

**Síntese e Caracterização do sistema BiFeO_3
dopado com terras raras (La, Gd)**

Julián Andrés Munévar Cagigas

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCT

Rio de Janeiro, Brasil

2009

Tese submetida ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
sob orientação da Professora **Elisa Maria Baggio Saitovitch**
para a obtenção do título de Mestre em Física por
Julián Andrés Munévar Cagigas

2009

“...don't waste your time or time will waste you...”

Muse

*A mi familia
y a mis amigos.*

Agradecimentos

Desejo expressar meu reconhecimento mais profundo à Professora Elisa Baggio-Saitovitch pela orientação, pelas discussões estimulantes e pelo apoio constante para a realização deste trabalho.

Estendo meu reconhecimento ao Professor Dalber Sánchez Candela pelas valiosas discussões, pela ajuda e pelas sugestões realizadas no desenvolvimento desta tese. Agradeço também ao Professor Daniel Khomskii e ao Professor Pierre Bonville pelas sugestões dadas, as quais abriram, de alguma forma, o caminho para o desenvolvimento desta tese. Agradeço ao Professor Henrique Saitovitch e às Professoras Izabel de Souza Azededo e Magda Fontes pelas sugestões e discussões realizadas durante os seminários. Agradeço também ao David Berthebaud, quem me deu sugestões e tivemos discussões quanto ao refinamento dos padrões de raios X, embora a sua estadia conosco tenha sido curta. Agradeço ainda a Myriam Simões Coutinho, ao José Ricardo, aos funcionários da biblioteca e da secretaria da coordenação pela ajuda sempre oportuna.

Agradeço ao pessoal do laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela ajuda e apoio recebido durante a minha visita, realizada com o propósito de medir as propriedades elétricas das amostras: o Professor José Antônio Eiras, a Bárbara Fraygola, o Wagner, o Michel, o Fábio, a Natália. Agradeço aos meus colegas dos laboratórios de Resistividade, de Supercondutividade e de Filmes Finos pelo apoio recebido: Willian Alayo, Miguel, William Trujillo, Mariella, Xing, Jorge, Vanji, Scheilla e Eduardo, que tornaram agradável o trabalho no laboratório. Agradeço também ao pessoal da Universidad Nacional de La Plata: Professor Alberto Pasquevich, Professora Claudia Torres, Emiliano, Rubén, Azucena, Sergio, Vitaliy, Diego (el colo),

pelas discussões, pela formação recebida em interações hiperfinas e pelos gratos momentos em La Plata.

Agradeço também à minha família, meus pais e meus irmãos, que mesmo de longe deram apoio fundamental e estiveram preocupados comigo em todos os momentos. À Suema, que é para mim peça fundamental na minha vida; e também a sua família que, aos poucos, sinto também como minha. Aos meus amigos: Felipe, Román, Nicolás, Ronald, Liliam, Nelson, Miguel, John, Valeria, Edwin, sinto muito orgulho de ter sua amizade e saber que posso contar com vocês. Aos meus amigos de moradia: Carlos, David, Gabriel e Catalina, pelo apoio recebido durante este tempo todo. Ao Alexis, à Virginia e demais amigos do CBPF, pelos gratos momentos. Ao Gregor, pela sua pouca paciência no trabalho de laboratório, mas que mesmo assim me fez aprender bastante coisa. E a todas as pessoas que de uma ou outra maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi desenvolvido no CBPF, mediante uma bolsa concedida pelo Governo do Brasil, através da CAPES.

Resumo

O composto BiFeO_3 é para o nosso conhecimento o único que apresenta propriedades ferróicas à temperatura ambiente e isto faz dele um sistema amplamente estudado para conseguir um acoplamento magnetoelétrico significativo e que possibilite aplicações tecnológicas. Porém, este composto apresenta condutividade elétrica alta que mascara a ferroeletricidade e o ordenamento antiferromagnético inibe o aparecimento de magnetoelétricidade. Para evitar estes inconvenientes, o BiFeO_3 foi dopado no sítio do Bi com terras raras (La, Gd) mostrando que é quebrado o ordenamento antiferromagnético com acoplamento não comensurável de spins ao longo da rede característico do BiFeO_3 . Também é encontrada uma correlação entre as mudanças da estrutura cristalina, da curva de histerese magnética e os parâmetros hiperfinos obtidos através da análise de espectros Mössbauer do isótopo de ^{57}Fe . Esta correlação é baseada no tamanho do íon da terra rara: é induzida uma distorção do ordenamento magnético refletido nos parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer, mostrando um aumento do campo coercivo e na magnetização remanente causados por anisotropias no ordenamento magnético dos cristais e distorção da estrutura cristalina e redução da simetria. Embora estes resultados possam sugerir uma mudança de simetria espacial que não permita o sistema ser ferroelétrico, é mostrado que este conserva o comportamento ferroelétrico e as simetrias cristalinas determinadas suportam este resultado, apesar da alta condutividade das amostras.

Abstract

The BiFeO_3 multiferroic compound is the only one to our knowledge showing ferroic properties at room temperature, and it makes this system widely studied looking for a magnetoelectric coupling that opens possibilities for technological applications. But, this compound shows high electric conductivity that masks ferroelectricity and the antiferromagnetic ordering doesn't let the system show magnetoelectric coupling. To avoid these problems, BiFeO_3 compounds were doped on Bi site with rare-earth ions (La, Gd) showing that the antiferromagnetic ordering with space modulated coupling of spins is broken. Also a correlation between the structure changes, hysteresis curves and the hyperfine parameters obtained through Mössbauer Spectroscopy. That correlation is justified by means of the doping ion size: it induces a magnetic ordering distortion determined through hyperfine parameters, shows an increase of the coercive field and the remanent magnetization caused by anisotropies in the magnetic ordering of the crystals, and the crystal structure is distorted via symmetry reduction. Although these results could suggest a change of space symmetry in the system that prevents the system from ferroelectricity, it is shown that the system seems to keep a ferroelectric behavior and the crystal symmetries supports this result, despite the high conductivity of the samples.

Resumen

El compuesto multiferroico BiFeO_3 es el único para nuestro conocimiento que presenta propiedades ferroicas a temperatura ambiente, y esto hace de él un sistema ampliamente estudiado en la búsqueda de un acople magnetoeléctrico significativo y que posibilite aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, presenta alta conductividad eléctrica que apantalla la ferroelectricidad y el ordenamiento antiferromagnético inhibe el sistema de tener magnetoelectricidad. Para evitar estos fenómenos, el compuesto BiFeO_3 fue dopado en el sitio del Bi con tierras raras (La, Gd) mostrando que el ordenamiento antiferromagnético con acople no conmensurable de espines a lo largo de la red es suprimido. También es encontrada una correlación entre los cambios de estructura cristalina, de curva de histeresis magnética y los espectros Mössbauer del ion ^{57}Fe . Esta correlación es justificada a través del tamaño del ion de tierra rara: es inducida una distorsión del ordenamiento magnético observada en los parámetros hiperfinos encontrados, muestra un aumento del campo coercivo y la magnetización remanente causado por anisotropías en el ordenamiento magnético en los cristales, y se distorsiona la estructura cristalina via reducción de simetría. Aunque estos resultados puedan sugerir un cambio de simetría espacial en el sistema que no permita que el sistema sea ferroeléctrico, es mostrado que el sistema conserva comportamiento ferroeléctrico y las simetrías cristalinas determinadas soportan este resultado, a pesar de que las muestras sean conductivas.

Conteúdo

Resumo	vii
Abstract	viii
Resumen	ix
1 Introdução	1
2 Propriedades das Perovskitas	4
2.1 Propriedades Físicas das perovskitas	5
2.1.1 Propriedades Estruturais	5
2.1.2 Propriedades Eletrônicas	7
2.2 Multiferroicidade	12
2.3 Propriedades do composto BiFeO ₃	16
2.3.1 Propriedades Estruturais	17
2.3.2 Propriedades Magnéticas	20
2.3.3 Propriedades Elétricas	23
2.4 Dopagem no sítio A na perovskita BiFeO ₃	25
2.4.1 Bi _{1-x} La _x FeO ₃	27
2.4.2 Bi _{1-x} Gd _x FeO ₃	29
2.4.3 Outros Casos	31
3 Experimental	33
3.1 Preparação das amostras	33
3.2 Difração de Raios X	35
3.2.1 Refinamento Rietveld	35

3.3	Espectroscopia Mössbauer	37
3.4	Propriedades Magnéticas	42
3.5	Propriedades Elétricas	44
3.5.1	Constante Dielétrica	44
3.5.2	Histerese Ferroelétrica	46
4	Resultados e discussões	49
4.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	49
4.1.1	Caracterização Estrutural	50
4.1.2	Espectroscopia Mössbauer	55
4.1.3	Caracterização Magnética	62
4.1.4	Caracterização Elétrica	65
4.2	$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	68
4.2.1	Caracterização Estrutural	69
4.2.2	Espectroscopia Mössbauer	75
4.2.3	Caracterização Magnética	81
4.2.4	Caracterização Elétrica	83
4.3	Discussão	87
5	Conclusões	93
A	Dados Estruturais	96
B	Ajustes Mössbauer	105

Lista de Figuras

2.1	Estrutura ideal da perovskita	5
2.2	Possíveis distorções nas perovskita	7
2.3	Distorção na ligação B-X-B	8
2.4	Histerese Elétrica e Magnética	11
2.5	Perovskita ferroelétrica	11
2.6	Classificação dos Materiais Multiferroicos	13
2.7	Controle da polarização com um campo magnético	15
2.8	Estrutura do composto BiFeO ₃	17
2.9	Variação de parâmetros estruturais em função da temperatura [24]	19
2.10	Variação do ângulo de enlace Fe-O-Fe em função da temperatura [24]	20
2.11	Padrão de difração de raios X do BiFeO ₃ [27]	21
2.12	Espectro Mössbauer do BiFeO ₃ [27] e espectro NMR do BiFeO ₃ com campo zero [34]	23
2.13	Histerese elétrica para BiFeO ₃ [27]	24
2.14	Constante dielétrica em função da temperatura para o BiFeO ₃ através de simulações de MonteCarlo [42]	26
2.15	Curvas de histerese elétrica e magnética no Bi _{1-x} La _x FeO ₃ [46].	28
2.16	Comportamento da constante dielétrica em função da temperatura para Bi _{1-x} La _x FeO ₃ [48].	30
2.17	Padrão de raios X e constante dielétrica em função da temperatura para Bi _{1-x} Gd _x FeO ₃ [54, 55].	31
2.18	Curva de histerese magnética para Bi _{1-x} R _x FeO ₃ (R = Ca, Sr, Pb, Ba) [60].	32
3.1	Tratamento térmico para a preparação das amostras.	34
3.2	Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ⁵⁷ Fe.	39

3.3	Esquema do espectrômetro Mössbauer.	40
3.4	Esquema do magnetometro SQUID.	43
3.5	Circuito equivalente para um capacitor real.	45
3.6	Esquema do equipamento para determinar a constante dielétrica.	46
3.7	Circuito Sawyer-Tower para a caracterização ferroelétrica e sistema para a caracterização ferroelétrica.	47
4.1	Difração de Raios X para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	50
4.2	Refinamentos Rietveld no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para $x = 0, 2$	52
4.3	Parâmetros de rede obtidos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	54
4.4	Volume/multiplicidade obtidos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	55
4.5	Espectros Mössbauer tomados do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	56
4.6	Largura de linha dos picos de absorção dos espectros obtidos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	58
4.7	Parâmetros hiperfinos obtidos do modelo de distribuição de campo para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	59
4.8	Distribuições de campo magnético hiperfino para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	60
4.9	Esquema do ordenamento cicloidal no BiFeO_3	61
4.10	Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ supondo 2 componentes magnéticas.	61
4.11	Comportamento de θ com a dopagem de La, no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	62
4.12	Curvas de histerese magnética medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ a temperatura ambiente.	64
4.13	Valores de $2H_C$ e $2M_R$ obtidos a partir das curvas de histerese magnéticas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	65
4.14	Constante dielétrica e perdas em função da frequência no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	67
4.15	Curvas de histerese ferroelétrica medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	68
4.16	Difração de Raios X para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	69
4.17	Refinamentos Rietveld no sistema $\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{FeO}_3$	71
4.18	Parâmetros de rede obtidos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	73
4.19	Volume e volume/multiplicidade obtidos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	74
4.20	Estruturas da cela unitária no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	75

4.21	Espectros Mössbauer tomados do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	76
4.22	Largura de linha dos picos de absorção dos espectros obtidos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	77
4.23	Parâmetros hiperfinos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ supondo distribuições de campo.	78
4.24	Distribuições de campo hiperfino para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	79
4.25	Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros da figura 4.21 no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	80
4.26	Comportamento de θ com a dopagem de Gd, no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	80
4.27	Curvas de histerese magnéticas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	82
4.28	Valores de $2H_C$ e $2M_R$ obtidos a partir das curvas de histerese magnéticas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	83
4.29	Constante dielétrica e perdas em função da frequência no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	85
4.30	Curvas de histerese ferroelétrica medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	86
4.31	Esquema da quebra do ordenamento cicloidal de spins no $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$	90
4.32	Esquema do efeito do tamanho do íon de terra rara nas propriedades estruturais do $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$	91
4.33	Efeito do tamanho da terra rara nas grandezas determinadas no $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$	92
A.1	Refinamentos feitos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	103
A.2	Refinamentos feitos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	104
B.1	Relação de áreas para a componente paramagnética ajustada no modelo de distribuições de campo hiperfino nos sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	105
B.2	Ajuste Mössbauer com 1 componente magnética para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	106
B.3	Ajuste Mössbauer com 1 componente magnética para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	107
B.4	Ajuste Mössbauer com distribuições de campo magnético hiperfino para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	108
B.5	Ajuste Mössbauer com distribuições de campo magnético hiperfino para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	109

Lista de Tabelas

2.1	Posições atômicas dos átomos correspondentes ao composto BiFeO_3 com simetria $R3c$ [22].	17
4.1	Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Os parâmetros correspondentes ao LaFeO_3 foram tomados da ref. [70].	53
4.2	Dimensões das pastilhas usadas na determinação da constante dielétrica e as perdas dielétricas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	66
4.3	Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld. Os parâmetros para GdFeO_3 foram obtidos da ref. [70].	72
4.4	Dimensões das pastilhas usadas na determinação da constante dielétrica no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	84
A.1	Parâmetros dos refinamentos para o sistema BLFO.	96
A.2	Parâmetros dos refinamentos para o sistema BGFO.	97
A.3	Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld.	98
A.4	Posições atômicas para o BiFeO_3 . Simetria trigonal $R3c$	99
A.5	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$. Simetria triclinica $P1$	99
A.6	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$. Simetria triclinica $P1$	99
A.7	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$. Simetria monoclinica $C2$	100
A.8	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{FeO}_3$. Simetria monoclinica $C2$	100
A.9	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{FeO}_3$. Simetria ortorômbica $Pna2_1$	101
A.10	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$. Simetria $R3c + Pbn2_1$	101
A.11	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{FeO}_3$. Simetria $R3c + Pbn2_1$	101
A.12	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{FeO}_3$. Simetria $Pbn2_1$	102

A.13	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{FeO}_3$. Simetria $Pbn2_1$	102
A.14	Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$. Simetria $Pbn2_1$	102

Capítulo 1

Introdução

Desde a descoberta de fenômenos como a ferroeletricidade e a supercondutividade tem se tentado relacioná-los com o magnetismo, pois tanto a ferroeletricidade quanto a supercondutividade pareciam ser fenômenos excludentes com o magnetismo. Recentemente, verificou-se que é possível a coexistência de ferroeletricidade e ferromagnetismo assim como há coexistência entre ordenamento magnético e supercondutividade [1, 2, 3, 11, 15, 17]. O mais interessante neste tipo de sistemas é quando existe um acoplamento direto entre estas grandezas, quer dizer, se estes fenômenos estiverem correlacionados e se for possível manipular a ordem ferroelétrica através de um campo magnético ou viceversa. Isto leva ao estudo dos possíveis fenômenos procurando um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos e o seu uso no desenvolvimento de novas tecnologias.

A coexistência de dois ou mais ordenamentos ferróicos num composto é chamado de multiferroicidade [11], podendo apresentar ordenamento ferroelétrico, ferromagnético, ferroelástico ou ferrotoroidal [16]. O início do estudo deste tipo de compostos começou na década de 1960 na União Soviética, sendo realizadas as primeiras pesquisas em boracitas de níquel e iodo ($\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{13}\text{I}$) e em algumas perovskitas através de substituições no cation B [18, 39], mas estas pesquisas direcionadas ao entendimento do ordenamento magnético e elétrico simultâneo em um composto ficaram inativas devido à pouca diversidade de compostos a serem estudados, e por outra parte devido ao grande número de átomos conformando a célula primitiva que dificultava o entendimento destes fenômenos.

Na última década surgiram diversos compostos de tipo perovskita, espinelas, compostos de duas fases, entre outras, que apresentavam multiferroicidade [39]. Estes compostos contribuíram ao aumento das pesquisas realizadas em materiais multiferrôicos, e permitiram abrir portas a novas pesquisas, novas interpretações e novas tecnologias possíveis devido ao possível controle de grandezas magnéticas através de grandezas elétricas e vice-versa.

Resulta interessante nestes compostos estudar quando os tipos de ordenamento presentes apresentam correlação entre eles, podendo ter acoplamento ferroelétrico - ferroelástico, ferromagnético - ferroelástico ou ferroelétrico - ferromagnético, sendo este último conhecido como efeito magnetoelétrico. O maior problema tem sido encontrar compostos que apresentem este tipo de acoplamento devido ao número reduzido de compostos com estas características. Até mesmo do ponto de vista de simetrias, o conjunto de simetrias magnéticas (quebra de simetria temporal) que também permitem ter ferroeletricidade (quebra de simetria espacial, simetrias polares) é muito restrito. Esta redução é refletida nas propriedades eletrônicas dos compostos, pois, por exemplo, nas perovskitas para a ferroeletricidade é preciso que o cátion B na estrutura tenha uma configuração eletrônica d^0 , condição que evitará qualquer tipo de ordenamento magnético [21].

Mesmo assim, existem compostos que “*violam*” esta aparente restrição. O BiFeO_3 é o composto multiferrôico mais estudado recentemente que viola a restrição descrita anteriormente porque a origem da ferroeletricidade não vem do Fe^{+3} como nas perovskitas ferroelétricas comuns, mas do Bi^{+3} que induz um deslocamento do centro de carga devido a um par de elétrons na camada 6s quimicamente inativos [21, 40]. Este par de elétrons desloca o átomo de Bi que, por sua vez desloca os átomos de Fe deslocando o centro de carga e gerando a polarização. O que é particular no BiFeO_3 são as temperaturas de transição elétrica e magnética, pois estão acima da temperatura ambiente ($T_C = 1110$ K, $T_N = 650$ K) sendo um ótimo candidato para desenvolvimento de aplicações. Um dos grandes problemas com este composto é a instabilidade do átomo de Bi no processo térmico e a criação de impurezas que aumentam a condutividade, mascarando o fenômeno da ferroeletricidade [28, 29]. Outro problema é o ordenamento magnético, o

qual é antiferromagnético tipo G com um acoplamento cicloidal de spins ao longo da rede, que inibe o composto de ter alguma magnetização remanente e portanto, de efeito magnetoelétrico linear [24, 72].

Alguns experimentos para gerar uma magnetização efetiva ou quebrar o acoplamento cicloidal neste composto têm sido realizados, mas talvez o mais destacado dos últimos anos é a substituição de íons de Bi^{+3} por átomos de terras raras diamagnéticas R^{+2} ou R^{+3} [45, 47, 48, 56, 60]. A substituição induz uma magnetização remanente e conserva o ordenamento ferroelétrico, possibilitando o efeito magnetoelétrico linear. Esta magnetização não nula é atribuída à quebra e destruição do ordenamento cicloidal de spins que, afinal, é o que impede este sistema de apresentar efeito magnetoelétrico.

Através das propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e hiperfinas, pretende-se determinar como é feita esta quebra de ordenamento cicloidal de spins e estudar como a inclusão de íons no sítio do Bi^{+3} afeta as propriedades elétricas e magnéticas deste composto. Este estudo procura entender o mecanismo pelo qual a multiferroicidade neste composto ocorre, pois isso não está totalmente esclarecido. No capítulo 2, mostra-se uma introdução ao problema, desde a base das propriedades das perovskitas passando para as perovskitas com propriedades multiferroicas e o estado da arte do problema. No capítulo 3, são mostradas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização destes sistemas. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos a partir de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, curvas de histerese elétrica e magnética e determinação de constante dielétrica e discussão dos resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões, as perspectivas do trabalho e as propostas futuras a partir dos resultados desta tese.

Capítulo 2

Propriedades das perovskitas - Multiferroicidade

Desde a descoberta da perovskita mineral CaTiO_3 na década de 1830, o estudo dos compostos cuja estrutura é de tipo perovskita tem sido muito importante, pois a diversidade das propriedades físicas destes cristais oferece uma possibilidade bastante grande de desenvolvimentos tecnológicos e de pesquisa básica nas áreas de física e química. A correspondente fórmula química é ABX_3 , o íon A tem 12 átomos de coordenação e fica no vértice de um cubo ideal; o íon B (menor que o íon A) tem 6 átomos de coordenação e fica no centro do cubo; e o íon X (geralmente é oxigênio) fica na face do cubo como mostrado na figura 2.1a.

As distorções dos octaedros BX_6 e as mudanças na fórmula estequiométrica são as responsáveis pelas diferentes propriedades físicas apresentadas por estes compostos, entre as quais pode-se destacar a supercondutividade de alta temperatura crítica no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e compostos similares; a condução de íons sem condução eletrônica; ferroeletricidade e piezoeletricidade nos compostos BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbZrO_3 e outros; half-metalicidade, termoeletricidade, magnetoresistência colossal, multiferroicidade, entre outras. Esta variedade de propriedades físicas fazem com que estes sejam bastante estudados na procura tanto de entendimento destes fenômenos físicos quanto de aplicações tecnológicas.

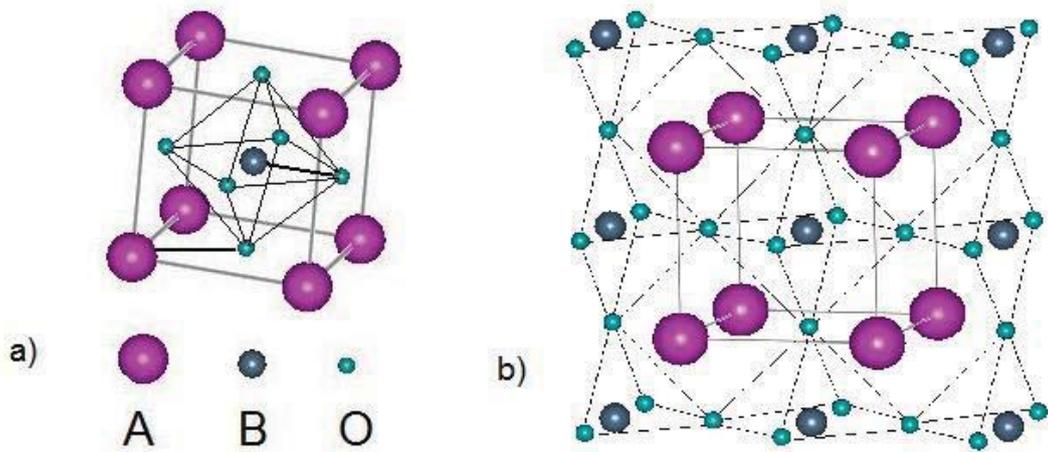


Figura 2.1: a) Estrutura ideal da perovskita. b) Compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas.

Neste capítulo apresentaremos um resumo das propriedades físicas das perovskitas e os mecanismos responsáveis pelos comportamentos apresentados. Também, será dado um resumo sobre o estado da arte da perovskita BiFeO_3 , incluindo propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Finalmente daremos uma descrição do fenômeno da multiferroicidade e dos efeitos da dopagem nas propriedades físicas desta perovskita.

2.1 Propriedades Físicas das perovskitas

2.1.1 Propriedades Estruturais

A perovskita apresenta uma estrutura cúbica onde octaedros BX_6 compartilham vértices mutuamente, como mostrado na figura 2.1b, com o íon A nos interstícios dos octaedros. Diz-se que um composto apresenta estrutura tipo perovskita quando a fórmula estequiométrica corresponde a ABX_3 , mas nem sempre esta estequiometria garante este ordenamento dos átomos. As variações na estequiometria da perovskita são permitidas devido à facilidade com que a estrutura comporta diferenças nas distâncias entre os átomos A e X (d_{A-X}) e nas distâncias entre os átomos B e X (d_{B-X}). Estas distâncias, ou comprimentos de ligação, dependem da estequiometria do composto, que varia com substituições nos sítios A e B ou através da indução de vacâncias.

Uma forma de determinar a relação entre os comprimentos de ligação d_{A-X} e d_{B-X} é através do fator de tolerância definido como

$$t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2}d_{B-X}}. \quad (2.1)$$

Estas distâncias podem ser calculadas através da soma dos raios iônicos dos átomos que conformam a estrutura [5]. O fator de tolerância será igual a 1 no caso $d_{A-X} = \sqrt{2}d_{B-X}$ onde a estrutura apresenta simetria cúbica e não há ocorrência de distorções. Nos outros casos haverá distorções que levam a estrutura a ter outro tipo de simetria, indo desde uma estrutura com simetria cúbica para outras estruturas de menor simetria (ortorrômbica ou romboedral), conservando a estrutura típica da perovskita, porém, com distorções da cela unitária. Na verdade, Goldschmidt [6] mostrou que os valores do fator de tolerância para ter uma estrutura cúbica estão entre $0.8 < t < 0.9$, para outros valores apresentará distorções.

Para $t < 1$ temos as ligações B-X sob compressão e as ligações A-X sob tensão. A estrutura alivia esta deformação rodando os octaedros e, conseqüentemente, diminui a simetria do cristal. As rotações mais comuns experimentadas pelos octaedros são em torno do eixo cúbico [001] que leva a uma simetria tetragonal, ao redor do eixo cúbico [111] que leva a uma simetria romboedral $R\bar{3}c$, e ao redor do eixo cúbico [110] que leva a uma simetria ortorrômbica $Pbnm$ ou $Pnma$ (figura 2.2). Estas mudanças levam à aparição de maclas (*twins*) ou compartilhamento de pontos da rede cristalina de forma simétrica por dois ou mais cristais. Geralmente, a altas temperaturas a estrutura estável tem simetria cúbica e o esfriamento traz consigo a mudança para uma simetria menor e a maclação, o que dificulta a determinação da estrutura.

Para o caso que $t > 1$ temos a ligação A-X sob compressão e a ligação B-X sob tensão, que leva à conservação do ângulo de ligação B-X-B, mas a ligação B-X desenvolve um potencial de poço duplo que leva o composto a ter propriedades ferroicas. Também, pode-se aliviar esta deformação mudando para configuração hexagonal, onde

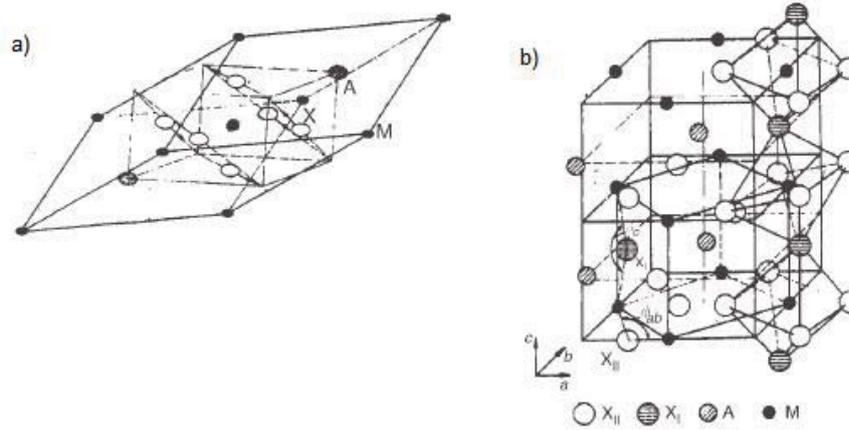


Figura 2.2: Possíveis distorções da estrutura perovskita. a) Estrutura romboedra. b) Estrutura ortorrômbica [4].

o empilhamento dos átomos muda de ABXABX para ABABA. Fora estas deformações, pode ocorrer o efeito Jahn-Teller, distorções ferroicas ou ordenamento tipo CDW (charge density wave) ou SDW (spin density wave).

2.1.2 Propriedades Eletrônicas

As perovskitas são compostos com ligações iônicas cuja energia de autointeração do cristal ou de Madelung é suficientemente grande para permitir que os níveis de energia s e p dos cátions (A,B) façam ligação com os níveis p^6 do ânion (X). Mas há algumas exceções como cátions tendo camadas $5s^2$ ou $6s^2$ onde ocorrem ligações híbridas entre os elétrons do cation A, como no caso do Pb^{+2} , Sn^{+2} ou Bi^{+3} . No caso particular do Bi^{+3} , este tipo de ligação dá origem a propriedades ferroelétricas.

Nas perovskitas, as interações dominantes entre elétrons $3d$ nos átomos B são as interações (via $180^\circ-\phi$) B-X-B, ou seja, interações entre íons B alinhados no mesmo eixo, interligados por um átomo X. Estas interações podem envolver transferências de carga reais ou virtuais; as transferências de carga real são chamadas de troca dupla; a transferência de carga é feita entre dois estados de valência diferentes do mesmo átomo B, cada um carregando um spin \vec{S} , em um tempo τ_h que é pequeno comparado com o período ω_0^{-1} do modo de vibração óptica da rede, isto faz com que o carregador da carga

seja considerado como um pólaron. Existem dois mecanismos de transferência de carga: a troca dupla de Zener e a troca dupla de de Gennes [4].

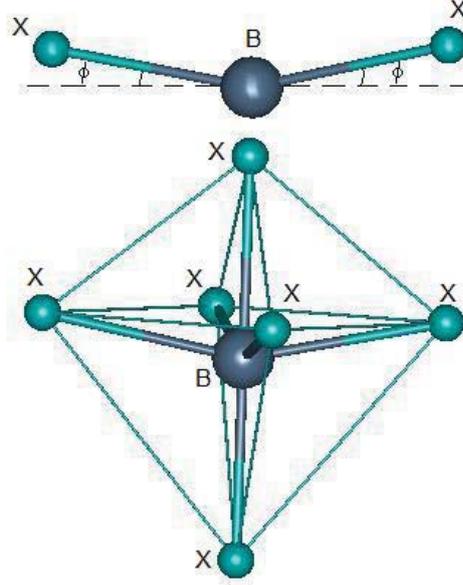


Figura 2.3: Representação da distorção na ligação B-X-B na perovskita.

No caso das transferências de carga virtuais, temos a interação de supertroca (interação de dois íons ou duas moléculas mediada por uma molécula ou íon) que consiste em uma transferência de carga entre configurações d^n do átomo B para criar um estado polar d^{n+1} . Também temos interação de troca semicovalente que corresponde à transferência de dois elétrons do íon O^{-2} para os íons B que formam a ligação B-X-B. O mecanismo de interação envolve a transferência dos elétrons aos orbitais parcialmente cheios do íon B sem importar se são de outro íon B ou o íon X (oxigênio). Obedecendo o princípio de exclusão de Pauli, estes elétrons são acoplados antiferromagneticamente com respeito ao cation receptor e os dois elétrons comuns de um orbital p_σ ou p_π determinado ficam emparelhados. Assim, a interação entre estes orbitais é antiferromagnética e corresponde uma energia de troca dada pelo termo

$$\Delta\epsilon = -|t_{ij}^{\uparrow\downarrow}|^2(U_{eH}^{-1} + (2\Delta)^{-1}) = C + J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.2)$$

onde C é uma constante. Por outro lado, quando estes elétrons são transferidos para um orbital vazio não é preciso obedecer o princípio de exclusão de Pauli, mas o

campo de troca intra-atômico de Hund preferentemente estabiliza a transferência de um spin paralelo àquele do íon receptor com respeito ao outro spin antiparalelo, utilizando uma energia Δ_{ex} . Assim, a interação entre um orbital parcialmente cheio e um vazio é ferromagnética e é dada pela expressão

$$\Delta\epsilon = -|t_{ij}^{\uparrow\uparrow}\Delta_{ex}|^2(U_{eH}^{-1} + (2\Delta)^{-1}) = C - J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.3)$$

A forma mais geral para descrever as interações entre spins localizados é a dada por Dzialoshinskii e Moriya. Eles sugerem que o acoplamento entre dois spins localizados \vec{S}_i e \vec{S}_j é composto por um termo simétrico e outro antisimétrico sob troca de spins. Dzialoshinskii disse que o termo antisimétrico

$$\Delta_{ex}^A = -2\vec{D}_{ij} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j$$

é permitido sempre que a energia magnética seja invariante sob transformações de simetria correspondentes ao grupo magnético. O termo \vec{D}_{ij} determina uma direção permitida com respeito aos eixos cristalinos de forma que arranja os spins com uma componente ferromagnética perpendicular à direção definida pelo termo \vec{D}_{ij} . A magnitude do vetor \vec{D}_{ij} foi determinada por Moriya e é proporcional a $\frac{\Delta g}{g}\vec{J}_{ij}$, onde g é o fator de desdobramento espectroscópico [4] e $\Delta g = g - 2$. Nesse caso, o desalinhamento dos spins por uns poucos graus vai originar uma pequena componente ferromagnética abaixo da temperatura de transição T_N .

Por outro lado, se as interações magnéticas inter-atômicas forem maiores que as interações intra-atômicas o íon B deixa de ter elétrons localizados para ter elétrons itinerantes e muda a forma em que o ordenamento magnético ocorre. Se as bandas ($0 \leq n \leq 2$) são preenchidas até a metade teremos acoplamento antiferromagnético; quando o número de elétrons por banda for pequeno ($0 < n < 0.5$ ou $1.5 < n < 2$) teremos ferromagnetismo half-metálico e nos outros casos ($0.5 < n < 0.67$ ou $1.3 < n < 1.5$) teremos ferromagnetismo onde os elétrons da ligação B-X-B estarão ordenados magneticamente. A transição de um comportamento localizado para itinerante ocorre como

uma transição de primeira ordem devido ao volume ocupado pelos elétrons, a qual aumenta descontinuamente na transição. Isto faz com que haja uma diminuição na energia cinética média dos elétrons e, portanto, na energia potencial dos elétrons devido ao teorema virial. Esta diminuição na energia potencial faz com que a distância d_{B-X} sofra também uma diminuição, sendo esta ligação descrita como um potencial de poço duplo. Assim, $d_{B-X}^{loc} > d_{B-X}^{itin}$.

Além das propriedades magnéticas também ocorre o ordenamento elétrico. A estrutura perovskita permite ter, entre muitas outras propriedades, fenômenos de tipo elétrico manifestados na aparição de polarização elétrica. Estes tipos de compostos são chamados de ferroelétricos. A perovskita ferroelétrica mais conhecida é o BaTiO_3 , cujo uso como isolante nos capacitores é realizado desde a segunda guerra mundial. A alta constante dielétrica tem origem no deslocamento cooperativo dos íons de Ti^{+4} respeito do centro de simetria, criando dipolos locais alinhados mutuamente, gerando uma polarização permanente. O comportamento da polarização na presença de um campo elétrico é similar ao comportamento de magnetização na presença de um campo magnético (figura 2.4), daí o nome de ferroeletricidade. Existe também uma temperatura T_C a partir da qual o comportamento do composto muda de ferroelétrico a paraelétrico (lei Curie-Weiss) e vice-versa. Geralmente, as transições de fase ferroelétricas são de primeira ordem pois há uma mudança na simetria do cristal [9]. Por outro lado, nas perovskitas os fenômenos magnéticos podem apresentar transições tanto de primeira ordem quanto de segunda ordem, sendo mais comuns transições de fase de segunda ordem.

Como os deslocamentos dos íons de Ti^{+4} mudam a simetria da estrutura, a reação a este fenômeno gera forças elásticas tornando estes materiais ferroelásticos em materiais ferroelásticos. Um cristal ferroelástico tem duas ou mais orientações dos eixos ferroicos (onde não existe stress mecânico). A interrelação entre as propriedades elétricas e elásticas leva a uma modificação de \vec{P} através de uma deformação (*efeito piezoelétrico*) ou modifica as dimensões do cristal através de um campo elétrico aplicado (*efeito electrostrictivo*).

Nem sempre a polarização que aparece nos compostos ferroelétricos vem de deslo-

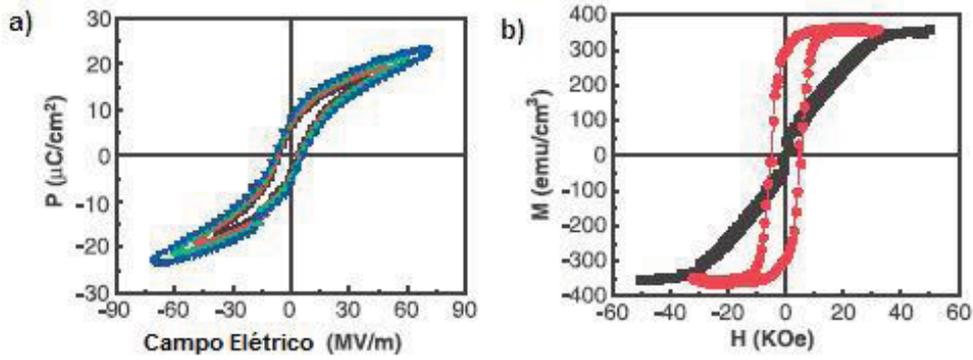


Figura 2.4: a) Curva de histerese elétrica no composto nanoestruturado BaTiO₃ - CoFe₂O₄. Os compostos nanoestruturados permitem interação magneotelétrica de forma mais fácil. b) Curva de histerese magnética para o mesmo composto. São mostradas as curvas de histerese para a resposta do composto fora do plano (vermelho) e no plano (preto) [10].

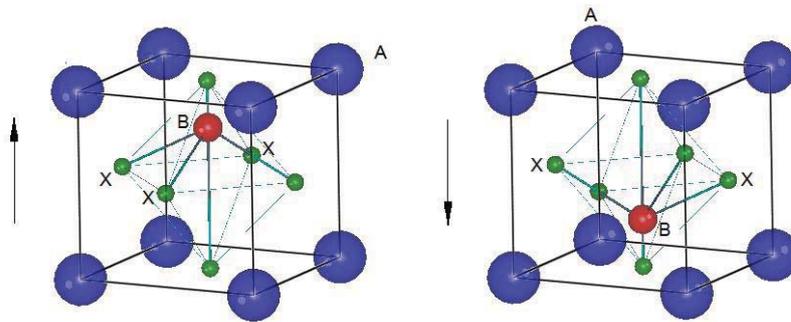


Figura 2.5: Estrutura da perovskita quando ocorre polarização elétrica. A direção da seta mostra a direção da polarização.

camentos dos ions B. Pode ocorrer que os ions A sejam os responsáveis da aparição de um dipolo. Isto ocorre devido a uma auto-polarização das camadas $6s^2$ nos átomos de Pb^{+2} e Bi^{+3} deslocando o íon e gerando a polarização. A hibridização dos níveis $6s$ e $6p$ faz com que a densidade de elétrons da camada seja deslocada em direção do núcleo; a energia desta hibridização é menor que a energia de ligação covalente no outro lado, se o cation A for deslocado para formar ligações A-X. Este deslocamento devido à hibridização faz com que o nível $6s^2$ seja auto-polarizado ocorrendo uma polarização. Nesse caso, o acoplamento pode ser tanto ferroelétrico quanto antiferroelétrico.

Além das perovskitas ferroelétricas com comportamento similar ao titanato de bário BaTiO_3 , existem outras perovskitas que apresentam um tipo diferente de comportamento ferroelétrico, conhecidas como ferroelétricos relaxores. Estes ferroelétricos relaxores são caracterizados pela sua constante dielétrica cujo valor atinge um máximo numa determinada temperatura, sendo que esta temperatura varia para diferentes frequências (a temperatura onde ocorre o máximo é chamada temperatura de onset T_{ON}). O comportamento da curva de histerese elétrica não é linear com a temperatura indicando que a perda da polarização espontânea não acontece na temperatura de ordem (seja de primeira ou segunda ordem) mas diminui gradualmente. As amostras esfriadas abaixo da temperatura de onset T_{ON} não apresentam anisotropia óptica que indiquem uma mudança para uma simetria polar. Smolenskii e Aganovskaya sugerem a criação de micro regiões de 100 e 200Å de diâmetro nas quais existem distorções ferroelétricas cooperativas numa matriz paraelétrica acima de T_{ON} [4]. Estas regiões não são estáveis sob flutuações térmicas, mesmo assim pode se aplicar um campo elétrico baixo para induzir uma polarização.

