



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

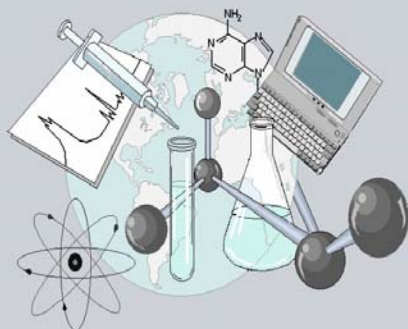
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ÓXIDOS MAGNETOELÉTRICOS DE Bi^{3+} E Fe^{3+} PREPARADOS
PELO MÉTODO SOL-GEL”**

Dissertação apresentada por
Elidia Aparecida Vetter Ferri ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MARÇO/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



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

Dissertação de Mestrado

*Óxidos Magnetoelétricos de Bi^{3+} e Fe^{3+} preparados pelo
Método Sol-Gel*

Mestranda: Elídia Aparecida Vetter Ferri

Orientador: Prof. Dr. Emerson Marcelo Girotto

MARÇO – 2007

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

F388o Ferri, Elídia Aparecida Vetter
 Óxidos magnetoelétricos de Bi³⁺ e Fe³⁺ preparados
 pelo método sol-gel / Elídia Aparecida Vetter Ferri.
 -- Maringá : [s.n.], 2007.
 75 f. : il. color.

 Orientador : Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá. Programa de Pós-graduação em Química, 2007.

 1. Multiferroicos. 2. Ferroelétricos. 3.
 Ferromagnéticos. 4. Óxidos. 5. Magnetoelétricos. 6.
 BiFeO₃. 7. Estrutura perovskita. 8. Método sol-gel.
 9. Método pechini. I. Universidade Estadual de
 Maringá. Programa de Pós-graduação em Química

Cdd 21.ed. 546.3

ELÍDIA APARECIDA VETTER FERRI

*Óxidos Magnetoelétricos de Bi^{3+} e Fe^{3+} preparados pelo
Método Sol-Gel*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto

Março/2007

A os meus queridos pais *Erico Luiz Ferri e Maria Aparecida Vetter Ferri,*
pelo apoio e amor incondicional;

À minha irmã *Flávia Ferri,*
pelos sábios conselhos e apoio para superar os momentos difíceis;

A o meu namorado *Mateus Guilherme,*
pelo incentivo, paciência, compreensão e carinho.

DEDICO.

*‘ Bom mesmo é ir à luta com determinação,
abraçar a vida e viver com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia,
pois o triunfo pertence a quem se atreve...
E a vida é muito para ser insignificante.’*

(Charles Chaplin)

*A*gradecimentos

À Deus, por me guiar e estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais Erico e Maria e a minha irmã Flávia, pelo amor, carinho e pelo apoio em todas as etapas de minha vida.

Ao Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto sempre presente, pela oportunidade, orientação, amizade, confiança e paciência no decorrer de todo este trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic pelo auxílio e valiosas contribuições neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos do Departamento de Física/UEM, pela amizade, colaboração, discussões e sugestões apresentadas para a conclusão deste.

Aos Professores Dr. Adley Forti Rubira e Dra. Gizilene Maria de Carvalho, pelos valiosos ensinamentos.

Ao Claudemir e Cristina, da secretaria de pós-graduação.

Aos técnicos Frimmel, Ana e Ivânia pelas análises das amostras.

À Rafaele Bonzanini, do Departamento de Química da UNICAMP, pelo auxílio na obtenção de medidas de DRX, TEM, EDS e EDX.

Ao Hélder do Departamento de Física/UEM, pela amizade e pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Odair, do Departamento de Química da UNICAMP pela realização de medidas.

Ao meu namorado Mateus, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Aos amigos de laboratório, Janaína, Juliana, Thelma, Shirani, Adriano, Viviane, Raíssa, Marquinhos, Marcos, Rafael, Marcos Kunita, Cristiana, Jacqueline e Ana Paula, pela amizade e pelos momentos agradáveis que nunca serão esquecidos.

Às minhas amigas de república, Maristela, Solange, Rosecler e Edimara pela amizade, companheirismo e agradável convivência.

Às amigas de todas as horas, Marcela, Angela e Silvia.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todas as pessoas e amigos que por ventura não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram durante esse período. Saibam que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse realizado.

A todos vocês, os meus sinceros agradecimentos.

Produção Científica Gerada por esta Dissertação

1. Contribuição em Congressos

1. I.A. Santos, H.L.C. Grande, E.V. Ferri, E.M. Giroto, L.F. Cótica, A.A. Coelho. **Microstructural, structural, magnetic and dielectric properties of the sol-gel processed BiFeO₃ multiferroic magnetoelectric ceramics.** III Joint European Magnetic Symposia. San Sebastián, Espanha, 2006.
2. E.V. Ferri, E. Radovanovic, I.A. Santos, E.M. Giroto. **Síntese e propriedades do multiferróico BiFeO₃ preparado via sol-gel.** 17^a CBECiMat, Foz do Iguaçu, 2006.

2. Artigos

1. E.V. Ferri, I.A. Santos, E. Radovanovic, R. Bonzanini, E.M. Giroto. **CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CRYSTALLINE BiFeO₃ PEROVSKITE OBTAINED VIA PECHINI METHOD.** Journal of Solid State Chemistry, submetido.
2. E. A. V. Ferri, R. Bonzanini, E. Radovanovic, E.M. Giroto, H. L. Casa Grande, I.A. Santos. **STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE BiFeO₃ MAGNETOELECTRIC COMPOUND OBTAINED BY PECHINI METHOD.** Em preparação.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
I INTRODUÇÃO	1
I.1 Considerações gerais	1
I.2 Processo Sol-Gel.....	4
I.2.1 Hidrólise e condensação	6
I.2.1.1 Soluções aquosas de sais inorgânicos.....	6
I.2.1.2 Alcóxidos de metais de transição	8
I.2.1.3 Gelatinização ou Gelificação	11
I.3 Método Pechini.....	11
I.4 Materiais Ferromagnéticos.....	13
I.5 Domínios	15
I.6 Curva de Magnetização.....	17
I.7 Susceptibilidade Magnética e Permeabilidade magnética	19
I.8 Influência da Temperatura no Comportamento Magnético	20
I.9 Materiais Ferroelétricos	22
I.10 Difratomia de Raios X.....	24
I.11 Intensidade do Feixe Difractado	25
I.12 O Método de Refinamento Rietveld	26

I.12.1	Fundamentação Teórica – Método Rietveld	27
II	OBJETIVOS	35
III	MATERIAIS E MÉTODOS	36
III.1	Materiais.....	36
III.2	Métodos de Preparação	36
III.2.1	Preparação do BiFeO ₃	36
III.2.2	Preparação do BiMnO ₃	37
III.2.3	Preparação do BiFe _(1-x) Mn _x O ₃	38
III.3	Caracterização.....	40
III.3.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	40
III.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	40
III.3.3	Análises Termogravimétricas (TGA-DTA)	40
III.3.4	Microscopia Eletrônica de de Transmissão (TEM)	40
III.3.5	Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS)	41
III.3.6	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (EDX)	41
III.3.7	Medidas de Magnetização.....	41
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
IV.1	Experimento 1	43
IV.2	Experimento 2	52
IV.3	Experimento 3	53
IV.4	Substituição de BiFeO₃ com 50% de Mn.....	65
IV.5	Síntese de BiMnO₃.....	67
V	CONCLUSÕES.....	69

VI	PERSPECTIVAS FUTURAS	70
VII	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

Índice de Figuras

<i>Figura 1: Polímero parcialmente hidrolisado.</i>	9
<i>Figura 2: Reação de complexação do metal com ácido cítrico e esterificação entre citrato metálico e o etileno glicol.</i>	12
<i>Figura 3: (a) estado paramagnético, (b) estado ferromagnético, (c) estado antiferromagnético e (d) estado ferrimagnético.</i>	14
<i>Figura 4: Redução da energia magnetostática devido ao escoamento de fluxo magnético pela formação de um domínio magnético.</i> ⁴⁸	15
<i>Figura 5: Configuração de dois domínios magnéticos. A ampliação mostra a inversão do momento magnético na parede entre domínios magnéticos vizinhos</i> ⁴⁹	16
<i>Figura 6: Curva de magnetização para um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Estão representadas também as configurações de domínios durante os vários estágios de magnetização até a saturação de magnetização.</i> ⁵⁰	17
<i>Figura 7: Curva de histerese magnética típica de um material ferromagnético.</i>	18
<i>Figura 8: Curvas de ZFC (esferas pretas) e FC (esferas brancas). Inset: Demonstra que a curva de FC segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss. T_B é a temperatura de bloqueio do sistema.</i>	21
<i>Figura 9: Estrutura de uma perovskita cúbica.</i>	22
<i>Figura 10: Deslocamento de átomos na cela unitária de um material ferromagnético.</i>	23
<i>Figura 11: Representação esquemática da DRX.</i>	24
<i>Figura 12: Representação esquemática do método de obtenção das amostras dos óxidos de BiFeO_3, BiMnO_3 e $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$.</i>	39
<i>Figura 13: Difratoograma de raio- X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a 300°C.</i>	44

<i>Figura 14: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃ calcinada a 400°C.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 15: Ficha do JDPDS (86-1518).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 16: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃ calcinada a 500°C.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 17: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃ calcinada a 600°C.....</i>	<i>466</i>
<i>Figura 18: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃ calcinada a 700°C.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 19: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃ calcinada a 800°C.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 20: Gráfico com o refinamento Rietveld para a amostra BiFeO₃.calcinada a 700° C durante 2 horas.....</i>	<i>500</i>
<i>Figura 21: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO₃.calcinado a 700° C por 1 hora.....</i>	<i>533</i>
<i>Figura 22: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeO₃.</i>	<i>544</i>
<i>Figura 23: Gráfico com o refinamento Rietveld para a amostra BiFeO₃.calcinado a 800° C por 2 horas</i>	<i>56</i>
<i>Figura 24: (a) Cella unitária do BiFeO₃ (b) Octaedro de oxigênios característico para as estruturas do tipo perovskita.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 25: Espectro de infravermelho do pó de BiFeO₃.calcinado a 800° C durante 2 horas</i>	<i>59</i>
<i>Figura 26: TGA-DTA da amostra BiFeO₃.calcinada a 800° C por 2 horas.....</i>	<i>600</i>
<i>Figura 27: Imagem de TEM do BiFeO₃.calcinado a 800° C durante 2 horas.....</i>	<i>611</i>
<i>Figura 28: Distribuição de diâmetro das partículas obtidas para a amostra de BiFeO₃ tratada a 800° C.</i>	<i>611</i>
<i>Figura 29: (a) Micrografia da micropartícula. (b), (c), e (d) são micrografias de EDS de O(K), Fe(K), e Bi(L) da micropartícula mostrada em (a), respectivamente.....</i>	<i>622</i>

<i>Figura 30: Curva de perda de massa (TG) e a primeira derivada (DTG) dos nitratos precursores. Fluxo de N₂ de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 10° C/min.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 31: Magnetização versus o campo magnético aplicado a diferentes temperaturas. (a) 300 K e (b) 10 K.</i>	<i>644</i>
<i>Figura 32: Curvas de ZFC e FC para um campo magnético de 0,02 T.</i>	<i>655</i>
<i>Figura 33: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO₃ calcinado a 700°C.</i>	<i>666</i>
<i>Figura 34: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO₃ calcinado a 800°C.</i>	<i>666</i>
<i>Figura 35: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO₃ calcinado a 900°C.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 36: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiMnO₃ tratado a 700°C.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 37: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiMnO₃ tratado a 800°C.</i>	<i>68</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para as fases identificadas da amostra tratada a 700° C.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 2: Parâmetros iniciais de posições atômicas e ocupação de sítio do material BiFeO₃.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria refinados para a fase BiFeO₃. ...</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 4: Coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para os átomos da fase BiFeO₃.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 5: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para a fase BiFeO₃ encontrados na literatura.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 6: Coordenadas de posições atômicas para os átomos da fase BiFeO₃ encontradas na literatura.....</i>	<i>511</i>
<i>Tabela 7: Critérios numéricos de ajuste obtidos do refinamento para o material BiFeO₃.</i>	<i>522</i>
<i>Tabela 8: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para as fases identificadas.</i>	<i>544</i>
<i>Tabela 9: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria refinados para a fase BiFeO₃. .</i>	<i>555</i>
<i>Tabela 10: Coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para os átomos da fase BiFeO₃.....</i>	<i>555</i>
<i>Tabela 11: Critérios numéricos de ajuste obtidos do refinamento para o composto BiFeO₃.</i>	<i>56</i>

Resumo

TÍTULO: Óxidos magnetoelétricos de Bi^{3+} e Fe^{3+} preparados pelo método sol-gel

AUTORA: Elídia Aparecida Vetter Ferri

ORIENTADOR: Prof. Dr. Emerson Marcelo Girotto

PALAVRAS-CHAVE: magnetoelétricos, multiferróicos, BiFeO_3 , sol-gel.

