismo em Jacobsitas Sintéticas," (dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
8. C. G. Pinto and M. C. L. Da Silva, "Seminário de Eletrônica e Instrumentação: Memória Ferroelétrica," (monografia) Universidade de São Paulo, 2009.
9. R. B. Z. Gerbasi, "Propriedades Ferróicas De Soluções Sólidas NaNbO₃ - BaTiO₃," (tese de doutorado) Universidade Estadual de Maringá, 2012.
10. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their Applications." Livro, 1991.
11. J. de L. S. Guerra, "Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos," (tese de doutorado) Universidade Federal de São Carlos, 2005.
12. H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics," Ferroelectrics, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, Jan. 1994.
13. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," Nature, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, Aug. 2006.
14. Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, "Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic," Nat. Mater., vol. 7, no. 6, pp. 478–482, Jun. 2008.
15. H. de O. Rodrigues, "Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO₃ (BFO) com aditivos Bi₂O₃ e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos," (dissertação de mestrado) Universidade Federal do Ceará, 2010.
16. G. S. Dias, "Mecanossíntese e Caracterização De Cerâmicas De Bi(1- X)LaXFeO₃ Obtidas Por Diferentes Rotas de Sinterização," (dissertação de mestrado) Universidade Estadual de Maringá, 2010.

17. N. A. Spaldin and M. Fiebig, "Materials Science: The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics," *Science* (80-), vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, Jul. 2005.
18. E. Bernardi, "Preparação e Caracterização de Pós e Filmes de PbTiO₃ Obtidos Pelo Método Pechini," (dissertação de mestrado) Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2012.
19. A. Mesquita, "Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}RxZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R = Ba, La)," (tese de doutorado) Universidade de São Paulo, 2011.
20. N. A. Spaldin, "Analogies and Differences between Ferroelectrics and Ferromagnets," in *Physics of Ferroelectrics*, vol. 105, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 175–218.
21. G. A. Smolensky, V. A. Isupov, and A. L. Agronovskaya, *Sov Phys Solid State*. 1959.
22. H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J. P. Contour, and A. Barthelemy, "Applied Physics Letters," vol. 88, no. 6, 2006.
23. A. Kumar and D. Varshney, "Crystal structure refinement of Bi_{1-x}NdxFeO₃ multiferroic by the Rietveld method," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 3935–3942, 2012.
24. Y.-W. Chiang and J.-M. Wu, "Characterization of metal-ferroelectric (BiFeO₃)-insulator (ZrO₂)-silicon capacitors for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 14, pp. pp. 142103–3, 2007.
25. Z.-H. Wang, Y. Ding, C.-S. Tu, T.-C. Lin, Y. D. Yao, and K. T. Wu, "Multiferroic Properties of BiFeO₃ Ceramic and Thin Film and BiFeO₃/Co/BiFeO₃ Multilayer Structure," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, no. 10, pp. 4341–4344, Oct. 2009.
26. Ki. Sang Su, D. Dalhyun, K. JIn Won, K. Won-Jeong, L. Myang Hwan, and Properties of BiFeO₃ Thin Films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 61, p. 1875, 2010.
27. X. Xue, G. Tan, W. Liu, and H. Ren, "Structural, electrical and magnetic properties of (Bi_{0.9}RE_{0.1})(Fe_{0.97}Co_{0.03})O₃ (RE=Nd and Gd) thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 52, pp. 143–150, 2014.
28. J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, Jan. 1971.
29. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, "First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, p. 014113, Jan. 2005.
30. H. Uchida, H. Yoshikawa, I. Okada, H. Matsuda, T. Iijima, T. Watanabe, T. Kojima, and H. Funakubo, "Approach for enhanced polarization of polycrystalline bismuth titanate films by Nd³⁺/V⁵⁺ cosubstitution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 12, p. 2229, 2002.
31. S. R. Das, R. N. P. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, and M. S. Seehra, "Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 3, p. 034104, 2007.
32. V. . Mathe, K. . Patankar, R. . Patil, and C. . Lokhande, "Synthesis and dielectric properties of Bi_{1-x}NdxFeO₃ perovskites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 270, no. 3, pp. 380–388, Apr. 2004.

33. Y. J. Zhang, H. G. Zhang, J. H. Yin, H. W. Zhang, J. L. Chen, W. Q. Wang, and G. H. Wu, "Structural and magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-1$, $\text{R}=\text{La}$, Nd , Sm , Eu and Tb) polycrystalline ceramics," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 15, pp. 2251–2255, 2010.
34. A. Kumar, P. Sharma, and D. Varshney, "Structural and Ferroic Properties of La , Nd , and Dy Doped BiFeO_3 Ceramics," *Ceram. Int.*, 2015.
35. J. Dzik, a. Lisinska-Czekaj, a. Zarycka, and D. Czekaj, "Study of Phase and Chemical Composition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ Powders Derived by Pressureless Sintering," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 58, no. 4, 2013.
36. X. Xue, G. Tan, W. Liu, and H. Hao, "Study on pure and Nd -doped BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition method," *J. Alloys Compd.*, vol. 604, pp. 57–65, Aug. 2014.
37. L. Luo, K. Shen, Q. Xu, Q. Zhou, W. Wei, and M. A. Gondal, "Preparation of multiferroic Co substituted BiFeO_3 with enhanced coercive force and its application in sorption removal of dye molecules from aqueous solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 558, pp. 73–76, May 2013.
38. X. Xue, G. Tan, W. Liu, and H. Ren, "Nd doping effect on $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$ thin films: Microstructural, electrical, optical and enhanced multiferroic properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 183–191, Jul. 2014.
39. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
40. "Ciência dos Materiais Multimídia." [Online]. Available: <http://www.cienciadosmateriais.org>. [Accessed: 30-Sep-2015].
41. L. H. Van Vlack, "Propriedades dos Materiais." Livro, São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
42. Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering," Volume 1. Wiley, 1996.
43. R. M. German, *Fundamentals of Sintering In: Engineered Materials Handbook, Volume 4*. ASM International, 1991.
44. B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction." Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
45. E. H. Kisi and C. J. Howard, "Applications of Neutron Powder Diffraction." Oxford University Press, 2008.
46. R. A. Young, "The Rietveld Method," vol. 30, no. 4. New York: Oxford University Press, 1995.
47. C. D. O. Paiva Santos, "Aplicações do Método de Rietveld." São Paulo: Instituto de Química UNESP, 2006.
48. I. B. Catellani, "Estudos das Propriedades Estruturais do Composto BiFeO_3 Via Difração de Raios X de Alta Resolução e Cálculos de Densidade Eletrônica," (dissertação de metrado) Universidade Estadual de Maringá, 2012.
49. F. Izumi, "Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-FP," 2015.

50. B. H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 01, pp. 67–70, Mar. 2006.
51. F. Izumi and K. Momma, "Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction," *Solid State Phenom.*, vol. 130, pp. 15–20, 2007.
52. D. M. Collins, "Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization," *Nature*, vol. 298, no. 5869, pp. 49–51, Jul. 1982.
53. K. Momma and F. Izumi, "Dynomia — A Program for MEM analysis from X-Ray and Neutron Diffraction Data," pp. 1–15, 2013.
54. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
55. P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson, "Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 22, p. 224412, Dec. 2006.

REFINAMENTO ESTRUTURAL E
**CÁLCULOS DE DENSIDADE
ELETRÔNICA** NO SISTEMA MULTIFERRÓICO
 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

-  www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

REFINAMENTO ESTRUTURAL E
**CÁLCULOS DE DENSIDADE
ELETRÔNICA** NO SISTEMA MULTIFERRÓICO
 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br