2.2 Multiferroicidade

Um material multiferroico apresenta duas ou mais propriedades ferroicas: ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferroelasticidade [11]. As propriedades ferroicas num composto podem ser determinadas pela simetria do cristal e se esta é invariante ou não sob operações de paridade temporal e espacial.

Um material ferroelástico apresenta invariância de simetria de paridade espacial e temporal, enquanto um material ferroelétrico apresenta só invariância de simetria de paridade espacial e um material ferromagnético apresenta invariância sob simetria de paridade temporal. Um material multiferroico não apresenta invariância de simetria de paridade espacial ou temporal por apresentar propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Se o composto apresenta correlação entre as propriedades mecânicas e elétricas é chamado de material piezoelétrico, pois uma tensão no cristal pode gerar um campo elétrico; no caso contrário (mudança na forma do material com a aplicação de

um campo elétrico) o fenômeno é conhecido como electrostrição. Se o composto tiver correlação entre propriedades mecânicas e magnéticas, o composto é conhecido como piezomagnético, uma mudança nas dimensões do cristal pode gerar uma magnetização espontânea; caso contrário, o fenômeno é conhecido como magnetostricção [11].

Se o composto tiver correlação entre propriedades elétricas e magnéticas ele geralmente apresenta efeito magnetoelétrico. Estes tipos de compostos têm sido estudados recentemente, pois permitem manipular a magnetização através de um campo elétrico aplicado e vice-versa (efeito magnetoelétrico [12]). Como foi mostrado no trabalho de Nénert e Palstra [13], não é necessário ter ferromagnetismo e ferroeletricidade para poder ter um acoplamento entre propriedades magnéticas e propriedades elétricas. Por exemplo, pode acontecer que a transição magnética induza uma simetria polar, mas a presença destas propriedades num composto pode levar a propriedades magnetoelétricas, seja com correlação linear, quadrática ou de ordem maior.

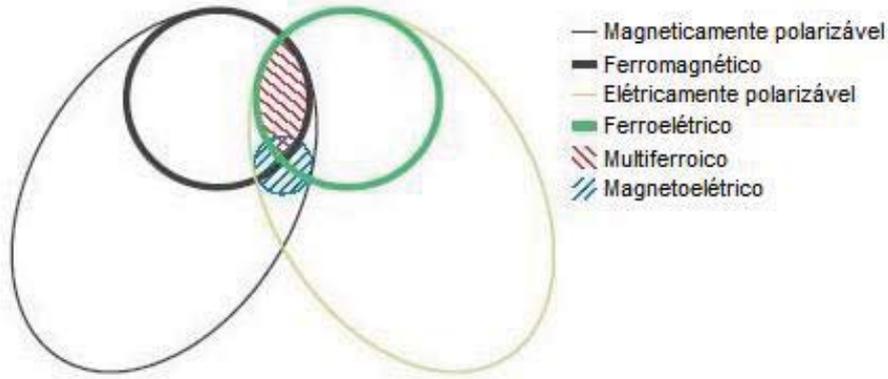


Figura 2.6: Classificação dos materiais multiferroicos segundo a ref. [11].

A energia livre de Landau para um cristal que apresenta acoplamento magnetoelétrico é dada pela expressão [11]:

$$-F(E, H) = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}E_iH_jH_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2}H_iE_jE_k + \dots \quad (2.4)$$

onde os dois primeiros termos correspondem às energias elétricas e magnéticas onde

seguidamente aparecem os termos de correlação linear e quadrática, que se não tiverem correlação alguma só levam a interações elétricas e magnéticas, separadamente. A partir desta energia de correlação podemos obter a resposta do material, ou seja, a polarização e a magnetização (considerando somente os termos de efeito magnetoelétrico)

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (2.5)$$

$$\mu_0M_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad (2.6)$$

Para obter uma interação magnetoelétrica considerável, deve valer a relação $\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0\epsilon_{ii}\mu_0\mu_{jj}$, de forma que, para ter um efeito magnetoelétrico linear, é preciso que o material tenha a permitividade elétrica e permeabilidade magnética alta. Mas em princípio a energia livre de um material que apresente propriedades elétricas e magnéticas deveria ter termos de acoplamento relacionados com efeito magnetoelétrico ou termos que envolvam multiferroicidade ou nenhum dos dois casos anteriores [13]. Seguindo esta formulação, um acoplamento via multiferroicidade envolvendo termos como E^2H^2 é de ordem maior que um acoplamento via efeito magnetoelétrico envolvendo termos de menor ordem como LHE (L corresponde a um termo de ordenamento antiferromagnético de spins) ou EH^2 , o que dá uma vantagem para compostos que apresentem efeito magnetoelétrico sem apresentar multiferroicidade.

Compostos de fase única tem sido bastante estudados ultimamente por apresentar multiferroicidade e interação magnetoelétrica. No trabalho realizado por Kimura *et al* [1] consegue-se mudar a direção da polarização elétrica em 90° com a aplicação de um campo magnético no composto TbMnO_3 . Este composto apresenta transição de ordem magnética em torno de 40 K, e está acompanhada de frustração magnética e aparição de polarização abaixo de uma temperatura, onde o vetor de onda magnético fica estável ($T_{Lock} \sim 27$ K). O comportamento desta polarização em função da temperatura sob campo magnético aplicado pode ser observado na figura 2.7. Nos últimos anos, a pesquisa de materiais multiferroicos tem se concentrado na procura de efeito magnetoelétrico em materiais com frustração magnética, como as perovskitas RMnO_3 , RMn_2O_5 (R: terras raras), CuFeO_2 , espinelas CoCr_2O_4 , fluoretos [13], entre outras.

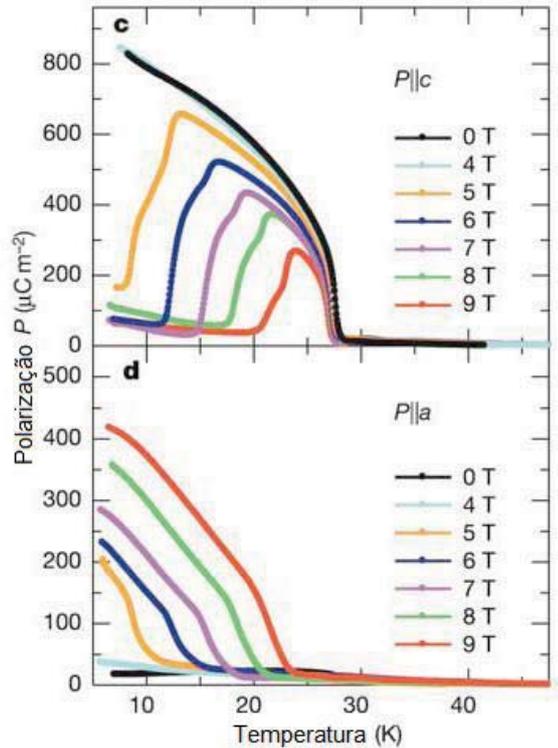


Figura 2.7: Polarização elétrica em função da temperatura em presença de um campo magnético aplicado [11]. Observe-se que ao aumentar o campo magnético a polarização elétrica sofre uma rotação de 90° .

Outro tipo de compostos multiferroicos que tem sido bastante estudado são as manganitas RMnO_3 , especialmente as que cristalizam em configurações hexagonais como a YMnO_3 [15, 17]. A origem da ordem ferroelétrica é devido à geometria do cristal. Esta geometria faz com que ocorra magnetismo e ferroeletricidade na mesma temperatura tornando possível uma interação magnetoelétrica. Um outro tipo de materiais multiferroicos são aqueles cuja origem da ferroeletricidade é devido aos elétrons da camada $6s^2$ que fazem ligações híbridas deslocando o cation A e gerando um dipolo. Isto ocorre geralmente para cations como o Bi^{+3} ou Pb^{+2} que possuem esta configuração eletrônica.

Na seção seguinte, veremos mais detalhes sobre a multiferroicidade do BiFeO_3 , composto de nosso interesse. Além disso, as perovskitas duplas como o PFN ($\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$) [19], $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ [20], entre outras, apresentam multiferroicidade. Também tem sido construídos compostos de duas fases que apresentam acoplamento indireto entre as fases ferroelétrica e ferromagnética via deformação (*strain*) [11, 18]. Neste caso, os grãos fi-

cam muito próximos o que significa que o composto tem que ficar muito denso para poder ter uma interação significativa entre a fase elétrica e a magnética.

2.3 Propriedades do composto BiFeO₃

O interesse de estudar o composto BiFeO₃ vem da dificuldade de encontrar perovskitas magnéticas que desenvolvam ferroeletricidade. Para ter ferroeletricidade nas perovskitas é preciso que o íon B tenha a configuração eletrônica d^0 , o que leva a uma distorção e conseqüentemente à aparição de um dipólo elétrico. Para ter ordenamento magnético, a configuração eletrônica desejada é d^n que cria momentos magnéticos localizados; os fenômenos de ferroeletricidade e ferromagnetismo através do cation B nas perovskitas são excludentes [21]. Neste composto e em outros que tenham no cation A íons de Bi⁺³ e Pb⁺² os elétrons da camada $6s^2$ são os responsáveis pela polarização observada, particularmente no BiFeO₃. Além disso, este composto tem a vantagem de apresentar propriedades de multiferroicidade em temperatura ambiente, pois a temperatura de transição magnética está na ordem de $T_N \sim 650$ K e a temperatura de transição elétrica está na ordem de $T_C \sim 1100$ K. Estas temperaturas fazem deste composto um candidato ótimo para desenvolver aplicações tecnológicas no armazenamento de informação devido à possibilidade de orientar campos elétricos com campos magnéticos e vice-versa e ter memórias múltiplas, assim como a fabricação de transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente.

Mas este composto tem vários problemas que impedem seu uso, pois apresenta ordenamento antiferromagnético e isto faz com que o efeito magnetoelétrico linear não seja considerável. Os átomos de bismuto não são muito estáveis e ocorre formação de fases espúrias e, algumas vezes, dependendo do método de preparação, as amostras resultam condutivas demais para medir propriedades ferroicas e a condutividade elétrica mascara as propriedades ferroelétricas. A seguir, vamos discutir as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas deste composto.

2.3.1 Propriedades Estruturais

O composto BiFeO_3 apresenta uma estrutura de perovskita cúbica distorcida cujo grupo de simetria corresponde ao $R3c$ (número 161), com parâmetros de rede $a_{hex} = 5,57874 \text{ \AA}$, $c_{hex} = 13,8688 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ na configuração hexagonal, e $a_{rh} = 5,6343 \text{ \AA}$, $\alpha_{rh} = 59,348^\circ$ na configuração romboedral [22]. As posições atômicas determinadas Kubel e Schmid [22] são mostradas na tabela 2.1.

	x	y	z	Occ	Wickoff
Bi^{+3}	0	0	0	6	$6a$
Fe^{+3}	0	0	0.22077	6	$6a$
O^{-2}	0.4428	0.0187	0.952	18	$18b$

Tabela 2.1: Posições atômicas dos átomos correspondentes ao composto BiFeO_3 com simetria $R3c$ [22].

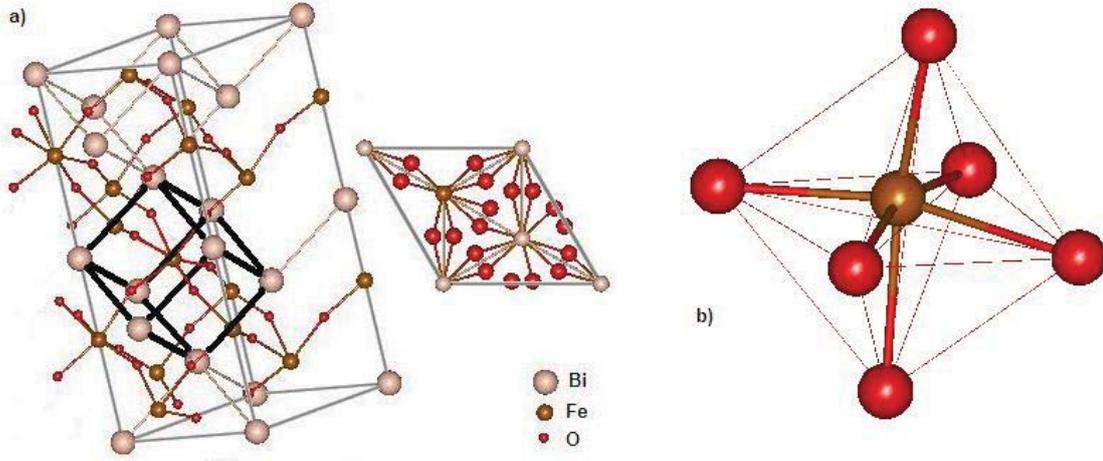


Figura 2.8: a) Estrutura cristalina do composto BiFeO_3 na configuração hexagonal [22]. b) Octaedro FeO_6 da estrutura BiFeO_3 .

A perovskita do BiFeO_3 é diferente da perovskita cúbica ideal, pois a cela unitária romboedral contém duas unidades de perovskita BiFeO_3 conectadas com os octaedros inclinadas num ângulo de 13.8° ao redor do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. O octaedro FeO_6 está distorcido com uma distância mínima entre átomos O-O de 2.71 \AA e máxima de 3.015 \AA , as outras distâncias são intermediárias. O íon de ferro está deslocado em torno de 0.134

Å, na direção $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. Assim, aparecem dois tipos de ligações Fe-O, um com um comprimento de 1.958Å e o outro com 2.11Å . O átomo de bismuto está deslocado 0.54Å ao longo do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$, gerando diferenças nos comprimentos das ligações Bi-O. A ferroeletricidade neste composto é explicada devido às diferenças nos comprimentos das ligações Bi-Fe ao longo do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$; já a supertroca antiferromagnética ocorre ao longo das cadeias Fe-O mesmo se os ângulos Fe-O-Fe não forem 180° [22]. Medidas feitas com radiação sincrotron [23] neste composto revelaram o mesmo resultado encontrado por Kubel e Schmid.

Estudos realizados por Palewicz *et al.* [24] com difração de nêutrons (desde temperatura ambiente até 923 K) mostraram que existe um valor mínimo para o ângulo α_{rh} em torno de $T = 750\text{ K}$. Observaram também uma rotação gradual do octaedro FeO_6 e um aumento do ângulo da ligação Fe-O-Fe. O deslocamento do íon Bi^{+3} , responsável pela polarização observada, diminui com o aumento da temperatura. Assim, como uma das distâncias Bi-Fe apresenta um máximo em torno de $T' = 550\text{ K}$, os octaedros FeO_6 são deslocados com respeito ao íon Bi^{+3} e são rodados de tal forma que o ângulo da ligação Fe-O-Fe aumenta. Estes comportamentos podem ser observados nas figuras 2.9 e 2.10.

Um dos inconvenientes deste composto está ligado à sua preparação. Como o óxido de bismuto tem uma temperatura de fusão relativamente baixa (825°C), o Bi tem alta volatilidade, podem se formar impurezas ricas em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) ou deficientes em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Estas fases espúrias aparecem no padrão de difração de raios X, como é observado na figura 2.11. Sua proporção no composto normalmente não ultrapassa o 10%, porém a presença destas impurezas afeta a determinação das propriedades elétricas e magnéticas do BiFeO_3 . Para a preparação das amostras segue-se o método proposto por Achenbach [26]: são pesados e misturados com cuidado proporções estequiométricas de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 e depois do tratamento térmico o composto resultante é precipitado numa solução de HNO_3 para remover as impurezas, principalmente o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. As temperaturas e os tempos de síntese são bem variados, geralmente são temperaturas relativamente altas (880°C) em tempos curtos (3h), com esfriamento e aquecimento rápido para evitar a formação de impurezas ou maclas. Também existem rotas químicas para sintetizar este composto com a menor quantidade de impureza

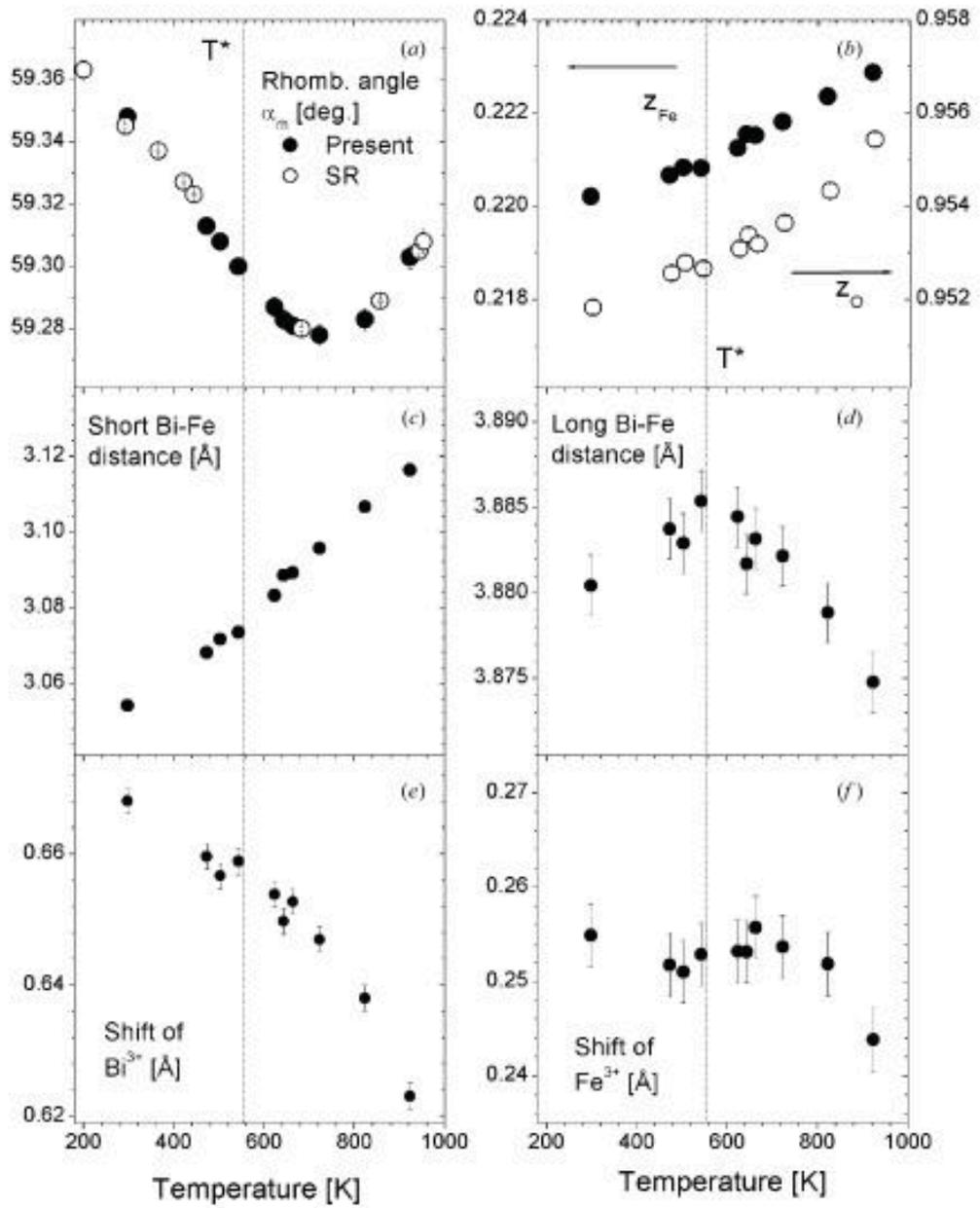


Figura 2.9: Dependência com a temperatura de alguns parâmetros estruturais no BiFeO₃. Os dados com círculos pretos são correspondentes aos resultados extraídos de difração de nêutrons, enquanto os círculos abertos correspondem a medidas feitas por Palewicz *et al.* [25].

possível. Uma discussão mais detalhada sobre este assunto pode ser encontrada no trabalho de Valant *et al.* [28] ou no trabalho de Fruth *et al.* [29].

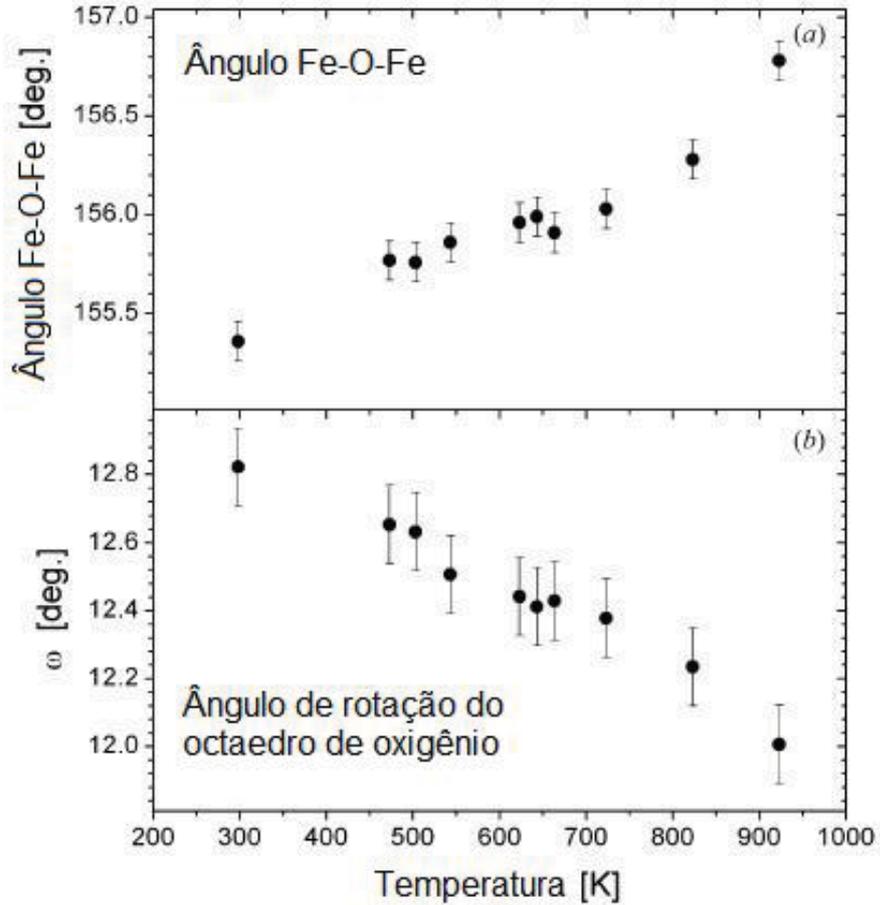


Figura 2.10: Comportamento do ângulo do enlace Fe-O-Fe e o ângulo de rotação do octaedro ω em função da temperatura [24].

2.3.2 Propriedades Magnéticas

O composto BiFeO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético tipo G , que consiste em um spin rodeado de seis spins antiparalelos situados nos eixos, com uma modulação cicloidal dos spins que não é comensurável com a rede cujo comprimento de onda da modulação é de $\lambda = 620 \text{ \AA}$ [27, 35]. O vetor de propagação desta modulação está na direção do eixo $[110]$ e está no plano de rotação de spin $(1-10)$. O magnetismo presente no BiFeO_3 é devido aos íons Fe^{+3} com orbitais parcialmente preenchidos e localizados. Desta forma, o ordenamento tipo G é o único possível, pois o princípio de exclusão de Pauli permite a transferência de um elétron para o íon vizinho acoplado antiparalelamente. Este ordenamento magnético tipo G é observado somente na cela unitária, o composto massivo apresenta modulação de spins, observada através de difração de

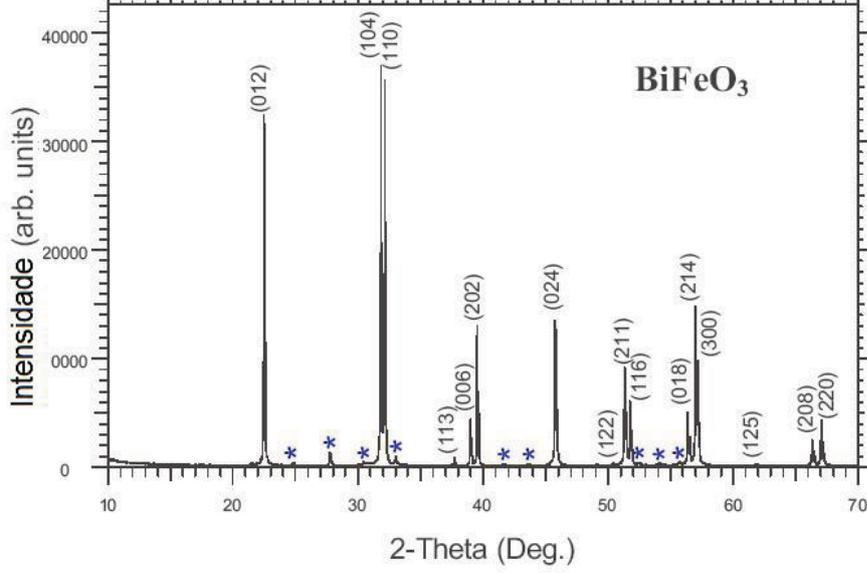


Figura 2.11: Padrão de difração de raios X do BiFeO_3 [27]. Os asteriscos correspondem à presença da impureza $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

nêutrons e NMR [34, 36]. Assim, como nos compostos LaFeO_3 e GdFeO_3 , no BiFeO_3 pode se esperar um ordenamento antiferromagnético tipo G , mas neste caso a presença dos elétrons do nível $6s^2$ do bismuto faz com que seja introduzida uma anisotropia na interação de troca responsável pelo comportamento magnético observado.

A estrutura cicloidal presente no BiFeO_3 faz com que o campo magnético hiperfino que sente o ion de Fe^{+3} apresente dependência angular. Denotando θ o ângulo entre o campo magnético hiperfino que sente o ion de Fe^{+3} B_{hf} e a direção do gradiente de campo elétrico no Fe^{+3} V_{ZZ} (eixo c em configuração hexagonal), o campo magnético hiperfino é definido como [72]

$$B_{hyp} = B_{\parallel} \cos \theta^2 + B_{\perp} \sin \theta^2, \quad (2.7)$$

onde $B_{\parallel} \parallel V_{ZZ}$ e $B_{\perp} \perp V_{ZZ}$. Primeiro foi assumido que θ depende linearmente de x ao longo da direção de propagação, quer dizer, $\theta(x) = \frac{2\pi}{\lambda}x$, onde λ é o período de modulação da cicloide. Estudos de NMR [72] usaram uma descrição diferente da modulação magnética no BiFeO_3 , na qual a dependência de $\theta(x)$ não é linear

$$\sin \theta(x) = \operatorname{sn}\left(\pm \frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right), \quad (2.8)$$

onde $\operatorname{sn}(x, m)$ é a função elíptica de Jacobi, m é um parâmetro anarmônico e $K(m)$ é a integral elíptica completa de primeira ordem [34].

O maior interesse em estudar o composto BiFeO_3 através de técnicas hiperfinas, especificamente a espectroscopia Mössbauer, é devido a sua estrutura magnética. O primeiro trabalho nesta direção foi realizado há quase 25 anos por Blaauw e Van der Woude [30], obtendo espectros Mössbauer do composto BiFeO_3 para diferentes temperaturas, desde 80 K até 657 K. A variação do campo magnético hiperfino apresenta um comportamento de uma transição de fase de segunda ordem e relaciona os deslocamentos dos cations com o aumento da temperatura, como foi mostrado por Palewicz *et al* [24]. Enquanto que o deslocamento isomérico apresenta um comportamento linear e em concordância com a literatura [31]. O desdobramento quadrupolar elétrico apresenta uma descontinuidade na temperatura de transição magnética abaixo de 650 K aparece um desdobramento magnético que não pode ser ajustado com sextetos regulares indicando uma grande distribuição de campo magnético hiperfino. Em outro trabalho, de Sitter *et al.* ajusta o espectro Mössbauer com seis dubletos [32] simplesmente justificando uma melhor precisão no ajuste; este ajuste na verdade corresponde a dois sextetos. Existem outros estudos que procuram obter um melhor modelo para o ordenamento dos íons de Fe^{+3} no BiFeO_3 [25, 33] supondo diferentes distribuições. Mas o modelo mais usado até agora é o modelo de dois sextetos proposto por de Sitter *et al.* [32].

O espectro Mössbauer obtido recentemente por Lebeugle *et al* [27] é mostrado na figura 2.12, apresentando um alargamento de linha, causado pelo ordenamento cicloidal dos íons de Fe^{+3} no cristal. A assimetria observada ocorre por causa de uma anisotropia intrínseca do campo hiperfino relacionado com a simetria trigonal. Medidas de NMR [34] mostram que a estrutura magnética do BiFeO_3 apresenta modulação com $\lambda = 620 \text{ \AA}$.

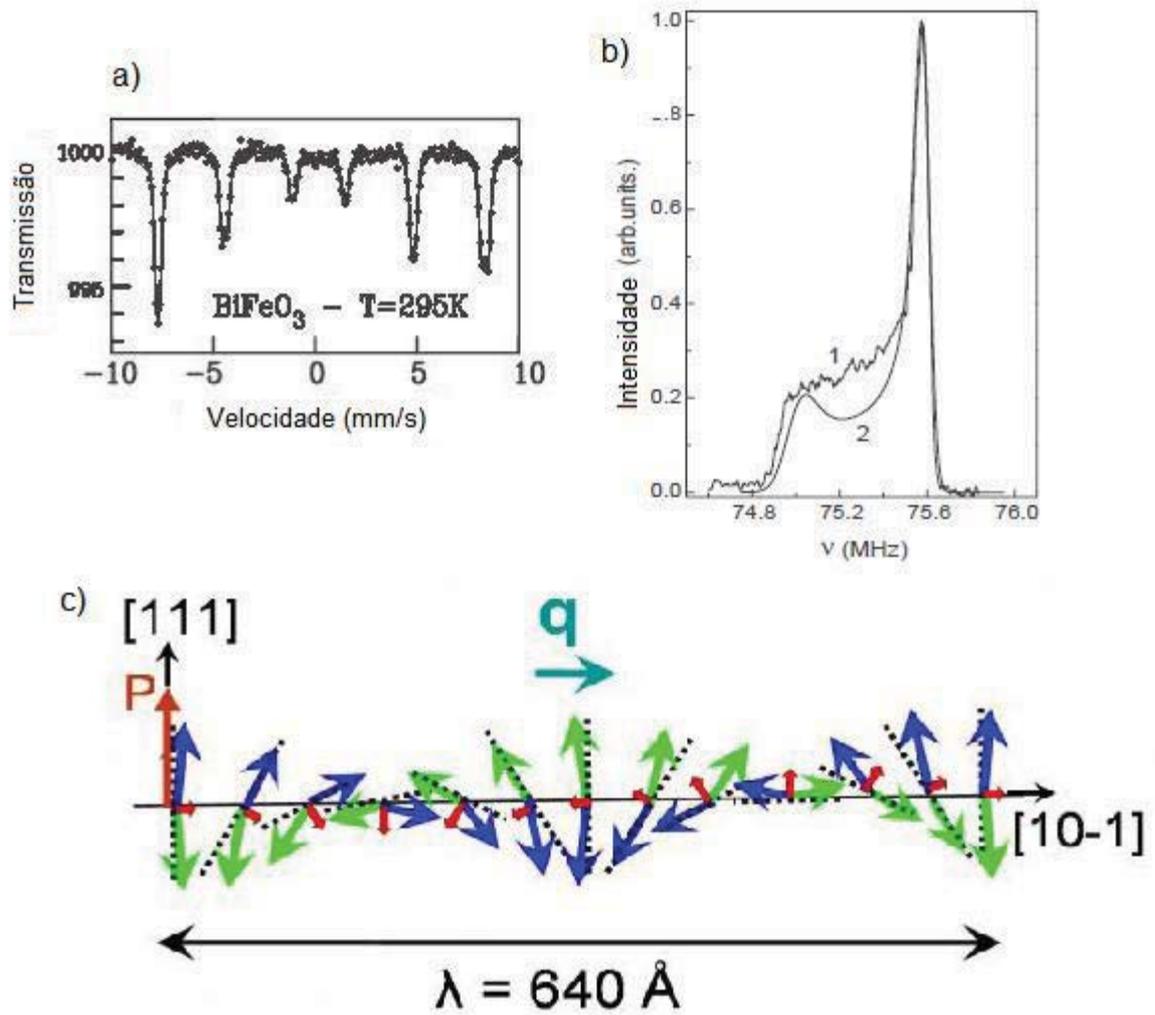


Figura 2.12: a) Espectro de Mössbauer típico do BiFeO₃ [27]. A amostra usada continha 30% de ⁵⁷Fe para compensar o fato do átomo de bismuto absorver fortemente a radiação gamma de 14.4 keV. b) Espectro de NMR com campo zero para o BiFeO₃ [34]. c) Esquema do ordenamento cicloidal de spins no composto massivo de BiFeO₃ [27].

2.3.3 Propriedades Elétricas

A origem da ferroeletricidade neste composto não impede a aparição de ferromagnetismo [18, 21], porém ambas propriedades parecem estar correlacionadas. Neste composto já foram medidas curvas de histerese elétrica e foram observados valores de polarizações remanentes de aproximadamente $6 \frac{\mu C}{cm^2}$ em compostos massivos [37], enquanto que em filmes finos estes valores são uma ordem de grandeza maior [38, 39]. Esta diferença

no valor da polarização aparentemente ocorre por causa da presença de impurezas que aumentam a condutividade da amostra massiva. A própria capacitância da amostra mascara também o efeito ferroelétrico assim como a porosidade contribui para ter condutividade não desprezível a temperatura ambiente. Acreditava-se que essa diferença de valores de polarização era devida a uma diferença entre fases estruturais no composto massivo e o filme fino, mas foi demonstrado [27] que tanto o valor experimental encontrado nos filmes finos [38, 41] quanto os valores teóricos [21, 36, 40] ($\vec{P} \sim 60 \frac{\mu C}{cm^2}$) são intrínsecos ao composto e não devido a uma propriedade estrutural. A polarização elétrica neste composto aparece paralela ao eixo cristalino $[111]_{rh}$, que corresponde ao deslocamentos dos íons de bismuto e ferro nessa direção, como foi discutido anteriormente.

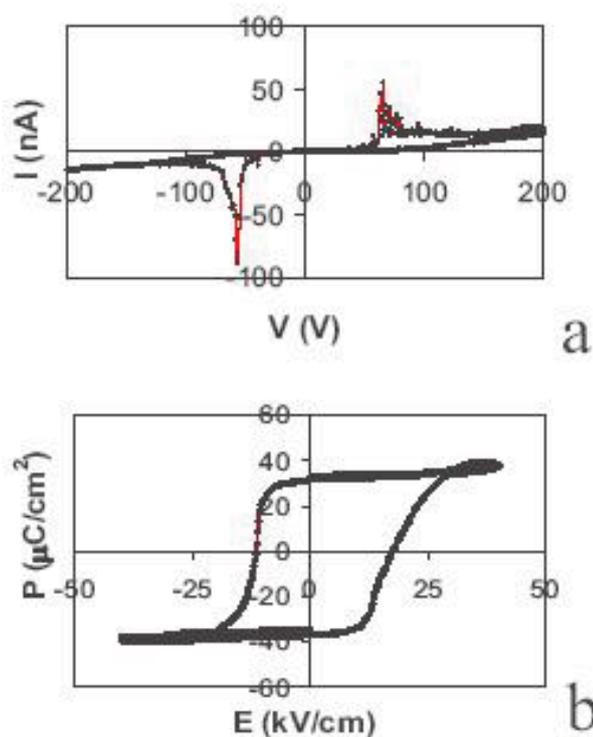


Figura 2.13: Curva de histerese elétrica em monocristais de $BiFeO_3$ [27]. Em a) é mostrado a curva I-V que foi obtida, em b) é mostrado a curva de histerese determinada a partir de a).

A ferroeletricidade neste composto aparece devido à presença de elétrons quimicamente inativos no nível de energia $6s^2$ do íon de bismuto. Estes elétrons não fazem ligação iônica com os outros átomos, mas ficam emparelhados entre eles através de hib-

ridização *sp* dos átomos de bismuto [18]. Isto faz com que sejam construídas distribuições de carga em torno do átomo e que este seja deslocado junto com os outros átomos em torno dele, levando a uma distorção da rede. Assim, cada ligação do átomo de bismuto com os átomos de oxigênio é diferente em cada direção e conseqüentemente o raio iônico efetivo do bismuto não é mais simétrico. O íon de bismuto acaba se deslocando na direção $[111]_{rh}$, não tendo mais o número de coordenação habitual dos íons no sítio A nas perovskitas ortorrômbicas (8). Neste caso o número de coordenação do Bi é 6, sendo induzido um deslocamento dos íons de Fe^{+3} devido à repulsão e, levando assim, a uma polarização [36].

O composto BiFeO_3 é um ferroelétrico de tipo displacivo, isso quer dizer que na transição ferroelétrica ocorre uma transição de fase estrutural, passando de uma simetria não polar para uma simetria polar [9]. O comportamento da constante dielétrica para altas temperaturas é difícil de determinar experimentalmente devido à degradação do bismuto no composto. Porém existe um trabalho recente realizado por Kornev *et al.* [42] onde, através de simulações de Monte Carlo, determina as grandezas físicas de interesse no composto na faixa de 0 - 2000 K [42]. O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura é mostrado na figura 2.14 [42], e pode se observar claramente a transição de fase ferroelétrica em $T \sim 1100$ K, assim como uma outra transição antiferrodistorativa acima da transição ferroelétrica ($T \sim 1400$ K). Também é encontrado um pequeno ombro na curva da constante dielétrica à temperatura de transição magnética $T = 650$ K (interação magnetoelétrica). Isto sugere que através de medidas deste tipo poderia se observar possíveis interações magnetoelétricas.

2.4 Dopagem no sítio A na perovskita BiFeO_3

O interesse de dopar no sítio A ou B do BiFeO_3 é procurar reduzir a condutividade elétrica (seja por remoção de impurezas ou mudando as propriedades eletrônicas e de transporte) e induzir um ordenamento ferromagnético (através da inclusão de íons magnéticos com estruturas eletrônicas diferentes do ferro, induzindo uma interação de supertroca ferromagnética). Também, dopando no sítio de bismuto pode-se induzir anisotropia em torno do íon de ferro e quebrar o ordenamento cicloidal de longo alcance

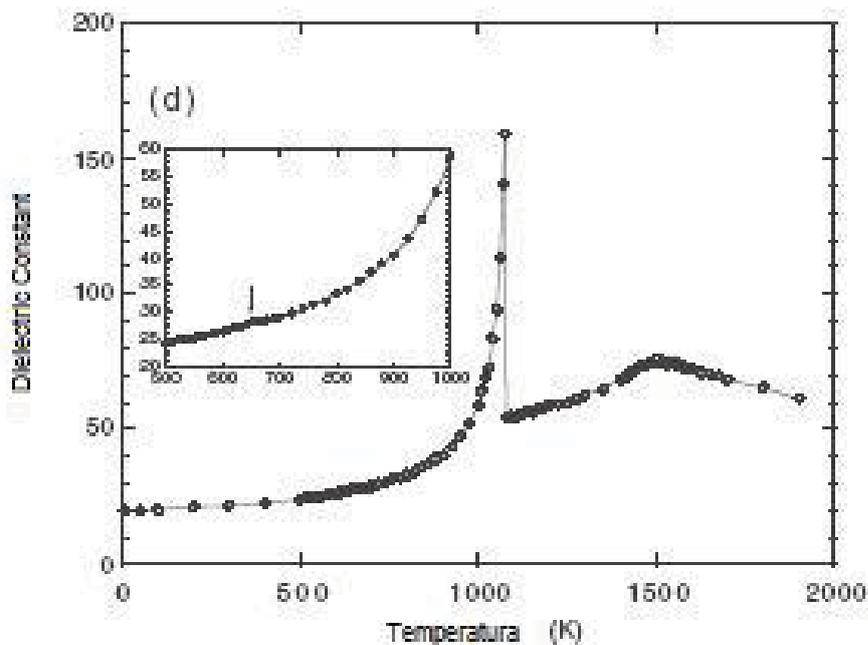


Figura 2.14: Constante dielétrica em função da temperatura para o BiFeO_3 , obtida através de simulações Monte Carlo [42]. Note-se o ombro à temperatura de transição magnética.

característico do BiFeO_3 . Só recentemente têm sido estudados sistemas que oferecem estas possibilidades, pois em alguns casos é complicado fazer síntese de compostos para determinados tipos de dopagens [43]. Com a aparição destes sistemas multiferroicos com acoplamento magnetoelétrico, tem-se retomado a pesquisa de materiais multiferroicos magnetoelétricos a temperatura ambiente, sendo neste caso o BiFeO_3 um ótimo candidato.