Os materiais multiferróicos magnetoelétricos são conhecidos por apresentarem simultaneamente propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Recentemente, a síntese desses materiais tem atraído muita atenção devido à sua potencial aplicação em dispositivos eletrônicos, pela combinação das propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. O BiFeO_3 é um desses materiais e apresenta uma estrutura do tipo perovskita romboédrica distorcida. Outro fator importante é que suas propriedades físicas dependem fortemente do seu processo de síntese. Um método de síntese que apresenta muitas vantagens é o método sol-gel, pois utiliza temperaturas de síntese mais baixas e permite o controle de todas as etapas da reação. Neste trabalho, o pó de BiFeO_3 , obtido via sol-gel (Pechini) foi calcinado de três diferentes modos: no primeiro, o gel foi pré-calcinado a 300°C e posteriormente foi tratado a 400 , 500 , 600 , 700 e 800°C durante 2 horas. No segundo método, o gel foi pré-calcinado a 300°C durante 2 horas e calcinado a 700°C durante 1 hora e no terceiro método, não houve pré-calcinação, o gel foi diretamente calcinado a 800°C por 2 horas. O material obtido foi analisado através de difratometria de raios X (XRD), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e através de medidas de magnetização. Pela análise dos difratogramas de raio-X, pode-se observar a presença de fases espúrias para as amostras obtidas pelo primeiro e segundo método de calcinação. Para o terceiro método, pelo difratograma de raios-x, identificou-se as fases BiFeO_3 (95%) e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (5%). Pelo refinamento Rietveld obteve-se os parâmetros de cela unitária $A=B=5,5832 \text{ \AA}$ e $C=13,8804 \text{ \AA}$, simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$. A análise por DTA mostrou um pico endotérmico em *ca.* 821°C , que sugere a existência de transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica, característica do BiFeO_3 . Os resultados de

FTIR mostraram que a amostra apresenta bandas características de um material semicondutor e também do óxido de ferro. A análise das micrografias de TEM mostrou que o material é constituído de partículas de formato esférico e de tamanho médio de 30 nm. As curvas de magnetização sugeriram a existência de um material antiferromagnético com baixa interação física interpartículas.

Abstract

TITLE: Magnetolectrical oxides of Bi^{3+} and Fe^{3+} obtained by sol-gel method.

AUTHOR: Elidia Aparecida Vetter Ferri

ADVISER: Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto

KEY-WORDS: magnetolectrics, multiferroics, BiFeO_3 , sol-gel

Multiferroics magnetolectrics have been known as materials exhibiting simultaneously ferroelectric and ferromagnetic properties. Nowadays, the synthesis of these materials has attracted much attention due to their potential application in electronic devices, by combining the ferroelectric and ferromagnetic properties. BiFeO_3 is an example of these materials and presents a distorted rhombohedral perovskite structure. Another important factor is the dependence of the physical properties on the synthesis process. Sol-gel is a method that presents many advantages such as: low temperature of synthesis and allows the control of all steps of the reaction. In the present work, the BiFeO_3 powders obtained by sol-gel (Pechini) were annealed by three different approaches: in the first, the gel was pre-annealed at 300°C for 2 hours and then was treated at 400, 500, 600, 700 and 800°C for 2 hours. In the second method, the gel was pre-annealed at 300°C during 2 hours and then annealed at a 700°C during 1 hour. In third one the gel was not pre-annealed, it was directly treated at 800°C for 2 hours. The obtained material was analyzed by X-ray diffractometry (XRD), differential thermal analysis (DTA), infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and magnetization measurements. Based on the results obtained by XRD, it was verified the presence of spurious phases in samples obtained by first and second annealing methods. By the XRD patterns of the sample obtained by third method, it was identified BiFeO_3 (95%) and $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (5%). From Rietveld refinement, the unit cell parameters $A=B=5.5832$ and $C=13.8804$, rhombohedral symmetry and $R3c$ spatial group were obtained. DTA analysis showed an endothermic peak at ca. 821°C , suggesting the existence of a ferroelectric-to-paraelectric phase transition characteristic of BiFeO_3 . The results obtained by FTIR showed that the sample presents bands characteristic of a semiconductor material and also iron oxide. Analyses of TEM micrographs

indicated the material is constituted by spherical particles in average size of 30 nm. Magnetization loops suggested the existence of anti-ferromagnetically ordered samples, presenting low physical interparticles interaction.

I INTRODUÇÃO

I.1 Considerações gerais

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita são materiais que apresentam a fórmula geral ABO_3 , onde A é o cátion metálico, B o metal de transição e O são oxigênios¹. Esses materiais têm despertado grande atenção e interesse nas últimas décadas, devido às suas potenciais aplicações tecnológicas²⁻⁶, tais como rádio, televisão, microondas, comunicação via satélite, dispositivos de memória, etc., oriundas da combinação de propriedades elétricas e magnéticas. O BiFeO_3 e o BiMnO_3 são exemplos típicos deste tipo de materiais.

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é uma perovskita romboédrica distorcida, pertencendo ao grupo espacial $R3c$, onde estando o material em seu estado ferroelétrico, os íons Fe estão deslocados ao longo da direção $[111]$ na cela unitária, para posições relativas centrosimétricas ideais.^{7,8} É um material antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel (647 K), temperatura de transição da fase anti-ferromagnética para a fase paramagnética, e ferroelétrico possuindo uma alta temperatura de Curie (1100 K), temperatura na qual o material passa do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico.

Os materiais ferroelétricos, são caracterizados por apresentarem características ferromagnéticas e ferroelétricas (simultaneamente), à temperatura ambiente. O grande interesse nestes compostos é devido ao seu comportamento ferroelétrico a uma alta temperatura de Curie.

Observa-se na literatura que o BiFeO_3 e o BiMnO_3 , apresentam magnetização e polarização espontâneas.^{9,10} Contudo, o BiFeO_3 tem sido reportado como um ótimo ferroelétrico apresentando alta polarização¹⁰⁻¹³, porém apresenta uma baixa magnetização. Já o BiMnO_3 tem sido reportado como sendo um ótimo ferromagnético apresentando alta magnetização⁹⁻¹², porém apresenta uma baixa polarização. A modificação do BiFeO_3 com Mn pode conduzir a um material que mantenha as características ferroelétricas e aumente a magnetização, em vista da alta magnetização espontânea do BiMnO_3 .

Amostras do material cerâmico BiFeO_3 têm sido sintetizado por vários métodos, tais como o método de deposição por laser pulsado^{14,15}, método sol-gel¹⁶⁻¹⁸, reação de estado sólido¹⁹, rota simples de precipitação²⁰ e sinterização rápida via fase líquida²¹. Já o material $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ é sintetizado via moagem em

altas energias²² e filmes deste mesmo material também são obtidos por deposição com laser pulsado.²³

Em materiais utilizados em eletrônica ou para outras aplicações tais como óptica, catálise ou termomecânica, o controle na manufatura dos materiais é sempre crucial, pois muitas de suas propriedades físicas dependem fortemente do processo de síntese.

Os métodos de síntese que utilizam baixas temperaturas, os chamados de *soft chemistry* ou *chimie douce*, possuem algumas vantagens sobre outros métodos, tais como permitir a produção de materiais mais homogêneos, puros e com melhor controle da morfologia, sendo que todas as etapas podem ser controladas.^{24,25}

O método sol-gel é um dos métodos mais adequados para a produção de baixo custo de materiais magnetoelétricos porque é um método relativamente simples e que não requer equipamentos técnicos especiais. As principais vantagens deste método são homogeneidade química, controle preciso e direto da estequiometria e temperaturas de síntese relativamente mais baixas. No entanto, existem algumas limitações tais como longo tempo de processamento e algumas vezes difícil reprodutibilidade. Outro problema comum encontrado na preparação do BiFeO₃ por sol-gel é a presença de fases espúrias, tais como Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₄₀, etc. que pode ser devido ao tempo ou a atmosfera de calcinação, pureza de precursores, entre outros fatores. Uma das maneiras para evitar este tipo de problema, é a utilização de precursores com alto grau de pureza.

Muitos outros métodos têm sido desenvolvidos na síntese do magnetoelétrico BiFeO₃. Ghosh *et al.*^{16,17} reportaram sobre o método de síntese por evaporação de solução, utilizando-se ácido nítrico, ácido carboxílico e nitratos metálicos como precursores. Nestes trabalhos, discutiu-se a influência dos precursores na formação do produto final e os resultados destes estudos demonstraram a formação de um material monofásico a temperaturas mais baixas (500 e 600° C). Esses resultados foram comparados com os obtidos para este mesmo material utilizando-se o processo sol-gel, onde neste obteve-se outras fases indesejadas.

Kim *et al.* discutiram sobre a síntese deste mesmo material pelo método sol-gel, utilizando-se de nitratos metálicos como precursores. Foram feitos estudos sobre a atmosfera de calcinação, em ar atmosférico e em atmosfera de N₂. Observaram-se formação de fases espúrias em ambos os experimentos. A solução

encontrada para eliminar as fases indesejadas foi a lavagem do pó resultante com uma solução de ácido nítrico, onde só então obteve-se o material monofásico. Observou-se que a transição de fase ferroelétrica deste material aconteceu em 836° C.

Wang *et al.*²⁶ prepararam filmes finos por *spin-coating* de BiFeO_3 obtidos pelo método sol-gel. Foi observado que o material obtido era monofásico e observou-se também um comportamento multiferróico com uma pequena saturação na polarização, mas uma alta magnetização de saturação nos filmes.

Fruth *et al.*²⁷ discutem sobre a formação de filmes finos preparados a partir de BiFeO_3 obtido pelo método sol-gel e a influência dos precursores, condições de calcinação e o substrato utilizado na preparação dos filmes. Os resultados indicaram que o material apresenta várias fases espúrias.

Palkar *et al.* discutiram sobre a síntese de filmes finos de BiFeO_3 com a estequiometria de oxigênio controlada, utilizando-se da técnica de deposição de laser pulsado. Observou-se que foi obtido o material monofásico somente após a lavagem do pó com ácido nítrico diluído. Esta também foi uma alternativa encontrada nos trabalhos de Kumar *et al.*²⁸ onde sintetizou-se o material por estado sólido e obteve-se a monofase desejada apenas após a lavagem do pó com solução de ácido nítrico. Observou-se uma transição de fase ferro em 836° C.

O processo sol-gel foi utilizado por Liu *et al.* para a obtenção de filmes do ferroelétrico BiFeO_3 . Neste trabalho, nitratos metálicos foram utilizados como precursores. Foi obtido o material desejado a 500° C e em 600° C obteve-se a fase espúria $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$. Os resultados de magnetização mostraram curvas de histerese à temperatura ambiente sob a aplicação de diferentes campos magnéticos. A 77K observou-se que não houve formação de histerese, indicando um fraco magnetismo do material.

Com o objetivo de obter o material BiFeO_3 monofásico, Pradhan *et al.* utilizaram a reação em estado sólido para a obtenção das amostras. As amostras foram secas, prensadas e sinterizadas via sinterização rápida assistida por fase líquida. A uma temperatura de tratamento térmico de 880° C, foi observado o material monofásico. Os resultados de magnetização com a temperatura mostraram que o material possui um comportamento antiferromagnético a temperatura ambiente. No entanto, foi observada curvas de histerese ferroelétricas saturadas na cerâmica monofásica obtida a 880° C.

Filmes finos de BiFeO_3 foram obtidos por Lakovlev *et al.* através da técnica de deposição química de solução e *spin-coating* para a produção dos filmes finos. Observou-se a presença de fases indesejadas e uma fraca ferroeletricidade no material obtido.

Wang *et al.* obtiveram o ferroelétrico cerâmico BiFeO_3 monofásico a uma temperatura de 880°C e de alta resistividade utilizando-se o método de sinterização rápida via fase líquida. Em temperaturas menores, observou-se a formação de fases indesejadas. Foram obtidas curvas de histerese saturadas. Observou-se ainda deficiência de oxigênio e presença de Fe^{2+} , por isso a amostra apresentou alta condutividade.

Nas pesquisas de Qi *et al.*²⁹, filmes finos de BiFeO_3 monofásico foram obtidos pelo processo sol-gel e observou-se que os filmes mostraram um pequeno aumento quase linear da magnetização em função do campo magnético aplicado, indicando um comportamento antiferromagnético no *bulk* do material. Resultados das medidas de magnetização levaram a crer que também há presença de Fe^{2+} na estrutura desse material.