Gabbasova *et al.* [44] doparam o sítio do bismuto com diferentes átomos e diferentes concentrações, encontrando coexistência de ordenamento elétrico e magnético. Também encontraram transições de fase estruturais múltiplas com o aumento da concentração de ions dopantes. Estas transições foram relacionadas com tipos de simetria que levam à aparição de efeitos magnetoelétricos. Deve-se lembrar que a simetria do cristal reduz bastante a quantidade de compostos que podem apresentar efeito magnetoelétrico, pois tem que ser não centrosimétricos para ter ferroeletricidade e dentro desse subgrupo tem que ser um grupo cristalográfico magnético [21]. Também, é encontrado, para o caso da dopagem com La, o aparecimento de uma magnetização remanente entre $x = 0.2$ e $x = 0.3$, indicando uma mudança no ordenamento magnético dos íons de

ferro no composto, ocorrendo assim ferromagnetismo e ferroeletricidade. Desde então, tem sido apresentados muitos trabalhos com dopagens no sítio do bismuto levando a um comportamento não antiferromagnético e abrindo a possibilidade de preparar materiais multiferroicos com potenciais aplicações tecnológicas.

2.4.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

O sistema mais estudado durante os últimos 5 anos é o $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Tem sido demonstrado que a inclusão de átomos de La no BiFeO_3 favorece a remoção de impurezas e leva a um aumento da resistividade da amostra, importante para poder determinar comportamento ferroelétrico. Além do mais, a dopagem leva ao aparecimento de histerese magnética, atingindo um ponto máximo de magnetização remanente e diminuindo depois para concentrações maiores. Porém as propriedades elétricas são reduzidas devido à substituição de átomos de bismuto por outros átomos, neste caso o lantânio [45]-[52]. Observa-se também uma transição de fase estrutural em torno de $x \simeq 0.25$, passando de uma fase de trigonal $R3c$ para uma ortorrômbica quase-tetragonal, similar à estrutura cristalina do LaFeO_3 [53].

Neste sistema propõe-se uma transição de fase de trigonal para ortorrômbica quase tetragonal, porém a estrutura cristalina não está completamente determinada. Aparentemente, a simetria do cristal para estes níveis de dopagens é bem menor e poderia corresponder à simetria triclinica na faixa $0.06 < x < 0.24$ e à simetria tetragonal para dopagens maiores [51]. Além do mais, outras simetrias ortorrômbicas parecem não ser adequadas para ajustar o padrão de raios X. Esta transição de fase é observada através de espectroscopia Raman [46] onde alguns modos de vibração somem após certo nível de dopagem no sistema. Para concentrações maiores, o sistema adota a simetria $Pbnm$ do LaFeO_3 [49] com uma distorção tipo GdFeO_3 a qual consiste numa rotação dos octaedros FeO_6 em torno do eixo [110].

Argumenta-se que a aparição de histerese magnética neste sistema ocorre devido à destruição progressiva do ordenamento cicloidal de spins ao longo da rede cristalina [45]. Esta magnetização remanente está relacionada com a mudança de simetria e desta forma é esperado um aumento na interação magnetoelétrica, pois a susceptibilidade magnética

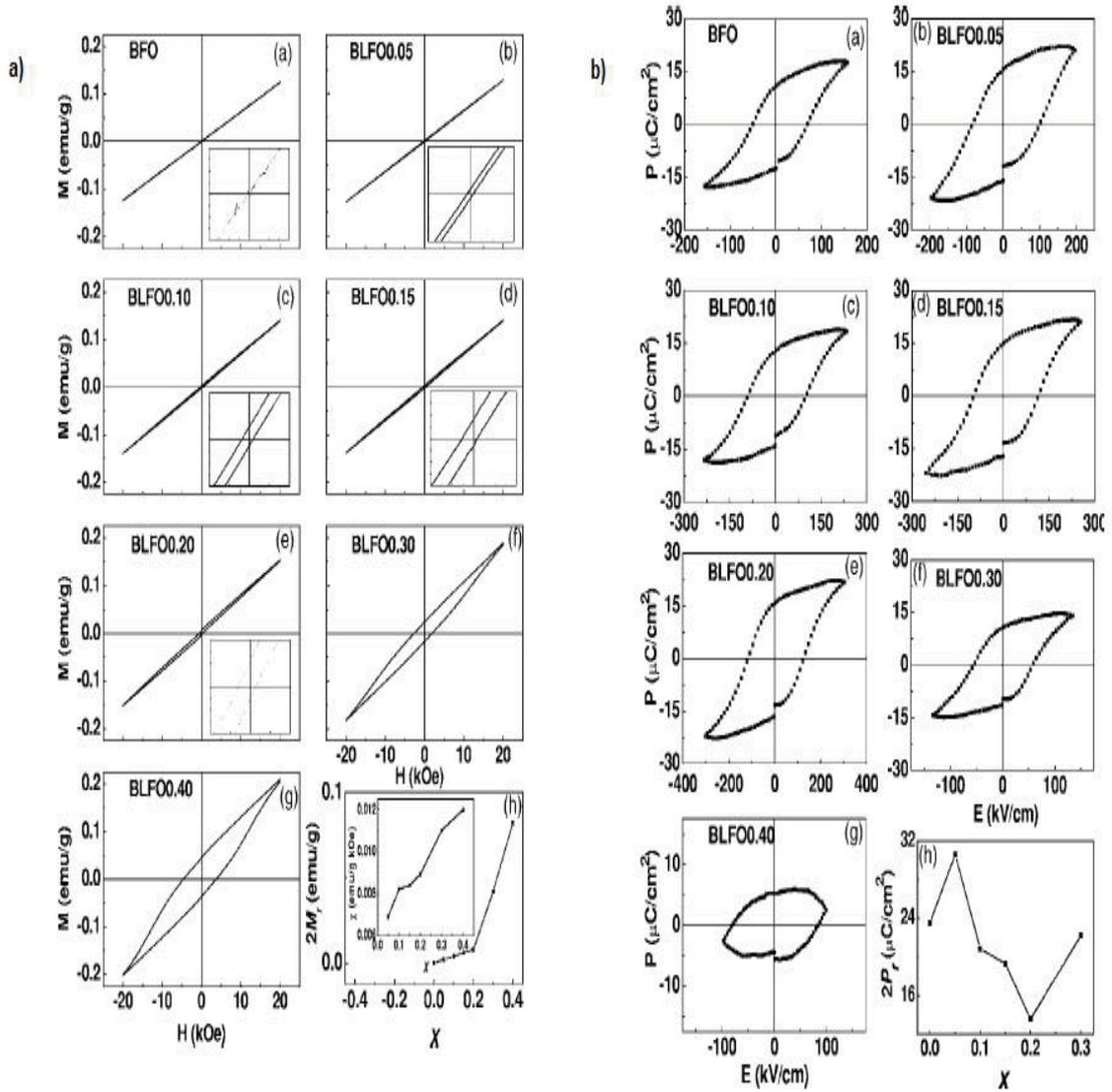


Figura 2.15: Curvas de histerese a) magnética e b) elétrica à temperatura ambiente para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com concentração de La de até 40% [46].

aumenta devido ao aumento da magnetização remanente.

Embora a mudança de simetria leve o sistema para uma estrutura próxima da estrutura do BiFeO_3 e a estrutura cicloidal não seja totalmente quebrada, um pequeno aumento na magnetização [48] pode corresponder a um *canting* ou uma reorientação dos spins numa configuração antiferromagnética, que faz com que ocorra uma pequena magnetização remanente [47].

Quanto à ferroeletricidade, ainda persistem problemas de condutividade que mas-

caram o efeito, apresentando uma diminuição da polarização remanente. Quanto à dependência da polarização com a dopagem existem ainda questões abertas. Por exemplo, Yuan *et al* encontram uma transição ferroelétrica [51], enquanto Zhang *et al* não observaram nenhuma transição de fase elétrica [45, 46]. Note-se que o método utilizado na elaboração das amostras é muito importante: embora o método usado por Zhang *et al* [45] garanta a eliminação de fases espúrias, tem um efeito colateral na formação da estrutura para concentrações consideráveis de lantânio. O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura apresenta valores baixos e um pequeno decréscimo em função da frequência, característico dos materiais multiferroicos (além de ter baixas perdas dielétricas na faixa de frequências intermediárias [52]). O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura estudado por Cheng *et al* [48] exibe um comportamento anômalo cuja temperatura para o valor máximo de ϵ aumenta com a concentração de La, assim como um forte comportamento de tipo dispersivo também é observado (figura 2.16). Este comportamento está aparentemente relacionado com um aumento na temperatura de transição magnética, pois o LaFeO_3 apresenta uma transição de fase em $T_N = 746$ K. É argumentado que esta anomalia na constante dielétrica ocorre por causa da transição magnética, pois um reordenamento de spins deveria mudar o ordenamento elétrico. Neste tipo de compostos esses dois comportamentos estão relacionados via rede cristalina [42, 47, 48].

2.4.2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

O sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ tem sido menos estudado, mas é sabido que apresenta efeito magnetoelétrico linear* para $x = 0.45$ [44]. Como o raio iônico do gadolínio (íon magnético) é menor do que o do lantânio (íon diamagnético) e o bismuto é de se esperar que aconteça uma transição de fase estrutural mais marcada. Este fenômeno foi reportado por Fanggao *et al* [54] ao sintetizar compostos de BiFeO_3 dopados com Gd.

Foram sintetizadas amostras de fase únicas somente para dopagens menores que 20%.

*O efeito magnetoelétrico linear descreve a interação entre grandezas elétricas com magnéticas (\mathbf{P} e \mathbf{H}) ou grandezas magnéticas com elétricas (\mathbf{M} e \mathbf{E}) de forma linear.

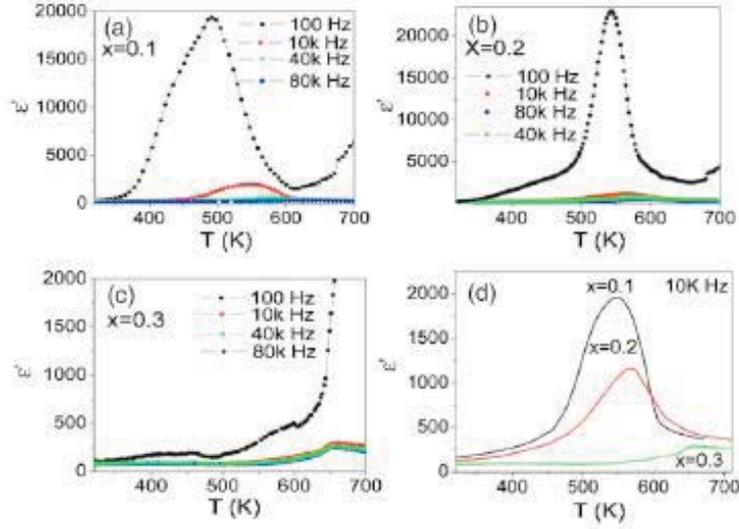


Figura 2.16: Comportamento da constante dielétrica em função da temperatura para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [48].

Acima desta concentração de Gd atinge-se a saturação de formação de uma solução sólida e são formados compostos de BiFeO_3 e Gd_2O_3 . A inclusão de gadolínio ajuda a obter amostras de fase única [54, 55], evitando a formação de impurezas intrínsecas à síntese do BiFeO_3 [27]. A transição de fase estrutural ocorrida neste sistema vai, da mesma forma do que no caso do La, de trigonal $R3c$ a ortorrômbica com simetria $Pbnm$. O comportamento da constante dielétrica e as perdas dielétricas em função da frequência mostram um comportamento similar ao sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Os resultados sugerem que este sistema mostra um processo dielétrico de relaxação, além de ter um comportamento singular do valor da constante dielétrica para diferentes concentrações de Gd.

Por outro lado, Uniyal e Yadav [55] reportam um comportamento anômalo da constante dielétrica em função da temperatura. Além de ter observado um comportamento ferroelétrico e ferromagnético nas amostras, também observaram uma anomalia da constante dielétrica devida aparentemente à transição de ordem magnética. O ordenamento magnético é visto como um *canting* dos spins orientados antiferromagneticamente, sem a estrutura cicloidal do BiFeO_3 .

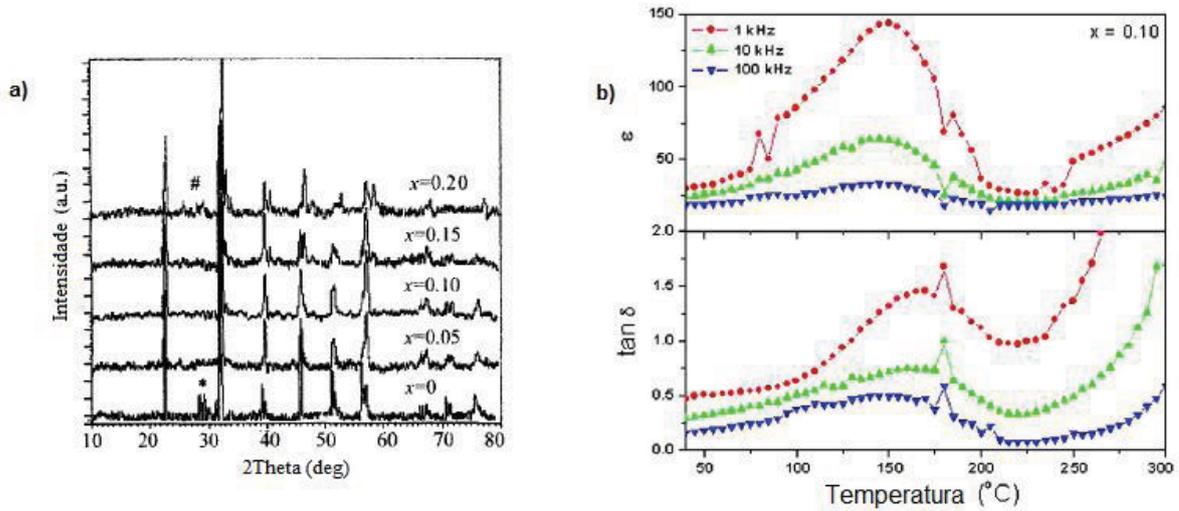


Figura 2.17: a) Padrão de raios X para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ [54]. b) Variação da constante dielétrica em função da temperatura para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ [55].

2.4.3 Outros Casos

Também tem sido estudados outros sistemas dopados com átomos diferentes. Por exemplo, no trabalho de Yuan *et al* [56] fizeram dopagem com Nd (substituindo o Bi) e encontra-se também um comportamento similar aos descritos anteriormente. Além disso, é observada uma mudança de simetria de trigonal para triclinica e de triclinica para pseudotetragonal. Aqui o ordenamento cicloidal também é destruído e aparece uma magnetização remanente que aumenta conforme aumenta a dopagem. Também ocorre uma transição de fase elétrica em $x = 0.2$, observada através do comportamento da constante dielétrica em função da temperatura. No caso de dopagem com Yb ocorre uma melhora das propriedades elétricas, pois diminui a condutividade da amostra e, portanto, é observada uma polarização remanente maior [57].

Fora os trabalhos realizados no BiFeO_3 dopado com lantânio e outras terras raras, as dopagens com átomos pertencentes à família de íons diamagnéticos como Ca^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} , Ba^{+2} , entre outras, têm sido importante para estabelecer as diferenças entre a dopagem com diferentes tipos de átomos. Uma das grandes características deste tipo de dopagem é fazer com que a valência do ferro no cristal seja mista, isto devido à diferença entre valência entre o Bi^{+3} e o A^{+2} [58, 59]. Talvez os trabalhos mais relevantes sejam os

de Khomchenko *et al* [60, 61], que demonstraram que um maior efeito na magnetização remanente é obtido através da dopagem com íons cujo raio atômico é maior do que o do Bi^{3+} , também tem confirmado a presença de polarização ferroelétrica. Por exemplo, no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ [62] é observado que coexistem ferroeletricidade e ferromagnetismo com saturação, além de apresentar efeito magnetoelétrico. Quanto maior o íon maior vai ser a resposta magnética.

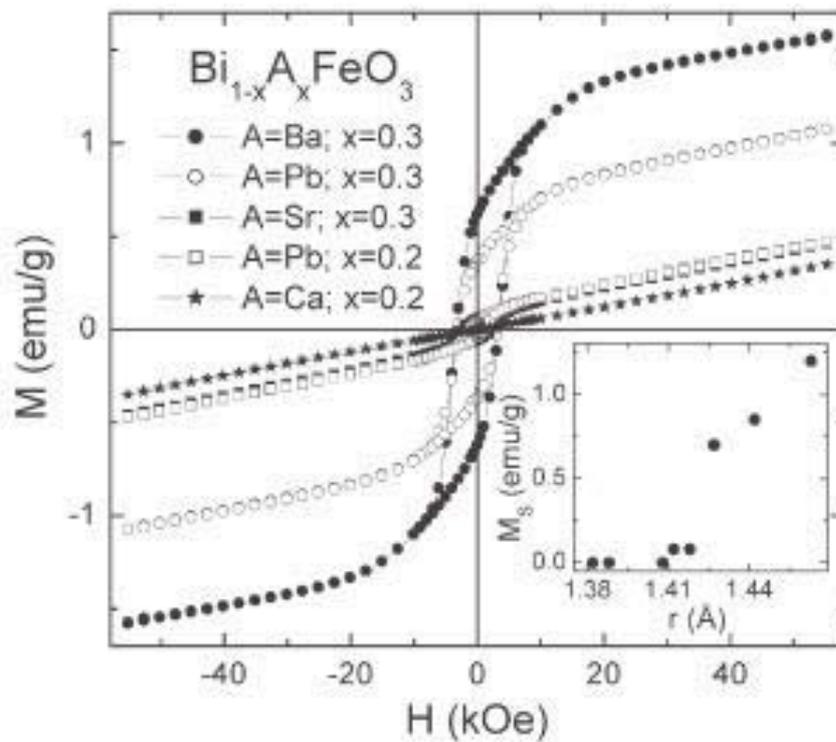


Figura 2.18: Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) [62].

Capítulo 3

Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas que foram utilizadas para a caracterização dos sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$): a preparação das amostras, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, caracterização magnética e elétrica.

3.1 Preparação das amostras

A preparação dos sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ tem sido bastante trabalhada devido à instabilidade do bismuto na reação e a formação de impurezas que mascaram principalmente os fenômenos elétricos [27, 28, 29]. Existem muitas rotas para sintetizar compostos de BiFeO_3 entre métodos com calcinação e sem calcinação ou com quenching da amostra; quase em cada trabalho publicado é apresentado um método diferente de preparação cuja finalidade é evitar ou remover impurezas formadas na reação. O caminho que foi escolhido neste trabalho para a preparação das amostras foi o sugerido por Lebeugle *et al* [27] para a preparação de BiFeO_3 , cuja finalidade é alvo para formação de filmes finos. Além de ser uma rota fácil e segura para obtenção de compostos de BiFeO_3 de alta pureza, é uma rota simples e que não demanda muito trabalho de laboratório.

A rota é a seguinte: foram utilizadas quantidades estequiométricas de Bi_2O_3 marca Vetec de 98% de pureza, Fe_2O_3 embalado por Carlo Erbo Ltda. com 99% de pureza,

La_2O_3 com 99% de pureza e Gd_2O_3 com 99% de pureza. Após o cálculo correto da quantidade dos óxidos usados para a preparação das amostras, quantidades estequiométricas dos reagentes foram corretamente secados e pesados numa balança de precisão. Foram misturados estes reagentes em acetona por um tempo entre 30 minutos e 1 hora num moedor de ágata. O resultado da mistura foi compactada sob uma pressão de 4 toneladas por 5 minutos para formar pastilhas de aproximadamente 1 milímetro de espessura e 1 cm de diâmetro. Depois desse processo, estas pastilhas foram levadas ao forno para um tratamento térmico de 800°C por 15 horas, com subida de $167\frac{^\circ\text{C}}{\text{h}}$ e deixando esfriar naturalmente, desligando o forno após o tempo desejado.

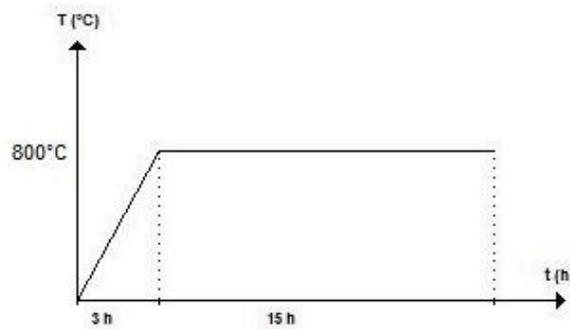


Figura 3.1: Esquema do tratamento térmico utilizado para a preparação das amostras. Para todas as amostras foi utilizado o mesmo método e para sistemas iguais foram calcinadas as amostras ao mesmo tempo para garantir igualdade nas condições de preparação.

Após o tratamento, foram analisados os padrões de difração de raios X das amostras para determinar dentro da resolução da medida quais amostras precisavam ser submetidas a um tratamento de lavagem para remoção de impurezas com ácido nítrico a 10% diluído em água, no procedimento descrito por Achenbach *et al* [26] e por Lebeugle *et al* [27]. Depois, as pastilhas foram utilizadas para fazer medidas de raios X, espectroscopia Mössbauer e medidas de histerese magnética. Para as medidas elétricas era preciso pastilhar de novo as amostras e fazer uma sinterização para que as amostras em pó ficassem com coesão e densas. Essa sinterização foi realizada usando a mesma taxa de aquecimento usado no processo de síntese, só que até 400°C por 3 horas e depois era desligado o forno para esfriar naturalmente.

3.2 Difração de Raios X

A difração de raios X em cristais é baseada no princípio de que os cristais são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões. Assim, quando o comprimento de onda de uma onda eletromagnética é comensurável com as dimensões atômicas da rede, esta onda interage com o cristal faz com que a onda seja espalhada. A energia desta onda encontra-se na faixa dos raios X. A condição para que a difração ocorra é a lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo que forma o feixe incidente com o plano, λ é o comprimento de onda e n é um número inteiro positivo. Neste modelo, o cristal é considerado como um arranjo de planos paralelos separados por um comprimento d , e para que ocorra difração a diferença de caminhos óticos $2d \sin \theta$ deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda. A técnica utilizada para obter os padrões de difração de raios X foi desenvolvida por Debye e Scherrer para amostras em pó, que consiste em fazer incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra em pó, que contém cristais orientados em formas aleatórias. Assim, teremos conjuntos de cristais orientados em alguma direção determinada, gerando um pico para cada orientação dos cristais [9].

Esta técnica é utilizada para determinar a estrutura cristalina de policristais através da identificação de fases cristalográficas presentes nos compostos. As medidas foram realizadas por um difratômetro de raios X modelo X'Pert Pro da Panalytical, usando a radiação $K\alpha$ de um alvo de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). O ângulo 2θ entre o feixe de raios X incidente e o detector foi variado de 20° a 80° com uma resolução de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição de 2 seg por ponto.

3.2.1 Refinamento Rietveld

O tratamento dos padrões de difração de raios X obtidos através da técnica brevemente descrita anteriormente está baseado no trabalho de Hugo Rietveld para ajuste de padrões de difração, conhecido como refinamento Rietveld. Esta técnica de ajuste é implemen-

tada com o software GSAS sob a plataforma gráfica EXPGUI [63, 64]. O método ajusta o padrão obtido a uma função $y(cal)$ que depende das variáveis do modelo estrutural adotado, usando uma aproximação de mínimos quadrados. Cada ponto é a contribuição das reflexões e do background do difratograma. As intensidades correspondentes às reflexões são obtidas por meio da equação

$$y_i(cal) = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_b, \quad (3.1)$$

onde s é o fator de escala da fase pura estudada; k são os índices de Miller para uma reflexão de Bragg determinada; L_k são os fatores de Lorentz, de polarização e multiplicidade; ϕ é a função de perfil da reflexão; P_k é a função correspondente às orientações preferenciais; A é o fator de absorção; y_b é a intensidade do background e F_k é o fator de estrutura para a reflexão k -ésima, dado pela equação

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp \left[\frac{-B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right], \quad (3.2)$$

onde h, k, l são os índices para a reflexão k -ésima; x_j, y_j, z_j são as coordenadas do átomo j -ésimo; N_j é a multiplicidade do átomo; f_j é o fator de forma atômico; B_j é o parâmetro de deslocamento atômico do átomo j ; θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X e λ é o comprimento de onda do feixe incidente.

As funções utilizadas para ajustar o perfil do pico são normalizadas simétricas como a função Gaussiana, ou a Lorentziana, ou a pseudo-Voigt, entre outras. Para todos os refinamentos realizados nesta tese foi suposto uma convolução entre uma função Lorentziana e uma Gaussiana que oferece melhores resultados. Os fatores das funções de perfil como a posição do pico, a intensidade e a largura podem ser afetadas por fatores estruturais como a dispersão atômica, multiplicidade, fator de estrutura; podem ser fatores instrumentais dependendo das características do feixe de raios X e a geometria do difratômetro; da orientação dos cristais ou a absorção do composto.

O critério para determinar se um ajuste é satisfatório é através dos fatores χ^2 e o

R^2 , definidos como [63]

$$R = \frac{\sum |I_k(obs)^{1/2} - I_k(calc)^{1/2}|}{\sum I_k(obs)^{1/2}} \quad (3.3)$$

$$\chi^2 = \frac{S_y}{N - P}, \quad (3.4)$$

onde χ é a "qualidade" do ajuste, e R é o fator de correlação do ajuste. I_k é a intensidade correspondente à reflexão k -ésima; S_y é o resíduo dado pela equação (3.1); N é o número de observações independentes e P o número de parâmetros refinados no modelo. São considerados ajustes aceitáveis quando $\chi^2 < 1,8$ e $R^2 < 10\%$.

3.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo [31]. Considera-se um átomo cujo núcleo apresenta uma diferença de energia entre o estado base e o estado excitado de energia E , que emite um raio γ com energia E_γ e o átomo é recuado, sendo que este raio γ emitido pode ser absorvido por um outro átomo igual ao átomo que está emitindo a radiação. Se o átomo que emite o raio γ é deslocado a uma velocidade V_x , a energia do núcleo antes de emitir o raio γ será $E + \frac{1}{2}MV_x^2$ e após a emissão o raio terá a energia E_γ e o núcleo terá a energia $\frac{1}{2}M(v + V_x)^2$, onde v é a velocidade com que o átomo é recuado. Assim, a diferença de energia entre a transição nuclear e a energia do raio γ emitido será

$$\delta E = E - E_\gamma = \frac{1}{2}Mv^2\left(1 + \frac{V_x}{v}\right),$$

esta diferença de energia faz com que o raio γ emitido tenha energia diferente do raio γ quando a fonte ou, neste caso, o átomo não é deslocado. Este é o princípio físico pelo qual é possível fazer espectroscopia Mössbauer, pois se esta radiação γ cuja energia é controlada através de efeito Doppler (deslocando a fonte) coincide com a energia ressoante do átomo em outro entorno cristalino (onde este átomo na rede está sujeito a se deslocar dentro da rede de acordo com os estados de vibração do átomo na rede, pois a vibração do átomo no cristal está quantizada) teremos que o átomo na rede poderá absorver radiação proveniente da fonte em quantidades discretas. Assim, poderemos conhecer a energia e o tipo de interação entre o íon do núcleo do átomo absorvente e o entorno eletrônico correspondente que faz com que a vibração e o acoplamento do núcleo

com a rede seja discreto e descrito por um hamiltoniano específico.

A análise do espectro de transmissão da radiação da fonte radiativa permite estudar o entorno do íon ressoante no composto através do hamiltoniano correspondente à interação entre o íon absorvente e o entorno eletrônico no qual está o íon, ou seja, o entorno químico. O hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 \cdots ,$$

onde H_0 representa todos os termos no hamiltoniano para o átomo, exceto as interações hiperfinas a serem consideradas; E_0 corresponde às interações de monopolo elétrico entre o núcleo com os elétrons da capa s do átomo que não é desprezível pois a densidade de elétrons da capa s pode não ser nula dentro do volume correspondente ao núcleo. Durante uma transição nuclear este volume muda e não é possível obter o valor da mudança do volume durante a transição, mas é possível comparar esta mudança com a ocorrida no átomo fonte. Esta diferença é conhecida como o deslocamento isomérico, que no espectro Mössbauer faz que os picos de absorção sejam deslocados com respeito ao zero de velocidade [31].

M_1 corresponde à interação magnética de dipolo entre o íon e os elétrons, que é causada pelo efeito Zeeman [31]. Esta interação só poderá ocorrer se houver um campo magnético afetando o núcleo, que pode ser gerado pelo átomo, pelo cristal ou por um campo magnético externo. M_1 terá que corresponder ao termo

$$M_1 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$$

onde \mathbf{I} será o momento magnético nuclear e \mathbf{H} o campo que sente este núcleo ou campo magnético hiperfino. O campo magnético hiperfino \mathbf{H} pode ser gerado de diferentes formas: um campo magnético externo, o campo de desmagnetização, o campo devido à interação entre o spin do núcleo e uma distribuição de spin gerada pelos elétrons s do átomo (termo de contato de Fermi), o campo devido à interação do núcleo com momento magnético orbital do átomo, ou por interação de dipolo com o momento de spin do átomo. O efeito do campo magnético é desdobrar os níveis de energia nucleares dando origem a 6 picos de absorção ou 6 energias diferentes relacionadas com os tipos

de transição, que podem ocorrer entre os dois níveis nucleares envolvidos na emissão do raio γ . E_2 corresponde à interação de quadrupolo elétrico entre o íon e os elétrons. É possível ter interações de quadrupolo entre o íon e os elétrons porque quando o spin do íon é maior que $I = \frac{1}{2}$ a configuração de cargas do núcleo não é mais esférica. Isto gera um desdobramento do nível de energia do íon que, dependendo da magnitude do quadrupolo pode induzir 2 picos de absorção. Termos de ordem maior no hamiltoniano são desprezíveis. Um tratamento detalhado sobre estes assuntos é mostrado no livro de Greenwood e Gibbs [31].

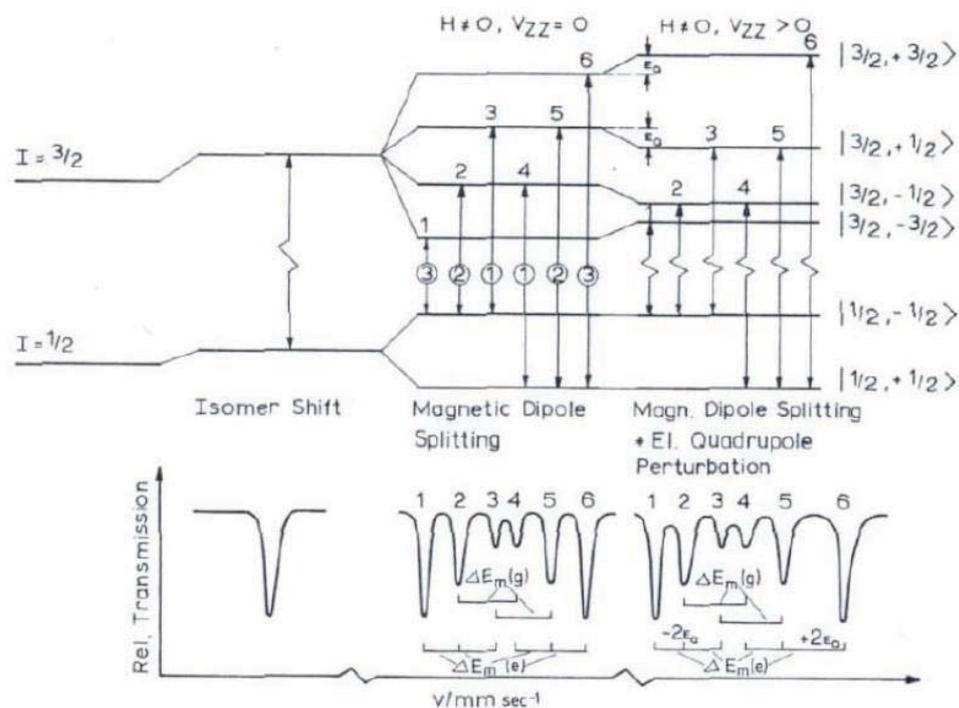


Figura 3.2: Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ^{57}Fe incluindo o efeito do deslocamento isomérico, a interação de quadrupolo e a interação magnética.

Assim é possível obter informação sobre a estrutura do átomo em estudo. Por exemplo, uma mudança de valência pode ser obtida através de uma mudança no deslocamento isomérico, mudança de simetria locais podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar, assim como informação sobre o início de um ordenamento magnético ou o tipo de ordenamento. A mudança da interação do núcleo com sua vizinhança é vista como pequenas variações na energia de absorção do núcleo. Existem

aproximadamente 100 transições nucleares de alguns 40 elementos e entre estes elementos o que desperta maior interesse é o ^{57}Fe , o qual tem sido amplamente utilizado para estudar compostos contendo ferro ou mesmo sendo outro átomo que permita a substituição parcial dele na rede por um átomo de ferro.

No equipamento utilizado, os componentes podem ser separados segundo a sua funcionalidade: aquisição de dados ou controle de energia. A unidade de controle de energia é composta por um transdutor específico (Mössbauer velocity transducer, MTV-1000, Wissel) e uma unidade de driver (Driving system, MR-260, Wissel), ou U-DRV. A unidade de aquisição de dados é composta por um detector proporcional com uma fonte de alta voltagem, uma unidade de amplificação de sinais, dois analisadores monocanal, um sistema analisador multicanal que possui um analisador PHA, um discriminador, um gerador de funções e uma interface IEEE488. O esquema do equipamento é mostrado na figura 3.3.

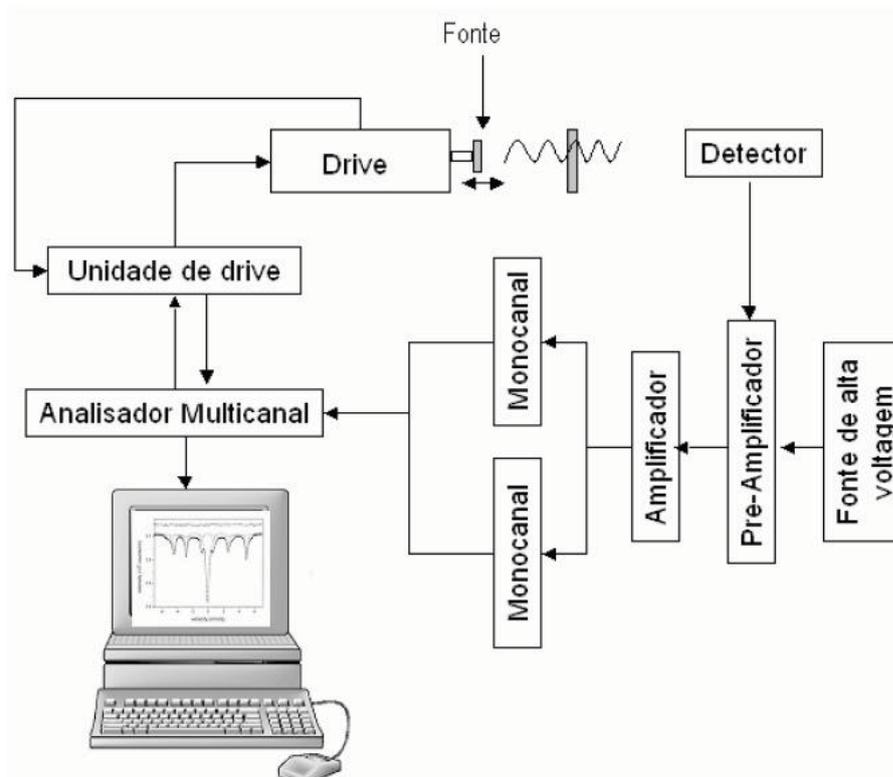


Figura 3.3: Esquema do espectrômetro Mössbauer utilizado na obtenção de espectros Mössbauer.

O funcionamento deste equipamento é o seguinte: o transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte; o movimento da fonte é relativo ao absorvedor e ao efeito Doppler, que modula a radiação da fonte, permitindo compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor induzidos pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora e pela bobina sensora; a primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de “emphdriving” que por sua vez está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1. A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Assim, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (senoidal e a corrente) são comparados, gerando um sinal erro que é minimizado pela unidade de driving permitindo, deste modo, o controle da velocidade da fonte.

A detecção dos raios γ ressonantes de 14.4 keV do ^{57}Fe é realizada por um detector de gás proporcional com misturas de Kr/Co₂ e o sinal correspondente é pré-amplificado e amplificado antes de passar ao analisador multicanal. O MBMCA recebe os pulsos dos dois analisadores monocanais, que funcionam como um sistema de janelas de energia que selecionam os pulsos correspondentes à radiação γ de 14.4 keV e ao seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal. O gerador de funções fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais coincide com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal é chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso que detém o avanço dos canais, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

A interface IEEE488 permite a conexão com o computador. Para isso se dispõe

de um software, que inclui um programa para um ajuste de dados. Este programa possibilita fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro, os quais podem ser utilizados como valores iniciais do espectro em programas mais sofisticados, como o NORMOS [65], o qual oferece a possibilidade de ajustar com sítios cristalinos com NORMOS/SITE ou com distribuições de campo ou quadrupolo com o NORMOS/DIST. Estes programas usam método de mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt para o ajuste dos espectros.

3.4 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas foram medidas com o magnetômetro SQUID (Magnetic Properties Measurement System) da Quantum Design. Este equipamento é constituído por uma parte criogênica e por outra parte correspondente à eletrônica e controle. Possui um criostato de metal, onde se insere o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, um compressor, uma fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), um magneto supercondutor, o sistema de controle de temperatura e a interface com o usuário (computador PC e software). O esquema do sistema é mostrado na figura 3.4.

Os magnetômetros SQUID são uma combinação de junções supercondutoras que permitem detectar campos magnéticos tão pequenos quanto um quantum de fluxo magnético. Estes magnetômetros constam de um sensor SQUID para a medição de momentos magnéticos sob diferentes condições experimentais (temperatura, frequência, etc.) e com base neles são deduzidas tanto a magnetização M quanto a susceptibilidade magnética χ . O dispositivo SQUID apresenta um anel supercondutor fechado, com uma ou duas junções Josephson e ao longo do caminho percorrido circula uma corrente elétrica. A junção Josephson consiste de duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma camada isolante que atua como barreira para fluxo de corrente. Se a camada isolante não for muito grossa é possível sobrepôr as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras, permitindo o tunelamento dos pares através da barreira isolante. A corrente máxima que circula através da junção é igual à corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De

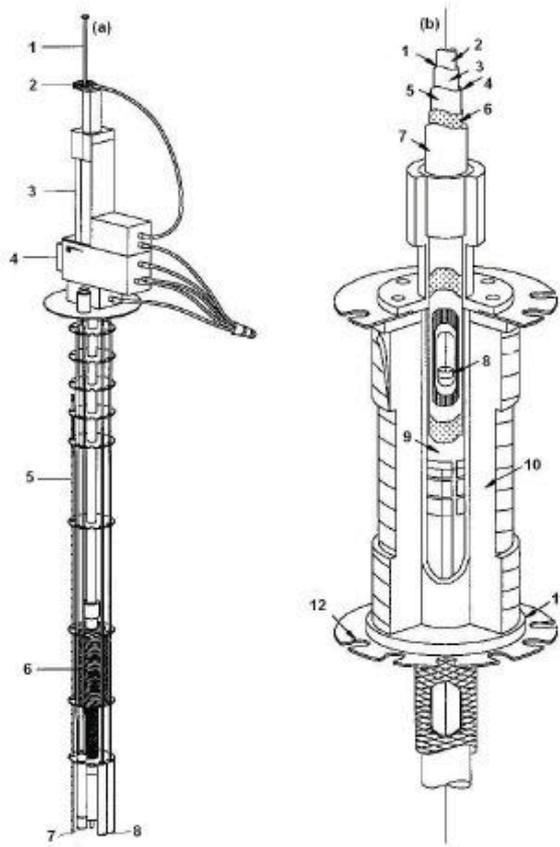


Figura 3.4: Esquema do magnetômetro SQUID. (a) 1. vara, 2. rotor da vara, 3. transporte da amostra, 4. sonda, 5. sensor de nível de hélio, 6. solenoide supercondutor, 7. impedância, 8. cápsula do SQUID, (b) 1. camera da amostra, 2. espaço da amostra, 3. lâmina isotérmica com heater, 4. região de isolamento térmico, 5. parede de vácuo interno, 6. super-isolamento, 7. parede de vácuo externo, 8. amostra, 9. parede interna da bobina supercondutora, 10. fio supercondutor multifilamento, 11. parede externa da bobina, 12. suporte [66].

maneira simplificada um SQUID consiste de duas junções Josephson em paralelo formando um anel supercondutor.

O sistema SQUID MPMS apresenta um conjunto de anéis detectores SQUID enlaçados com um sensor SQUID por meio de uma série de conexões supercondutoras, entre as quais se tem um transformador para a redução de ruído e uma bobina de entrada do sinal para que a corrente dos anéis detectores se acople indutivamente ao sensor SQUID. Depois, uma bobina registra o sinal de radiofrequência de saída do sensor SQUID e a transmite a um amplificador de frequências VHF para converter este sinal em uma

voltagem proporcional à intensidade da corrente circulante na bobina de entrada do SQUID. A amostra durante a medida sofre um movimento repetitivo deslocando a vara e medindo a voltagem, fazendo um varrido. A medida de magnetização realizada neste caso, requer que seja medido o momento magnético da amostra em função do campo aplicado e dividindo este valor de momento magnético pelo volume ou a massa. A medida deste momento magnético pode ser realizada partindo de um campo zero, subindo até o valor máximo de campo e depois diminuindo este campo até invertê-lo e depois voltando para zero, assim sendo obtido o comportamento de histerese do material.

3.5 Propriedades Elétricas

3.5.1 Constante Dielétrica

Para obter as propriedades elétricas foram determinadas a constante dielétrica e as perdas dielétricas, assim como a polarização do composto em função do campo elétrico aplicado. A determinação da constante dielétrica e as perdas é baseada na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, tendo entre as placas a amostra a ser caracterizada [67]. Lembremos que a capacitância de um capacitor de duas placas paralelas com um dielétrico entre elas é

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad (3.5)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do meio, A é a área da placa do capacitor e d é a separação entre as placas (espessura da amostra). Mas isto corresponderia à ausência de condução elétrica, o que não é verdade. Em dielétricos reais existe uma corrente de condução que pode ser gerada por cargas, buracos ou mesmo defeitos na rede cristalina do material. Assim, um modelo de circuito real é mostrado na figura 3.5.

A admitância do circuito da figura 3.5 ou o inverso da impedância de um circuito, estará dada pela soma da admitância correspondente à resistência R_c que corresponde às perdas por condutividade e a admitância correspondente ao circuito $R_d C$, dada pela expressão

$$\frac{1}{Z_d} = R_d - \frac{1}{i\omega C}. \quad (3.6)$$

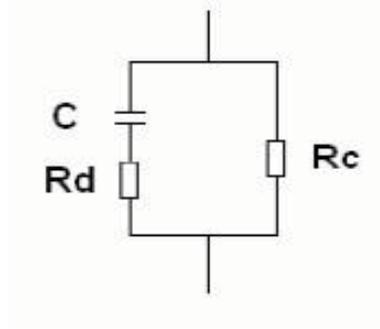


Figura 3.5: Circuito equivalente a um capacitor real.

Outra forma de introduzir as perdas é considerar a admitância de um capacitor como uma capacitância geométrica $Y = j\omega \frac{\epsilon}{\epsilon_0} C_0$ e, introduzindo a permissividade complexa $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ teremos que

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 \frac{C}{C_0}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3.7)$$

$$\epsilon_i = \frac{\omega \tau \frac{C}{C_0}}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma \epsilon_0}{C_0 \omega}, \quad (3.8)$$

onde ω representa a frequência do campo elétrico aplicado, $\tau = R_d C$ e σ a condutividade do composto. Observa-se que a influência da condutividade elétrica será mais marcada para baixas frequências.

As medidas de permissividade elétrica consistem em determinar a parte real (ϵ_r) e a parte imaginária (ϵ_i) da permissividade elétrica ou constante dielétrica em função da frequência. Para estas medidas, utilizou-se um analisador de impedância HP modelo 4194A e o porta-amostra adequado para fechar o circuito elétrico; isto tudo conectado com um computador para a obtenção de dados. No analisador de impedâncias, mede-se a admitância complexa $Y = G + jB$ onde G é a condutância e B a susceptância. Como $G = \frac{\sigma A}{d}$ e $B = \omega C$ é obtido que

$$\epsilon_r = \frac{Bd}{\omega A}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon_i = \frac{Gd}{\omega A}. \quad (3.10)$$

O esquema do equipamento de medida é mostrado na figura 3.6.

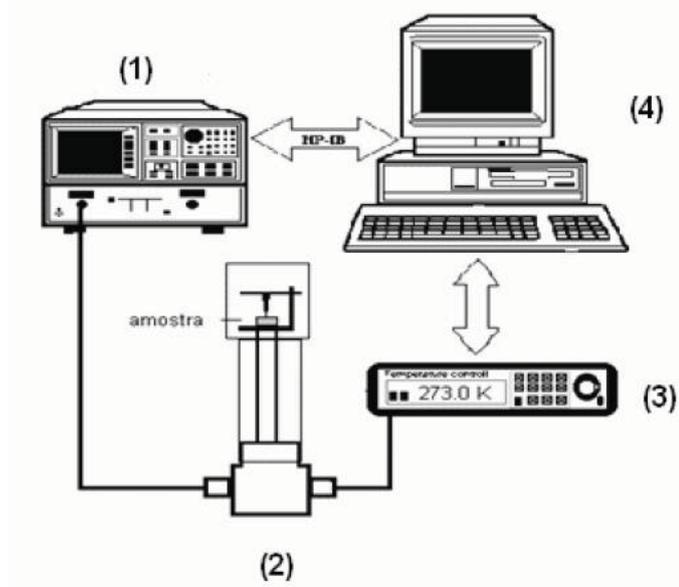


Figura 3.6: Esquema do equipamento para determinar a constante dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz - 1 MHz. (1) Analisador de impedância HP modelo 4194A, (2) porta-amostra, (3) controlador de temperatura, (4) computador para leitura e processamento dos dados.

3.5.2 Histerese Ferroelétrica

O princípio físico para medir histerese ferroelétrica é baseado no circuito de Sawyer-Tower, mostrado na figura 3.7. C_A representa a amostra, C_R representa um capacitor de referência e o CI é um circuito integrado (LF356). Analisando o circuito pode ser visto que ambos os capacitores encontram-se associados em série. Assim, ambos armazenam a mesma carga Q e portanto

$$Q = C_A V_A = C_R V_R,$$

e como a medida é realizada sobre C_R temos que

$$V_R = \frac{Q}{C_R}.$$

Em um dielétrico o módulo do vetor deslocamento é igual à densidade de carga superficial $D = \frac{Q}{A}$, onde A é a área do capacitor de placas paralelas. Então, podemos expressar o módulo do vetor deslocamento como

$$D = \frac{V_y C_R}{A}.$$

Porém, a polarização é relacionada através de $D = \epsilon_0 E + P$, neste caso poderemos supor que $\epsilon_0 E \ll P$, e assim a polarização fica expressa através de

$$P = \frac{V_y C_R}{A},$$

enquanto o campo elétrico poderá ser dado pela expressão

$$E = \frac{V_x}{d},$$

e, assim, podemos observar o comportamento ferroelétrico medindo as voltagens V_x e V_y .

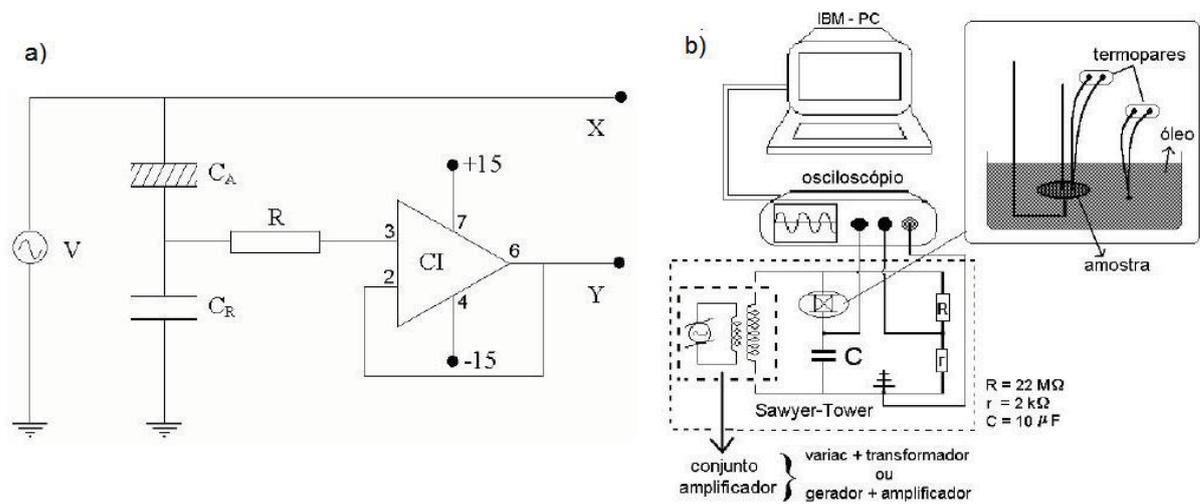


Figura 3.7: a) Circuito Sawyer-Tower para a caracterização ferroelétrica. b) Sistema para a caracterização ferroelétrica.

O sistema usado para a determinação das propriedades ferroelétricas é mostrado na figura 3.7, o qual está constituído de um osciloscópio TEKTRONIX 2232, variac, transformador de alta tensão e um microcomputador PC, que foram empregados para as caracterizações com campo elétrico senoidal de 60 Hz (rede elétrica). Para o segundo sistema foram utilizados um osciloscópio HP54645A, um gerador de sinais HP33120A, uma fonte amplificadora TREK 610D e um PC. Com o auxílio da fonte amplificadora foi possível fazer medidas de histerese ferroelétrica das pastilhas com campo elétrico triangular. Em todas as medidas a temperatura das amostras e do banho de óleo foram monitoradas com um auxílio de termopares, como mostra a figura 3.7.

Estas medidas foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), no laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas do Professor José Antonio Eiras.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos sistemas multiferroicos $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}$), realizados através de medidas de difração de raios X e o refinamento de estrutura através do método de Rietveld. Serão discutidos também os resultados da espectroscopia Mössbauer, curvas de histerese magnética (SQUID), medidas da constante dielétrica e perdas dielétricas em função da frequência e curvas de histerese elétrica. A apresentação dos resultados será dividida duas seções, uma seção para o sistema dopado com lantânio e outra para o sistema dopado com gadolínio.

4.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

Embora o $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ tenha sido bastante estudado nos últimos anos [45, 46], decidimos incluí-lo no nosso estudo para garantir que o sistema e os efeitos observados são reprodutíveis e, também, para tentar contribuir para o esclarecimento da origem da magnetização remanente. Sabe-se que a magnetização aparece devido à substituição do bismuto por uma terra rara, porém o mecanismo envolvido no estabelecimento deste estado magnético ainda não foi completamente esclarecido.

4.1.1 Caracterização Estrutural

Após a síntese (capítulo 3), as amostras policristalinas foram caracterizadas por difração de raios X (método de amostras em pó). Os resultados destas medidas são mostrados na figura 4.1. Os parâmetros de medida com os quais foi configurado o difratômetro utilizado foram: $2\theta_i = 20^\circ$ e $2\theta_f = 80^\circ$ a faixa da varredura realizada, o passo foi fixado em $\Delta\theta = 0.02^\circ$ e o tempo de contagem dos raios X espalhados foi fixado em $t = 2$ seg.

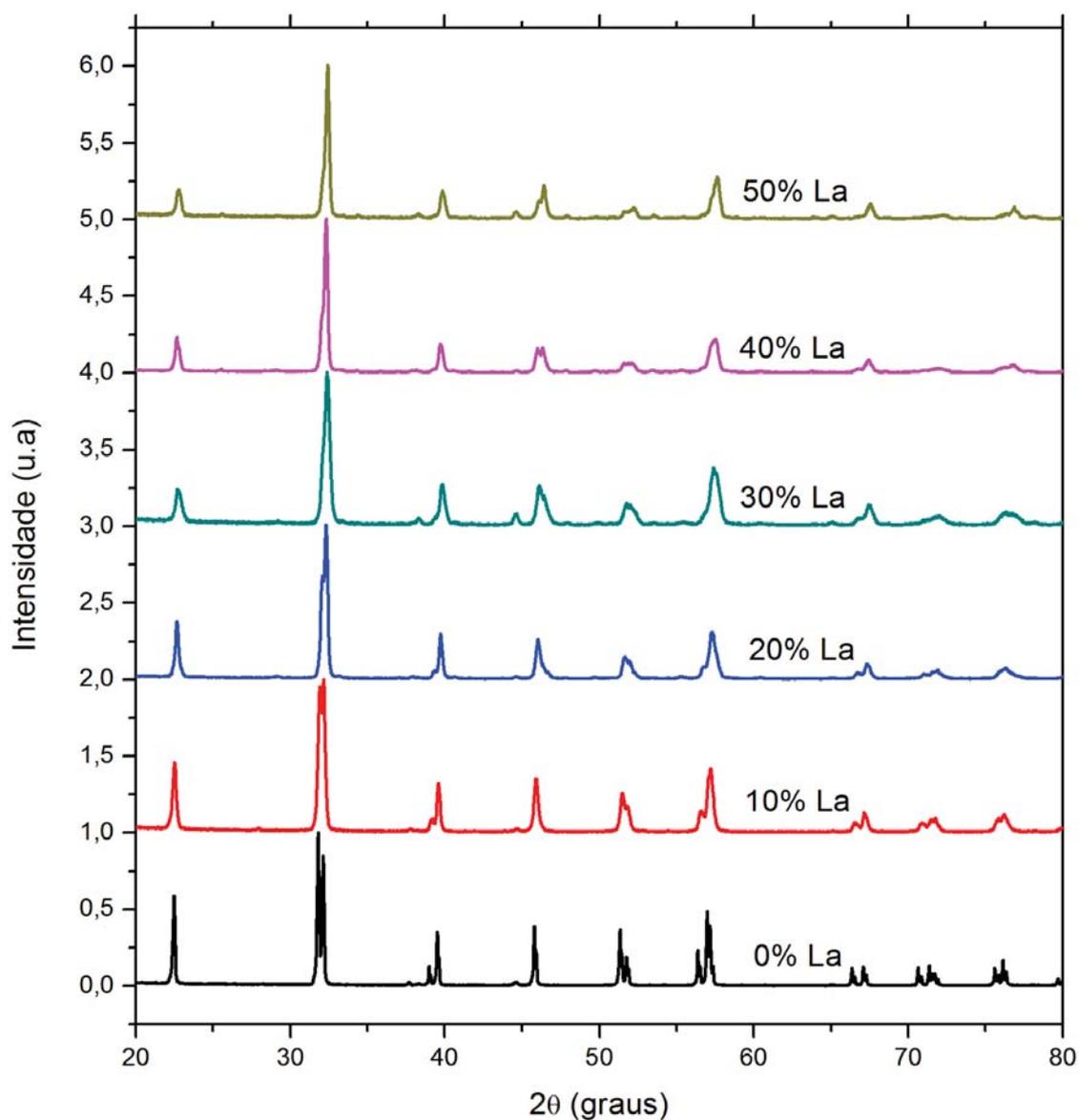


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Estes padrões mostram que os compostos cristalizam numa fase única, exceto por algumas impurezas que não puderam ser removidas com o método descrito por Achenbach *et al* [26] e identificadas como uma impureza deficiente em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) e outra impureza rica em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Pode-se observar na figura 4.1 que os picos correspondentes às reflexões mais intensas, na faixa de 30° - 33° , ficam superpostos quando a dopagem com La aumenta. Os padrões de uma forma geral sofrem um deslocamento progressivo com o aumento da concentração de La. Este deslocamento dos picos sugere uma mudança estrutural que poderia ter sua origem na diferença de raio iônico entre o bismuto ($r_{\text{Bi}^{+3}} = 1.03\text{\AA}$) e o íon de lantânio ($r_{\text{La}^{+3}} = 1.16\text{\AA}$) [5], levando a uma distorção da rede. O íon Bi^{+3} introduz deslocamentos dos íons de ferro e oxigênio em relação ao centro da célula unitária devido ao par solitário (*lone pair*), levando a uma mudança no volume e na simetria do cristal*.

Para estudar as transições estruturais, foi utilizado o programa GSAS [63] sob a plataforma EXPGUI [64]. Inicialmente, considerou-se uma transição de fase estrutural de trigonal (simetria $R3c$ [22]) para ortorrômbica quase tetragonal (simetria $Pbnm$ [68]) relacionando esta última com a estrutura cristalina do LaFeO_3 [70]. Esta transição de fase estrutural é o modelo mais simples a ser considerado porém foi descartado uma vez que a simetria $Pbnm$ não permite ferroeletricidade por se tratar de uma simetria não polar. Isto segue o resultado do Zhang *et al* [45, 46] que afirmam que estes compostos são ferroelétricos. Seguindo a análise realizada por Gabbasova *et al.* [44], nós propomos transições de fase estruturais múltiplas: indo de uma simetria trigonal $R3c$ ($x = 0$) para uma simetria triclinica $P1$ ($x = 0, 1$ e $x = 0, 2$) passando por uma simetria monoclinica $C2$ ($x = 0, 3$ e $x = 0, 4$) e finalmente para uma simetria ortorrômbica $Pna2_1$ ($x = 0, 5$). Todas estas simetrias são polares, permitindo a ferroeletricidade.

Para o caso de estrutura trigonal $R3c$ (BiFeO_3), foram tomados os parâmetros iniciais apresentados por Reyes *et al.* [23]. Para os ajustes com simetria triclinica foram supostos parâmetros de rede iniciais de $a = b = c = 3,94\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e posições atômicas equivalentes às de uma perovskita ideal. Estes valores estão muito próximos

*Neste caso o número de coordenação não é 8 como nas perovskitas com estrutura tipo GdFeO_3 [4], mas sim 6 devido ao deslocamento do íon de bismuto na rede [40].

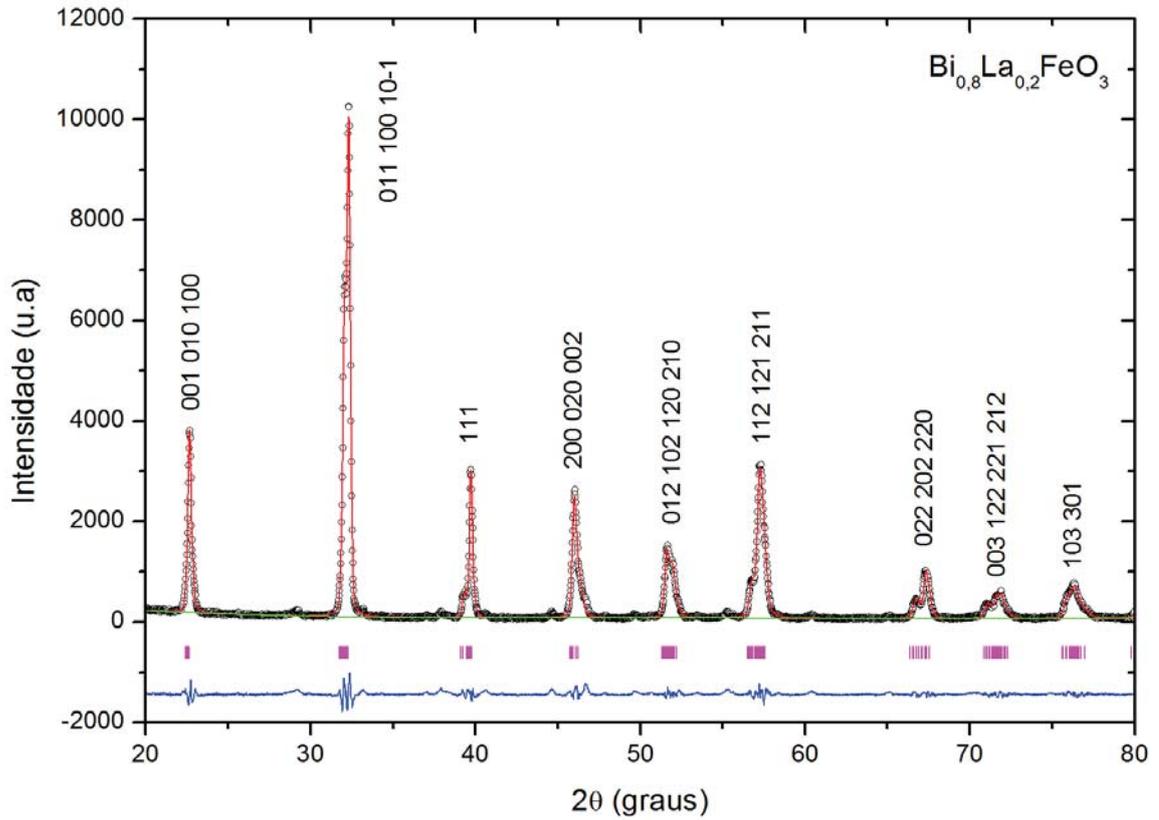


Figura 4.2: Refinamentos Rietveld do padrão correspondente à amostra $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$. Estrutura triclinica.

dos parâmetros de rede do BiFeO_3 considerando somente a cela primitiva [30]. O uso da simetria triclinica sugere que a introdução de quantidades razoáveis de ions de La ($0, 1 \leq x \leq 0, 2$) altera as propriedades estruturais do sistema. No ajuste com a estrutura monoclinica $C2$, foram utilizados os parâmetros estruturais da perovskita BiMnO_3 [70]. Para a estrutura ortorrômbica $Pna2_1$ foram utilizados os parâmetros correspondentes ao composto BiInO_3 , uma perovskita cuja estrutura é ortorrômbica e polar permitindo polarizações espontâneas [70]. Os resultados dos refinamentos são apresentados na figura 4.2, 4.3 e 4.4 e na tabela 4.1. Todos os parâmetros obtidos nos refinamentos são mostrados nos apêndices desta tese. Devemos ressaltar que todos os valores de x são nominais. Na figura 4.3 são apresentados os parâmetros de rede para as diferentes simetrias em função da concentração de La. A variação do volume da cela unitária é mostrado na figura 4.4, e deve-se observar que esta muda com a concentração de La.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	Simetria	R_{wp}
BiFeO ₃	5,576(3)	5,576(3)	13,861(11)	90	90	120	373,17(4)	8,171	$R3c$	0,0901
Bi _{0,9} La _{0,1} FeO ₃	3,963(1)	3,967(1)	3,948(2)	89,648(6)	89,418(8)	89,495(5)	61,96(3)	7,82	$P1$	0,0566
Bi _{0,8} La _{0,2} FeO ₃	3,963(1)	3,960(1)	3,934(1)	89,819(5)	89,405(6)	89,448(6)	61,80(4)	8,029	$P1$	0,0724
Bi _{0,7} La _{0,3} FeO ₃	9,648(8)	5,575(3)	9,753(8)	90	109,798(1)	90	493,62(7)	7,853	$C2$	0,0868
Bi _{0,6} La _{0,4} FeO ₃	9,638(4)	5,564(2)	9,733(5)	90	109,887(5)	90	490,82(3)	7,708	$C2$	0,0827
Bi _{0,5} La _{0,5} FeO ₃	5,547(2)	5,584(4)	7,832(4)	90	90	90	242,69(2)	7,603	$Pna2_1$	0,1123
LaFeO ₃	5,556	5,564	7,855	90	90	90	242,86	-	$Pbmm$	-

Tabela 4.1: Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld para o sistema Bi_{1-x}La_xFeO₃. Os parâmetros correspondentes ao LaFeO₃ foram tomados da ref. [70].

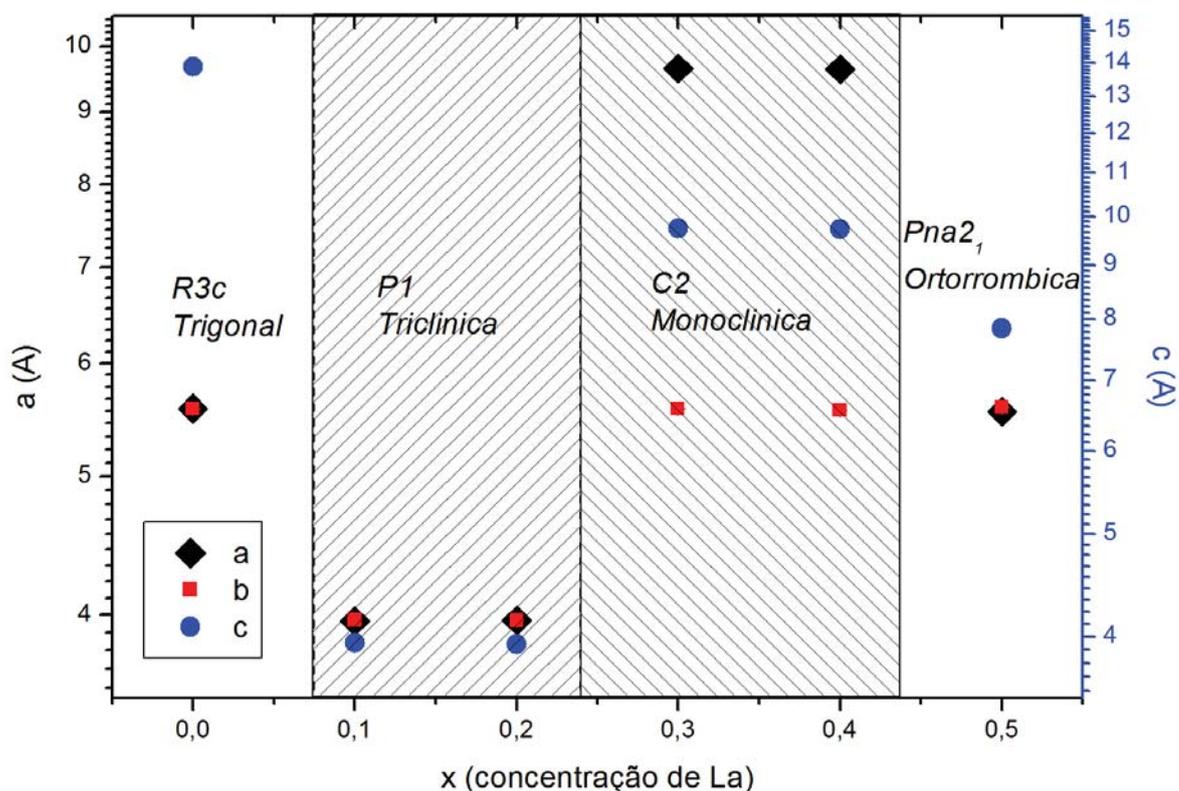


Figura 4.3: Parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld efetuado no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. As mudanças dos parâmetros de rede estão relacionadas com as mudanças de simetria.

Se considerarmos V/Z (volume da cela primitiva) vemos que o volume decresce com o aumento da dopagem, sugerindo que o íon de La^{+3} está substituindo o Bi^{+3} levando a uma redução do volume da cela primitiva (reduzindo V/Z). Ao entrar o íon de La^{+3} na rede a coordenação do cation A está sendo mudada de 6 para 8, diminuindo os deslocamentos de átomos na rede que dão origem à ferroeletricidade. Observa-se, também, que para $x > 0,3$ o volume diminui de forma mais rápida, sinal de que a mudança de estrutura está prevalecendo sobre a distorção induzida pelo La.

Para o caso da amostra com $x = 0,1$ encontrou-se que o seu padrão de difração pode ser ajustado com simetria trigonal $R3c$ ou com a simetria triclínica $P1$. Decidimos considerar a simetria $P1$ porque produziu o melhor ajuste dos difratogramas. Os demais parâmetros obtidos do refinamento como posições atômicas e coeficientes são mostrados

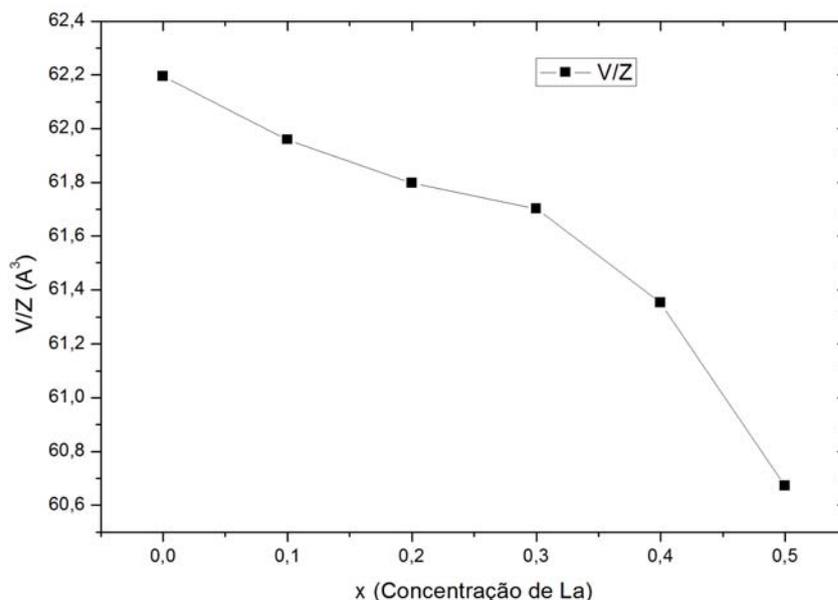


Figura 4.4: Volume/multiplicidade obtido a partir do refinamento Rietveld feito no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. As linhas são de ajuda para visualizar o gráfico.

no apêndice desta tese. Através destes parâmetros, pode-se destacar que a introdução do íon de La^{+3} no sítio do bismuto está sendo efetivamente realizada.

4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Foram realizadas medidas Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de transmissão no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ usando os equipamentos descritos no capítulo anterior. A quantidade de amostra utilizada foi aproximadamente 10 mg em todos os casos. Foi preciso misturar a amostra com carvão ativado para ter uma distribuição uniforme do material no porta-amostra. O uso de uma quantidade tão pequena de amostra deve-se ao fato de que o átomo de bismuto absorve fortemente a radiação gamma de 14,4 keV, diminuindo de forma drástica a relação sinal/ruído. Neste trabalho não utilizamos isótopos de ^{57}Fe na preparação da amostra [27], o que levou à realização de medidas por um longo período de tempo (3 dias) para obter um espectro definido. Mesmo assim, a absorção do composto foi dificilmente superior ao 1%.

Na figura 4.5 são mostrados os espectros Mössbauer correspondentes ao sistema

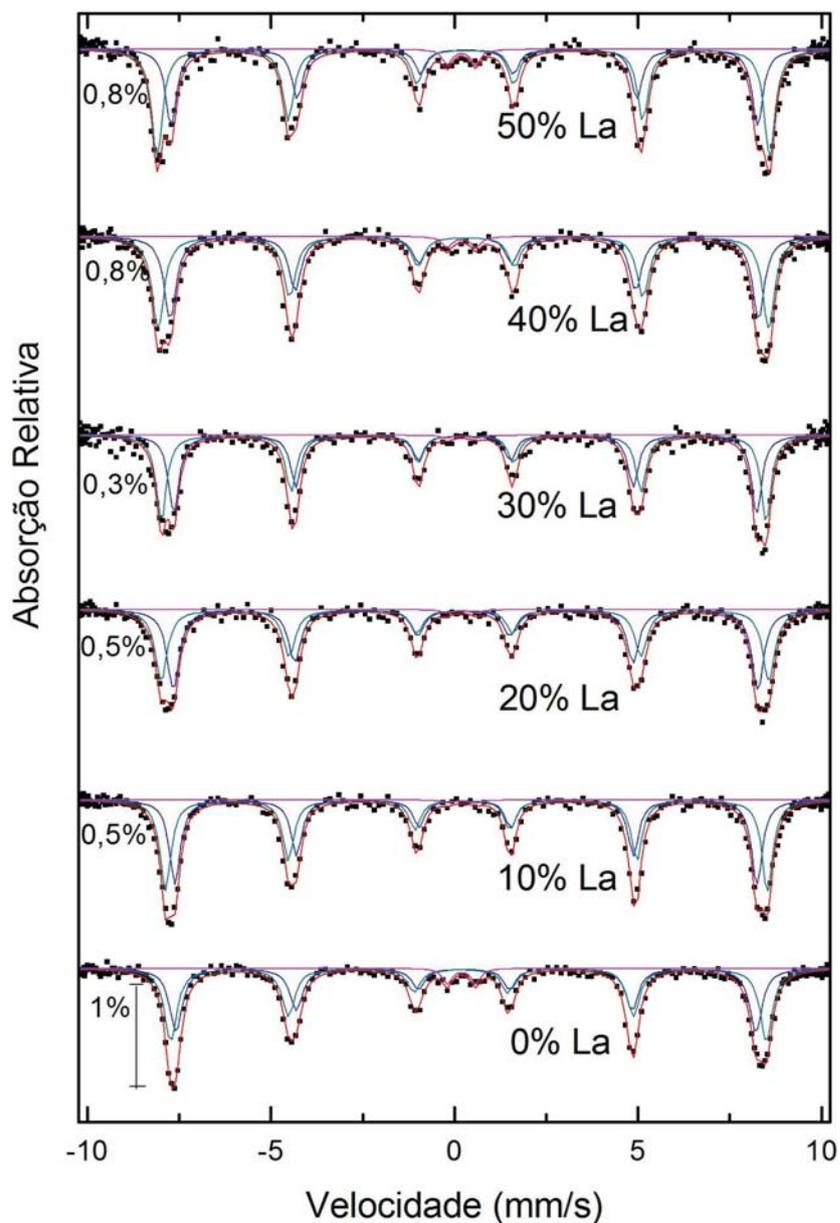


Figura 4.5: Espectros Mössbauer obtidos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Mostram-se os ajustes realizados supondo duas componentes magnéticas e uma paramagnética.

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. A largura de linha destes espectros é muito maior do que a largura de linha instrumental encontrada nos espectros de calibração com Fe metálico. Os picos de absorção para baixas concentrações de La apresentam assimetria. Estas anomalias provavelmente estão relacionadas com a estrutura magnética cicloidal dos spins de Fe^{+3} [25, 27]. Estudos realizados no BiFeO_3 através de NMR [34, 72] revelaram que a estrutura magnética cicloidal pode ser descrita através da seguinte distribuição de campo

magnético hiperfino:

$$B \simeq B_{\parallel} - (B_{\parallel} - B_{\perp}) \sin^2 \theta, \quad (4.1)$$

onde B_{\parallel} e B_{\perp} são definidos com respeito ao eixo cristalino c , e θ corresponde ao ângulo entre a direção do campo magnético hiperfino (B_{hf}) em um núcleo de Fe^{+3} e o eixo c ou componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{ZZ}). O momento quadrupolar pode ser descrito através da expressão

$$Q \simeq Q_0 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} + Q_c, \quad (4.2)$$

como a interação magnética (B_{hf}) é maior do que a interação elétrica (ΔE_Q) pode-se tomar θ como o eixo de quantização nuclear V_{ZZ} [25]. O ângulo θ varia espacialmente da forma:

$$\sin \theta = \text{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right), \quad (4.3)$$

onde $\text{sn}(x, m)$ é a função elíptica de Jacobi, $K(m)$ é a integral elíptica completa de primeira ordem, m é um parâmetro de anarmonicidade e x é a coordenada de propagação da cicloide (seção 2.3.2). A variação de θ faz com que o modelo que descreve o ordenamento magnético nestes sistemas não seja simples, a mudança na orientação do campo magnético hiperfino adjacente não é linear. Antes de analisarmos os espectros Mössbauer devemos lembrar que embora exista somente um sítio cristalográfico para o ion de Fe^{+3} neste composto, o ordenamento magnético do composto à $T_N = 640$ K (tipo cicloidal) pode levar a mais de uma componente magnética.

Começaremos a analisar os espectros considerando somente um sítio. Este ajuste mostrou que assim que a dopagem com La aumenta, a largura de linha aumenta também (figura 4.6), indicando claramente que a substituição de La por Bi está levando a uma desordem no sistema. Esta desordem pode levar não somente a uma distribuição quadrupolar como também a uma distribuição de campo magnético hiperfino para os sítios de Fe. Os ajustes correspondentes encontram-se no apêndice desta tese.

Levando em consideração a desordem causada pela dopagem com La nós analisamos os espectros com uma distribuição de campo hiperfino. Neste ajuste foi incluído um

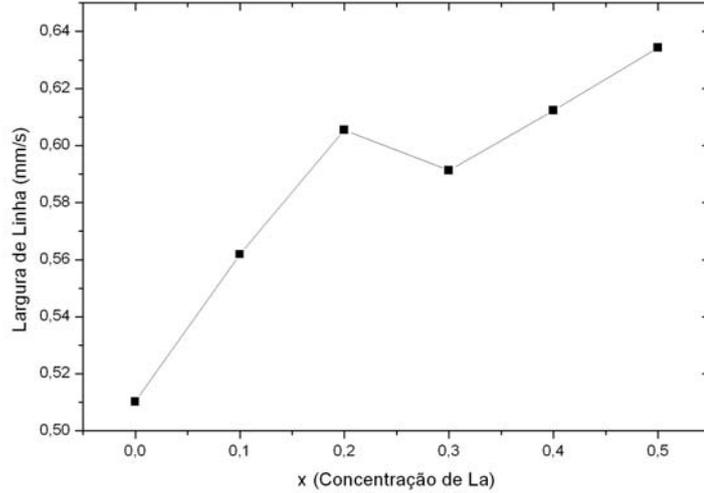


Figura 4.6: Largura de linha dos picos de absorção dos espectros obtidos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Os espectros a temperatura ambiente foram ajustados com somente sítio. A linha contínua é para ajudar à visualização.

sítio cristalino paramagnético relacionado com a presença de impurezas. Os ajustes foram realizados usando o programa NORMOS/DIST [65]. Na figura 4.7 são mostrados os parâmetros hiperfinos obtidos através deste modelo. Os ajustes correspondentes encontram-se no apêndice desta tese.

O campo magnético hiperfino médio determinado através deste ajuste mostra que o B_{hf} aumenta com o aumento da concentração de La. Estes valores tendem ao valor de B_{hf} encontrado para o composto puro LaFeO_3 [73], como era de se esperar ($B_{hf} \simeq 52,8$ T). A variação do desdobramento quadrupolar reflete a mudança estrutural sofrida pelo composto. Na figura 4.8 são mostradas as distribuições de campo hiperfino para diferentes concentrações de La. Observa-se que a distribuição de campo hiperfino para $x = 0$ (BiFeO_3) é similar à encontrada por Khozeev *et al* através de NMR com campo zero [34]. Pode-se observar também que, para concentrações $0 \leq x \leq 0,2$, há dois picos principais indicando uma possível presença de dois sítios magnéticos. A presença destas duas componentes magnéticas pode estar relacionada ao fato de que, para estas concentrações, ainda esteja se conservando tanto a simetria cristalina quanto a estrutura magnética. Para $x > 0,3$ a distribuição é mais alargada e não é possível distinguir mais de um pico, refletindo a desordem induzida pela substituição de Bi por La, além de provavelmente

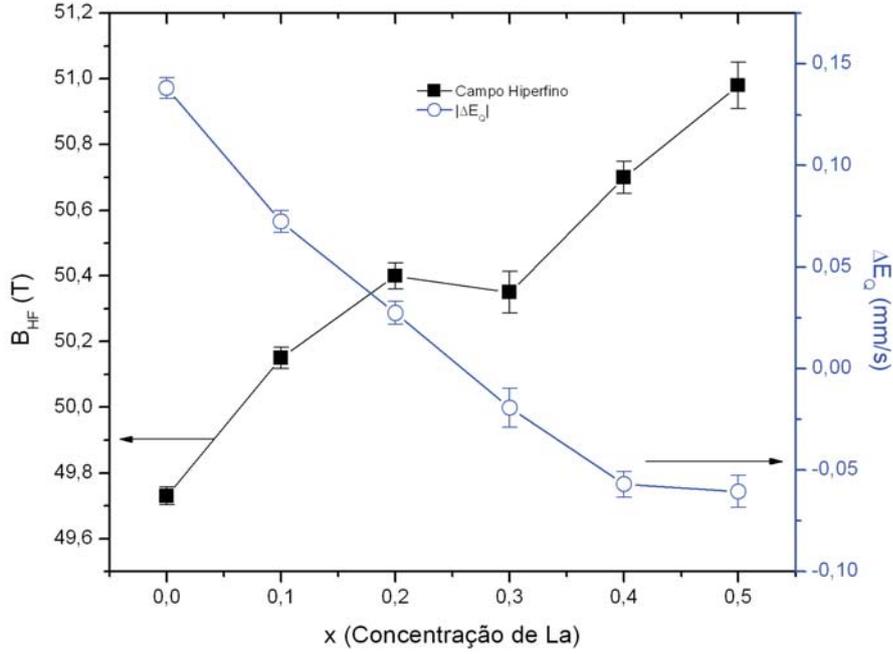


Figura 4.7: Parâmetros hiperfinos obtidos do modelo de distribuição para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

estar destruindo a estrutura magnética cicloidal dos ions de Fe.