Nanotubos de BiFeO_3 foram produzidos por Zhang *et al.*³⁰ utilizando-se o processo sol-gel para a obtenção das amostras. Os precursores utilizados eram os nitratos de Fe e de Bi. Foram obtidos os nanotubos com 250 nm de diâmetro e 6 μm de comprimento após o tratamento térmico a 700°C .

Neste trabalho foram preparadas amostras de BiFeO_3 pelo método de Pechini. Este método permite a obtenção deste material com boas características morfológicas. Investigou-se também a substituição de sítios Fe por Mn na cela unitária do material, de modo a se obter um material com características ferroelétricas, devido à alta polarização do BiFeO_3 e também características magnéticas, devido à alta magnetização do BiMnO_3 .

1.2 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é conhecido pelos químicos desde 1845, quando Ebelmen relatou pela primeira vez a obtenção de tetraetóxido de silício, a partir de SiCl_4 e álcool, e a gelificação deste composto quando exposto a atmosfera, formando um sólido transparente.³¹ O método sol-gel foi utilizado na indústria somente a partir da década de 30, quando Geffcken e Berger³², da *Schott Glass Company* que, na procura de uma forma economicamente viável para o

recobrimento de vidros com filmes de óxidos, notaram que os alcóxidos poderiam ser utilizados para essa finalidade.

A indústria da cerâmica começou a demonstrar interesse no processo sol-gel no final da década de 60 e início da década de 70 quando Levene e Thomas³³ e Dislich³⁴ demonstraram a possibilidade do controle das taxas de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel para o preparo de vidros multicomponentes. No entanto, somente após os trabalhos de Yoldas^{35,36} e Yamane *et al.*³⁷ verificou-se uma grande expansão na aplicação deste processo em várias áreas da tecnologia, como no desenvolvimento de condutores, sensores, biossensores, cerâmicas magnéticas e catalisadores.³⁸

O método sol-gel apresenta várias vantagens para o processamento de materiais, pois consiste em uma rota de síntese a baixas temperaturas que reduz os riscos de contaminação e a perda dos componentes mais voláteis. Além disso, permite a obtenção de produtos com alta pureza e a obtenção de materiais altamente puros e homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparados é obtida em escala molecular durante a formação do sol. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados.

O processo sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica por reações químicas em solução a baixas temperaturas. No início, formam-se pequenas partículas com diâmetro em torno de 10 nm (colóide), tem-se então uma dispersão coloidal ou, simplesmente, sol. Reações químicas entre essas partículas coloidais levam à formação de redes poliméricas, as quais possuem solvente no interior de suas estruturas. Assim, obtém-se um gel, que pode ser uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Daí a expressão sol-gel.³⁹

Para que um composto possa ser usado como precursor no processo sol-gel basta que ele seja solúvel no meio reacional e que seja reativo o suficiente para participar das reações de formação do gel. Vários tipos de precursores são aplicados no processo sol-gel: sais inorgânicos em solução aquosa, óxidos,

hidróxidos, complexos, alcóxidos, β -dicetonas, carboxilatos, sais pré-formados, etc.⁴⁰

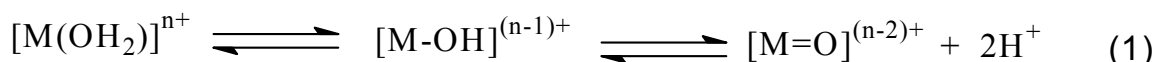
Este processo apresenta algumas vantagens para o processamento de materiais tais como, a alta pureza dos precursores, o que leva a obtenção de materiais com alta pureza, a partir do conhecimento e controle dos processos químicos fundamentais é possível à obtenção de materiais com características pré-planejadas. As principais desvantagens ou limitações associadas ao processo sol-gel são o alto custo de alguns precursores, longos tempo de processamento e, algumas vezes, difícil reprodutibilidade.

As principais etapas envolvidas neste processo são a hidrólise e condensação, gelatinização e secagem. O processo sol-gel pode ser dividido de acordo com o reagente de partida, em hidrolítico e não-hidrolítico. O primeiro caso caracteriza-se, em geral, pela utilização de espécies que contenham ligações hidrolisáveis, envolvendo grupos alcóxidos ou haletos. O caso de sol-gel não-hidrolítico utiliza haletos metálicos juntamente com alcoxissilanos.

I.2.1 Hidrólise e condensação

I.2.1.1 Soluções aquosas de sais inorgânicos

Quando dissolvidos em água, os cátions metálicos M^{n+} frequentemente oriundos de sais, são solvatados por moléculas de água. Para cátions de metais de transição, a transferência de carga ocorre dos orbitais ligantes cheios da água para orbitais d vazios do metal de transição⁴¹, isto causa um aumento da carga parcial sobre o hidrogênio, aumentando a acidez da água. Dependendo da acidez da água e da grandeza da transferência de carga, é estabelecido o seguinte equilíbrio (hidrólise):



Observa-se pela equação (1) que há três tipos de espécies presentes em meio aquoso não-complexante: aquo, $M(OH_2)$; hidroxio, $M-OH$ e oxo, $M=O$.

A natureza das espécies depende da carga, do número de coordenação, da eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa.

Livage *et al.*⁴¹ desenvolveram um modelo da carga parcial o qual está baseado na transferência de carga que ocorre entre os átomos que participam da reação, fazendo com que cada átomo adquira uma carga parcial positiva ou negativa. Assim, é possível prever se a hidrólise de um determinado cátion será favorecida em meio ácido, básico ou neutro, e qual a natureza das espécies predominantes. Isto é importante para a previsão do comportamento químico das espécies frente à hidrólise e condensação.

A condensação em solução aquosa pode ocorrer por dois mecanismos diferentes dependendo da coordenação do centro metálico: se o metal está coordenativamente saturado, a condensação ocorre por substituição nucleofílica (S_N), e se estiver insaturado, pode ocorrer por adição nucleofílica (A_N).

Pode-se esperar os seguintes comportamentos para os diferentes ligantes gerados na hidrólise frente a condensação:

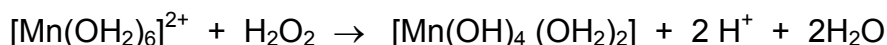
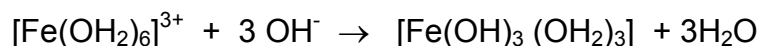
- Ligantes OXO: são bons nucleófilos e pobres grupos de saída. A condensação ocorre apenas por A_N quando pelo menos uma das espécies reagentes é coordenativamente insaturada.

- Ligantes AQUO: são bons grupos de saída e pobres nucleófilos. A condensação não ocorre.

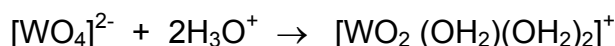
- Ligantes HIDROXO: são bons nucleófilos (O ou OH) e bons grupos de saída (H_2O e OH). A condensação ocorre rapidamente quando o ligante OH está presente na esfera de coordenação do metal.

Logo, são necessárias condições que permitam um maior domínio das espécies hidróxido em solução, tais como:

- Adição de base ou de agente oxidante a íons aquo:



- Adição de ácido a íons oxo:



- Termólise de um precursor aquo:

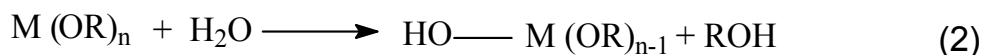


A condensação pode ocorrer via olação, (formação de pontes hidroxilo ou “ol”, M-OH-M, entre dois centros metálicos) ou oxolação (formação de pontes oxo, M-O-M, entre dois centros metálicos).

Dependendo de fatores como pH, temperatura, velocidade de agitação e da cinética da condensação, podem ocorrer precipitação ou gelatinização.

1.2.1.2 Alcóxidos de metais de transição

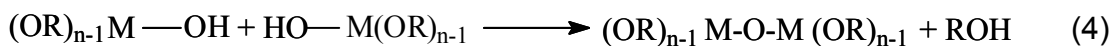
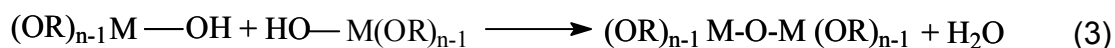
Os alcóxidos metálicos, compostos que tem um alcolato ligado a um metal ou metalóide, são os precursores mais utilizados no processo sol-gel. Eles reagem com a água e sofrem hidrólise rápida, pois a hidroxila liga-se rapidamente ao átomo metálico, como mostra a reação (2):



em que R representa um próton ou grupo alquil e M corresponde ao metal ou metalóide.

Dependendo da quantidade de água e do catalisador de hidrólise presentes, pode ocorrer a hidrólise parcial, gerando espécies do tipo $M(OR)_{n-m}(OH)_m$, ou completa, em que todos os grupos OR são substituídos por OH.

A condensação de duas espécies parcialmente hidrolisadas leva à formação progressiva da rede do óxido metálico, como mostram as reações (3) e (4).



Por definição, a reação de condensação libera uma molécula pequena, como água ou álcool.

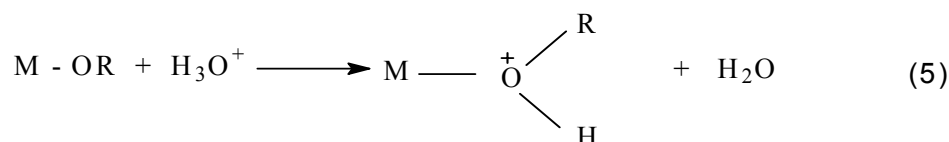
O controle da extensão da hidrólise e da condensação possibilita a obtenção de géis com diferentes estruturas e comportamentos frente à calcinação.⁴²

Como os alcóxidos e a água são imiscíveis, os reagentes da síntese são dissolvidos em álcool. A água necessária para a hidrólise pode vir da atmosfera ou ser adicionada controladamente à solução, assim como uma quantidade conhecida

de um catalisador que pode ser um ácido ou uma base. Catalisadores ácidos, como HCl e HNO_3 , promovem a hidrólise através de um mecanismo eletrofílico, enquanto os catalisadores básicos, como o NH_4OH , via mecanismo nucleofílico.

Catalisadores ácidos ou básicos influenciam tanto no grau de hidrólise e de condensação quanto na estrutura do produto condensado: catalisadores ácidos levam a formação de estruturas filamentosas com baixo grau de reticulação de cadeias $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$, enquanto os básicos produzem partículas mais compactas, esferoidais, com alto grau de reticulação.

Os ácidos protonam os grupos alcóxidos aumentando a cinética da reação como resultado da protonação de bons grupos abandonadores, como mostrado na reação (5).



A condensação pode ser influenciada pela facilidade relativa de protonar diferentes ligantes alcóxidos em um polímero parcialmente hidrolisado.

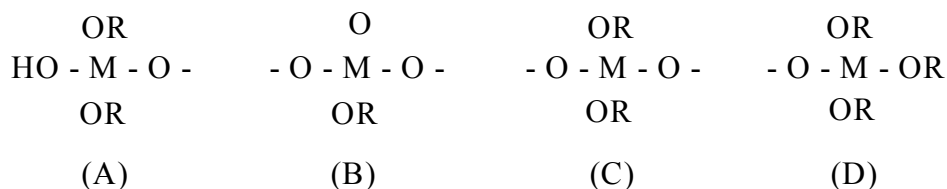
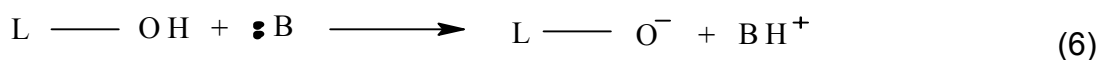


Figura 1: Polímero parcialmente hidrolisado.

Experimentos realizados por Livage *et al.* Com M correspondendo ao titânio, mostraram que a facilidade de protonação em um polímero parcialmente hidrolisado decresce na ordem $\text{D} \gg \text{A} > \text{C} \gg \text{B}$ em decorrência da capacidade dos ligantes em doar elétrons (alcoxi>hidroxo>oxo). Assim, pode-se afirmar que a condensação catalisada por um ácido é direcionada preferencialmente no sentido das terminações das cadeias e, sendo assim, o resultado da utilização de um catalisador ácido é a formação de polímeros pouco ramificados.

Em condições básicas, a desprotonação de ligantes hidroxos gera nucleófilos fortes:



onde L=M ou H e B=OH⁻ ou NH₃.