Os resultados obtidos dos ajustes com distribuição de campo sugerem a utilização de 2 sítios magnéticos para $0 \leq x \leq 0,2$. Este modelo também está de acordo com estudos anteriores realizados no BiFeO_3 [25, 30, 32], mesmo que o modelo não tenha sido completamente justificado.

Com o modelo de dois sítios magnéticos obteve-se para o BiFeO_3 : um campo magnético hiperfino $B_{hf1}(I) \simeq 50$ T e um ângulo $\theta(I) = 0^\circ$, e $B_{hf2}(II) \simeq 49$ T e $\theta(II) = 55^\circ$ para as componentes I e II, respectivamente. O ângulo $\theta = 55^\circ$ encontrado para a segunda componente é justamente o ângulo mágico, isto significa que o ângulo θ para este sítio não está bem definido, quer dizer, todos os ângulos entre $0 \leq \theta \leq 90$ têm a mesma probabilidade. A componente (II) pode refletir muito bem uma estrutura cicloidal ideal com θ variando linearmente no espaço (área $\simeq 49,29\%$). Porém, existe uma outra componente com $\theta = 0^\circ$. O ângulo θ para esta segunda componente pode ser tanto 0° como 90° dependendo do sinal de V_{ZZ} . Nestes experimentos não é possível determinar o sinal

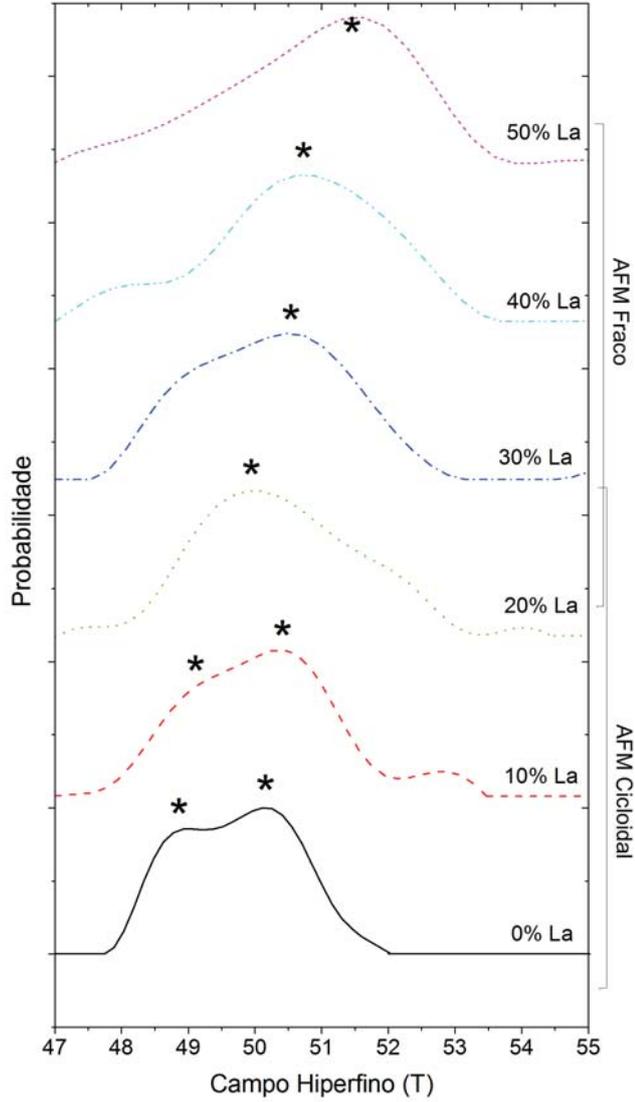


Figura 4.8: Distribuições de campo para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Mostra-se também a distribuição de campo magnético hiperfino para $x = 0$ encontrada por Khozeev *et al* [34].

de V_{ZZ} , portanto assumiremos que uma fração está a 0° e outra fração desta componente está a 90° . Esta segunda componente pode estar relacionada com a não linearidade de θ no espaço encontrada nas medidas de NMR com campo zero no BiFeO_3 [34, 72]. Nossos resultados podem ser ilustrados de forma simples como segue: uma fração dos spins ($\sim 25\%$) se encontra com ângulos próximos a 0° e outra fração dos spins se encontra com ângulos próximos a 90° . O esquema deste modelo é mostrado na figura 4.9. Consideremos que este modelo definitivamente está em plena concordância com uma estrutura antiferromagnética cicloidal, com $\theta(x)$ variando de uma forma não linear.

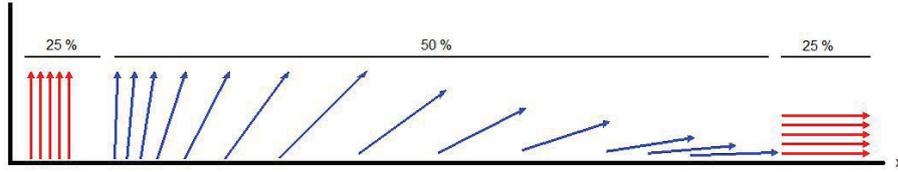


Figura 4.9: Esquema do ordenamento cicloidal no BiFeO_3 obtido através do ajuste com duas componentes para os espectros com $mx = 0$ e $x = 0,1$.

A grande diferença de nosso modelo em relação aos modelos publicados na literatura é que apenas consideramos um sítio cristalográfico ($\Delta E_Q \simeq 0,3 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ para ambas as componentes). Assim, obtém-se para os campos magnéticos hiperfinos $\frac{B(I)}{B(II)} \simeq 0,988$, cujo valor é muito próximo ao reportado em trabalhos anteriores ($\frac{B_{\parallel}}{B_{\perp}} \simeq 0,987$) [27].

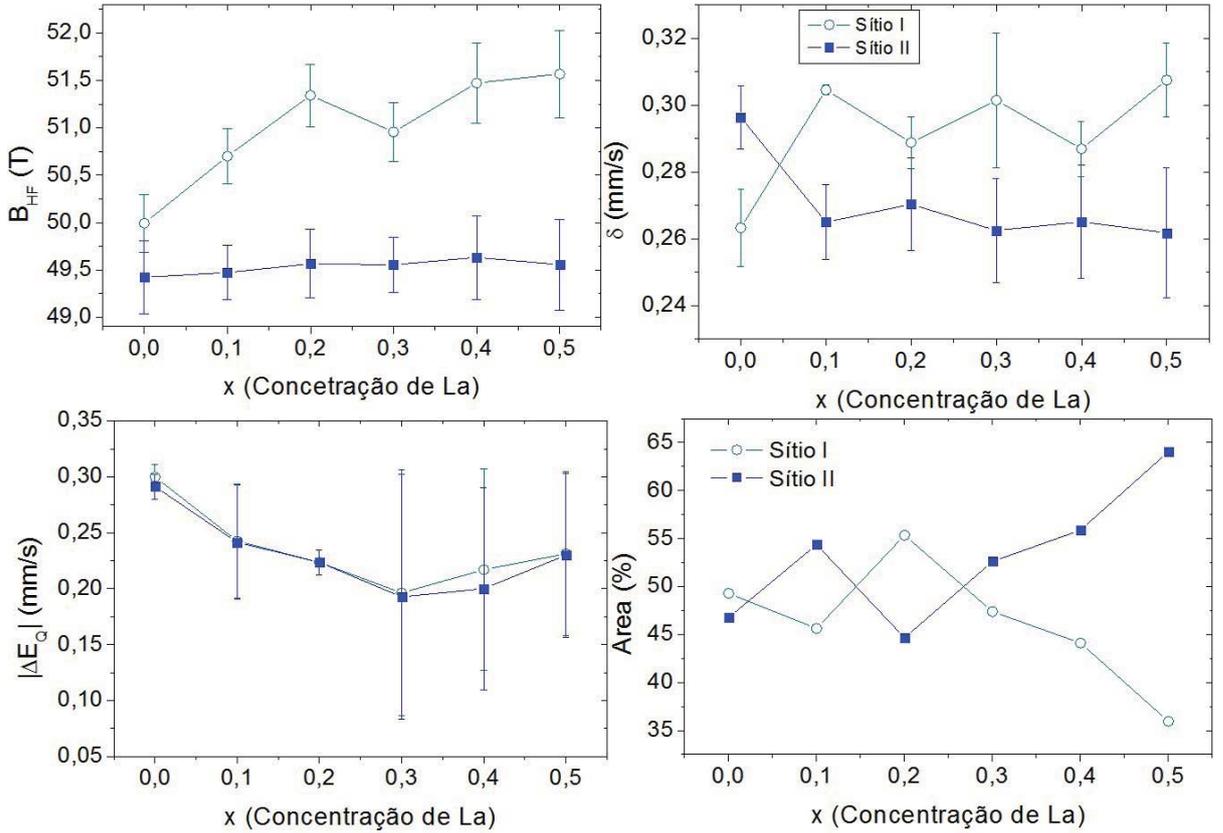


Figura 4.10: Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ supondo 2 componentes magnéticas. Mostra-se também o comportamento de θ em função da dopagem.

Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são mostrados na figura 4.10 e na figura

4.11. Ao aumentar a concentração de La, o quadrupolo diminui ligeiramente refletindo a mudança de simetria do cristal (em relação ao composto puro). O deslocamento isomérico varia muito pouco indicando que o entorno eletrônico do Fe^{+3} não está sendo afetado pela dopagem. O campo magnético hiperfino da componente I aumenta com a concentração de La, tendendo a valores próximos daquele encontrado para o LaFeO_3 [73]; o espectro do LaFeO_3 possui uma única componente magnética com $B_{hf} = 52,8$ T. O ângulo θ desta componente II tende a um valor de 55° para $x \geq 0,2$ indicando um reordenamento magnético do sistema, destruindo provavelmente a estrutura cicloidal e levando o sistema para uma estrutura magnética mais simples.

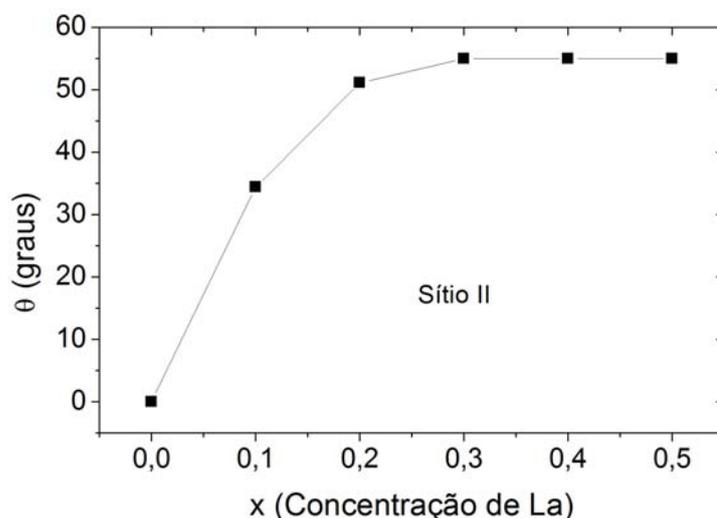


Figura 4.11: Comportamento do ângulo entre o campo magnético hiperfino B_{hf} e o eixo de quantização nuclear V_{ZZ} com a concentração de La no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

4.1.3 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi realizada através de medidas de magnetização no magnetômetro SQUID da Quantum Design. A figura 4.12 mostra as curvas de histerese magnética à temperatura ambiente para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. A quantidade de amostra usada em cada medida foi de aproximadamente 10 miligramas. O campo magnético máximo aplicado foi 3 T.

Para o BiFeO_3 o comportamento da curva $M - H$ não mostra sinal de ferromagnetismo. Calculando a pendente da curva obtemos que

$$\chi = 2,0 \times 10^{-3} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}.$$

Este valor é próximo daquele encontrado através da teoria do campo molecular [27, 75], cujo valor é $\chi_{\perp} = 3,4 \times 10^{-3} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$.

A amostra com 10% de La apresenta uma curva de magnetização com sinal ferromagnético fraco. Com o aumento da dopagem o sinal ferromagnético fica mais evidente, devido possivelmente à supressão do ordenamento cicloidal na estrutura magnética e ao estabelecimento de uma nova estrutura magnética. Na figura 4.13 estão os valores de $2H_C$ e $2M_R$ obtidos das curvas de magnetização. Para $0 \leq x \leq 0,1$ o ordenamento cicloidal parece não ter sido completamente suprimido. Mesmo com a inclusão do íon de La^{+3} ainda persiste algum tipo de acoplamento, mas devido à distorção ocorre um ordenamento magnético que permite ter magnetizações remanentes não desprezíveis. Note-se o aumento de uma ordem de grandeza de $2H_C$ e $2M_R$ para $x \geq 0,2$. O aumento do campo coercivo pode sugerir que o ordenamento de spins que dá origem à magnetização remanente seja causado por alguma anisotropia ou mecanismo induzido pela substituição de Bi por La [75].

Se tentarmos relacionar o comportamento do campo coercivo e da magnetização remanente com as mudanças estruturais observadas anteriormente, podemos perceber que quando o sistema apresenta a mais baixa simetria cristalina corresponde a um campo coercivo maior, exceto por $x = 0,1$ onde parece estar no limite da transição estrutural. Isto pode indicar que a dificuldade para deslocar os domínios magnéticos esteja relacionada com as transições de estrutura cristalina. Os valores máximos de magnetização remanente (e, portanto, o comportamento mais próximo com ferromagnetismo) podem estar relacionados com a mudança de simetria de $P1$ para a $C2$ que é a mesma estrutura do composto multiferroico ferromagnético BiMnO_3 [40]. Poderia se dizer que a presença de ferromagnetismo é determinada parcialmente pelo arranjo estrutural dos átomos e as condições estruturais dadas pela simetria do cristal. Assim, podemos relacionar a quebra do ordenamento cicloidal com uma transição de fase estrutural para uma simetria mais

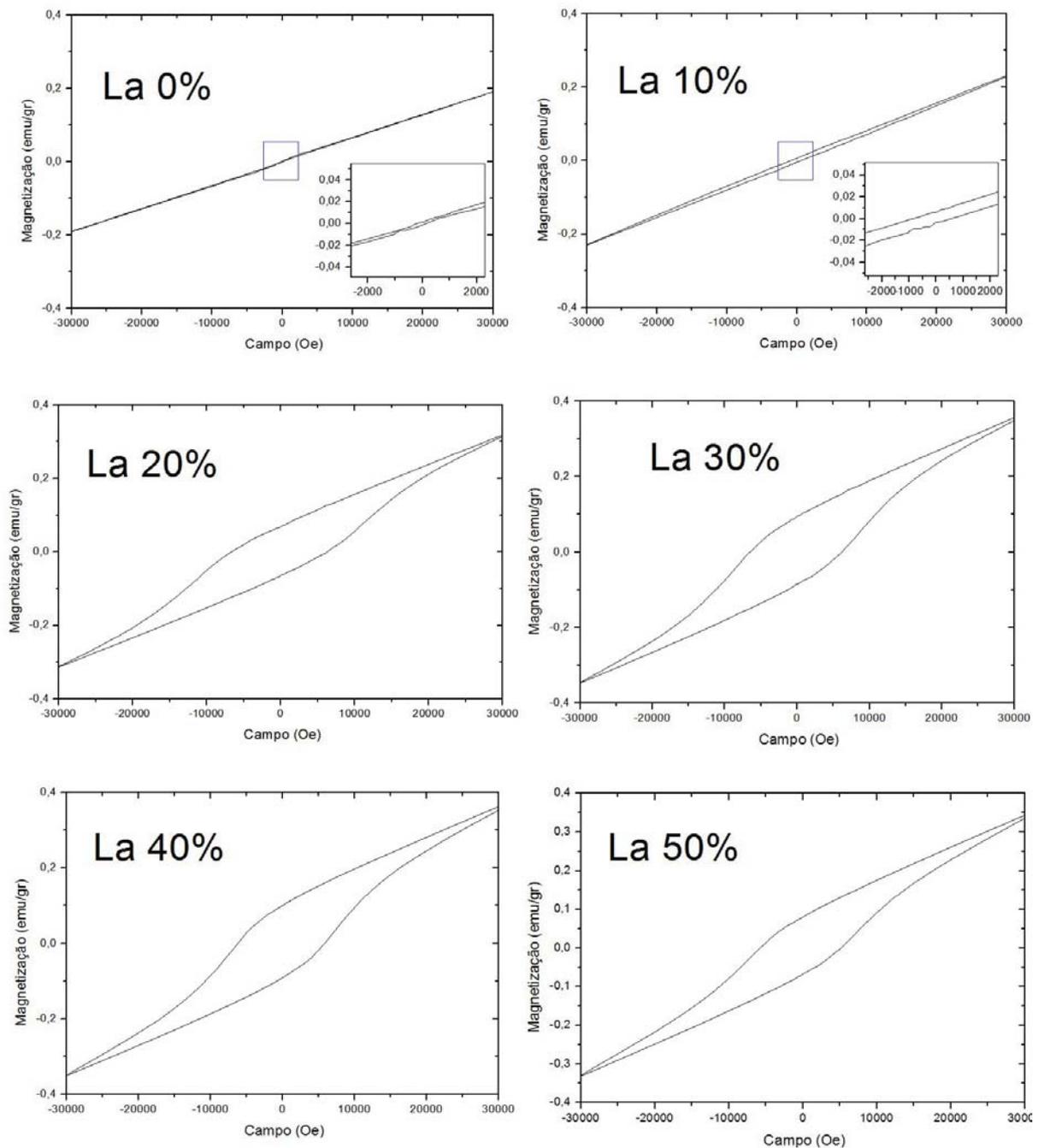


Figura 4.12: Curvas de histerese magnética medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ a temperatura ambiente.

baixa e com um campo coercivo maior. Acima dessa concentração, a distorção induzida pela inclusão de La^{+3} na estrutura aumenta a simetria cristalina e assim é completamente distorcida a estrutura cicloidal, o que aparentemente permite um comportamento tipo antiferromagnetismo fraco com canting de spins.

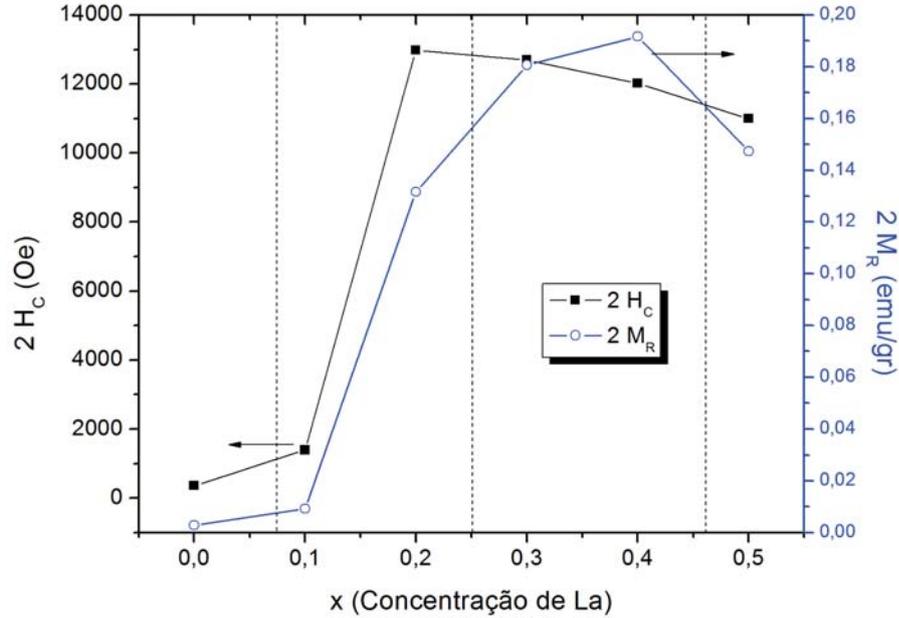


Figura 4.13: Valores de $2H_C$ e $2M_R$ obtidos a partir das curvas de histerese magnéticas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Nota-se que para $x = 0,2$ o valor de campo coercivo e magnetização remanente aumentam drasticamente.

4.1.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de constante dielétrica à temperatura ambiente e perdas dielétricas em função da frequência ($100\text{Hz} - 1\text{MHz}$); e curvas de histerese ferroelétrica. As primeiras medidas são mostradas na figura 4.14, correspondem à determinação da constante dielétrica em função da frequência. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) sob direção do Professor José Antonio Eiras.

A preparação das amostras para estas medidas foi realizada da seguinte forma: algumas amostras foram cortadas procurando geometria definida, em consequência disto, cada amostra ficou com um tamanho diferente (tabela 4.2). As amostras foram colocadas num sistema de sputtering para depositar ouro sobre suas superfícies, criando uma configuração de placas paralelas. Foi necessário lixar as bordas das amostras para evitar que o ouro depositado conduza corrente e assim permitir medidas confiáveis. Mesmo assim, como observado na figura 4.14, algumas amostras tiveram problemas com a de-

x	t (mm)	d (cm)
0,1	0,70(1)	3,89(1)
0,2	0,90(1)	4,31(1)
0,3	0,90(1)	3,59(1)
0,4	1,10(1)	2,67(1)
0,5	0,95(1)	9,80(1)

Tabela 4.2: Dimensões das pastilhas usadas na determinação da constante dielétrica e as perdas dielétricas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

terminação da constante dielétrica para baixas frequências, talvez devido a problemas com o contato ou com a densidade das amostras.

Para a amostra BiFeO_3 não foi possível fazer medidas de determinação de constante dielétrica e histérese elétrica, pois as pastilhas preparadas quebraram em pedaços durante o procedimento devido à pouca coesão que apresentaram.

Observa-se na figura 4.14 que as amostras apresentam uma influência bastante marcada da condutividade elétrica, como pode ser visto através do comportamento das perdas dielétricas para cada composto. Portanto, a constante dielétrica ficará influenciada por esta condutividade que mascara as propriedades dielétricas dos compostos. Isto pode ter acontecido por defeitos na amostra que induzem condutividade alta nas amostras, pouca densidade e coesão nas pastilhas, percolação, presença de impurezas ou condutividade alta intrínseca que impede medir corretamente as propriedades ferroelétricas nestes compostos.

Constatamos que determinar propriedades ferroelétricas nestes compostos é complicado, mas pode-se observar um comportamento ferroelétrico mascarado pela condutividade. Na figura 4.15 são mostradas as curvas de histérese ferroelétrica para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Nessas curvas, o efeito da condutividade mascara a observação direta de ferroelectricidade.

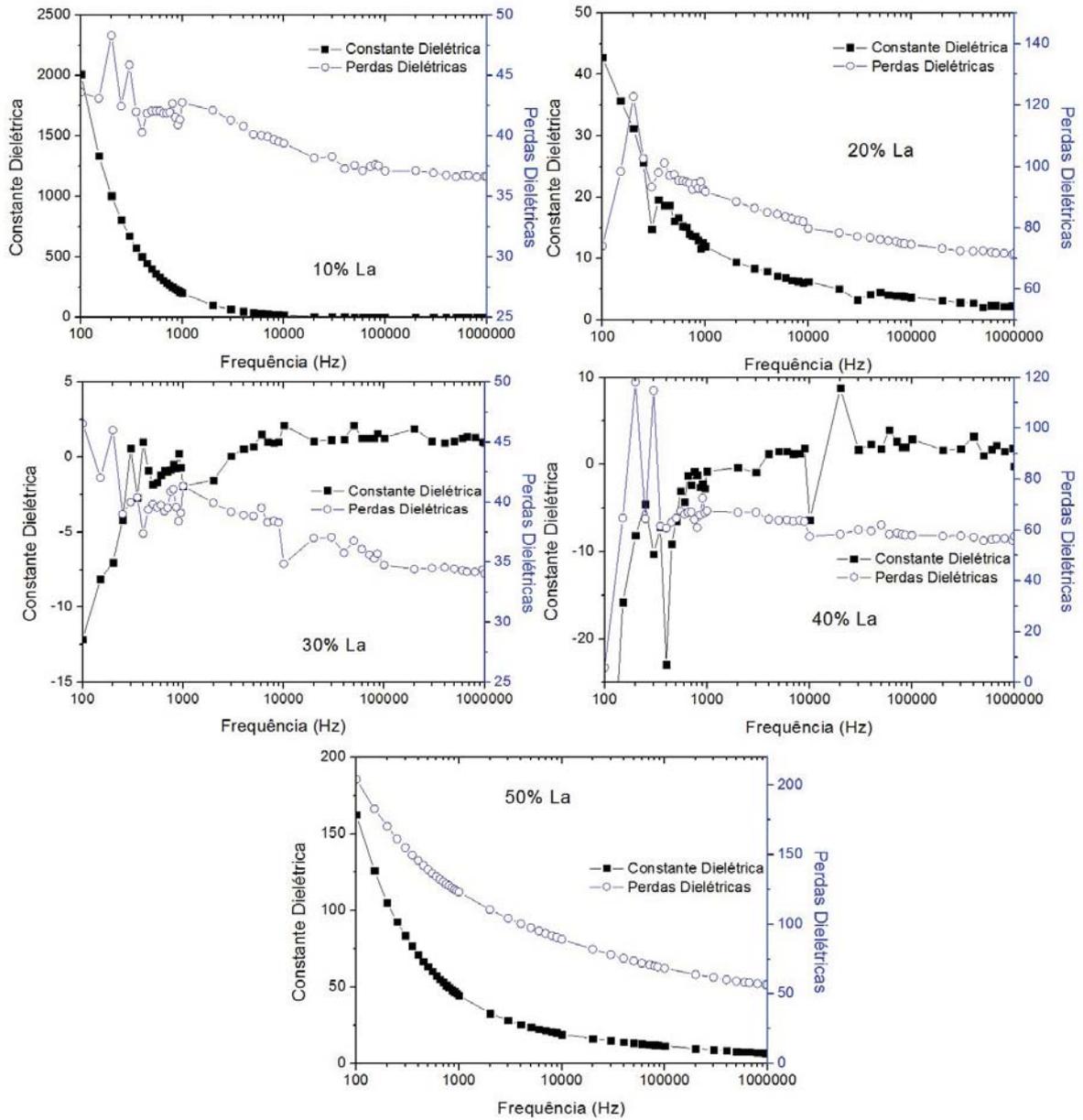


Figura 4.14: Constante dielétrica e perdas em função da frequência no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Por exemplo, no caso para $x = 0, 1$ e $x = 0, 4$ pode-se observar que a curva de histerese parece mostrar saturação quando é atingido o campo elétrico máximo aplicado. Nos outros casos, e de acordo com os resultados da fig 4.14, observa-se comportamento não regular da curva de histerese. Isto indica comportamento ferroelétrico mascarado pela condutividade elétrica da amostra, o que pode estar associado ao processo de preparação das amostras que ficaram pouco densas e com impurezas.

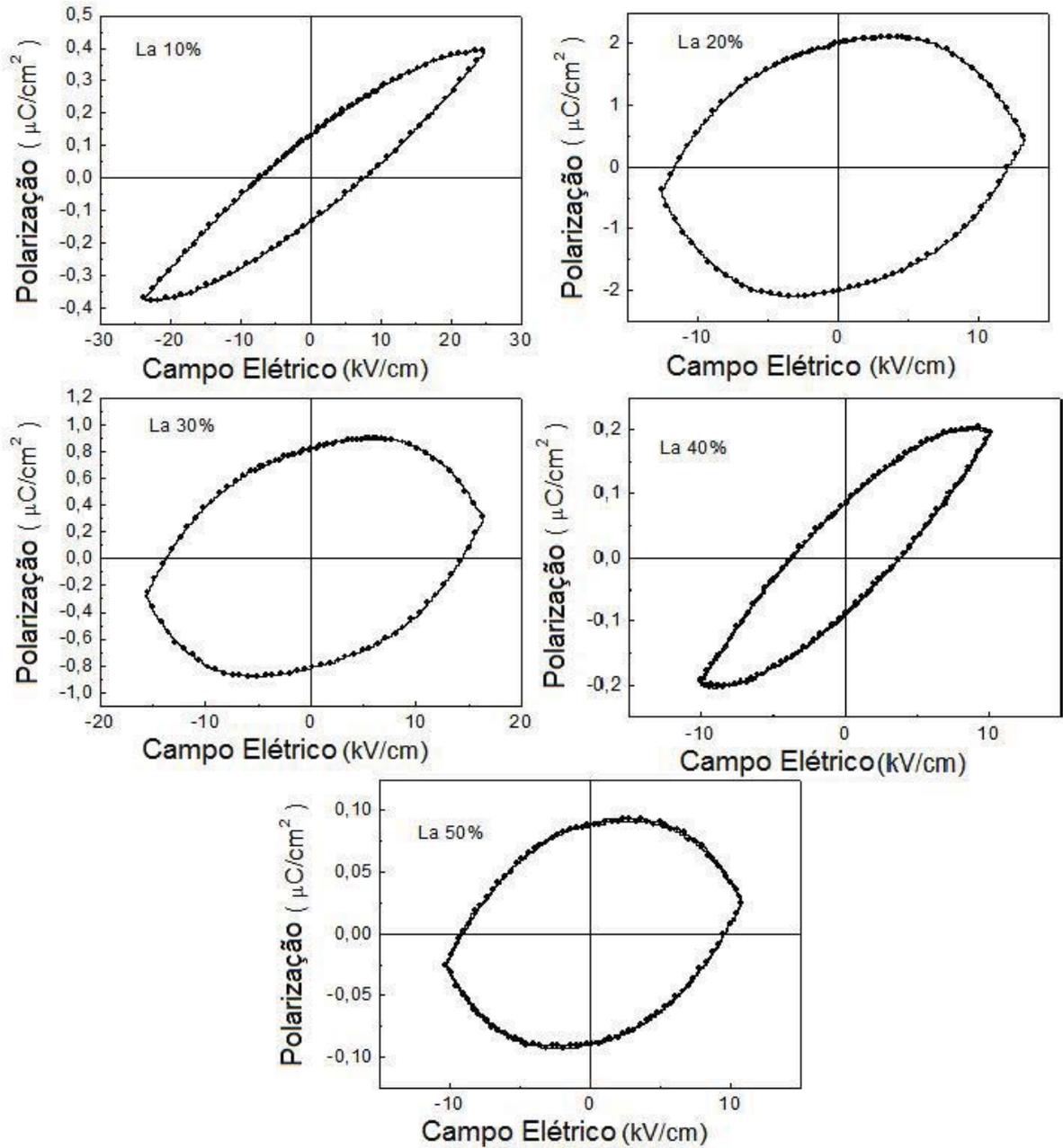


Figura 4.15: Curvas de histerese ferroelétrica medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. $f = 60$ Hz.

4.2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

Este sistema foi menos estudado comparado com o $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, mas o nosso interesse é observar qual o papel de um íon de tamanho menor no sítio do Bi^{+3} , tentar determinar possíveis transições estruturais, a mudança do ordenamento magnético e as propriedades ferroelétricas.

4.2.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural para este sistema foi realizada através de medidas de difração de raios X de policristais em pó. Os parâmetros de medida com os quais foi configurado o difractômetro utilizado foram: $2\theta_i = 20^\circ$ e $2\theta_f = 80^\circ$ o rango da varredura realizada, o passo da varredura foi fixado em $\Delta\theta = 0.02^\circ$ e o tempo de contagem dos raios X espalhados foi fixado em $t = 2$ seg. Os padrões encontrados são mostrados na figura 4.16.

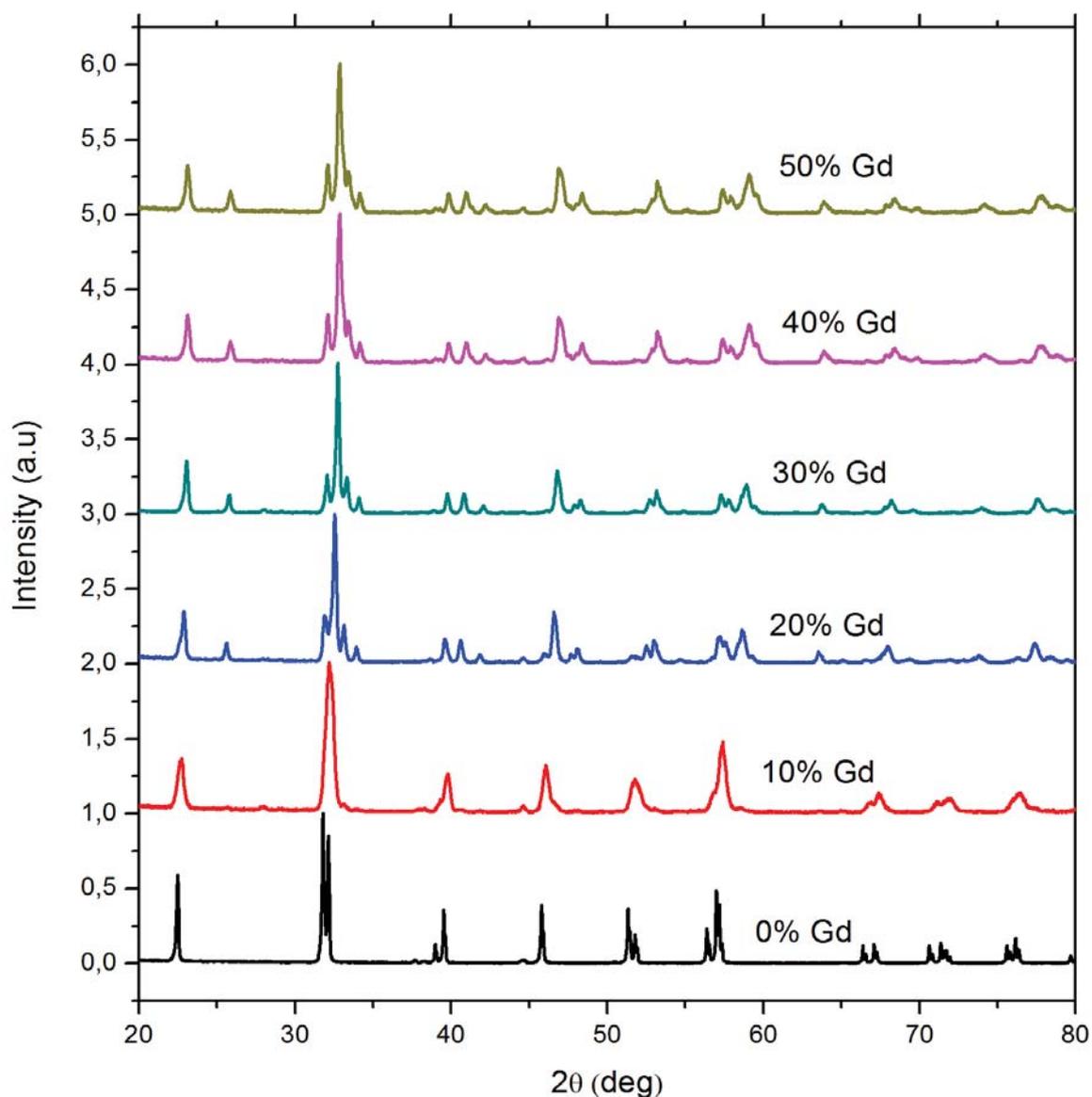


Figura 4.16: Padrões de difração de raios X para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Observa-se que este sistema cristaliza numa fase única e que entre $x = 0, 1$ e $x = 0, 2$

ocorre uma transição de fase estrutural entre a simetria trigonal $R3c$ e ortorrômbica similar à estrutura do $GdFeO_3$ [68]. Neste sistema é evidente a transição de fase estrutural em torno de $x \simeq 0,2$, transição não prevista devido à semelhança entre os raios iônicos do Gd^{+3} e o $Bi^{+3\dagger}$. Os tamanhos dos íons são similares e isto não deveria afetar a estrutura cristalina de forma considerável para baixas concentrações de Gd, como acontece no sistema estudado por Blasco *et al* [76]. Mas, considerando que a coordenação do bismuto nasce do deslocamento causado pelo par solitário de elétrons da camada $6s^2$ no átomo, faz sentido pensar que a introdução do íon de Gd^{+3} no sítio do Bi^{+3} esteja forçando uma mudança de coordenação no sítio, removendo a distorção causada pelo Bi^{+3} e induzindo uma transição estrutural bem mais pronunciada. No caso da dopagem com La^{+3} provavelmente o que acontece é que a coordenação do Bi^{+3} muda, mas o tamanho do íon de La^{+3} permite conservar a distorção estrutural gerada pelo par solitário no caso do $BiFeO_3$.

Refinamentos de estrutura foram realizados através do programa GSAS sob a plataforma EXPGUI [63, 64]. Inicialmente, foi considerada uma transição de $R3c$ para a simetria típica do $GdFeO_3$ $Pbnm$ obtendo resultados razoáveis. Contudo, espera-se que após a transição de fase, o átomo de bismuto ainda esteja introduzindo deslocamentos dos átomos devido ao par solitário permitindo ferroeletricidade, que não é permitido estruturalmente com a simetria $Pbnm$. Considerou-se então uma transição de fase estrutural de trigonal $R3c$ própria do $BiFeO_3$ [23] para uma simetria polar ortorrômbica $Pbn2_1$ [70]. Para os padrões dos compostos que ficam próximos da transição de fase estrutural esperada ($x = 0,1$ e $x = 0,2$) não foram obtidos refinamentos razoáveis quando ajustados com uma única fase cristalográfica. Isto foi solucionado supondo duas fases para estes compostos, com a mesma estequiometria mas com simetrias diferentes. Consideramos que o composto continha duas fases $R3c + Pbn2_1$ cuja interpretação pode ser baseada no caso da dopagem com La^{+3} : a faixa onde há redução de simetria e distorção da rede seria menor, sendo complicado determinar a fase de forma única.

Os resultados destes refinamentos, tais como parâmetros de rede e volume da cela

[†]O raio iônico para Bi^{+3} com coordenação 6 é $r_{Bi^{+3}} = 1,03\text{\AA}$ e para o Gd^{+3} com coordenação 8 é $r_{Gd^{+3}} = 1,053\text{\AA}$.

unitária, são mostrados nas figuras 4.17, 4.18, 4.19 e na tabela 4.3.

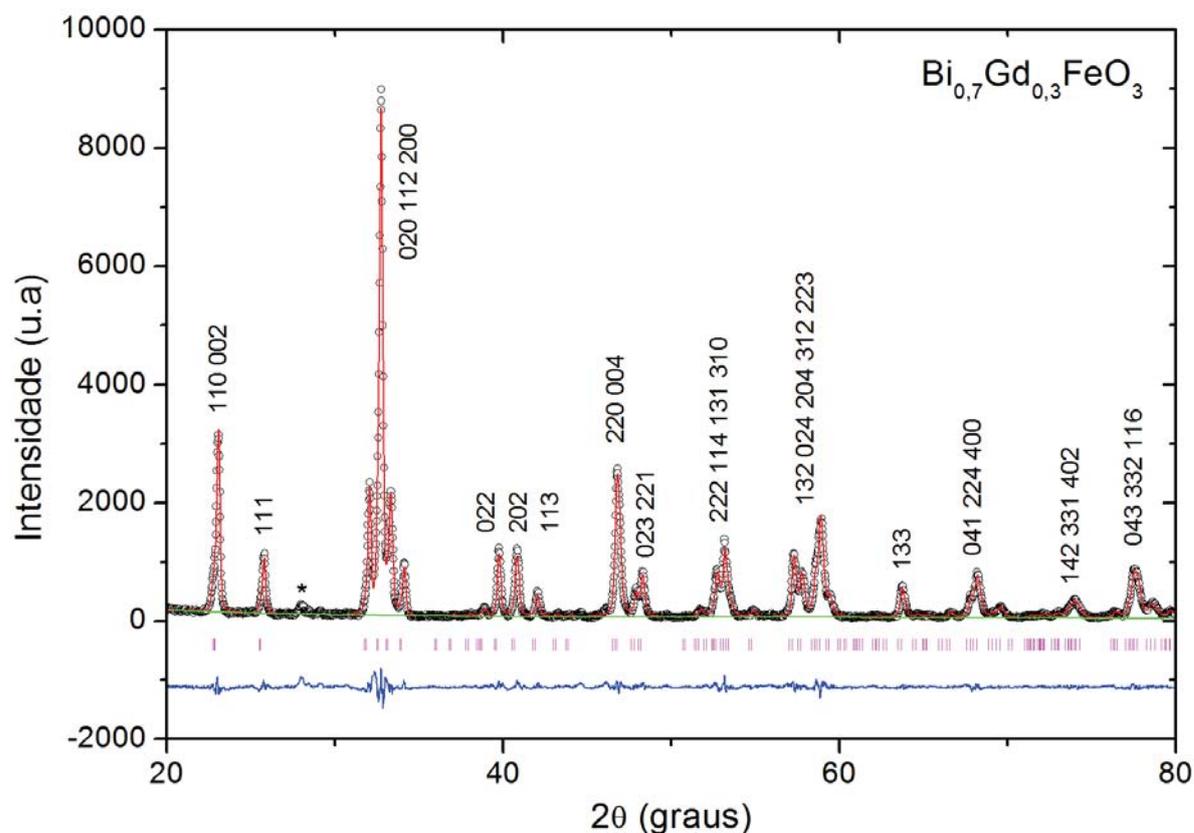


Figura 4.17: Refinamento Rietveld realizado no sistema $\text{Bi}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_3$. Simetria ortorrômbica $Pbn2_1$.