Os resultados obtidos por Livage *et al.* com o metal titânio mostraram que a reatividade com relação ao ataque nucleofílico segue a ordem B >> C ≈ A > D. Desta forma, a condensação catalisada por base, assim como a hidrólise, ocorre preferencialmente no meio das cadeias, resultando em espécies mais compactas e altamente ramificadas. Como a hidrólise e a condensação são reações de substituição nucleofílica, a reatividade dos alcóxidos metálicos é dependente da carga parcial de M e de seu sítio de coordenação. De maneira geral, quanto maior e mais volumoso é o grupo alcóxido ligado ao metal, menos reativo na hidrólise e na condensação é o precursor.⁴³

A gelatinização ocorre como resultado do estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies poliméricas formadas. Assim, o gel consiste de um esqueleto sólido contínuo e tridimensional que contém uma fase líquida intersticial correspondente ao solvente “aprisionado” durante a gelatinização. O tempo de gelatinização depende do pH, da temperatura, da quantidade de água adicionada e da natureza do catalisador.

A etapa de envelhecimento corresponde ao período entre a formação do gel e remoção do solvente. A existência de líquido intersticial na matriz faz do gel uma estrutura não estática, podendo sofrer uma grande variedade de mudanças físicas ou químicas.

A secagem do gel corresponde à eliminação do solvente líquido intersticial e, nesta etapa, observa-se macroscopicamente a seguinte sequência de eventos que ocorrem no material:

- 1- encolhimento progressivo e densificação;
- 2- desenvolvimento de tensão;
- 3- fragmentação.

A quebra durante a etapa de secagem é resultado do encolhimento não uniforme do gel. O aparecimento da tensão decorre não apenas de diferenças locais no coeficiente de expansão (consequente da quantidade variável de água) mas também da ação de forças capilares, que operam quando os poros começam

a esvaziar e uma interface líquido-gel se desenvolve em forma de menisco dentro dos poros.

1.2.1.3 Gelatinização ou Gelificação

A gelatinização é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede tridimensional. Como consequência, o sistema adquire um caráter elástico.⁴⁴ Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos de crescimento e agregação.

A formação do gel pode ser descrita da seguinte maneira: os agregados formados durante a etapa de hidrólise-condensação continuam crescendo em tamanho devido às colisões que levam à formação de ligações em ponte entre ligantes oxo, hidroxilo ou alcóxidos residuais. O ponto de gelatinização é definido como o tempo necessário para formar o gel após a mistura inicial dos reagentes e ajuste das condições tais como concentração, temperatura, agitação, etc. o ponto de gelatinização é acompanhado por um rápido aumento na viscosidade do sol.

1.3 Método Pechini

O método Pechini⁴⁵, também conhecido como método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formarem quelatos com a maioria dos cátions metálicos.

Quando um álcool polihídrico ou um poliálcool é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A Fig. 2 ilustra as reações envolvidas neste método.

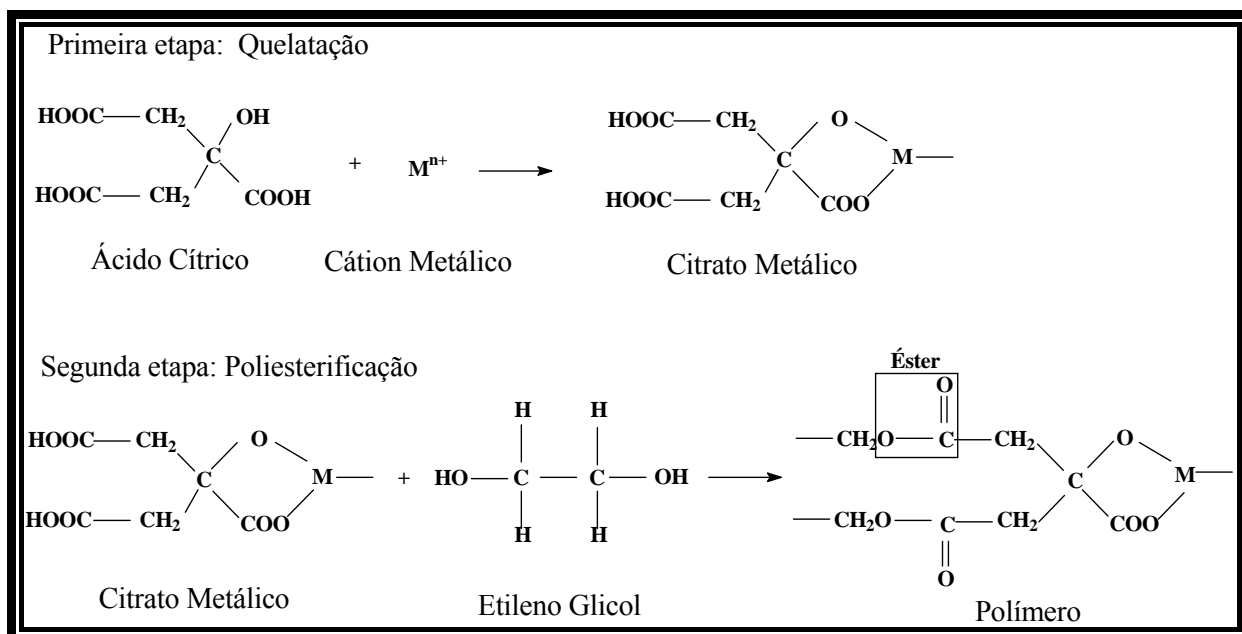


Figura 2: Reação de complexação do metal com ácido cítrico e esterificação entre citrato metálico e o etileno glicol.

Há duas reações químicas básicas envolvidas no método Pechini:

1) A primeira etapa é a reação de formação do quelato⁴⁶ que ocorre entre o complexo de cátions metálicos e o ácido cítrico. Pode ser utilizado HNO_3 para solubilizar os sais metálicos em quantidades estequiométricas para posterior mistura em uma solução aquosa de ácido cítrico em proporção ácido cítrico/ metal de 1/3, respectivamente.

2) Em seguida, adiciona-se etileno glicol na razão ácido cítrico/etileno glicol de 60/40, para que ocorra a reação de poliesterificação⁴⁷ entre o citrato metálico e o etileno glicol.

Posteriormente ao controle do pH, esta solução é vagarosamente transformada em gel e subsequentemente decomposta em um sólido através da pirólise deste polímero por aquecimento lento, resultando em um pó cerâmico óxido multicomponente com estequiometria homogênea.

Algumas das muitas vantagens do método Pechini é que ele proporciona uma boa homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, e possui um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas.

I.4 Materiais Ferromagnéticos

O magnetismo é um fenômeno do qual materiais manifestam forças atrativas ou repulsivas ou ainda influenciam outros materiais. Este fenômeno tem fascinado o homem desde a descoberta das propriedades de ímãs naturais, como a magnetita, antes mesmo da existência da escrita, há mais de 3500 anos. A palavra magnetismo provém de um termo grego utilizado para indicar depósitos de magnetita na região da Magnésia, atual Turquia.

O primeiro estudo científico foi feito por William Gilbert, que publicou o livro *De Magnete* em 1600, que relatava suas primeiras experiências com ímãs naturais. O próximo avanço significativo aconteceu mais de um século após as descobertas de Gilbert, em 1825 quando H. C. Oersted relatou que os campos magnéticos também são produzidos por correntes elétricas.

Os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea à temperatura ambiente na ausência de campo magnético externo devido ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos intrínsecos dentro dos domínios (Fig. 3b). Estes materiais exibem os fenômenos de saturação e histerese magnéticas. A magnetização espontânea desaparece acima da temperatura crítica, ou temperatura de transição de fase, T_N , conhecida como temperatura de Néel, a partir da qual esses materiais tornam-se paramagnéticos, onde se observa os spins orientados aleatoriamente (Fig. 3a).

Entretanto, em um material paramagnético, com a aplicação de um campo magnético externo os spins desemparelhados se orientam na direção do campo aplicado.

Há ainda outros dois possíveis alinhamentos destes dipolos magnéticos, causando o estado antiferromagnético e o estado ferrimagnético. Os materiais que apresentam o estado antiferromagnético são materiais em que os momentos de dipolos magnéticos estão alinhados cada um antiparalelo ao outro (Fig. 3c), desta forma esses momentos de dipolos se cancelam fazendo com que esses materiais não apresentem uma magnetização espontânea considerável. Já os materiais ferrimagnéticos são materiais com um alinhamento semelhante aos antiferromagnéticos, porém com momentos de dipolos magnéticos de magnitude diferentes (Fig. 3d), fazendo com que estes materiais tenham uma pequena magnetização espontânea.

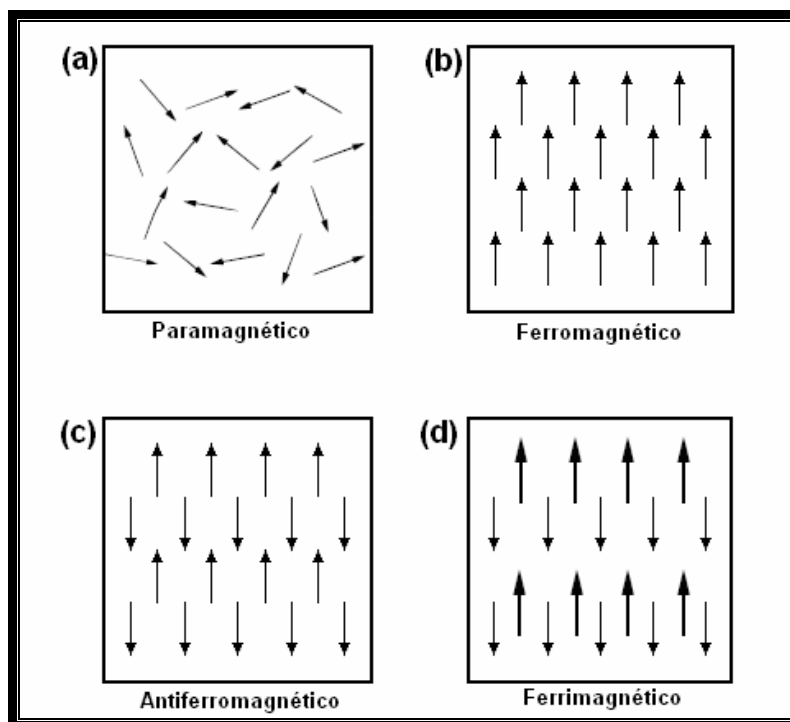


Figura 3: (a) estado paramagnético, (b) estado ferromagnético, (c) estado antiferromagnético e (d) estado ferrimagnético.

As amostras de materiais ferromagnéticos podem freqüentemente não apresentar magnetização macroscópica espontânea, pois as sub-redes de magnetização estão orientadas em diferentes direções, podendo estes ser alinhados através da ampliação de um campo magnético externo. Este estado magnetizado é um estado reversível, portanto podendo ser reorientado através da ampliação de um campo magnético em outra direção, esta é a principal característica ferromagnética que desperta interesse científico e tecnológico.

I.5 Domínios

Os domínios ferromagnéticos são regiões espontaneamente nucleadas em todos os materiais ferromagnéticos (ou ferrimagnéticos) de maneira a reduzir a energia magnetostática que estaria associada ao escoamento do fluxo magnético no espaço circunvizinho. Isto faz com que a soma da magnitude da magnetização de cada domínio tenda a se cancelar, observando-se desta forma uma magnetização macroscópica nula no material. Um bloco uniformemente magnetizado de um material ferromagnético tem fluxo magnético associado a ele, como mostrado na Fig. 4(a). O escoamento deste fluxo magnético pode ser

consideravelmente reduzido se o material é subdividido em domínios, como mostrado na Fig. 4(b-d), e na estrutura de ciclo fechado (Fig. 4 (d)) onde não há escoamento de fluxo magnético, admitindo que se considere uma amostra suficientemente grande.

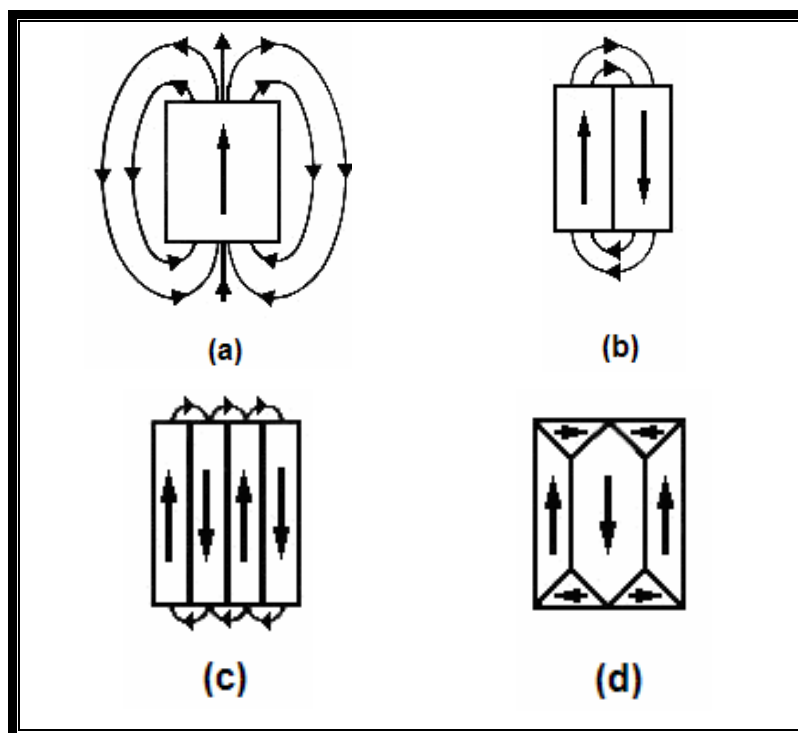


Figura 4: *Redução da energia magnetostática devido ao escoamento de fluxo magnético pela formação de um domínio magnético.*⁴⁸

Os domínios são espontaneamente criados em todas as amostras de materiais ferromagnéticos, pois neste tipo de configuração a energia magnetostática total associada com o fluxo magnético do material diminui. É importante ressaltar que esta divisão em domínios não acontece indefinidamente, mas somente até que o gasto de energia para que novos domínios sejam formados, seja maior do que a energia magnetostática acumulada.