Para $x = 0,1$ e $x = 0,2$, onde foram ajustados os padrões com 2 fases cristalográficas ($R3c + Pbn2_1$), encontrou-se que a porcentagem de cada fase para o composto com $x = 0,1$ foi de 90,29% para a fase $R3c$ e 9,71% para a fase $Pbn2_1$; e para o composto com $x = 0,2$ a porcentagem foi de 21,27% para a fase $R3c$ e de 72,79% para a fase $Pbn2_1$. Possivelmente a transição de fase estrutural está em torno de $x = 0,15 - 0,17$. Mas, na verdade, esta transição poderia ser uma faixa no diagrama, como mostrado nas figuras 4.18 e 4.19.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	Simetria	R_{exp}
BiFeO ₃	5,576(3)	5,576(3)	13,861(1)	90	90	120	373,17(4)	8,171	$R3c$	0,0901
Bi _{0,9} Gd _{0,1} FeO ₃	5,572(1)	5,572(1)	13,8207(6)	90	90	120	371,59(2)	8,249	$R3c$ (89,897%)	0,0650
	5,429(1)	5,628(9)	7,803(2)	90	90	90	238,40(8)	8,572	$Pbn2_1$ (10,103%)	-
Bi _{0,8} Gd _{0,2} FeO ₃	5,568(7)	5,568(7)	13,823(3)	90	90	120	371,19(1)	8,119	$R3c$ (27,945%)	0,0739
	5,424(2)	5,630(2)	7,795(3)	90	90	90	238,07(2)	8,439	$Pbn2_1$ (72,055%)	-
Bi _{0,7} Gd _{0,3} FeO ₃	5,418(2)	5,631(2)	7,785(4)	90	90	90	237,51(3)	8,315	$Pbn2_1$	0,0759
Bi _{0,6} Gd _{0,4} FeO ₃	5,413(2)	5,630(2)	7,776(4)	90	90	90	236,96(2)	8,189	$Pbn2_1$	0,1131
Bi _{0,5} Gd _{0,5} FeO ₃	5,404(3)	5,629(2)	7,762(4)	90	90	90	236,17(2)	8,070	$Pbn2_1$	0,1124
GdFeO ₃	5,346	5,616	7,668	90	90	90	230,22	-	$Pbnm$	-

Tabela 4.3: Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld. Os parâmetros para GdFeO₃ foram obtidos da ref. [70].

Na figura 4.18 observa-se uma mudança abrupta dos valores dos parâmetros de rede (a , b e c) quando a concentração de Gd passa de $x = 0,1$ para $x = 0,2$. Após este nível de dopagem, observa-se um decréscimo nos valores de a e c de forma linear e b ficando quase constante. O critério para escolher os parâmetros de rede, nos casos de duas fases, foi utilizar os parâmetros da fase maior.

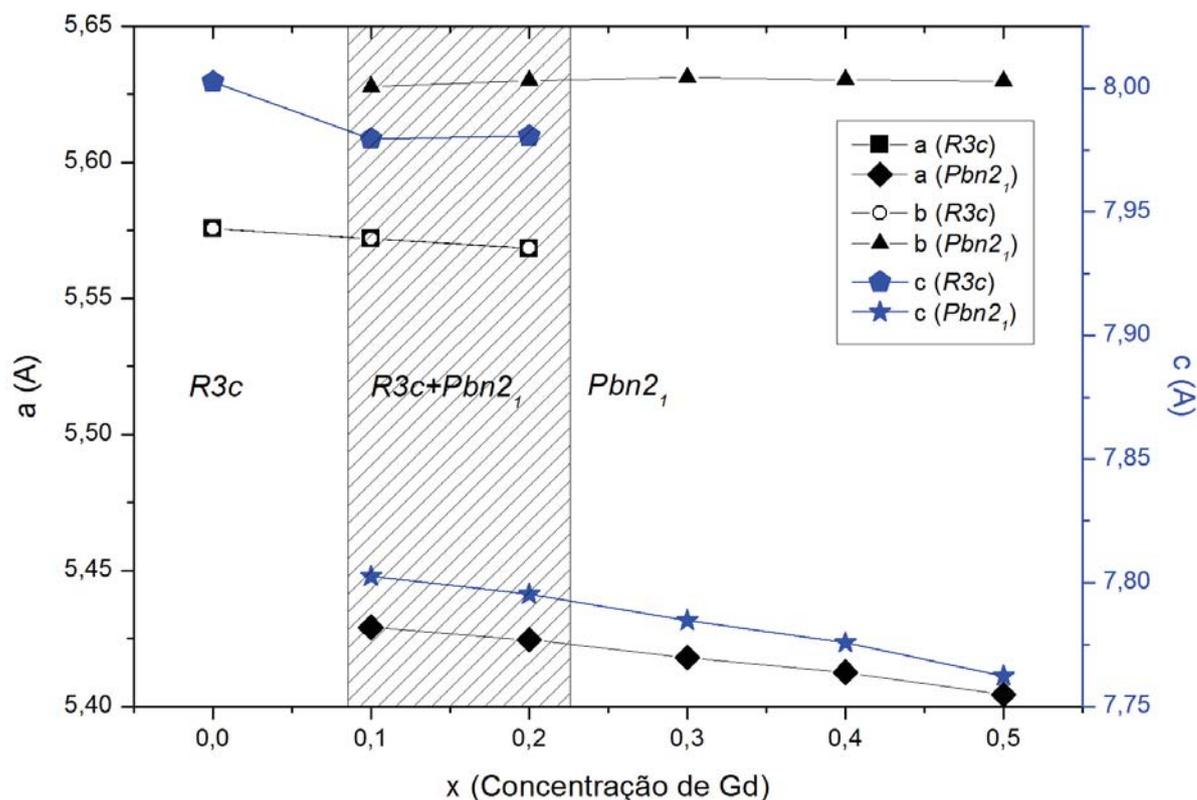


Figura 4.18: Parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld feito no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Na figura 4.19, que apresenta o comportamento do volume da cela unitária, também ocorre uma mudança abrupta. O volume da cela primitiva mostra como é induzida uma descontinuidade com o aumento da concentração de Gd, indicando que as ligações podem estar sendo modificadas devido à dopagem. Uma possível mudança da coordenação no sítio A devido ao íon de Gd^{+3} está removendo a distorção induzida pelo par solitário do íon de Bi^{+3} . Espera-se que esta dopagem não remova totalmente o deslocamento dos átomos na rede induzido pelo íon de Bi^{+3} , e que a maior presença do Bi^{+3} no sítio A ainda esteja deslocando os átomos na rede e gerando uma polarização elétrica (a substi-

tuição reduz a distorção estrutural).

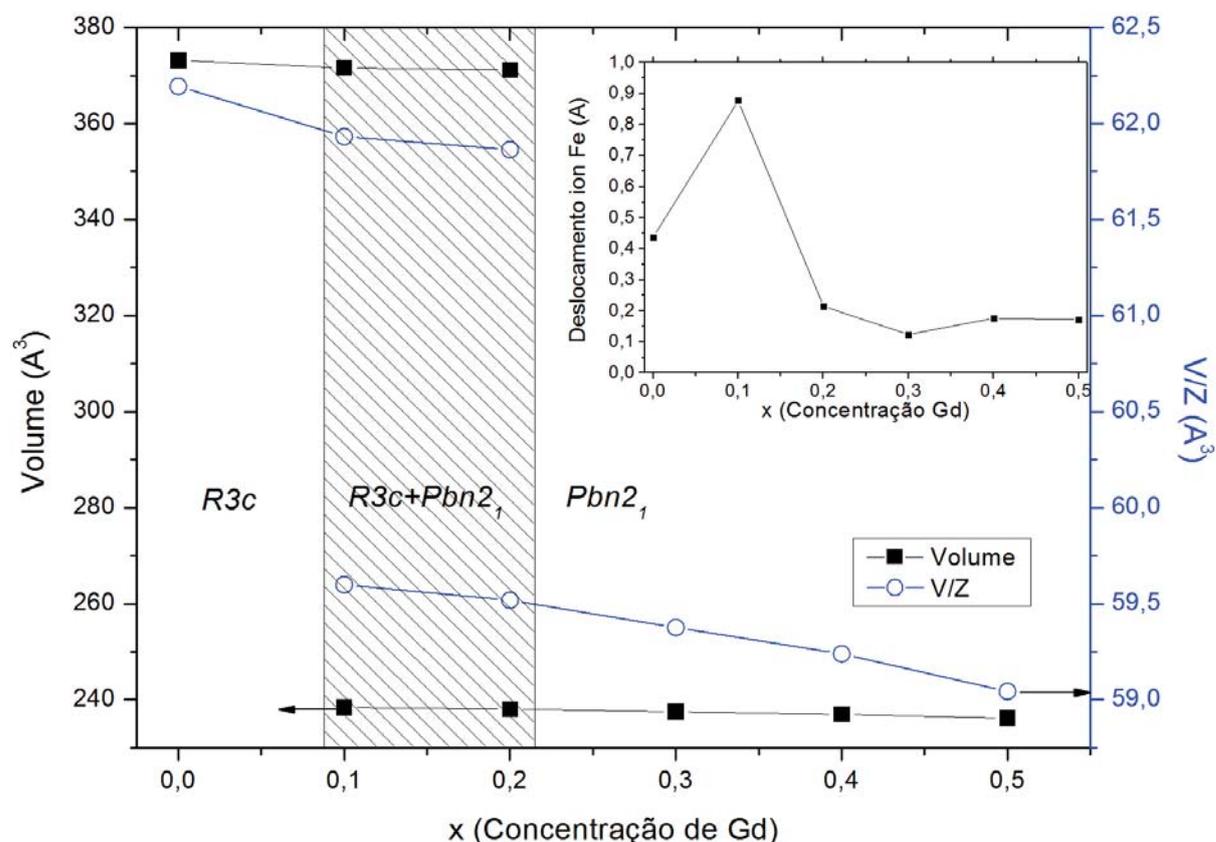


Figura 4.19: Volume e volume/multiplicidade obtidos a partir do refinamento Rietveld feito no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. O gráfico interno mostra o comportamento do deslocamento do íon de ferro em função da concentração de Gd.

Através do comportamento do deslocamento do íon de Fe^{+3} pode-se ter alguma idéia sobre as propriedades ferroelétricas do sistema, observando como é deslocado o íon da posição ideal desse sítio numa cela de perovskita com simetria de paridade espacial. No caso das estruturas com simetria trigonal $R3c$, o deslocamento dos íons de Fe^{+3} é feito ao longo do eixo cristalográfico c , enquanto no caso das estruturas com simetria $Pbn2_1$ é ao longo do eixo cristalográfico b . O comportamento desta grandeza é mostrado na figura 4.19, na qual é observado que para baixas concentrações de Gd existe um deslocamento considerável dos íons; após a transição de fase, estes deslocamentos diminuem talvez devido à transição de fase estrutural. Assim, poderia se esperar que ocorra uma polarização espontânea de valor baixo.

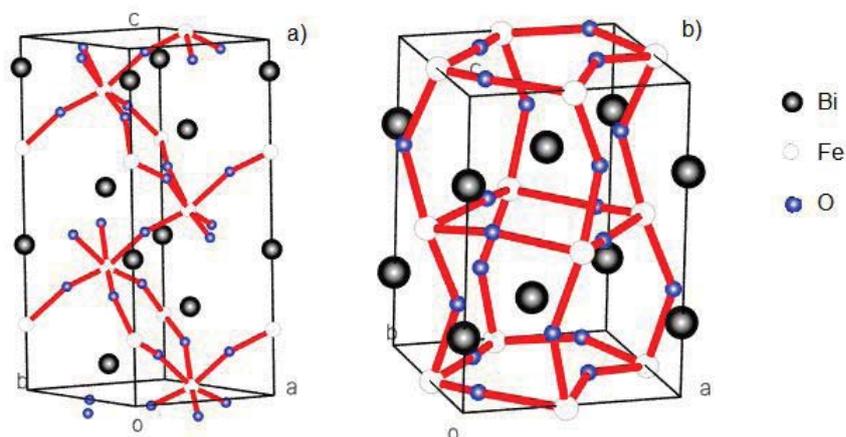


Figura 4.20: Estruturas da cela unitária no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. a) Estrutura trigonal $R3c$. b) Estrutura ortorrômbica $Pbn2_1$

Os demais parâmetros de refinamento serão apresentados no apêndice desta tese. As estruturas $R3c$ e $Pbn2_1$ são observadas na figura 4.20.

4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Medidas Mössbauer em geometria de transmissão no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ foram realizadas, nas quais a quantidade de amostra utilizada foi aproximadamente 10 miligramas para cada composto. Foi preciso misturar estas amostras com carvão ativado para ter uma distribuição uniforme do material no porta-amostra. Utilizou-se uma quantidade pequena de amostra pois o átomo de bismuto absorve a radiação gamma de 14,4 keV e diminui a relação sinal/ruído, que nos levou à realização de experimentos por um período aproximado de 3 dias para obter um espectro definido. Os espectros obtidos são mostrados na figura 4.21.

Foram realizados ajustes considerando um sítio cristalográfico somente, no qual foi observado uma largura de linha maior do que a largura de linha instrumental e assimetria nos picos que podem estar relacionados à estrutura magnética do sistema. Os ajustes foram realizados com o programa NORMOS/SITE [65]. Os ajustes correspondentes

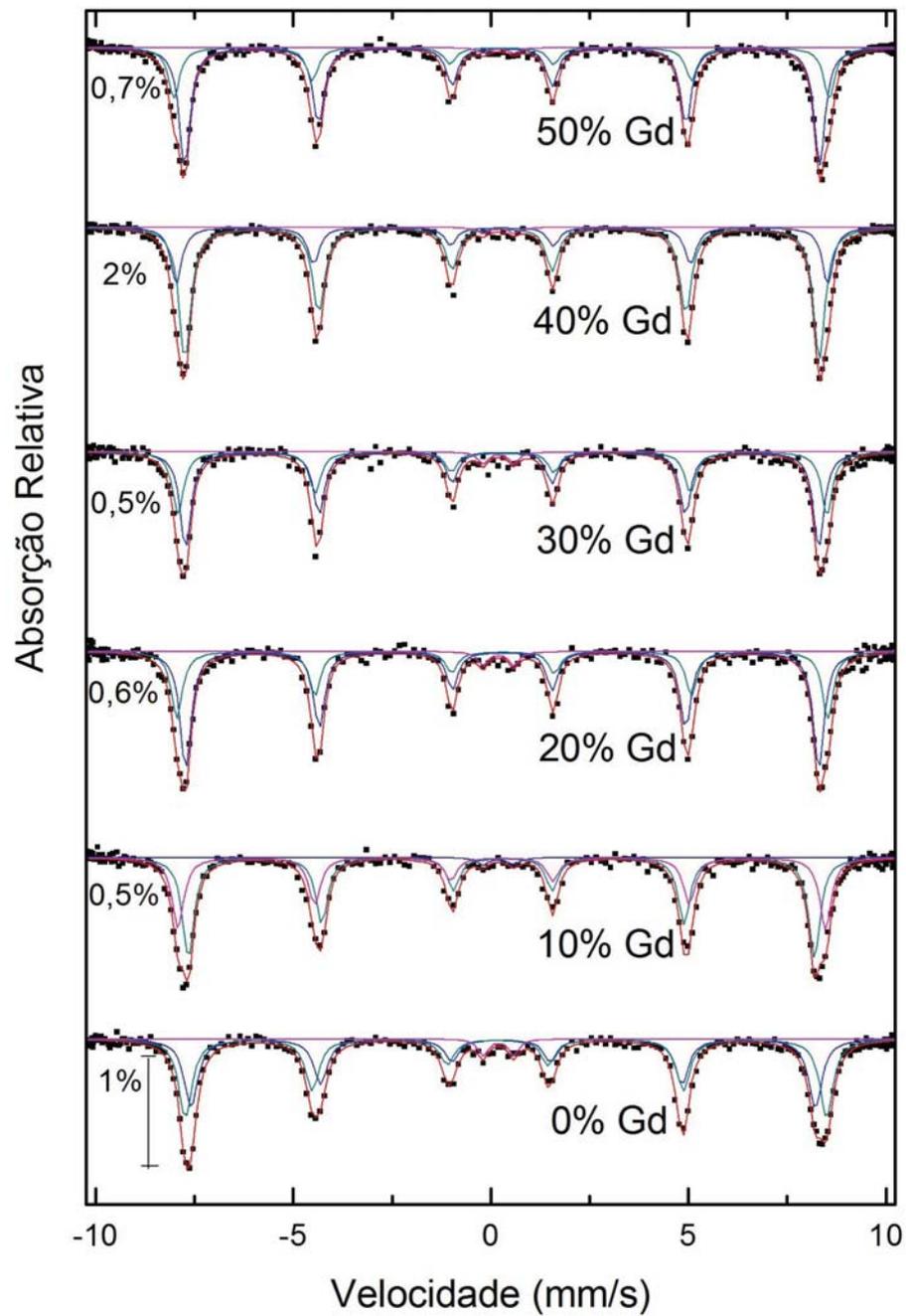


Figura 4.21: Espectros Mössbauer tomados do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. Mostram-se os ajustes realizados supondo duas componentes magnéticas e uma paramagnética.

encontram-se no apêndice desta tese. Se observarmos a figura 4.22 poderemos ver que, para os ajustes feitos com um sítio cristalográfico, a largura de linha encontrada pode indicar um certo grau de desordem no sistema (embora o comportamento ao aumentar a concentração de La não seja bem definido). Assim, supõe-se que o sistema apresenta distribuição de momento quadrupolar ou mesmo de campo magnético hiperfino.

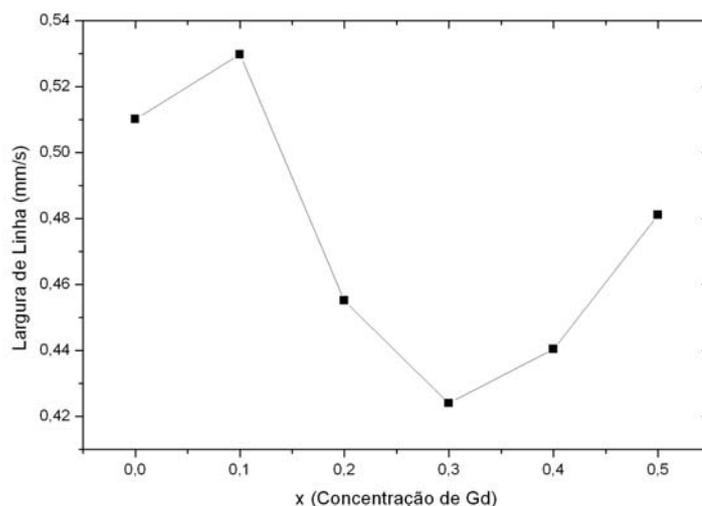


Figura 4.22: Largura de linha dos picos de absorção dos espectros obtidos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ considerando apenas um sexteto magnético.

Com base no resultado obtido a partir do ajuste com um sítio, fizemos ajustes supondo um modelo com distribuições de campo magnético hiperfino, incluindo um sítio cristalino paramagnético para tomar conta das impurezas ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [74]). Os ajustes foram realizados através do programa NORMOS/DIST [65]. Os ajustes correspondentes encontram-se no apêndice desta tese. O campo magnético hiperfino médio mostra que a tendência do campo é atingir o valor do campo do GdFeO_3 ($B_{hf} \simeq 50,3$ T) [78]. O desdobramento quadrupolar encontrado através deste modelo reflete a mudança estrutural sofrida pelo sistema, assim como o deslocamento isomérico mostra que o entorno octaedral dos ions Fe^{+3} é conservado.

Na figura 4.24 são mostradas as distribuições de campo hiperfino em função da concentração de Gd. Pode-se observar que para concentrações $0 \leq x \leq 0,1$ há dois picos principais que podem indicar a presença de dois sítios magnéticos, cuja origem supõe que para estas concentrações ainda esteja se conservando tanto a simetria cristalina quanto a simetria magnética. Para $x > 0,1$ a distribuição de campo magnético hiperfino é mais alargada e não é possível distinguir mais de um pico. Isto reflete a desordem induzida pela substituição de Bi por Gd, e provavelmente esteja destruindo a estrutura magnética cicloidal dos spins de Fe. Pode-se observar também que as mudanças induzidas pela sub-

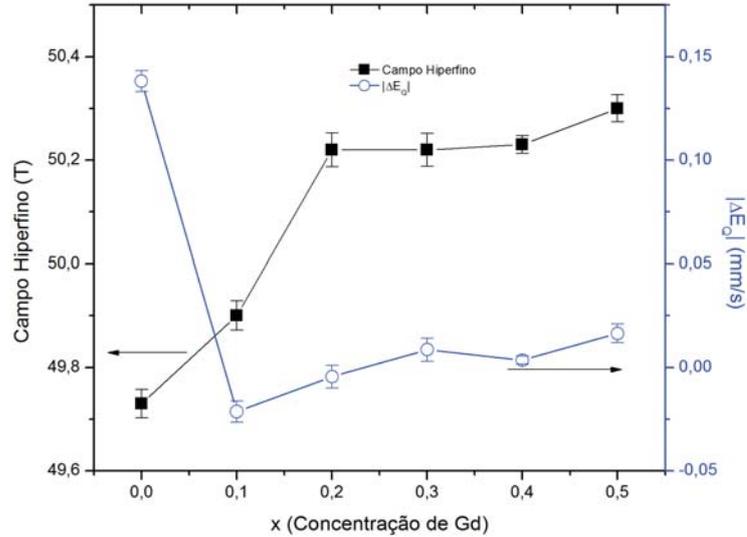


Figura 4.23: Parâmetros hiperfinos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ supondo distribuições de campo.

stituição do ion de Bi^{+3} pelo Gd^{+3} ocorrem para concentrações menores que no caso da dopagem com La, de acordo com os resultados estruturais encontrados. O sítio cristalino paramagnético correspondente às impurezas não ultrapassa 4% nas amostras analisadas (ver apêndice).

Após esta análise, e considerando as tentativas de ajustes para o caso da dopagem com La, consideramos a presença de duas componentes magnéticas. Os ajustes foram realizados com o programa NORMOS/SITE [65], e os parâmetros do ajuste obtidos são mostrados na figura 4.25. Uma componente magnética (I) foi relacionada com uma distribuição linear do ângulo entre spins adjacentes $\theta(x)$ ($\theta \simeq 55^\circ$ no ajuste), enquanto a outra componente (II) foi relacionada com a componente não linear de $\theta(x)$, como foi discutido anteriormente para o caso da dopagem com La.

A diminuição do desdobramento quadrupolar mostrado na figura 4.25 reflete a transição de fase estrutural ao dopar o sítio do Bi no sistema, assim como mostra que as duas componentes magnéticas correspondem a um sítio cristalográfico somente. O deslocamento isomérico sugere que o entorno eletrônico do ion de Fe^{+3} não está sendo alterado devido à substituição de Bi por Gd. Os campos magnéticos hiperfinos encontrados para

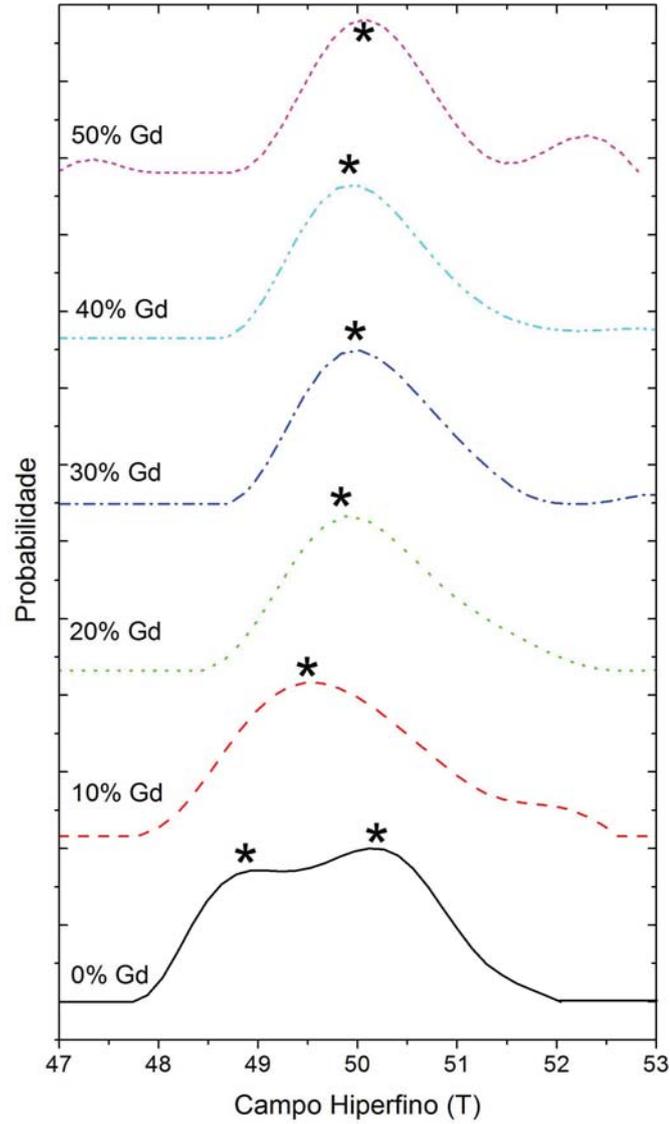


Figura 4.24: Distribuições de campo magnético hiperfino para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

as componentes magnéticas usadas no ajuste e a proporção de áreas mostram que, ao dopar o sistema, o sistema tende a adotar o ordenamento magnético do GdFeO_3 , cujo campo magnético hiperfino está em torno de $B_{hf} \simeq 50,3 \text{ T}$ [78], e mostra-se que a estrutura magnética cicloidal própria do BiFeO_3 está sendo destruída. A componente 2 está dando conta do ordenamento cicloidal e vemos que para dopagens acima de $x = 0,3$ a proporção de áreas para esta componente diminui fortemente.

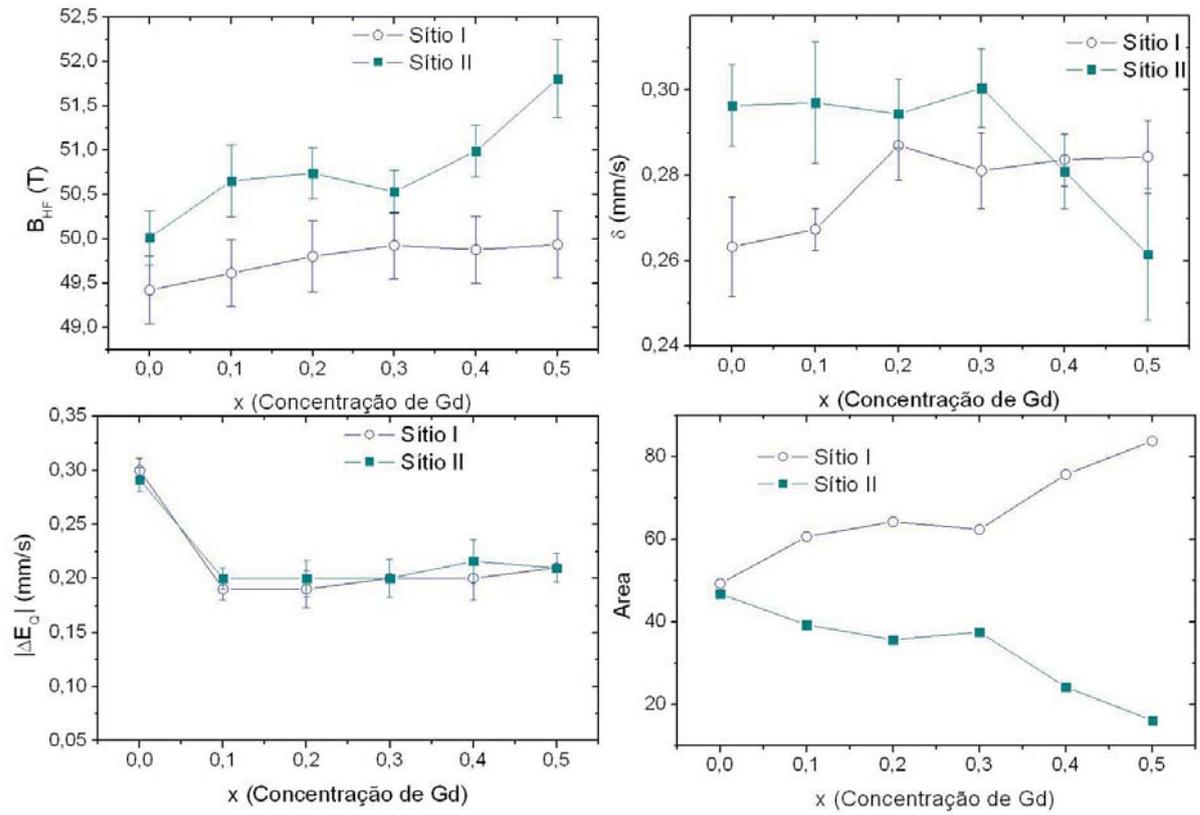


Figura 4.25: Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros da figura 4.21 no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ para o modelo de 2 componentes magnéticas.

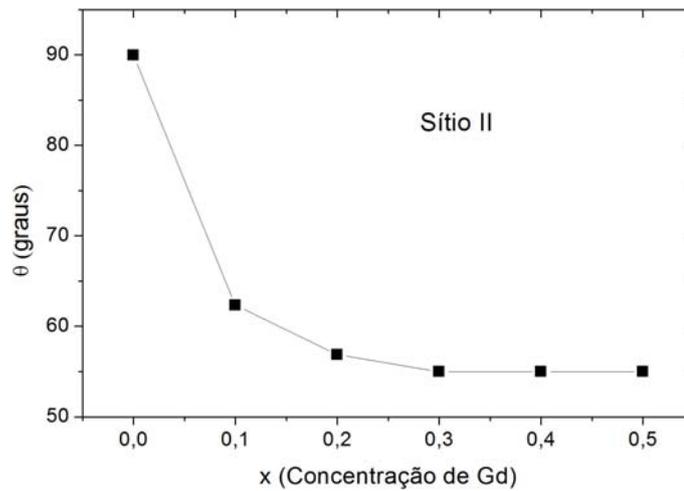


Figura 4.26: Comportamento do ângulo entre o campo magnético hiperfino B_{hf} e o eixo de quantização nuclear V_{ZZ} com a concentração de Gd no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

4.2.3 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi realizada através de medidas de histerese magnéticas a temperatura ambiente no magnetómetro SQUID. O propósito foi tentar estudar as mudanças nas propriedades magnéticas induzidas pela substituição do íon de Bi^{+3} por Gd^{+3} . A quantidade de amostra utilizada para cada medida foi de 10 mg aproximadamente. Estas curvas de histerese são mostradas na figura 4.27.

Observa-se da figura 4.27 que o ordenamento magnético parece passar de antiferromagnético com acoplamento cicloidal (BiFeO_3 , não há magnetização remanente nem campo coercivo considerável) para um ordenamento antiferromagnético com canting de spins ou ferromagnetismo fraco ($\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$). Para os compostos intermediários, a introdução de Gd parece levar a um comportamento magnético anisotrópico, apresentando valores não desprezíveis de magnetização remanente e campo coercivo. O comportamento encontrado aqui é o mesmo caso do caso do sistema dopado com La^{+3} (FM). Se observarmos cada curva na seqüência verificamos um aumento da pendente, fenômeno não observado no caso da dopagem com La^{+3} , que pode estar relacionado com o efeito do tamanho do íon no sítio do Bi^{+3} : a aparição do ferromagnetismo nestes sistemas é fortemente dependente do íon de dopagem [60, 61].

Através destas curvas de histerese foram extraídos o campo remanente e o campo coercivo correspondente a cada composição, como mostrado na figura 4.28. Pode ser observado que a dopagem faz com que o campo remanente aumente em uma ordem de grandeza para $x = 0,1$, ao mesmo tempo em que apresenta um campo coercivo relativamente baixo, indicando que para esta dopagem a introdução do íon de Gd^{+3} está distorcendo a estrutura magnética sem induzir anisotropia de domínios. Para $x = 0,2$ observa-se que a magnetização remanente atinge o valor máximo e um aumento do campo coercivo considerável. Esta mudança pode estar relacionada com a transição de fase estrutural e mudanças na estrutura magnética e cristalina, como observado através da distribuição de campo magnético hiperfino. Também, observando o comportamento do campo coercivo em função da dopagem, encontra-se que a anisotropia observada apresenta um decréscimo para valores maiores de $x = 0,3$ sugerindo que a estrutura de

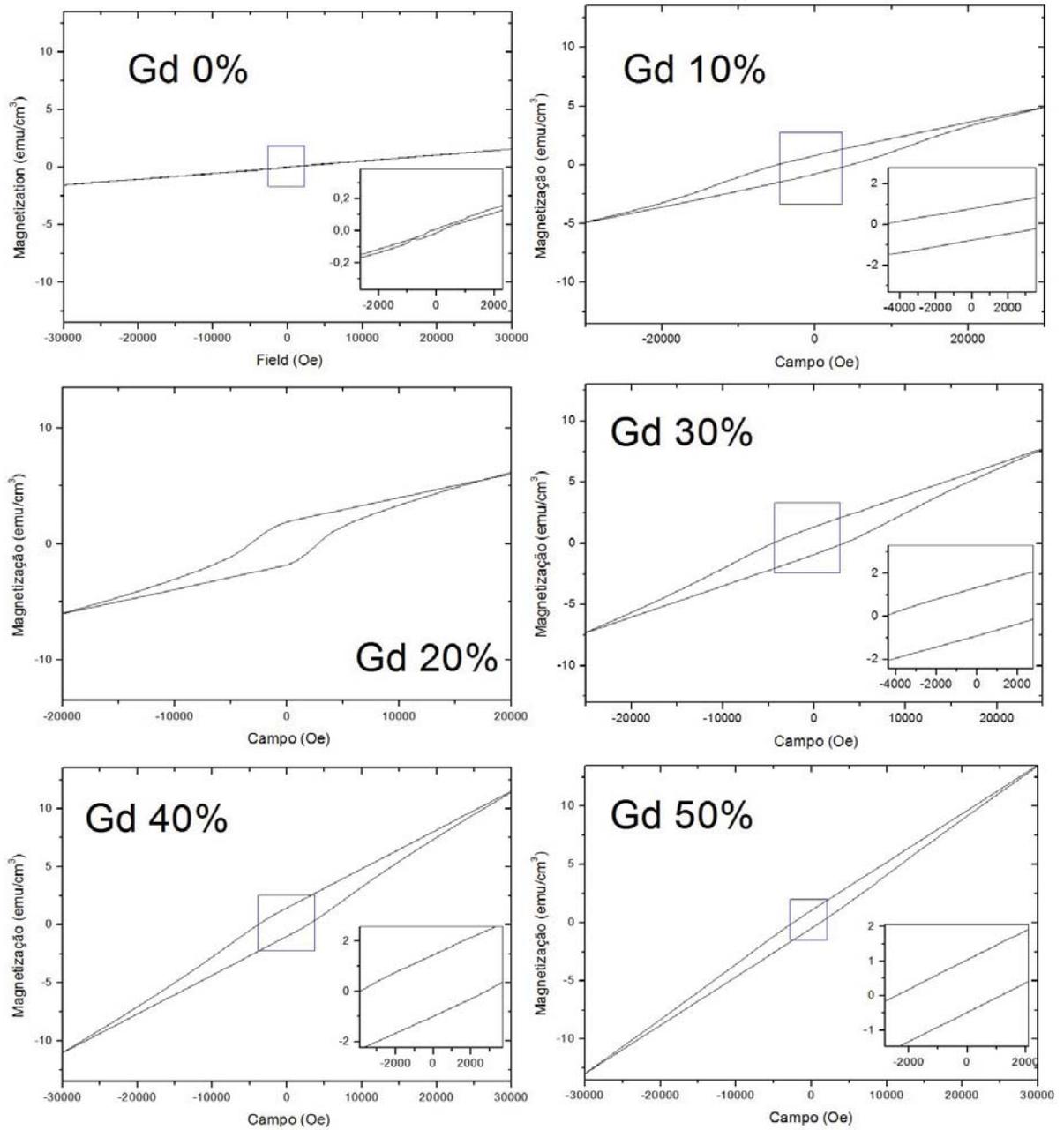


Figura 4.27: Curvas de histerese magnética à temperatura ambiente no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

domínios magnéticos pode estar perdendo anisotropia. Para dopagens maiores é de se esperar um ordenamento antiferromagnético com canting de spins similar ao do GdFeO_3 [78].

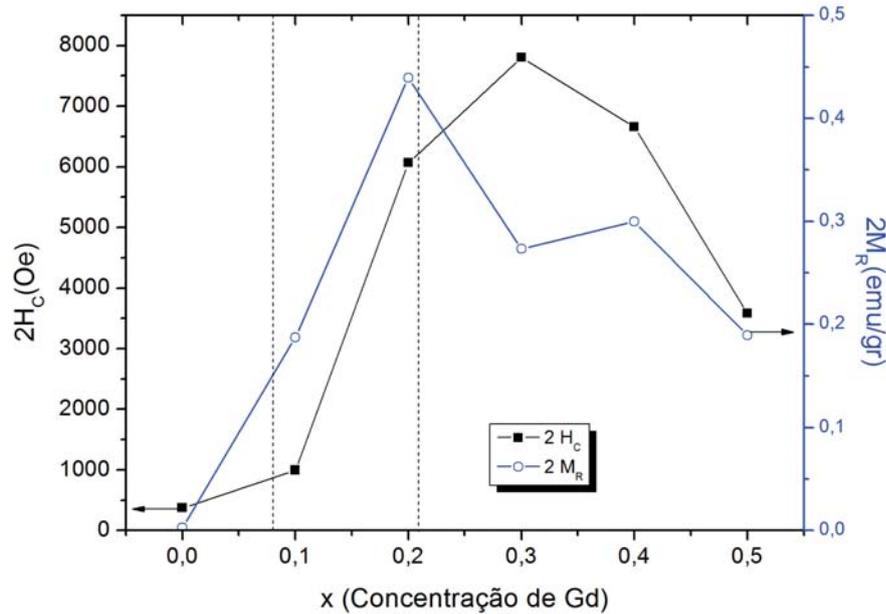


Figura 4.28: Valores de $2H_C$ e $2M_R$ obtidos a partir das curvas de histerese magnéticas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. Nota-se que para $x = 0,2$ o valor de campo coercivo e magnetização remanente são aumentados drasticamente.

4.2.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de constante dielétrica e perdas dielétricas em função da frequência ($100\text{Hz} - 1\text{MHz}$) e curvas de histerese ferroelétrica à temperatura ambiente. As medidas correspondentes à determinação da constante dielétrica em função da frequência são mostradas na figura 4.29. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) sob direção do Professor José Antonio Eiras.