Dentro de cada domínio o material é espontaneamente magnetizado e todos os spins apontam na mesma direção. Domínios adjacentes, entretanto, têm seus spins apontando em diferentes direções tal que as linhas do fluxo magnético tendem a se aproximar dentro do material. O tamanho relativo destes domínios individuais é determinado por diversos fatores incluindo as propriedades intrínsecas do material e a sua microestrutura. Entre os domínios magnéticos é

encontrada uma região de transição onde o vetor magnetização gira gradualmente de uma direção para outra, chamada de parede de domínio, ou parede de Bloch, como indicado na Fig. 5. A presença destes domínios e a forma com que estes se comportam quando um campo magnético é aplicado é de fundamental importância para o entendimento das propriedades ferromagnéticas dos materiais.⁴⁹

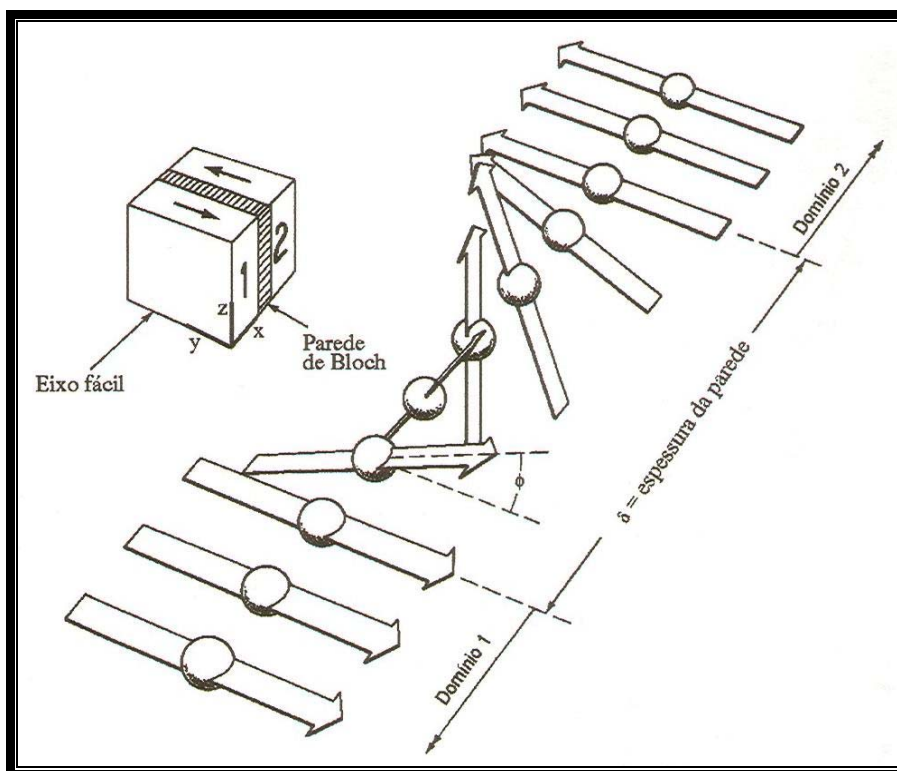


Figura 5: Configuração de dois domínios magnéticos. A ampliação mostra a inversão do momento magnético na parede entre domínios magnéticos vizinhos.

1.6 Curva de Magnetização

O comportamento de um material ferromagnético sob a ação de um campo magnético externo é considerado o fator primário para a avaliação prática. Para avaliar as propriedades magnéticas, a magnetização M ou a indução magnética B é apresentada em função do campo magnético H .

O processo de magnetização de uma amostra consiste em convertê-la de um estado de multidomínios ferromagnéticos, pela aplicação de um campo magnético externo, para um estado no qual há um único domínio na mesma direção do campo aplicado.

A avaliação das estruturas de domínios permite entender os mecanismos de magnetização e de histerese em materiais ferromagnéticos. Estruturas de domínios esquemáticas estão representadas em vários pontos ao longo da curva M versus H da Fig. 6. Quando o campo magnético externo H é aplicado em materiais ferromagnéticos, o momento magnético líquido do material pode aumentar e ocorrem mudanças nos domínios magnéticos. Quando o campo magnético está presente, o domínio cujo vetor de magnetização é mais próximo da direção do campo cresce às custas daquele que está menos favoravelmente orientado. Assim o processo de magnetização é um processo de crescimento e deslocamento das paredes dos domínios que são definitivamente removidos no material. O estágio final da curva de magnetização envolve a rotação de vetores de magnetização dos domínios fora do eixo de fácil magnetização, e assim requer campos magnéticos mais altos de modo que a mudança de magnetização com o campo magnético é consideravelmente reduzido, como pode ser observado na Fig. 6.⁵⁰

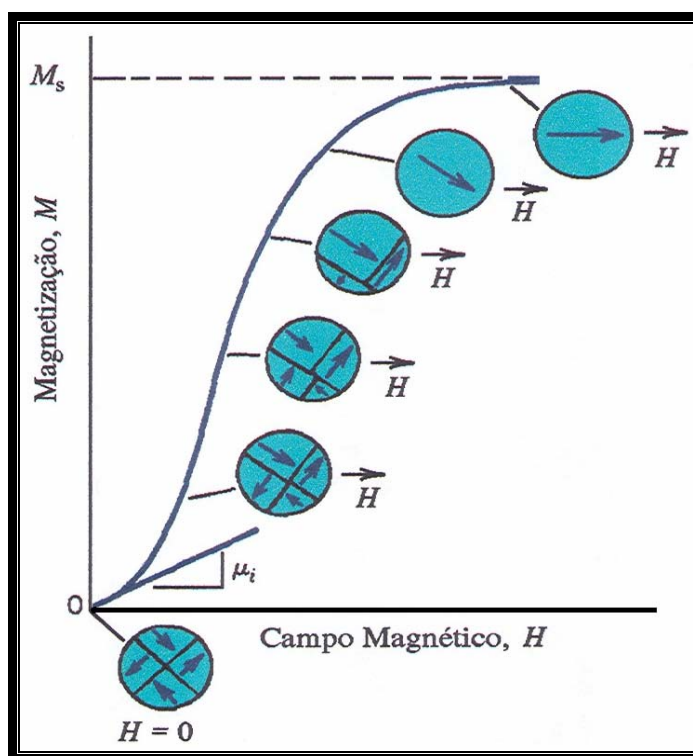


Figura 6: Curva de magnetização para um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Estão representadas também as configurações de domínios durante os vários estágios de magnetização até a saturação de magnetização.

A curva de magnetização é usualmente dividida em três partes. Na região **OA** (Fig. 7) o movimento das paredes dos domínios é reversível, isto é, com a remoção do campo as paredes voltam às suas posições originais. Na segunda parte da curva, em campos magnéticos mais altos, entre **A** e **B**, a mudança das paredes dos domínios é irreversível. Na terceira parte (**BC**), em campos magnéticos ainda mais altos, as paredes dos domínios são quase ou inteiramente removidas. No ponto **C** o material apresenta um domínio único com direção de magnetização paralela à direção do campo magnético externo H aplicado. Neste ponto, o aumento do campo magnético H não aumentará mais a magnetização do material e este valor é denominado magnetização de saturação, M_s (Fig. 7). Após atingir o ponto **C**, o campo magnético é lentamente reduzido à zero, se a curva não retornar a origem, isto é uma magnetização remanente, M_r permanece mesmo na ausência de campo magnético, em $H = 0$. Para remover a magnetização remanescente M_r aplica-se um campo inverso, $-H_c$, conhecido como campo coercitivo. Quando o campo magnético inverso é continuamente aplicado até atingir o ponto **F** e volta ao valor inicial, obtém-se a curva **CDEFGC**, conhecida como curva de histerese magnética.

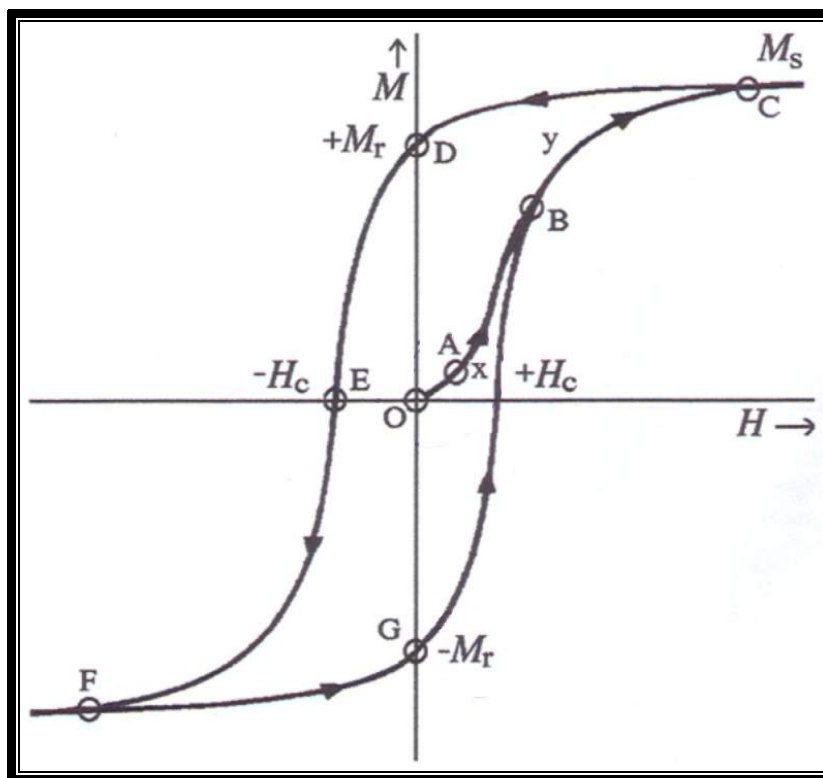


Figura 7: Curva de histerese magnética típica de um material ferromagnético.

A forma e o tamanho da curva de histerese de um material variam de acordo com a composição e as condições de preparação do material e é caracterizada pela remanência M_r , pelo campo coercitivo, H_c e pela magnetização de saturação M_s , parâmetros esses que permitem avaliar a adequação do material ferromagnético para uma determinada aplicação.

I.7 Susceptibilidade Magnética e Permeabilidade Magnética

A resposta de um material magnético a aplicação de um campo magnético H externo pode ser dada por duas grandezas: a magnetização M ou a indução magnética B . A densidade de fluxo magnético ou indução magnética, B , é resultante do produto entre as ações do campo magnético H mais a intensidade de magnetização (momento magnético por unidade de volume) M e a permeabilidade no espaço livre μ_0 :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (7)$$

Quantitativamente a resposta de um material magnético ao campo magnético H é mais bem definida em termos da razão entre M e H , ou entre B e H .

A susceptibilidade magnética de um material é dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (8)$$

E a permeabilidade magnética:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (9)$$

A susceptibilidade magnética é uma propriedade importante na caracterização de materiais. A variação da susceptibilidade em função do campo aplicado, da temperatura, etc., são informações fundamentais na caracterização de materiais magnéticos.

I.8 Influência da Temperatura no Comportamento Magnético

Em todos os casos onde existe um campo de interação de troca, o alinhamento paralelo ou antiparalelo é rigorosamente verdadeiro somente na

temperatura de 0 K. A qualquer temperatura finita, a agitação térmica tenderá a perturbar o alinhamento rígido dos spins. De fato, com o aumento da temperatura, a orientação dos spins torna-se mais aleatória, até finalmente atingir a temperatura de Curie ou a temperatura de Néel, na qual a energia térmica é suficiente para sobrepor as forças de interação de troca, fazendo com que esses materiais voltem ao estado paramagnético.

Acima da temperatura de Curie (T_c) a magnetização espontânea desaparece. Muitas substâncias paramagnéticas obedecem a lei de Curie, especificamente a altas temperaturas. A lei de Curie relaciona a dependência da susceptibilidade com a temperatura da seguinte forma:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (10)$$

em que C é a constante de Curie. Frequentemente, uma melhor adaptação dos dados experimentais é dada pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi_{wc} = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (11)$$

onde χ_{wc} é a susceptibilidade de Curie-Weiss, C é uma constante, T é a temperatura do sistema e θ_c é a temperatura de Curie.

Um tipo de curva de magnetização geralmente empregada no estudo de materiais magnéticos, além dos ciclos de histerese, são as curvas de *Zero - Field Cooling* (ZFC) e de *Field - Cooling* (FC), onde a magnetização é medida em função da temperatura a um campo magnético constante. Na ZFC a magnetização é registrada sem a presença do campo magnético e na FC com o campo magnético.

A Fig. 8 apresenta um típico experimento de ZFC e FC para um sistema constituído por nanopartículas magnéticas. O gráfico (*inset* Fig.8) mostra que acima da temperatura de bloqueio o sistema segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss (equação 11).

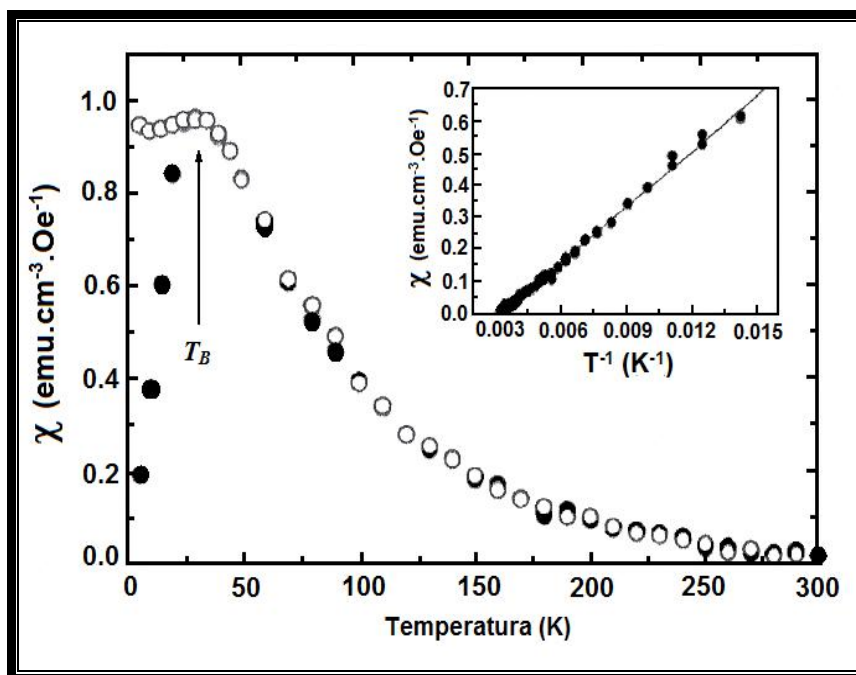


Figura 8: Curvas de ZFC (esferas pretas) e FC (esferas brancas). Inset: Demonstra que a curva de FC segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss. T_B é a temperatura de bloqueio do sistema.

Para materiais ferromagnéticos, a dependência da temperatura não se adapta a lei de Curie-Weiss. Os materiais ferromagnéticos mostram uma susceptibilidade magnética muito grande a baixas temperaturas que diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Acima de certa temperatura, a temperatura de Curie (T_C), o material ferromagnético torna-se paramagnético, onde a lei de Curie-Weiss é usualmente obedecida. Para materiais antiferromagnéticos, a susceptibilidade magnética aumenta com o aumento da temperatura até a temperatura crítica conhecida como temperatura de Néel (T_N). Acima da T_N , o material torna-se paramagnético.

1.9 Materiais Ferroelétricos

Os ferroelétricos são materiais que apresentam polarização espontânea que é criada pelo alinhamento de dipolos elétricos intrínsecos, causada pelo deslocamento de átomos na estrutura do material. Desta forma, apresentam uma transição de fase quando a temperatura é variada e apresentam também uma polarização espontânea abaixo da temperatura de transição de fase (temperatura de Curie). Esta polarização é devida aos momentos de dipolos elétricos originados

por um deslocamento dos átomos na cela unitária, que causa um desequilíbrio de cargas, quando sua temperatura é diminuída. Estes dipolos também podem ser reorientados através da aplicação de campo elétrico externo. Este estado polarizado também é um estado reversível, portanto pode ser reorientado através da aplicação de um campo elétrico externo em uma outra direção, esta é a principal característica ferroelétrica que desperta interesse tecnológico e científico.

A grande maioria dos materiais ferroelétricos atualmente estudados são óxidos com estrutura do tipo perovskita ABO_3 , onde A é um cátion metálico, B é o metal de transição e O são átomos de oxigênio. As perovskitas podem ter simetrias cúbicas, hexagonais, romboédricas, entre outras. Uma perovskita de simetria cúbica é mostrada na Fig. 9. Todas estas estruturas têm como característica fundamental um pequeno cátion B no centro de um octaedro de ânions oxigênio.

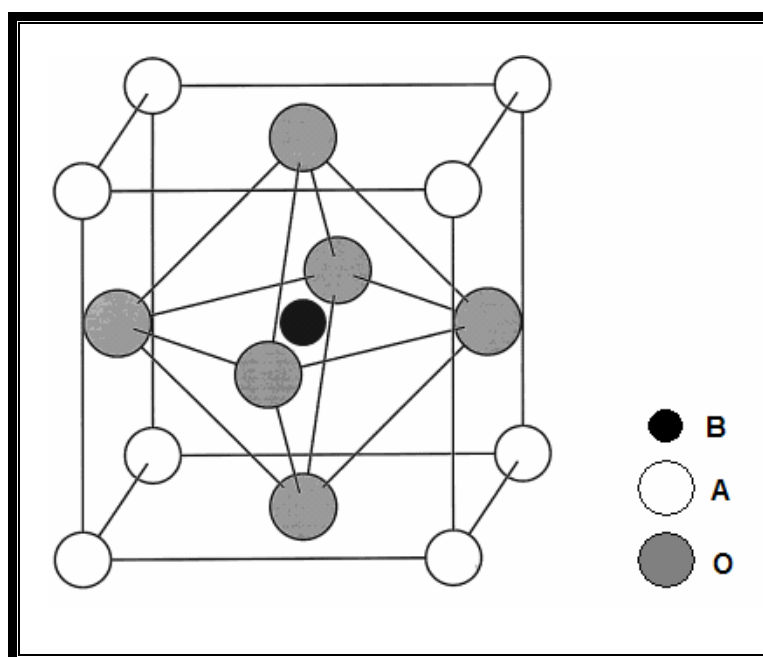


Figura 9: *Estrutura de uma perovskita cúbica.*

Abaixo da temperatura de Curie, T_c , esta estrutura está distorcida, e devido a esta distorção o cátion central desloca-se do centro do octaedro, causando um desequilíbrio de cargas e a polarização do material. Esta distorção de átomos dentro da cela unitária dos materiais ferroelétricos, pode ser melhor visualizada na Fig. 10.

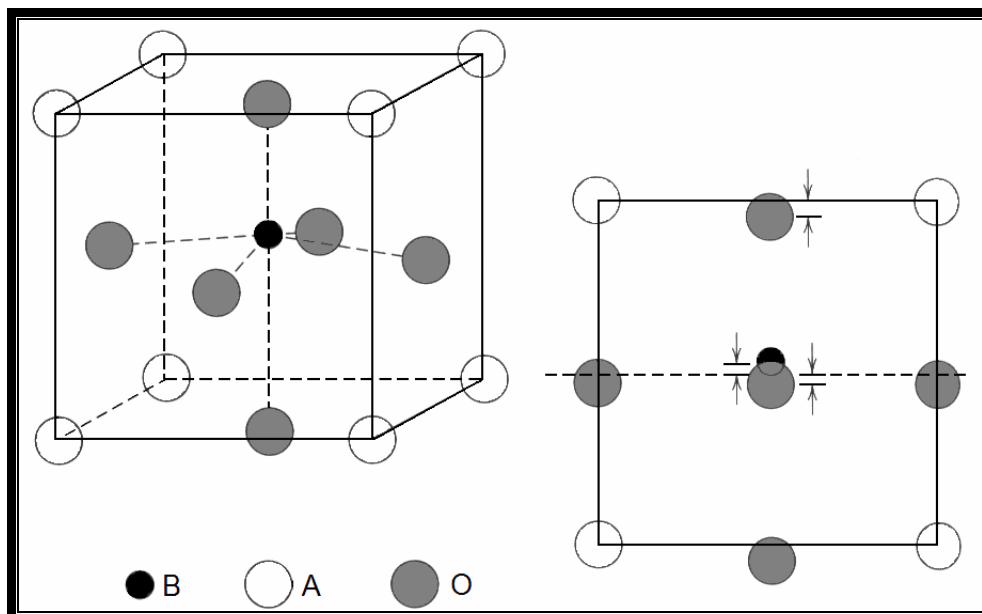


Figura 10: Deslocamento de átomos na célula unitária de um material ferroelétrico.

I.10 Difratomia de Raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) resulta da interação da radiação eletromagnética (raios X), com átomos em um sólido, e do fato que as distâncias entre os átomos em uma estrutura cristalina sólida são comparáveis ao comprimento da radiação incidente. O difratograma de uma amostra é um gráfico da intensidade de reflexão observada versus o ângulo de Bragg (θ)⁵⁰. Dependendo das condições de interferência, cada família de planos de átomos produz uma série de reflexões e, a partir desses padrões pode-se determinar os espaçamentos interplanares (d_{hkl}). Cada composto tem seu conjunto característico de valores d e relações de intensidades, os quais podem ser usados para a identificação do material.

Os difratogramas de raios X são obtidos utilizando-se difratômetros e podem ser ajustados para a obtenção da posição, da largura e da intensidade de cada linha de reflexão. A partir destes três parâmetros, podem ser obtidas informações sobre a natureza do material, sua quantidade (em uma mistura), parâmetros da célula unitária ou cristalinidade.

Basicamente, os elementos que fazem parte da técnica de DRX são: um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração e os feixes difratados, como ilustra a Fig. 11. A idéia básica da difração esta ligada as relações de fase

das ondas difratadas. Se essas estão em fase, um pico difratado é gerado naquela posição de contagem do aparato experimental.

O ângulo θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são esquematicamente considerados todos paralelos com distância interplanar d constante. As ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Esta condição é descrita pela Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é a ordem de difração. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha base, de modo que a forma usual e prática da Lei de Bragg é:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (13)$$

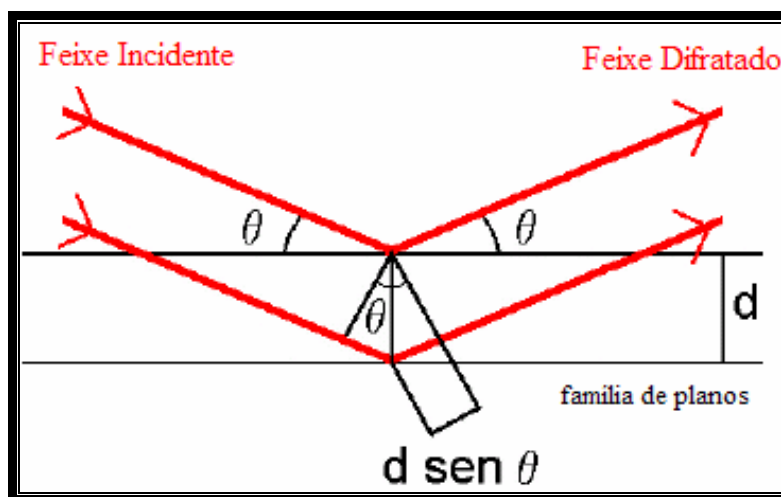


Figura 11: Representação esquemática da DRX.

Cada material é caracterizado por um determinado grupo espacial, que define os conjuntos de planos hkl existentes neste material e apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} mais conhecidos como ângulos de Bragg.

O grupo espacial, por outro lado, define as ausências sistemáticas nos índices hkl do material (existem também as operações de simetria permitidas dentro do

grupo). Há ainda a relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma de raios X. Para um sistema cúbico ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), por exemplo, a relação entre a distância interplanar d da família de planos hkl e o parâmetro de rede a é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (14)$$

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que define hkl) e parâmetros de rede (que definem as distâncias interplanares).