Devido ao processo de preparação das amostras, a geometria e as dimensões das pastilhas foram diferentes para cada amostra, como mostrado na tabela 4.4. Estas amostras também foram colocadas num sistema de sputtering para fazer deposição de ouro sobre as superfícies para poder criar uma configuração de placas paralelas e, assim, poder determinar a constante dielétrica. Depois foram lixadas as bordas das amostras para evitar que o ouro depositado conduza corrente e assim realizar medidas de forma confiável. Mesmo assim, como observado na figura 4.29, algumas amostras tiveram

problemas com a determinação da constante dielétrica para baixas frequências, talvez devido a problemas com o contato ou com a densidade das amostras. Por exemplo, a amostra $\text{Bi}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{FeO}_3$ tem uma forte queda nos valores de constante dielétrica assim como nas perdas dielétricas, mostrando uma forte dependência com a condutividade do sistema.

x	t (mm)	d (cm)
0,1	0,95(1)	3,80(1)
0,2	1,00(1)	9,80(1)
0,3	0,95(1)	1,10(1)
0,4	1,05(1)	10,40(1)
0,5	1,05(1)	3,30(1)

Tabela 4.4: Dimensões das pastilhas usadas na determinação da constante dielétrica no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

Destaca-se na figura 4.29 a presença de condutividade elétrica nas amostras vista através das perdas dielétricas. Isto irá mascarar parcialmente a ferroeletricidade fazendo com que não seja possível determinar a polarização remanente do ciclo de histerese e o campo elétrico coercivo. Mesmo que os compostos sejam de fase única, o processo escolhido para a preparação das amostras não oferece a qualidade necessária para a determinação das propriedades elétricas. Uma das possíveis causas é a pouca densidade das amostras, que acaba afetando a determinação das propriedades elétricas pois ao fazer os contatos de placas paralelas induz condutividade (percolação). A presença de fases espúrias afeta também a determinação destas propriedades, pois estas impurezas contribuem para aumentar a condutividade elétrica quando estão na presença de um campo elétrico. De qualquer forma, diferentes caminhos para a preparação das amostras têm sido propostas e os resultados mudam para cada caso. Por exemplo, se comparamos os trabalhos de Zhang *et al* [45] no qual as amostras foram preparadas através de reação de estado sólido com esfriamento rápido (quenching), onde é reportada coexistência entre ferromagnetismo e ferroeletricidade; enquanto que no trabalho de Yuan *et al* [51] é reportada uma transição de fase de ferroelétrico - paraelétrico para dopagens menores

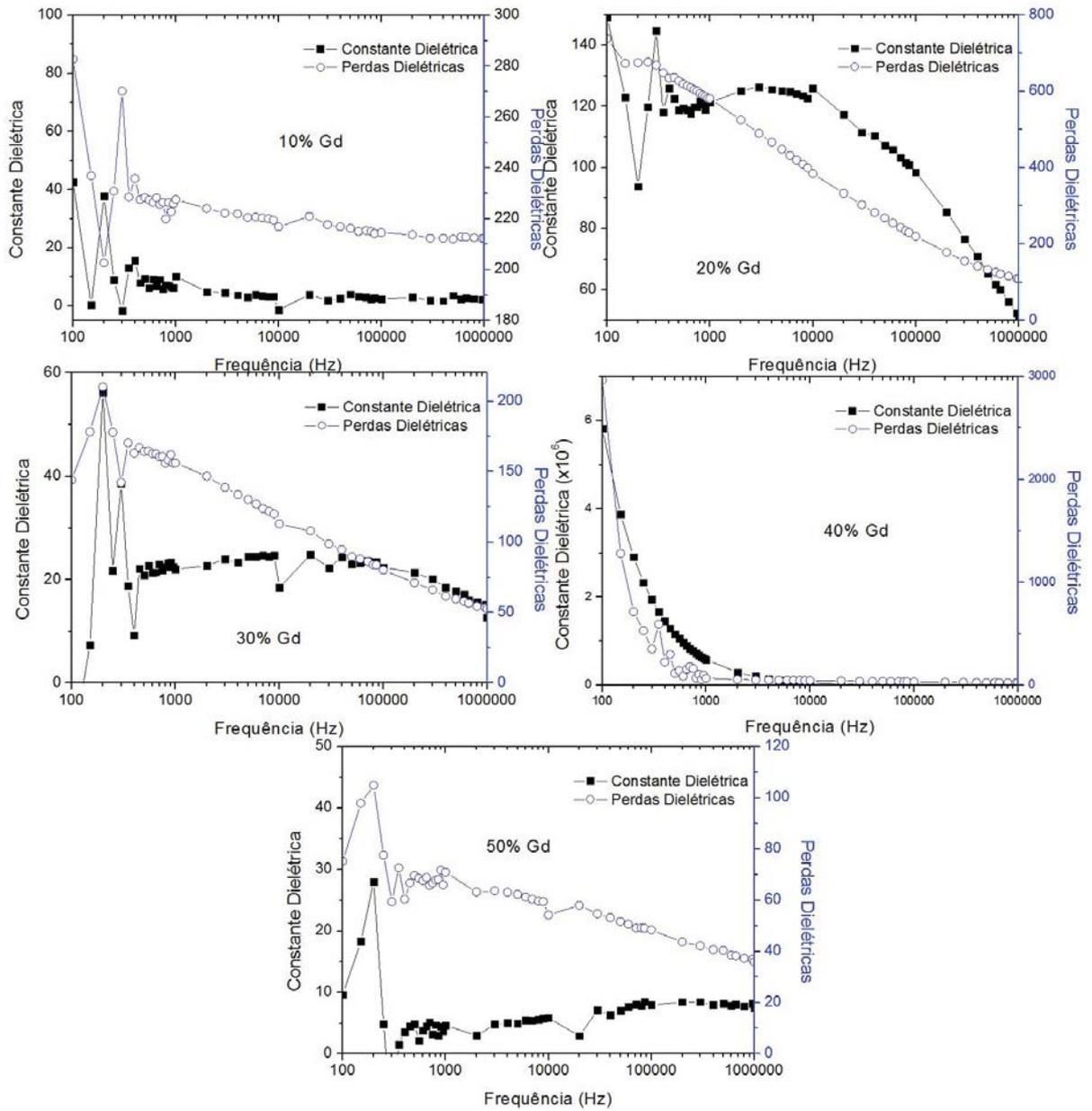


Figura 4.29: Constante dielétrica e perdas em função da frequência no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

do que $x = 0,25$, sendo que as amostras foram feitas através de moinho de bola (ball milling).

Na figura 4.30 são mostradas as curvas de histerese elétricas obtidas para as amostras correspondentes ao sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. Nota-se que a condutividade elétrica não permite a observação de um comportamento ferroelétrico definido, mostrando porém um comportamento não linear envolvendo perdas dielétricas [19, 20]. Embora o comporta-

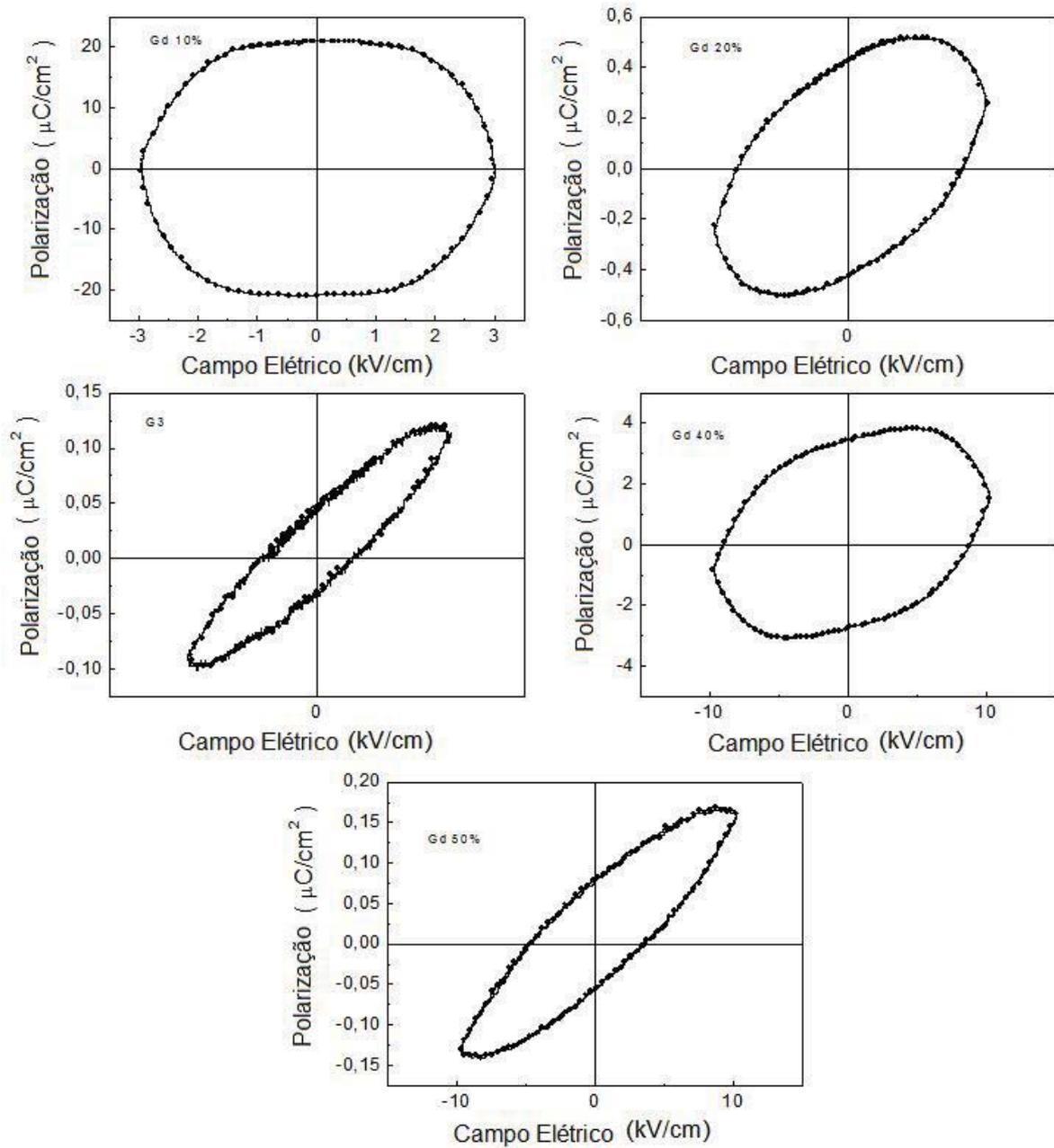


Figura 4.30: Curvas de histerese ferroelétrica medidas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. $f = 60$ Hz.

mento não seja conclusivo, algumas destas curvas parecem mostrar um comportamento ferroelétrico.

4.3 Discussão

A discussão dos resultados será centrada nas conseqüências da inclusão de terras raras no sítio do Bi^{+3} no BiFeO_3 , as mudanças nas propriedades físicas bem conhecidas do ponto de vista teórico [36, 40] e experimental [22, 27, 72]. É bem conhecido que o composto BiFeO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético tipo G com um acoplamento cicloidal de spins não comensurável com a rede. Também apresenta ordenamento ferroelétrico devido ao deslocamento de íons de Bi^{+3} e Fe^{+3} , isto é causado pelo par solitário de elétrons $6s^2$ no átomo de bismuto.

Para a coexistência de ordem elétrica e magnética simultânea é necessário que o ordenamento magnético esteja acoplado de forma cicloidal como no caso do TbMnO_3 [1, 79]. Ter acoplamento de spins sinusoidal não é suficiente para poder gerar uma polarização espontânea. Parece que neste tipo de compostos o ordenamento cicloidal faz com que seja introduzida alguma distorção no ordenamento de cargas gerando a polarização espontânea, fato que ainda não está totalmente esclarecido [18]. Um outro argumento pode ser que o ordenamento cicloidal induz uma quebra de simetria espacial que finalmente gera a polarização [79, 80], sendo isto causado pelo ordenamento magnético. No BiFeO_3 , o composto pode estar em fase ferroelétrica sem estar em fase ferromagnética, pois o T_C é maior que o T_N e a simetria do cristal e a estequiometria do composto fazem com que a simetria espacial seja quebrada sem ter ordenamento magnético. Isto pode indicar que o ordenamento cicloidal não é uma condição necessária para gerar ferroeletricidade, neste caso a quebra de simetria espacial faz com que o ordenamento de spins esteja modulado de forma cicloidal e vice-versa, um ordenamento cicloidal gera uma polarização espontânea.

Se tivermos um composto que apresente ordenamento cicloidal de spins que se propaga na direção \mathbf{Q} da forma

$$\mathbf{M} = M_1 \mathbf{e}_1 \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + M_2 \mathbf{e}_2 \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + M_3 \mathbf{e}_3 \quad (4.4)$$

e o eixo de rotação dos spins na direção \mathbf{e}_3 , pode ser gerada uma polarização média da forma[79]

$$\bar{\mathbf{P}} = \gamma \chi_p M_1 M_2 [\mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}]. \quad (4.5)$$

Se o acoplamento for sinusoidal então teremos $M_1 = 0$ ou $M_2 = 0$ e $\bar{\mathbf{P}} = 0$. No caso do BiFeO_3 em configuração hexagonal, a polarização está orientada ao longo do eixo $[001]$, ou $\mathbf{P} = P_3\mathbf{e}_3$; o correspondente ao vetor \mathbf{Q} está orientado ao longo do eixo $[110]$ ou $\mathbf{Q} = Q_1\mathbf{e}_1 + Q_2\mathbf{e}_2$, e o eixo de rotação dos spins é $[1-10]$ [80]. Assim, no caso do BiFeO_3 temos

$$\mathbf{P} \perp \mathbf{Q} \perp \mathbf{e},$$

ou seja, uma base de vetores ortogonais. No caso em que o ordenamento cicloidal seja descrito por duas ondas de spin density (SDW) não colineares com vetores de onda iguais

$$\mathbf{M} = M_1\mathbf{a}_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + \phi_1) + M_2\mathbf{a}_2 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + \phi_2)$$

e como consequência da interferência entre estas duas ondas a geração de uma polarização da forma

$$\bar{\mathbf{P}} = \gamma\chi_e M_1 M_2 \sin(\phi_2 - \phi_1) [\mathbf{Q} \times [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]] \quad (4.6)$$

que descreveria a formação de polarização elétrica através de um ordenamento cicloidal um pouco mais complicado [79].

Além disso, o ordenamento cicloidal para este composto encontrado é anisotrópico, com uma distribuição espacial de $\theta(x)$ não linear [72], sendo observadas distribuições de campo hiperfino através de NMR que permitiram deduzir a expressão (4.1). Se não tivéssemos o par solitário deslocando os átomos dentro da rede e gerando a polarização, o ordenamento magnético seria antiferromagnético tipo G com spins perpendiculares ao eixo c , como é comum nas ferritas com terras raras ou átomos cujo raio iônico é maior [81] (estrutura tipo “ GdFeO_3 ”). É possível quebrar o acoplamento cicloidal aplicando campos magnéticos altos (~ 20 T) onde se consegue efeito magnetoelétrico linear, pois há coexistência de ferroeletricidade e um ordenamento magnético que não é nulo macroscopicamente ou um ordenamento magnético com canting de spins[80].

Pensando no sistema estudado de uma forma simplificada, a substituição de átomos no sítio do Bi^{+3} reduz a polarização elétrica porque as distorções induzidas pelo íon de Bi^{+3} são reduzidas, favorecendo a supressão do ordenamento cicloidal graças à simetria de paridade espacial. Na verdade, o que estamos observando através dos resultados

de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer é que a inclusão de íons no sítio do Bi^{+3} tende a reduzir as distorções, aumentando a coordenação de 6 para 8 e mudando a simetria cristalina. Como consequência o deslocamento dos íons responsáveis pela polarização elétrica e, portanto, alteração do ordenamento cicloidal, tentam levar o sistema para um ordenamento antiferromagnético tipo G esperado. Além disso, a estrutura cicloidal não é completamente destruída como visto nas distribuições de campo hiperfino e através dos parâmetros hiperfinos determinados, o que abre a possibilidade de conservar polarização elétrica. Este fato que é refletido nas propriedades estruturais determinadas através dos refinamentos e é mostrado de forma direta nas curvas de histerese elétrica. A supressão induzida do ordenamento cicloidal permite que exista ordenamento de spins cuja magnetização não seja nula, quer dizer, pode ocorrer canting de spins e deslocamento de átomos que permite ter magnetização e polarização não nulas.

O que abre mais questões a serem resolvidas é o que acontece no meio destes dois extremos, pois como tinha sido encontrado por Khomchenko *et al* [60, 61], o tamanho do íon que entra na estrutura influencia fortemente o comportamento magnético do composto, como foi encontrado nesta tese que a simetria estrutural adotada é consequência da substituição e do tipo do íon que entra na estrutura. Isto traz como consequência que o comportamento magnético do sistema seja anisotrópico, diferente do ordenamento cicloidal e até apresentando comportamento similar ao ferromagnético com possível canting de spins. Assim, considerando que pode-se obter ordenamento antiferromagnético e quebra do ordenamento cicloidal com um campo magnético intenso aplicado na amostra, a substituição de íons pode ser considerada como uma pressão química exercida sobre o cristal do BiFeO_3 que distorce a estrutura cicloidal, até o ponto de suprimir a influência sobre os spins evitando que a magnetização seja nula mas sacrificando as propriedades elétricas, pois parece ter um decréscimo no deslocamento dos íons dentro do cristal.

Um mecanismo proposto é o seguinte: vamos supor o caso em que o eixo de rotação de spins \mathbf{e} e o vetor de propagação \mathbf{Q} sejam perpendiculares, como no caso de BiFeO_3 , e que a magnetização seja determinada pelo termo (4.1) ou (4.4). Quando as impurezas são introduzidas, o efeito delas sobre a estrutura cicloidal de spins teria que ser a quebra da ortogonalidade entre os vetores \mathbf{e} e \mathbf{Q} . Se for afetada a grandeza \mathbf{Q} , teria como

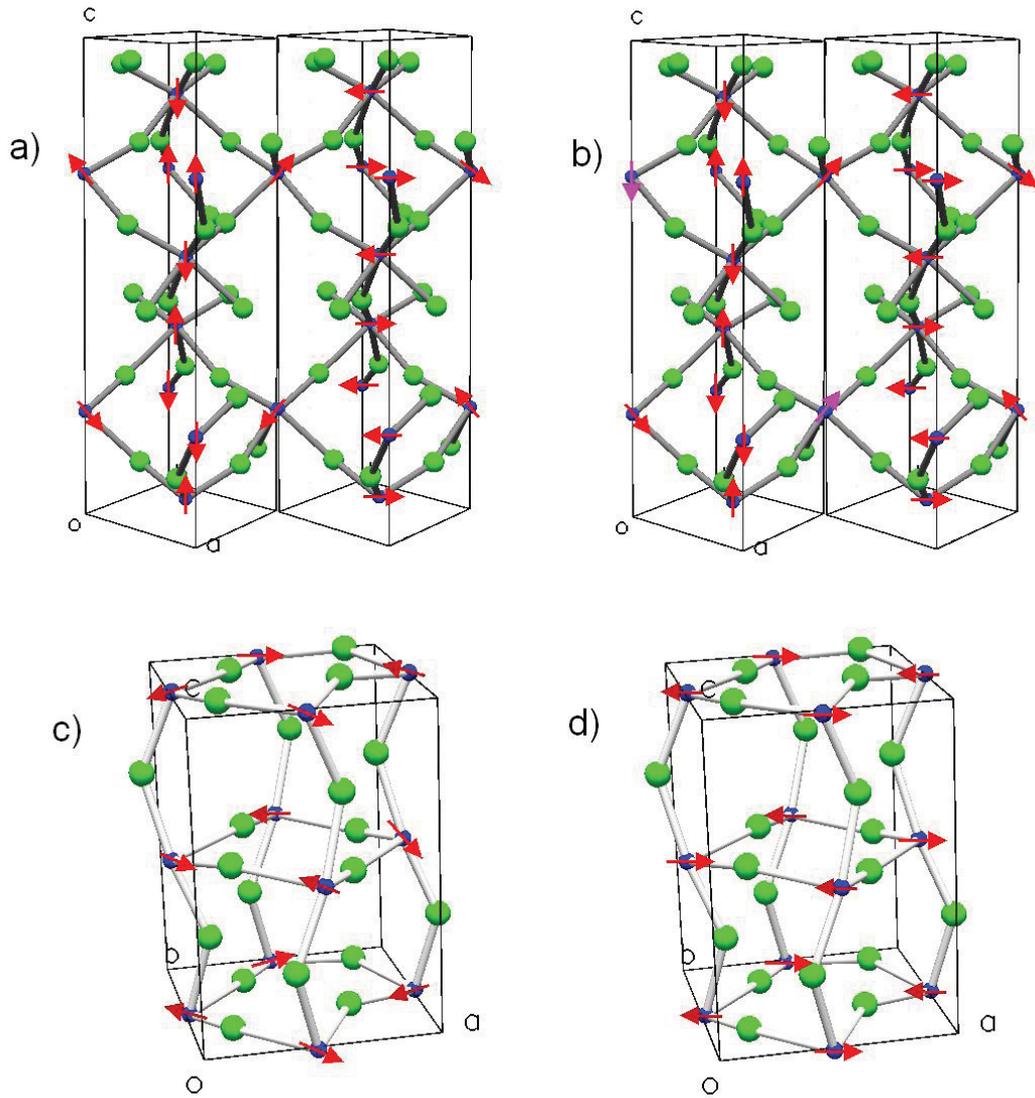


Figura 4.31: Esquema da quebra do ordenamento cicloidal de spins no $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. Em a) mostra-se o ordenamento característico do BiFeO_3 , enquanto em b) é ilustrada a distorção da estrutura magnética e cristalina devida à substituição. Em c) e d) são mostradas as estruturas correspondentes à supressão do acoplamento cicloidal, sendo para c) persistente um sinal de anisotropia e em d) mostra-se uma estrutura onde o acoplamento cicloidal é completamente suprimido. As bolas azuis são Fe^{+3} e as verdes são O^{-2} .

conseqüência uma mudança na direção da propagação do ordenamento cicloidal e a magnetização resultante não estaria sendo afetada. Se for afetado o eixo de rotação de spins e uma redução da polarização fosse esperada então a tendência seria que os vetores \mathbf{e} e \mathbf{Q} fossem colineares e a redução da polarização traria como conseqüência uma mudança de simetria no cristal para recuperar a simetria espacial. Mas isto não é suficiente para

explicar o comportamento magnético observado, pois mesmo assim a magnetização no sistema seria zero.

É claro que, a partir dos resultados de espectroscopia Mössbauer e de histerese elétrica, o vetor \mathbf{M} da equação (4.4) deve sofrer uma mudança devido à inclusão de íons realizada, isto porque está aumentando a simetria espacial no cristal e, portanto, reduzindo ou modificando o acoplamento cicloidal, como já foi discutido. A diminuição da polarização elétrica tende a quebrar o acoplamento cicloidal. Poderia estar ocorrendo uma mudança de fases na expressão para \mathbf{M} que conduz à expressão (4.6), isto é, se para o caso $x = 0$ temos $\phi_1 = 0$ e $\phi_2 = -\frac{\pi}{2}$ então para casos onde $x > 0$ poderemos ter estes valores das fases modificados, estando estas fases relacionadas com o grau de distorção da rede (figura 4.31).

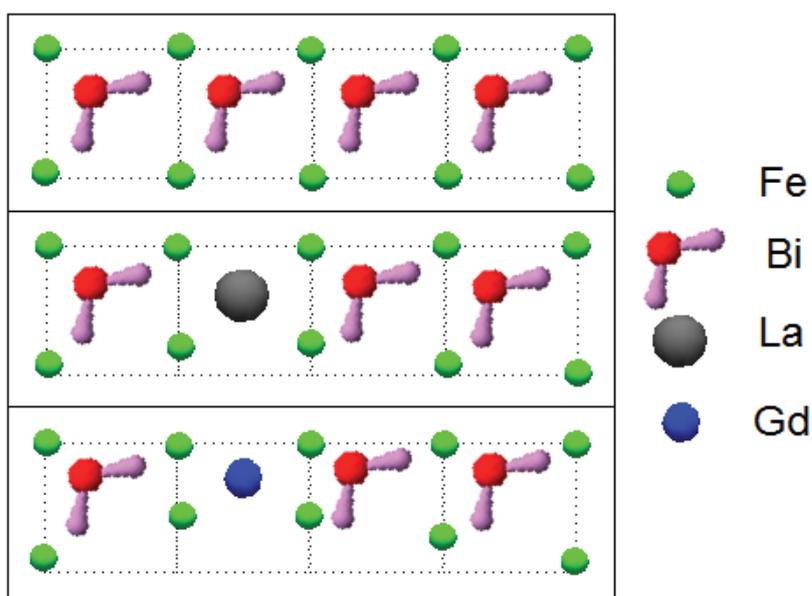


Figura 4.32: Esquema do efeito do tamanho do íon de terra rara nas propriedades estruturais do $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. Mostra-se que quanto menor seja o átomo de terra rara mais diferenciada e abrupta será a transição de fase estrutural devido à distorção induzida na estrutura.

Finalmente, o papel do raio iônico do íon substituinte na estrutura corresponde à facilidade para reduzir o acoplamento cicloidal, isto porque se o íon entrante for maior do que o átomo do íon hospede (La^{+3} - Bi^{+3}) é possível conservar a coordenação do sítio, pois a diferença de tamanho conserva a anisotropia na estrutura, de natureza diferente

à anisotropia estrutural induzida pelo par solitário do íon de Bi^{+3} , mas permite conservar a quebra de simetria espacial diminuindo a simetria estrutural. Se os tamanhos forem iguais, isto irá permitir recuperar a coordenação do sítio de uma forma mais fácil, suprimindo a quebra de simetria espacial ($\text{Gd}^{+3} - \text{Bi}^{+3}$), mas isto vai fazer com que a transição entre o ordenamento antiferromagnético com estrutura cicloidal e o ordenamento antiferromagnético seja abrupta (figuras 4.32 e 4.33).

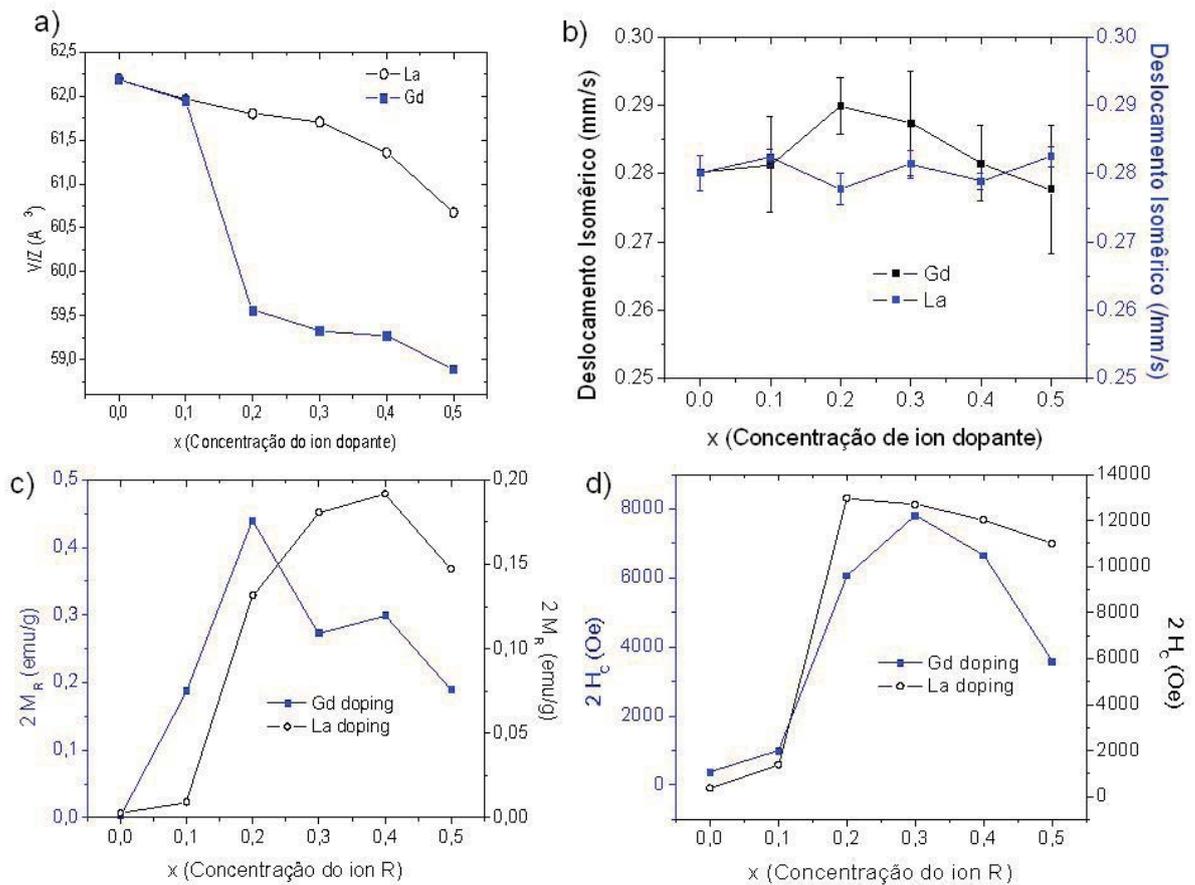


Figura 4.33: Efeito do tamanho da terra rara nas grandezas determinadas no $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$. Em a) mostra-se como é refletido o efeito do tamanho do íon de terra rara no comportamento do volume da célula de perovskita, em b) mostra-se que há influência no comportamento do deslocamento isomérico, em c) e d) são mostrados os comportamentos do campo coercivo e a magnetização remanente destacando o efeito do tamanho do íon de terra rara.

Capítulo 5

Conclusões

Os compostos multiferroicos baseados na dopagem com terras raras no sítio A da perovskita BiFeO_3 preparados e caracterizados através das técnicas mostradas nesta tese apresentam um comportamento multiferroico. A preparação das amostras e a posterior interpretação dos resultados obtidos através da difração de raios X, da determinação da constante dielétrica e o deslocamento isomérico da espectroscopia Mössbauer mostrou que foi possível obter compostos em fase única ($> 96\%$). Além disso, através de técnicas químicas, foi possível remover algumas impurezas e os átomos de ferro conservaram a configuração octaedral própria das perovskitas. Mas ainda falta encontrar um procedimento simples que ofereça maior qualidade nas amostras para evitar a formação de impurezas e aumentar sua densidade para poder obter de forma clara as propriedades ferroelétricas do sistema. Mesmo assim, a qualidade das amostras permite fazer interpretações sobre as mudanças induzidas e as amostras obtidas por meio deste método seriam candidatas ótimas para alvos para depositar filmes finos, por exemplo.

Através da dopagem foi possível observar uma mudança nas propriedades estruturais, dependente do tipo do íon com o qual está sendo realizada a substituição. Para átomos maiores que o átomo de bismuto, é induzida uma redução progressiva na simetria cristalina, estando correlacionada com as mudanças nos parâmetros hiperfinos determinados através da espectroscopia Mössbauer, que mostram também esta mudança progressiva de simetria através da mudança do momento de quadrupólo. Esta redução da simetria vai favorecer o comportamento ferromagnético das amostras sem perder o

caráter ferroelétrico. É mostrado que a perda do ordenamento cicloidal de spins está relacionada com um decréscimo no volume da cela unitária, assim como a distorção do ordenamento cicloidal e o ordenamento ferromagnético estão relacionados com o tipo de simetria que é induzida pela substituição do Bi. Para átomos de menor tamanho esta redução de simetria é difícil de notar e o que se encontra é que o sistema deixa de ter ordenamento cicloidal de spins e passa a quebrar totalmente o ordenamento, passando por uma pequena faixa onde tem indução de anisotropia magnética. É mostrado também que mesmo destruindo o ordenamento cicloidal, pode persistir um comportamento ferroelétrico fraco devido à presença do átomo de bismuto na rede que ainda a distorce, conservando uma simetria polar. Todos os compostos apresentam comportamento ferroelétrico mascarado pela condutividade, o que permitiria ter ferromagnetismo e ferroeletricidade e estabelecer as origens de cada ordenamento através das interpretações discutidas anteriormente.

Outro resultado importante é a forma em que são interpretados os dados de espectroscopia Mössbauer, pois para este caso temos dificuldade de apresentar acoplamento magnético de spins ao longo da rede, o que nos fez supor mais de uma componente magnética. Anteriormente eram feitos ajustes com dois sítios cristalográficos para o BiFeO_3 , mas a interpretação destes resultados não era clara. Mesmo assim, foram feitos ajustes com 2 sítios como uma aproximação ao problema sendo consideradas duas componentes magnéticas relacionadas com a linearidade e a não linearidade da distribuição angular do campo hiperfino no sítio do íon de ferro. A partir destes resultados, é mostrado que efetivamente a tendência é passar de acoplamento cicloidal de spins para ordenamento antiferromagnético tipo G (estrutura tipo GdFeO_3).

Através dos ajustes realizados com distribuições de campo magnético hiperfino foi observada a forma da distribuição de campo, sendo a primeira vez que uma distribuição é proposta desta forma, através de espectroscopia Mössbauer, para o nosso conhecimento. Além disso, é possível observar a deformação desta distribuição devida à introdução da terra rara na estrutura. Através deste resultado, foi possível concluir que para concentrações menores de terra rara no cristal está se distorcendo a estrutura cicloidal de spins e para concentrações maiores está se quebrando esta estrutura possibilitando a coex-

istência de ferromagnetismo e ferroeletricidade. Também é observado de forma clara o papel do tamanho do íon dopante no ordenamento magnético e a facilidade para quebrar o ordenamento magnético cicloidal, que afinal, terá um papel importante na preparação de compostos com ferromagnetismo e ferroeletricidade, o qual é o propósito dos compostos multiferroicos.

Esta tese aponta para novos estudos para melhorar a interpretação dos resultados através da elaboração de amostras de melhor qualidade e de monocristais para estudar os fenômenos que ocorrem neste tipo de sistemas e poder correlacionar as grandezas elétricas com as magnéticas para tentar esclarecer as possíveis propriedades magnetoelétricas destes sistemas. Seria importante também preparar um número suficiente de amostras na faixa onde são obtidas as mudanças significativas para poder seguir de forma mais clara a evolução deste sistema. É necessário fazer um estudo das propriedades aqui determinadas em função da temperatura, pois a substituição de átomos deverá mudar as propriedades térmicas do sistema. As temperaturas de transição terão que mudar e seria muito interessante observar mudanças e correlações entre propriedades elétricas e magnéticas através de uma varredura em função da temperatura, especialmente na vizinhança da transição magnética. Estes dados foram buscados nesta tese, mas a qualidade das amostras não permitiu obter resultados aceitáveis e foram descartados.

Finalmente, tentando ir além das propriedades encontradas nesta tese, seria muito interessante estudar como é quebrado o ordenamento cicloidal de spins em outros sistemas multiferroicos através da espectroscopia Mössbauer, que é uma técnica ideal a ser usada neste caso, pois oferece uma visão interna do que ocorre com o ordenamento magnético do sistema. Poderia-se tentar esclarecer através de evidência experimental como é que ocorre e quais são as condições para que seja obtido ordenamento magnético cicloidal ao longo da rede e tentar correlacionar isso com a presença de ferroeletricidade no sistema e vice-versa.

Apêndice A

Dados estruturais correspondentes aos refinamentos

Aqui, nestes apêndices, serão relatados os parâmetros obtidos a partir dos refinamentos Rietveld para cada padrão correspondente a cada amostra. Os parâmetros a serem apresentados são os parâmetros de rede, o volume da cela unitária, posições atômicas, multiplicidades e valores de ocupação atômica, parâmetros de deslocamento térmico.

x	R_{wp}	R_p	χ^2	R_{Bragg}^2	Simetria
0	0,0901	0,0688	2,765	0,0488	$R3c$
0,1	0,0566	0,0389	2,1	0,0421	$P1$
0,2	0,0724	0,0522	3,389	0,0313	$P1$
0,3	0,0868	0,0678	2,54	0,061	$C2$
0,4	0,0827	0,0624	4,382	0,0515	$C2$
0,5	0,1123	0,0862	2,708	0,0461	$Pbn2_1$

Tabela A.1: Parâmetros dos refinamentos para o sistema BLFO.

x	R_{wp}	R_p	χ^2	R_{Bragg}^2
0	0,0901	0,0688	2,765	0,0488
0,1	0,0650	0,0517	1,659	0,0314
0,2	0,0739	0,0585	1,847	0,0576
0,3	0,0759	0,0576	3,496	0,0260
0,4	0,1131	0,0925	2,645	0,0468
0,5	0,1124	0,0888	3,342	0,0409

Tabela A.2: Parâmetros dos refinamentos para o sistema BGFO.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	Simetria
BiFeO ₃	5,576(3)	5,576(3)	13,861(11)	90	90	120	373,17(4)	8,171	<i>R3c</i>
Bi _{0,9} La _{0,1} FeO ₃	3,963(1)	3,967(1)	3,948(2)	89,648(6)	89,418(8)	89,495(5)	61,96(3)	7,82	<i>P1</i>
Bi _{0,8} La _{0,2} FeO ₃	3,963(1)	3,960(1)	3,934(1)	89,819(5)	89,405(6)	89,448(6)	61,80(4)	8,029	<i>P1</i>
Bi _{0,7} La _{0,3} FeO ₃	9,648(8)	5,575(3)	9,753(8)	90	109,798(1)	90	493,62(7)	7,853	<i>C2</i>
Bi _{0,6} La _{0,4} FeO ₃	9,638(4)	5,564(2)	9,733(5)	90	109,887(5)	90	490,82(3)	7,708	<i>C2</i>
Bi _{0,5} La _{0,5} FeO ₃	5,547(2)	5,584(4)	7,832(4)	90	90	90	242,69(2)	7,603	<i>Pna2₁</i>
BiFeO ₃	5,576(3)	5,576(3)	13,861(1)	90	90	120	373,17(4)	8,171	<i>R3c</i>
Bi _{0,9} Gd _{0,1} FeO ₃	5,572(1)	5,572(1)	13,8207(6)	90	90	120	371,59(2)	8,249	<i>R3c</i> (89,897%)
	5,429(1)	5,628(9)	7,803(2)	90	90	90	238,40(8)	8,572	<i>Pbn2₁</i> (10,103%)
Bi _{0,8} Gd _{0,2} FeO ₃	5,568(7)	5,568(7)	13,823(3)	90	90	120	371,19(1)	8,119	<i>R3c</i> (27,945%)
	5,424(2)	5,630(2)	7,795(3)	90	90	90	238,07(2)	8,439	<i>Pbn2₁</i> (72,055%)
Bi _{0,7} Gd _{0,3} FeO ₃	5,418(2)	5,631(2)	7,785(4)	90	90	90	237,51(3)	8,315	<i>Pbn2₁</i>
Bi _{0,6} Gd _{0,4} FeO ₃	5,413(2)	5,630(2)	7,776(4)	90	90	90	236,96(2)	8,189	<i>Pbn2₁</i>
Bi _{0,5} Gd _{0,5} FeO ₃	5,404(3)	5,629(2)	7,762(4)	90	90	90	236,17(2)	8,070	<i>Pbn2₁</i>

Tabela A.3: Parâmetros de rede obtidos dos refinamentos Rietveld.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi^{+3}	0	0	-0,0037	6	0,929	-0,0126
Fe^{+3}	0	0	0,7185	6	1,1443	0,0384
O^{-2}	0,9042	0,2318	0,6159	18	1	-0,0152

Tabela A.4: Posições atômicas para o BiFeO_3 . Simetria trigonal $R3c$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi^{+3}	-0,0319	-0,0128	-0,0549	1	0,9	0,0054
La^{+3}	0,0003	0,0020	-0,0100	1	0,1	0,5347
Fe^{+3}	0,5207	0,4588	0,4234	1	1	0,1092
O^{-2}	0,0321	0,6102	0,4327	1	1	-0,09
O^{-2}	0,5546	0,1743	0,6326	1	1	0,2669
O^{-2}	0,2522	0,4240	0,1646	1	1	0,1141

Tabela A.5: Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$. Simetria triclinica $P1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi^{+3}	-0,0049	-0,0452	-0,0757	1	0,8	0,0082
La^{+3}	-0,0008	0,0245	0,0469	1	0,2	0,5851
Fe^{+3}	0,55518	0,5213	0,4573	1	1	0,2894
O^{-2}	0,0482	0,5256	0,5333	1	1	-0,05046
O^{-2}	0,5271	0,0703	0,5589	1	1	0,05776
O^{-2}	0,4276	0,3623	0,0055	1	1	0,153

Tabela A.6: Posições atômicas para o $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$. Simetria triclinica $P1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,1197	-0,0195	0,3783	4	0,7	-0,0544
La ⁺³	0,1720	0,0391	0,3603	4	0,3	-0,0662
Bi ⁺³	0,3620	0,0157	0,1140	4	0,7	-0,0624
La ⁺³	0,4064	-0,0660	0,1399	4	0,3	-0,09
Fe ⁺³	0	-0,0074	0	2	1	-0,0187
Fe ⁺³	0,5	0,0009	0,5	2	1	-0,06632
Fe ⁺³	0,2232	0,0057	0,7273	4	1	0,2244
O ⁻²	0,2582	-0,0011	0,8168	4	1	-0,0890
O ⁻²	0,4172	-0,0219	0,6975	4	1	-0,0689
O ⁻²	-0,0978	0,4252	0,6007	4	1	-0,0669
O ⁻²	0,3689	0,1982	0,3343	4	1	-0,09
O ⁻²	0,41608	0,1577	0,9285	4	1	-0,0295
O ⁻²	0,1248	0,2444	0,1377	4	1	-0,09

Tabela A.7: Posições atômicas para o Bi_{0,7}La_{0,3}FeO₃. Simetria monoclinica $C2$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,1135	0,1023	0,3875	4	0,6	0,0624
La ⁺³	0,1496	0,0706	0,3497	4	0,4	-0,0353
Bi ⁺³	0,3653	0,1062	0,1147	4	0,6	0,1310
La ⁺³	0,3830	0,0583	0,1659	4	0,4	-0,09
Fe ⁺³	0	0,0614	0	2	1	-0,0400
Fe ⁺³	0,5	0,0661	0,5	2	1	0,06902
Fe ⁺³	0,2394	0,0725	0,7475	4	1	-0,0309
O ⁻²	-0,1435	-0,1228	0,8755	4	1	-0,0683
O ⁻²	0,6251	0,2992	0,6822	4	1	0,3573
O ⁻²	0,1488	0,3677	0,5942	4	1	0,0997
O ⁻²	0,4397	0,3558	0,3577	4	1	-0,0360
hline O ⁻²	0,3580	0,1399	0,6199	4	1	-0,0383
O ⁻²	0,0623	0,3390	0,1469	4	1	0,2549

Tabela A.8: Posições atômicas para o Bi_{0,6}La_{0,4}FeO₃. Simetria monoclinica $C2$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,0082	0,0035	0,7154	4	0,5	0,0332
La ⁺³	0,1061	0,0746	0,8837	4	0,5	0,8
Fe ⁺³	0,0109	0,4969	0,0053	4	1	0,1833
O ⁻²	-0,0364	0,4705	0,7435	4	1	0,0512
O ⁻²	0,1666	0,2392	0,4530	4	1	0,074
O ⁻²	0,3281	0,4928	0,4742	4	1	-0,09

Tabela A.9: Posições atômicas para o Bi_{0,5}La_{0,5}FeO₃. Simetria ortorrômbica $Pna2_1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0	0	-0,0870	6	0,9	-0,0232
Gd ⁺³	0	0	0,1027	6	0,1	0,0537
Fe ⁺³	0	0	0,6866	6	1	0,0042
O ⁻²	0,8813	0,2293	0,6254	18	1	0,0094
Bi ⁺³	0,0165	0,0364	0,2227	4	0,9	-0,0304
Gd ⁺³	-0,0667	0,0541	0,2867	4	0,1	-0,0365
Fe ⁺³	0,0255	0,5323	-0,0101	4	1	0,0263
O ⁻²	0,0396	0,4658	0,2391	4	1	-0,09
O ⁻²	0,6817	0,2725	0,0699	4	1	-0,09
O ⁻²	0,6741	0,1645	0,4740	4	1	0,1382

Tabela A.10: Posições atômicas para o Bi_{0,9}Gd_{0,1}FeO₃. Simetria $R3c + Pbn2_1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0	0	-0,0636	6	0,8	0,0010
Gd ⁺³	0	0	0,0854	6	0,2	0,1074
Fe ⁺³	0	0	0,6712	6	1	0,0298
O ⁻²	0,7914	0,1974	0,6346	18	1	0,0611
Bi ⁺³	0,0051	0,0382	0,2266	4	0,8	-0,0343
Gd ⁺³	-0,0253	0,0798	0,2854	4	0,2	-0,0226
Fe ⁺³	0,0110	0,5316	-0,0134	4	1	-0,0503
O ⁻²	0,0879	0,4593	0,2390	4	1	-0,09
O ⁻²	0,6997	0,2923	0,0504	4	1	-0,09
O ⁻²	0,7060	0,1563	0,4805	4	1	0,1210

Tabela A.11: Posições atômicas para o Bi_{0,8}Gd_{0,2}FeO₃. Simetria $R3c + Pbn2_1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,0106	0,0425	0,2248	4	0,7	-0,0141
Gd ⁺³	-0,0319	0,0562	0,2755	4	0,3	-0,0358
Fe ⁺³	0,0178	0,4954	-0,0093	4	1	-0,0314
O ⁻²	0,1121	0,4507	0,2443	4	1	-0,0908
O ⁻²	0,68623	0,3116	0,02440	4	1	-0,09
O ⁻²	0,7324	0,1938	0,4851	4	1	0,3211

Tabela A.12: Posições atômicas para o Bi_{0,7}Gd_{0,3}FeO₃. Simetria $Pbn2_1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,0131	0,0416	0,2293	4	0,6	-0,0339
Gd ⁺³	-0,0327	0,0560	0,2739	4	0,4	-0,0755
Fe ⁺³	0,0246	0,5128	-0,0115	4	1	-0,0498
O ⁻²	0,1039	0,4507	0,2448	4	1	0,0610
O ⁻²	0,6896	0,3140	0,0280	4	1	-0,09
O ⁻²	0,6947	0,1690	0,4804	4	1	0,1361

Tabela A.13: Posições atômicas para o Bi_{0,6}Gd_{0,4}FeO₃. Simetria $Pbn2_1$.