I. 11 Intensidade do Feixe Difratado

Cada átomo na estrutura cristalina espalha raios X e isto está relacionado com seu poder de espalhamento, f , é o poder do átomo espalhar o fóton de raio-X por uma colisão elástica. Para um dado plano, a intensidade do feixe difratado é proporcional a um fator chamado fator estrutura, F_k , relacionado ao poder de espalhamento dos átomos. É dado por:

$$F_k = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (15)$$

Há ainda outros fatores que contribuem para a intensidade do feixe difratado. Os mais importantes são:

- Fator multiplicidade: leva em conta a proporção relativa dos plano contribuintes para a reflexão. Pode ser definido como o número de planos tendo o mesmo espaçamento d .
- Fator polarização: depende do ângulo levando em conta o espalhamento dos raios X pelo elétron.
- Fator Lorentz: é um fator geométrico que depende do tipo particular de instrumento utilizado e varia com o ângulo.
- Fator temperatura: leva em conta o aumento da vibração térmica com o aumento da temperatura. O aumento da vibração térmica, além de causar expansão da cela unitária alterando assim o valor de d , causa diminuição das

intensidades dos máximos de difração e o aumento da radiação de fundo (*background*). O fator temperatura depende do tipo de material, de λ e θ .

- Fator absorção: leva em conta a absorção que ocorre na amostra. Depende da forma da amostra e da geometria do instrumento.
- Fator de orientação preferencial: ocorre em amostras que não possuem arranjo completamente aleatório quanto à orientação dos cristais.

I. 12 O Método de Refinamento Rietveld

A difração de raios X pelo método de pó é uma das principais ferramentas para a caracterização de materiais policristalinos através da comparação com padrões armazenados em um banco internacional de dados (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*) e sua aplicação é fundamental no estudo de substâncias sólidas.

A Difração de Raio-X (DRX) baseia-se na dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e as intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar as fases cristalinas e a composição, enquanto que a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

O padrão de difração de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma altura, posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller h , k e l . Entretanto, parte destas informações são afetadas não apenas pelas sobreposições dos picos, mas pelos efeitos físicos, instrumentais e ainda os inerentes às características da amostra. O conjunto destes efeitos modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos necessários para a caracterização estrutural.

Hugo M. Rietveld (1969) procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de cela unitária, de tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas.

Basicamente, o método de Rietveld baseia-se na simulação do padrão completo de DRX a partir de um modelo de parâmetros que envolvem a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Os pré-requisitos básicos para o refinamento são utilizar dados digitais de intensidade da DRX de boa qualidade e são necessárias ainda informações instrumentais sobre a forma e largura dos picos, os possíveis erros sistemáticos nas suas posições e um modelo de parâmetros iniciais da estrutura cristalina do material de interesse. O perfil do padrão é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente através do refinamento de todo o modelo de parâmetros, utilizando-se o método dos mínimos quadrados⁵¹.

1.12.1 Fundamentação Teórica – Método de Rietveld

No método de refinamento de Rietveld, os pontos de perfil de difração calculados são subtraídos do observado. A soma do quadrado da diferença de todos os pontos do diagrama, função de minimização S_y , deve ser mínima para o conjunto de parâmetros utilizados na simulação. A função de minimização S_y é dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (16)$$

onde S_y é a somatória da diferença entre y_i (intensidade medida no i ésimo passo) e y_{ci} (intensidade calculada) multiplicada pelo fator de peso $w_i = 1/y_i$.

A intensidade calculada y_{ci} representa a somatória de sobreposição de picos e é descrita por uma função de forma e posição de pico. Esta função é governada pelos valores refináveis dos parâmetros de cela unitária, função da largura total a meia altura (*FWHM – full width at half maximum*) e pela intensidade integrada de cada pico que depende do fator de estrutura, e conseqüentemente dos parâmetros atômicos. A intensidade de cada ponto do perfil é descrita pela equação:

$$y_{(ci)} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (17)$$

onde S é o fator de escala; k representa os índices de Miller hkl para a reflexão de Bragg; L_k é o fator de Lorentz polarização e multiplicidade; F_k é o fator de estrutura

da k -ésima reflexão de Bragg, onde estão todos os parâmetros estruturais; ϕ é a função perfil de reflexão; $2\theta_i$ é o ângulo do i -ésimo ponto no padrão; $2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado; P_k é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade do sinal de fundo ou linha base, no i -ésimo ponto.

Esta equação simula um padrão de difração que pode ser ajustado da forma mais satisfatória a um padrão de difração que é obtido experimentalmente. A posição de cada uma das reflexões é obtida através dos parâmetros de rede cristalina e de grupo espacial, por meio da lei de Bragg. Os parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado que variam durante o refinamento são:

- Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala e parâmetros de vibração térmica.
- Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U, V e W), assimetria, 2θ -zero, orientação preferencial e coeficientes de *background*.

O fator de estrutura, F_k , é a função de onda do raio-X espalhado pelo plano hkl de uma cela unitária do cristal. Sua intensidade fornece a razão entre as amplitudes da radiação espalhada pelo plano hkl de uma cela unitária e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. É dado pela equação:

$$F_k = \sum_k N_i f_i \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (18)$$

onde N_j é a multiplicidade do sítio (ocupação de sítio dividido pela simetria máxima do sítio); f_j é o fator de espalhamento para o átomo j ; hkl são os índices de Miller; x_j , y_j e z_j são as coordenadas de posição do átomo j na cela unitária e M_j é o parâmetro de vibração térmico e é dado por:

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \frac{\text{sen}^2 \theta}{\pi^2} \quad (19)$$

onde $\overline{u_s^2}$ é o desvio médio quadrático do deslocamento térmico do j -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

O fator de escala S é a constante que ajusta a intensidade do pico em relação à altura deste. A determinação deste fator é importante para a análise quantitativa das fases. É dado por:

$$S = C \frac{\sigma_{\phi} V_{c\phi}^2 \nu}{\rho_{\phi}} \quad (20)$$

onde C é uma constante que depende das condições experimentais, σ e ρ são as densidades real e teórica da amostra, respectivamente, ν é o volume da amostra atingido pelo raios X e $V_{c\phi}$ é o volume da cela unitária da fase ϕ .

Quando feixes refletidos por diversos planos reticulares se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento de intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão na Equação 16. Pela equação de Bragg (12) torna-se evidente que, com radiação monocromática, todos os planos equivalentes por simetria, com mesma distância interplanar, refletirão no mesmo ângulo.

A radiação característica de um tubo de raios X, ao ser difratada, torna-se polarizada, sendo que sua magnitude depende do ângulo de Bragg. A correção na intensidade, causada por esse efeito, é dada pelo fator de polarização (p):

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (21)$$

Para o fator de Lorentz (L) tem-se que, mesmo se o feixe de raios X incidente for monocromático por um cristal, não será estritamente monocromático por ser divergente. Essas características contribuem para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação, ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó (θ - 2θ) é dado por:

$$L = \frac{1}{\text{sen}2\theta.\text{sen}\theta} \quad (22)$$

O fator L_k é a multiplicação destes fatores e é dado por:

$$L_k = p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (23)$$

onde $p = 1, 2, 3, \dots$

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg, são obtidas informações importantes em um padrão de difração, como por exemplo, a altura dos picos de reflexão, as posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. As funções mais usadas são as Gaussianas e as Lorentzianas. Existem ainda muitas outras funções disponíveis na maioria dos programas utilizados para o refinamento Rietveld.

A função de perfil Gaussiana (G) é dada por:

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2 \right] \quad (24)$$

A função de perfil Lorentziana (L) é dada por:

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (25)$$

onde $C_0 = 4 \ln 2$; $C_1 = 4$ e H_k é a largura de linha a meia altura ($FWHM$) para a k -ésima reflexão de Bragg, que é definida por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (26)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis. As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da $\text{tg}\theta$ e relaciona à largura a meia altura com o ângulo de difração.

O padrão de difração calculado é obtido da multiplicação do valor da função de perfil em um ponto pela intensidade integrada da reflexão de Bragg que contribui para a intensidade naquele ponto. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado para variação dos parâmetros estruturais, da largura a meia altura e instrumentais.

A função de assimetria (a_{ik}) está relacionada com a assimetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por:

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(\text{sin}\Delta 2\theta)(\Delta 2\theta)}{\text{tg}\theta_k} \quad (27)$$

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no refinamento pelo método dos mínimos quadrados e $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_k$.

A orientação preferencial, ou textura, P_k é a tendência dos cristais ou cristalitos da amostra de apresentarem um ou mais planos orientados em uma determinada direção, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Quando uma amostra pulverizada é compactada em porta-amostra horizontal utilizando, por exemplo, uma lamina de vidro, a tendência será dos cristais se orientarem para as faces de um plano, produzindo uma perturbação nos resultados estruturais, pois as intensidades difratadas por este plano serão mais intensas. A orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões e, matematicamente podem ser consideradas. A função mais utilizada para corrigir este efeito é a de March-Dollase e é dada por:

$$P_k = (G_1^2 \cos^2 \alpha + \text{sen}^2 \alpha / G_1)^{-3/2} \quad (28)$$

onde α é o ângulo formado entre os planos hkl e o vetor da orientação preferencial e G_1 o parâmetro a ser refinado.

A linha de base (*background*) é consequência de vários fatores tais como fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas na amostra, espalhamento de raios X no ar, etc. A linha de fundo pode ser corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma de pó e da interpolação entre estes pontos ou a partir de uma função analítica (y_{bi}) dada por:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (29)$$

onde *BKPOS* é o operador específico utilizado no arquivo de controle.

O processo de refinamento do método Rietveld ajusta os parâmetros de modo que o resíduo (equação 16) seja minimizado e, para tal, faz-se necessária a utilização de alguns índices que auxiliem no julgamento da qualidade dos refinamentos. Seus valores numéricos podem indicar a presença de um mínimo local, a existência de problemas com os dados originais de partida, a qualidade dos dados refinados e, ainda, o momento em que se deve parar o refinamento.

Vários critérios são utilizados para verificar o grau de confiabilidade (*R*). Os mais comumente utilizados são:

➤ R_B – *fator de Bragg* – indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por:

$$R_B = \frac{\sum |I_{k_exp} - I_{k_sim}|}{\sum I_{k_exp}} \quad (30)$$

onde I_k é a intensidade atribuída a k-ésima reflexão de Bragg ao final do refinamento. I_{k_exp} e I_{k_sim} são as intensidades experimental e simulada para a k-ésima reflexão de Bragg, respectivamente.

➤ R_p – *fator de perfil* – indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por:

$$R_p = \frac{\sum |y_{i_exp} - y_{i_sim}|}{\sum y_{i_exp}} \quad (31)$$

onde y_{i_exp} é a intensidade experimental para o i -ésimo ponto no padrão de difração e y_{i_sim} é a intensidade experimental para o i -ésimo ponto no padrão de difração.

➤ R_{wp} – *R-perfil ponderado* – é definido por:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i_exp} - y_{i_sim})^2}{\sum w_i y_{i_exp}^2} \right\}^{1/2} \quad (32)$$

O numerador em R_{wp} é a própria função minimização (S_y), sendo, portanto a que melhor indica a qualidade do refinamento. Se durante o refinamento R_{wp} convergir para valores pequenos, isto sugere um bom procedimento no refinamento; porém, se convergir para valores maiores que os do ciclo anterior, isto significa que algum(s) parâmetro(s) apresenta(m) problemas. Neste caso, deve-se para o refinamento e analisar cuidadosamente os parâmetros a fim de identificar o problema. Após as correções necessárias, prossegue-se com o refinamento, sempre buscando diminuir o R_{wp} ao menor valor possível.

➤ R_{exp} – *valor estatisticamente esperado para o R_{wp}* :

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{i_exp}^2)} \right]^{1/2} \quad (33)$$

onde P é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações.

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado, ou seja, o que fornecer mais baixo índice R_{wp} .

➤ R_F – *fator estrutura* – é dado por:

$$R_F = \frac{\sum |I_{k_exp}^{1/2} - I_{k_sim}^{1/2}|}{\sum I_{k_exp}^{1/2}} \quad (34)$$

De acordo com Rietveld, quando R_{wp} alcança o valor abaixo dos 20% e pouco acima do erro esperado, R_{exp} , em geral $R_{wp} \leq 2R_{exp}$, juntamente com os valores de R_p um pouco abaixo de R_{wp} e com R_b e R_F em geral abaixo dos 10%, pode-se concluir que o padrão simulado teve uma aproximação ao padrão observado aceitável, a tal ponto que considera-se os valores do padrão simulado como suficiente próximo dos parâmetros reais da amostra.

II OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação foi a obtenção e a caracterização do composto BiFeO_3 .