Átomo	x	y	z	Multiplicity	Occupancy	B (\AA^2)
Bi ⁺³	0,0107	0,0439	0,2289	4	0,5	-0,0196
Gd ⁺³	-0,0283	0,0562	0,2729	4	0,5	-0,0685
Fe ⁺³	0,0229	0,5124	-0,0123	4	1	-0,0288
O ⁻²	0,1157	0,4498	0,24633	4	1	0,0887
O ⁻²	0,6802	0,3119	0,0266	4	1	-0,09
O ⁻²	0,6810	0,1637	0,4825	4	1	0,1347

Tabela A.14: Posições atômicas para o Bi_{0,5}Gd_{0,5}FeO₃. Simetria $Pbn2_1$.

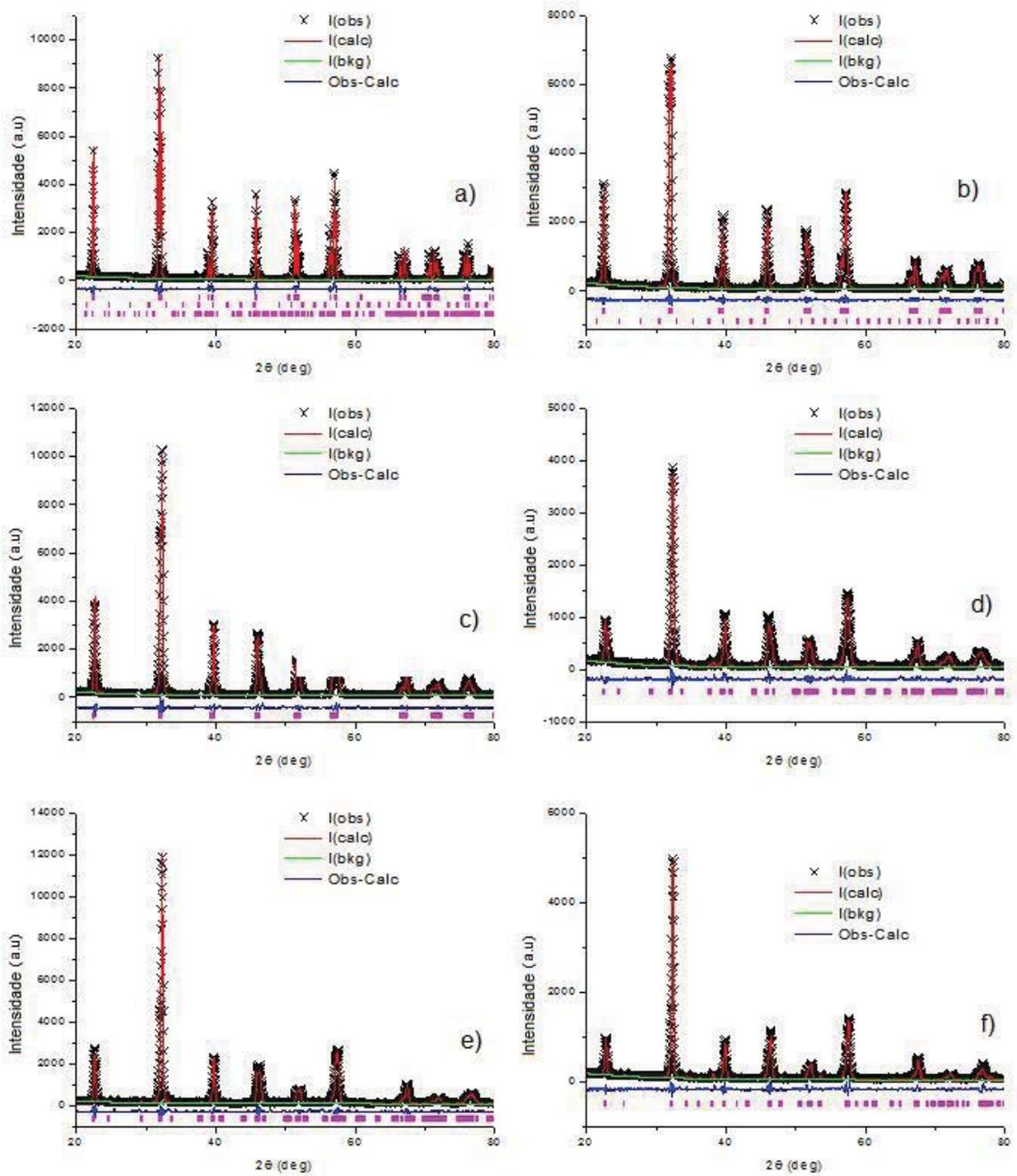


Figura A.1: Refinamentos de estrutura feitos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. a)-f) mostra a seqüência entre $x = 0$ e $x = 0,5$.

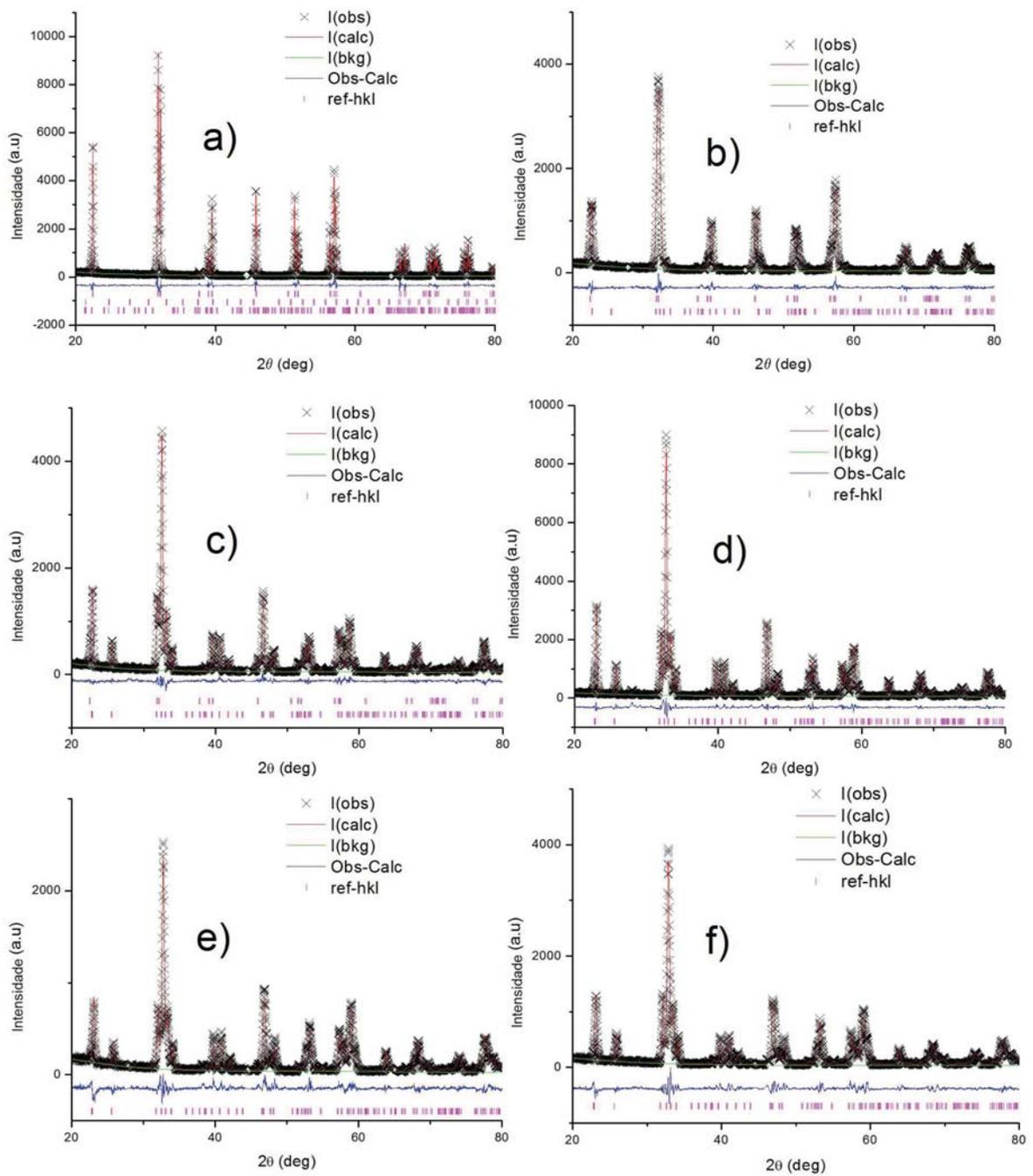


Figura A.2: Refinamentos de estrutura feitos para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. a)-f) mostra a seqüência entre $x = 0$ e $x = 0,5$.

Apêndice B

Ajustes Mössbauer para duas componentes Magnéticas

Neste apêndice serão mostrados os ajustes Mössbauer realizados para cada uma das 11 amostras analisadas. Estes ajustes seguem o modelo proposto de duas componentes magnéticas que dão conta da estrutura magnética nestes sistemas..

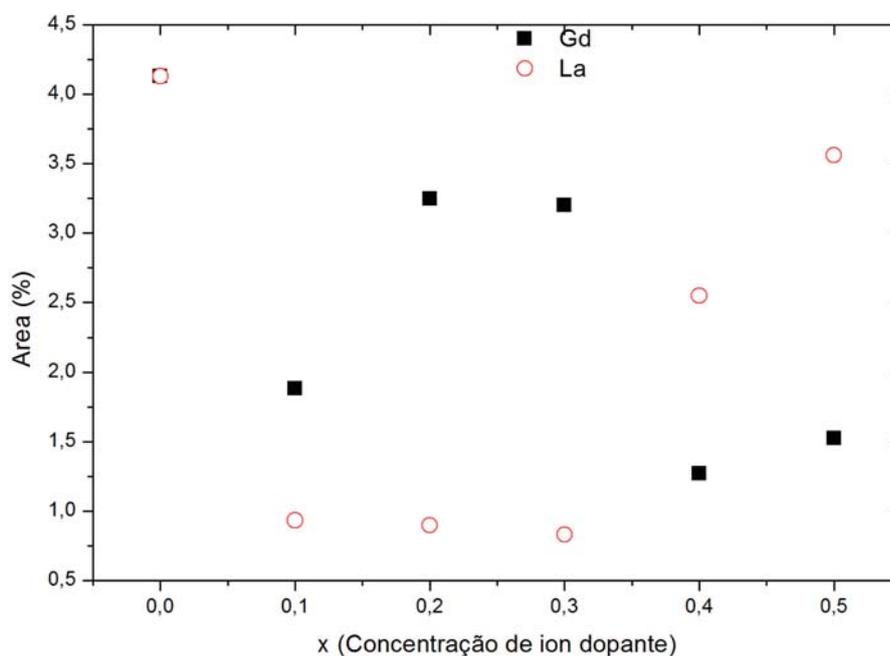


Figura B.1: Relação de áreas para a componente paramagnética ajustada no modelo de distribuições de campo hiperfino nos sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

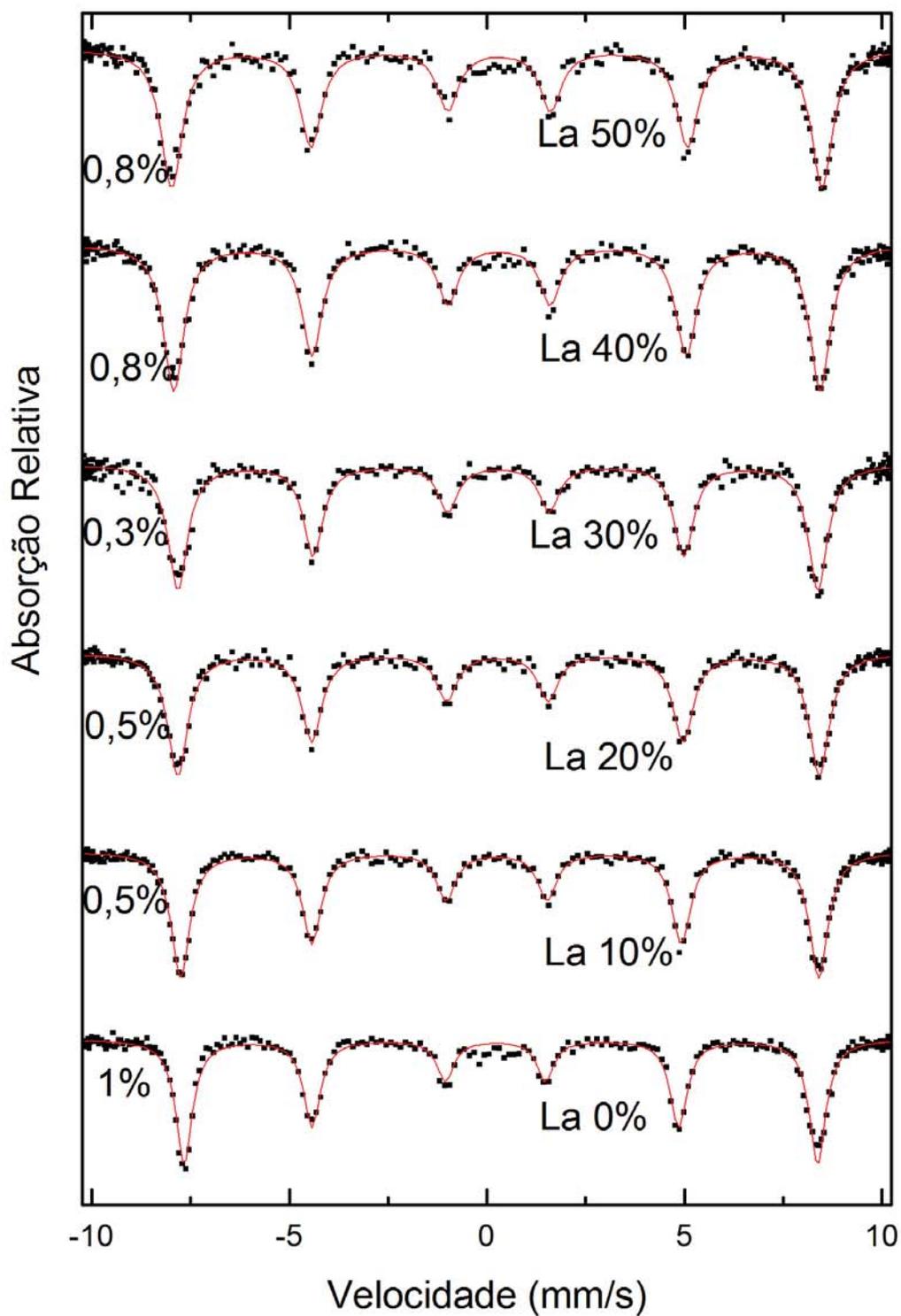


Figura B.2: Ajuste Mössbauer com 1 componente magnética para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

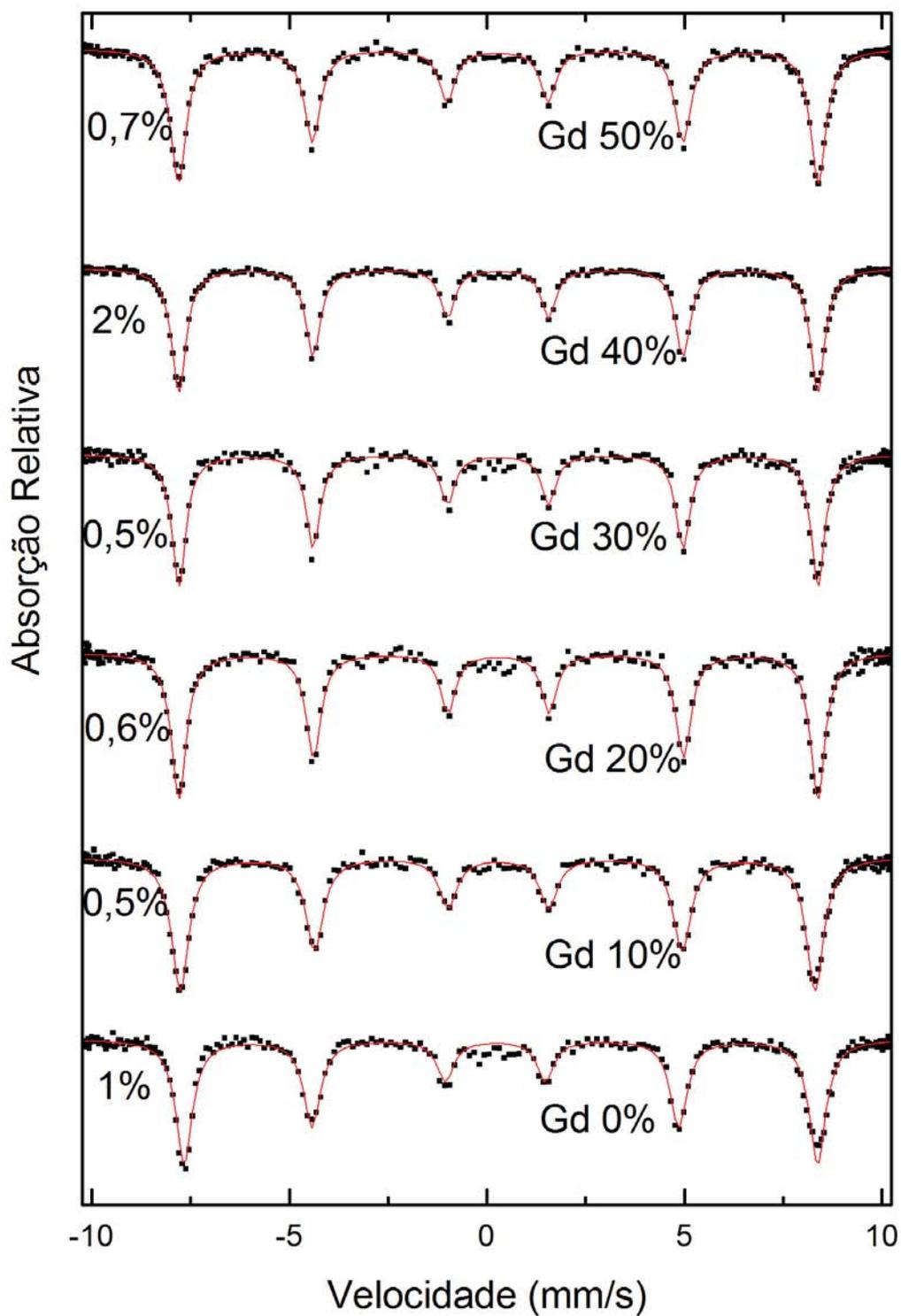


Figura B.3: Ajuste Mössbauer com 1 componente magnética para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

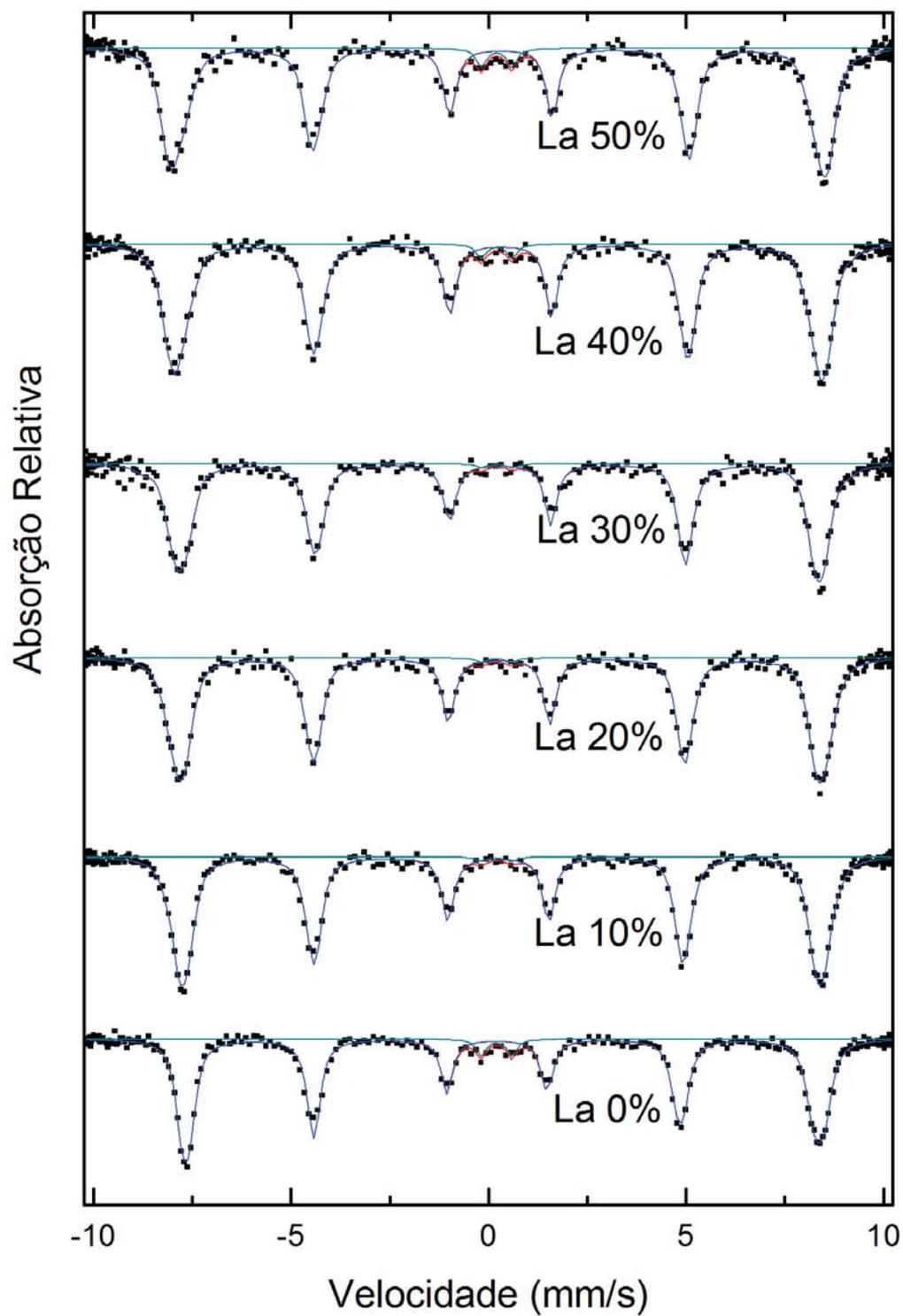


Figura B.4: Ajuste Mössbauer com distribuições de campo magnético hiperfino para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

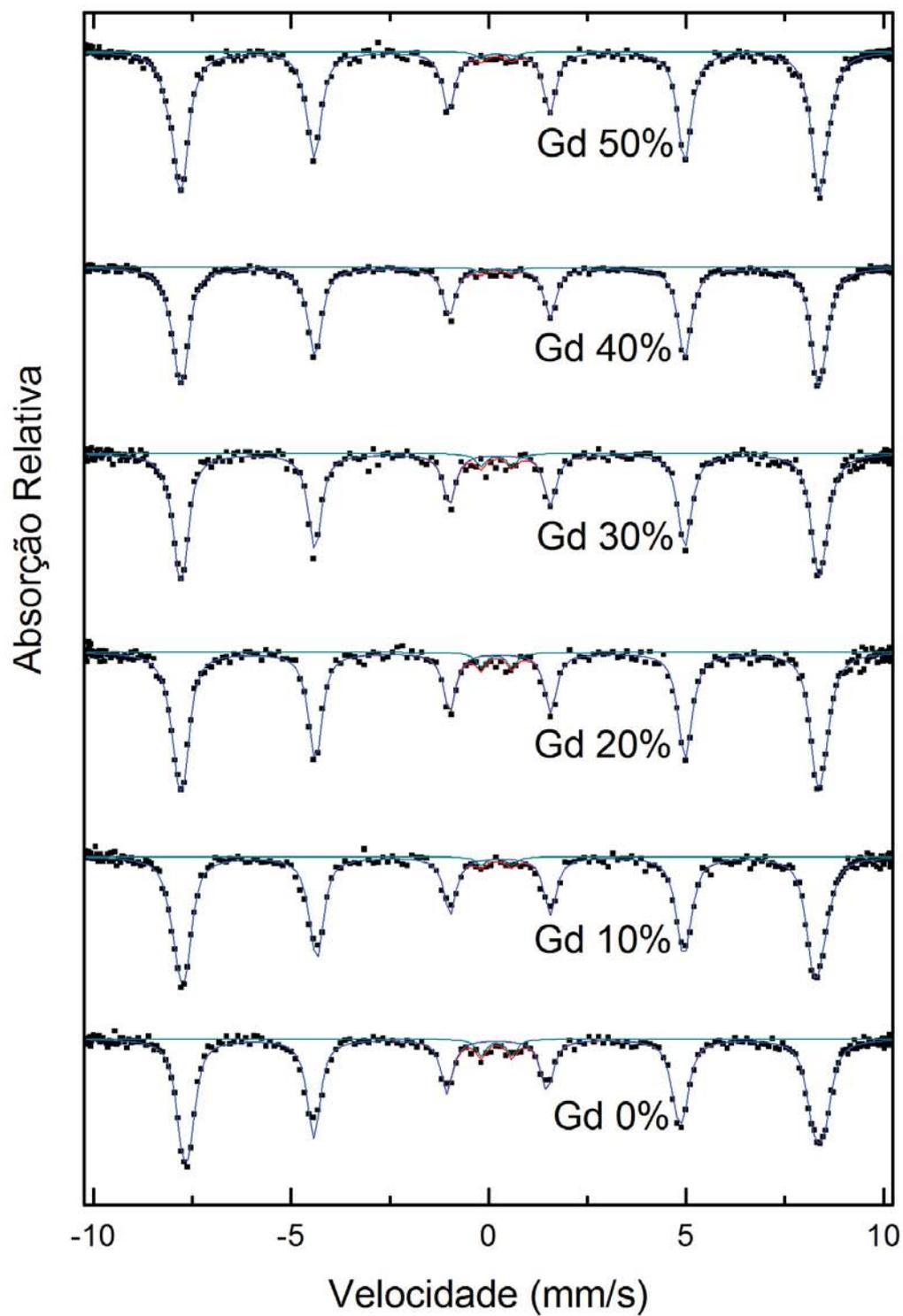


Figura B.5: Ajuste Mössbauer com distribuições de campo magnético hiperfino para $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

Bibliografia

- [1] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y, *Nature* **426** 55 (2003)
- [2] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H, *Journal of American Chemical Society Communications* **128** 10012 (2006)
- [3] Johhanes M, *Physics* **1** 28 (2008)
- [4] Goodenough J B, *Rep. Prog. Phys.* **67** 1915-1993 (2004)
- [5] Shannon R D, Prewitt C T, *Acta Crystallographica* **B25** 925 (1969)
- [6] Goldschmidt V M, *I. Mat. Naturv.* **KL** 8 (1926)
- [7] Bertaut E F, *Magnetism: A treatise on modern theory and Materials* **Chapter 4** (G T Rado and H Suhl) (1963)
- [8] Reinen D, Friebel C, in *Structure and Bonding, Volume 37* **Capitulo 1** (Springer-Verlag) (1979)
- [9] Kittel C, *Introduction to Solid State Physics, 6 ed.* **Capitulo 13** (John Wiley & Sons) (1986)
- [10] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F, Viehland F, Jia Y, Schlom D G, Wuttig M, Roytburd A, Ramesh R, *Science* **303** 661 (2004)
- [11] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F, *Nature* **442** 759 (2006)
- [12] Fiebig M, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38** R123 (2005)

- [13] Nénert G, Palstra T T M, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** 406213 (2007)
- [14] Lacorre P, LeBlanc M, Pannetier J, Ferey G, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **66** 219 (1987)
- [15] Van Aken B B, Palstra T T M, Filipetti A, Spaldin N A, *Nature Materials* **3** 164 (2004)
- [16] Van Aken B B, Rivera J P, Schmid H, Fiebig M, *Nature* **449** 702 (2007)
- [17] Cheong S W, Mostovoy M, *Nature Materials* **6** 13 (2007)
- [18] Khomskii D, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306** 1 (2006)
- [19] Maraston-Fraygola B, *Dissertação de Tese de Mestrado Universidade Federal de São Carlos* (2007)
- [20] Roa-Rojas J, Salazar C, Llamosa D, León-Vanegas A A, Landínez Téllez D A, Pureur P, Dias F T, Vieira V N, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** e104 (2008)
- [21] Hill N A, *Journal of Physical Chemistry B* **104** 6694 (2000)
- [22] Kubel F, Schmid H, *Acta Crystallographica B* **46** 698 (1990)
- [23] Reyes A, de la Vega C, Fuentes Ma E, Fuentes L, *Journal of the European Ceramic Society* **27** 3709 (2007)
- [24] Palewicz A, Przenioslo R, Sosnowska I, Hewat W, *Acta Crystallographica B* **63** 537 (2007)
- [25] Palewicz A, Szumiata T, Przenioslo R, Sosnowska I, Margiolaki I, *Solid State Communications* **140** 359 (2006)
- [26] Achenbach G D, James W J, Gerson R, *Journal of the American Ceramic Society* **50** 437 (1967)
- [27] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bonville P, Marucco J F, Fusil S, *Physical Review B* **76** 024116 (2007)

- [28] Valant M, Axelsson A K, Alford N, *Chemistry Materials* **19** 5431 (2007)
- [29] Fruth V, Mitoseriu L, Berger D, Ianculescu A, Matei C, Preda S, Zaharescu M, *Progress in Solid State Chemistry* **35** 193 (2007)
- [30] Blaauw C, van der Woude F, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6** 1422 (1973)
- [31] Greenwood N N, Gibbs T C, *Mossbauer Spectroscopy* **Capítulo 1** (Chapman and Hall) (1971)
- [32] de Sitter J, Dauwe C, de Grave E, Govaert A, *Solid State Communications* **18** 645 (1976)
- [33] Kothari D, Reddy Raghavendra V, Sathe V G, Gupta A, Banerjee A, Awasthi A M, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** 548 (2008)
- [34] Khozeev D F, Zalesski A V, Gippius A A, Morozova E N, Bush A A, *Physica B* **329-333** 848 (2003)
- [35] Przenioslo R, Regulski M, Sosnowska I, *Journal of the Physical Society of Japan* **75** 084718 (2006)
- [36] Ravindran P, Vidya R, Kjekshus A, Fjellvag H, *Physical Review B* **74** 224412 (2006)
- [37] Pradhan A K, Zhang K, Hunter D, Dadson J B, Loutts G B, Bhattacharya P, Katiyar R, Zhang J, Sellmer D J, Roy U N, Cui Y, Burger A, *Journal of Applied Physics* **97** 093903 (2005)
- [38] Ramesh R, Spaldin N A, *Nature Materials* **6** 21 (2007)
- [39] Prellier W, Singh M P, Murugavel P, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** R803 (2005)
- [40] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, *Physical Review B* **71** 014113 (2005)
- [41] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R, *Science* **299** 1719 (2003)

- [42] Kornev I A, Lisenkov S, Haumont R, Dkil B, Bellaiche L, *Physical Review Letters* **99** 227602 (2007)
- [43] Atou T, Chiba H, Ohoyama K, Yamaguchi Y, Syono Y, *Journal of Solid State Chemistry* **145** 639 (1999)
- [44] Gabbasova Z V, Kuz'min M D, Zvezdin A K, Dubenko I S, Murashov V A, Rakov D N, Krynetsky I B, *Physics Letters A* **158** 491 (1991)
- [45] Zhang S T *et al*, *Applied Physics Letters* **88** 162901 (2006)
- [46] Zhang S T *et al*, *Journal of Applied Physics* **100** 114108 (2006)
- [47] Lin Y H *et al*, *Applied Physics Letters* **90** 172507 (2007)
- [48] Cheng Z X *et al*, *Journal of Applied Physics* **103** 07E507 (2008)
- [49] Chen J R, Wang W L, Rao G H, *Journal of Alloys and Compounds* **459** 66 (2008)
- [50] Jiang Q, Lin Y, Nan C W, *Journal of the American Ceramic Society* **90** 1444 (2007)
- [51] Yuan G L, Or S W, Lai Wa Chan H, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** 1196 (2007)
- [52] Jiang Q, Nan C W, *Journal of the American Ceramic Society* **89** 2123 (2006)
- [53] Popa M, Frantti J, Kakihana M, *Solid State Ionics* **154** 135 (2002)
- [54] Fanggao C, Guilin S, Kun F, Ping Q, Qijun Z, *Journal of Rare Earths* **24** 273 (2006)
- [55] Uniyal P, Yadav K L, *Materials Letters* **62** 2858 (2008)
- [56] Yuan G L, Or S W, Liu J M, Liu Z G, *Applied Physics Letters* **89** 052905 (2006)
- [57] Yan Z, Wang K F, Qu J F, Wang Y, Song Z I, Feng S L, *Applied Physics Letters* **91** 082906 (2007)
- [58] Khotari D, Raghavendra Reddy V, Gupta A, Sathe V, Banerjee A, Gupta S M, Awasthi A M, *Applied Physics Letters* **91** 202505 (2007)
- [59] Li J, Duan Y, He H, Song D, *Journal of Alloys and Compounds* **315** 259 (2001)

- [60] Khomchenko V A, Kiselev D A, Selezneva E K, Vieira J M, Lopes A M L, Pogorelov Y G, Araujo J P, Kholkin A L, *Materials Letters* **62** 1927 (2008)
- [61] Khomchenko V A, Kiselev D A, Vieira J M, Kholkin A L, Sá M A, Pogorelov Y G, *Applied Physics Letters* **90** 242901 (2007)
- [62] Wang D H, Goh W C, Ning M, Ong C K, *Applied Physics Letters* **88** 212907 (2006)
- [63] Larson A C, Von Dreele R B, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR **86-748** (2000)
- [64] Toby B H, *Journal of Applied Crystallography* **34** 210 (2001).
- [65] Brand R A, *Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package - Users Guide* (Wissenschaftlich Elektronik GmbH) (1994).
- [66] QuantumDesign. <http://www.qdusa.com/products/mpms.html>
- [67] von Hippel A R, *Dielectric Materials and Applications* (John Wiley & Sons) (1954).
- [68] JCPDS Card No. 82-1958, ICDD, PCPDFWIN v 2.1, *JCPDS - International Centre for Diffraction Data* (2000)
- [69] Mincrust Database, <http://database.iem.ac.ru/mincrust/>
- [70] ICSD Database, <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>
- [71] Long G J, Cranshaw T E, Longworth G, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* **6** 42 (1983)
- [72] Zalessky A V, Frolov A A, Khimich T A, Bush A A, Pokatilov V S, Zvezdin A K, *Europhysics Letters* **50** 547 (2000)
- [73] Piña P C, Buentello R, Arriola H, Nava E N, *Hyperfine Interactions* **185** 173 (2008)
- [74] Giaquinta D M, *PhD. Dissertation Massachusetts Institute of Technology* (1994)
- [75] Morrish A H, *The Physical Principles of Magnetism Section 8.3* (IEEE Press) (2001)

- [76] Blasco J, Stankiewicz J, García J, *Journal of Solid State Chemistry* **179** 898 (2006)
- [77] Durbin G W, Johnson C E, Thomas M F, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10** 1975 (1977)
- [78] Rykov A I, Rykov I A, Nomura K, Zhang X, *Hyperfine Interactions* **163** 29 (2004)
- [79] Mostovoy M, *Physical Review Letters* **96** 067601 (2006)
- [80] Kadomtseva A M, Zvezdin A K, Popov Y F, Pyatakov A P, Vorobev G P, *JETP Letters* **79** 571 (2004)
- [81] Halasa N A, DePasquali G, Drickamer H G, *Physical Review B* **10** 154 (1974)

“The truth is the truth, and the only thing you have to do is to live with it”

John Petrucci