Os objetivos específicos foram:

- I. Sintetizar o material BiFeO_3 , pelo Método de Pechini (sol-gel);
- II. Fazer a caracterização química e magnética deste material;
- III. Fazer a determinação da estrutura cristalina deste material através da difração de raios X e do método de Rietveld para o refinamento da estrutura.
- IV. Fazer a síntese por sol-gel dos compostos BiMnO_3 e $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$;
- V. Fazer a caracterização química destes materiais.

III MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Materiais

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada na preparação das amostras. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Os precursores utilizados foram:

- nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%);
- nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%);
- nitrato de manganês, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%);
- ácido cítrico (Synth, 99%);
- etileno glicol (Synth).

III.2 Métodos de Preparação

III.2.1 Preparação do BiFeO_3

Todas as amostras foram preparadas pelo método Pechini. Foram realizadas análises térmicas dos nitratos precursores de modo a investigar o número correto de águas de hidratação, pois todos são higroscópicos.

Adicionou-se $3,0000 \pm 0,0001\text{g}$ de ácido cítrico em um béquer com água deionizada, sob agitação constante, mantida a temperatura entre 60 e 70 °C.

Em outro béquer contendo água deionizada a uma temperatura entre 60-70°C e sob agitação constante, adicionou-se primeiramente o nitrato de bismuto ($0,7442 \pm 0,0001\text{g}$). Após a completa dissolução deste sal, observou-se que a solução manteve-se incolor, sem a formação de precipitados. Em seguida, adicionou-se esta solução a solução contendo ácido cítrico. Observou-se que a solução continuou incolor e sem precipitados. Então, adicionou-se o nitrato de ferro ($0,7033 \pm 0,0001\text{g}$). A proporção em mol utilizada foi de 1 mol de Fe para 1 mol de Bi. Após a completa dissolução deste sal, adicionou-se $2,000 \pm 0,0001\text{g}$ de etileno glicol, lentamente gota a gota, na proporção (em massa) ácido cítrico/etileno glicol igual a 60 : 40.

A razão molar ácido cítrico/metálico foi de 3 : 1 para cada um dos metais (Bi e Fe). Isto foi feito de modo a garantir a complexação de todos os metais por ácido cítrico.

A temperatura foi então aumentada de modo que permanecesse entre 90 e 110 °C para promover a reação de esterificação. Após cerca de 2 horas, no final da reação, um gel foi formado. O gel foi seco em estufa por 12 horas a uma temperatura de 100 °C, para remover o excesso de água.

Para o tratamento térmico do gel, foram feitos três experimentos:

Experimento 1: O gel obtido foi pré-calcinado em ar por duas horas a 300°C. Então, o pó obtido foi dividido em amostras com massas pré-determinadas e posteriormente, cada uma das amostras foi tratada a uma temperatura diferente, sendo estas temperaturas 400, 500, 600, 700 e 800 °C, cada uma durante 2 horas.

Experimento 2: O gel foi pré-calcinado em ar a 300° C por 2 horas e tratado, posteriormente, a 700° C por 1 hora.

Experimento 3: Não houve pré-calцинаção do gel, este foi diretamente tratado a 800° C durante 2 horas em atmosfera de ar.

Para o tratamento térmico do gel, foi utilizada uma mufla da EDG equipamentos modelo 10P-S. A taxa de aquecimento utilizada, para o tratamento térmico de todas as amostras, foi de 10 °C/min e a taxa de resfriamento 20 °C/min.

A Fig. 12 mostra a representação esquemática do método de obtenção das amostras dos óxidos desejados.

III.2.2 Preparação do BiMnO_3

Repetiu-se o mesmo procedimento do item III.2.1, porém adicionando-se o nitrato de manganês ao invés de nitrato de ferro.

O gel obtido foi pré-calcinado em ar por duas horas a 300 °C e dividido em novas amostras com massas pré-determinadas e que posteriormente, foram tratadas às temperaturas de 700 e 800 °C durante 2 horas.

III.2.3 Preparação do $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Repetiu-se o mesmo procedimento do item III.2.1, porém adicionando-se os precursores metálicos de Bi, Fe e Mn nas proporções molares 1:0,5:0,5, respectivamente.

O gel obtido foi pré-calcinado em ar por duas a 300 °C e dividido em novas amostras com massa pré-determinada e que posteriormente, foram tratadas às temperaturas de 700, 800 e 900 °C, cada uma durante 2 horas.

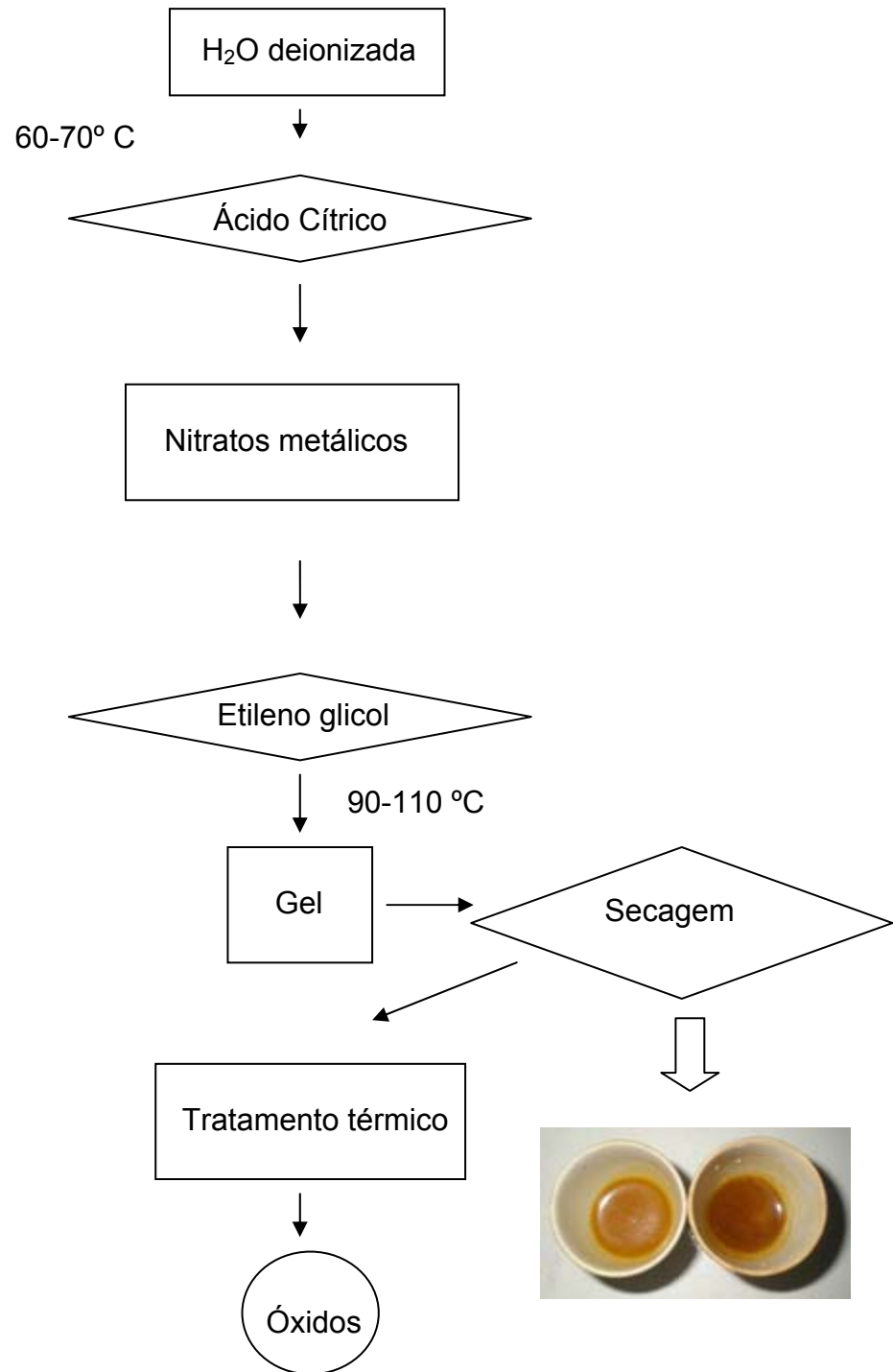


Figura 12: Representação esquemática do método de obtenção das amostras dos óxidos de BiFeO_3 , BiMnO_3 e $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

III.3 Caracterização

III.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas e caracterização do produto obtido mediante comparação dos resultados das fichas do banco internacional de dados JCPDS.

Foram realizadas análises de DRX utilizando-se equipamentos Shimadzu XD-3A, modelo VG-108R e Shimadzu XRD-6000 com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), no departamento de Química da UNICAMP.

Utilizou-se o programa computacional XPert HighScore da Phillips para a identificação das fases nos difratogramas de raio-X.

Para o refinamento de estrutura de Rietveld, utilizou-se o programa computacional FullProf Suíte.⁵²

III.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Para a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e as medidas realizadas em um espectrômetro Bomem, modelo MB-100.

III.3.3 Análises Termogravimétricas (TGA-DTA)

As análises termogravimétricas (TGA e DTA) foram feitas utilizando-se um equipamento SDTQ600, Instrumentos TA, de 25 °C até 1000 °C (10 °C/min) em atmosfera de ar sintético.

III.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um equipamento Carl Zeiss CEM 902 operando a uma voltagem de aceleração de 80 kV equipado com um espectrômetro de filtro de energia Castaing-Henry. Para a preparação das amostras, as partículas foram suspensas em água deionizada por meio de ultra-som. A suspensão formada foi gotejada sobre porta-amostra de cobre de 400 mesh, no qual continha um filme de parafina estabilizado com carbono e deixado secar a temperatura ambiente. As imagens foram adquiridas utilizando-se uma câmera Proscan Slow Scan controlada pelo programa

computacional AnalySis 3.0. O programa computacional Image Pro-Plus 3.0 da Media Cybernetics foi utilizado para analisar o tamanho das partículas das imagens. O programa computacional Origin 7.0 (Origin Lab) foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados. Foi realizado no Departamento de Química da UNICAMP.

III.3.5 Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS)

A análise microscópica utilizando a técnica de EDS foi utilizada para verificar a dispersão de Bi, Fe e O nos materiais. A análise morfológica da superfície da partícula foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Jeol JSM 6360-LV, operando a 20 kV. A amostra foi pulverizada sob um porta-amostra coberta com fita adesiva de carbono dupla face (material condutor). Os filmes foram recobertos com uma fina camada de carbono, utilizando-se um metalizador modelo BAL-TEC MED 020.

III.3.6 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (EDX)

As análises por EDX foram realizadas com o intuito de confirmar a presença dos elementos constituintes no material, constatar ou não a presença de impurezas e verificar como os elementos se distribuem nas amostras obtidas, ou seja, verificar a homogeneidade do material.

As medidas de EDX foram adquiridas utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de Raios-X, Shimadzu, modelo Micro EDX-1300, detector de Si(Li), fonte Rh, tensão 50 kV, corrente 100 μA , diâmetro de 50 μm . Análises de elementos leves e pesados: Micro EDX-1300 = Na ~ U. Foi preparada uma pastilha da amostra e colocada no equipamento e realizada a análise no Departamento de Química da UNICAMP.

III.3.7 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas com um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). ca. de 0,1 g das amostras foram depositadas dentro de uma cápsula e esta foi preenchida com graxa de alto vácuo e fixada com auxílio de linha em um tubo plástico que auxilia como suporte para a amostra durante a realização das medidas. As medidas de momento

magnético em baixo campo foram feitas como função da temperatura para diferentes valores de campo onde foram combinadas rampas de aquecimento de *zero-field cooling* (ZFC), seguido por experimentos de *field-cooling* (FC). Foram realizadas também análises de magnetização contra o campo magnético aplicado em diferentes temperaturas.

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão, este capítulo foi dividido em cinco partes.

Na primeira parte, serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao experimento 1. Na segunda e terceira partes, serão apresentados os resultados e discussões dos experimentos 2 e 3, respectivamente.

Na quarta parte, serão apresentados os resultados obtidos na tentativa de dopagem do BiFeO_3 com Mn e na quinta parte os resultados referentes à síntese do composto BiMnO_3 .

IV.1 Experimento 1

Amostras pré-calcinadas a 300°C por 2 horas e calcinadas as temperaturas de 400 a 800°C durante 2 horas.

O difratograma de raio-X com a identificação das fases para a amostra BiFeO_3 calcinada a 300 °C está ilustrado na Fig. 13. Os picos foram indexados através da comparação com fichas do JCPDS. Pode-se observar a presença de uma fase contendo apenas Bi metálico (JCPDS 02-0518) e material amorfo. A presença de Bi metálico nesta temperatura pode ser devido ao baixo ponto de fusão deste metal, que é em torno de 270 °C. A Fig. 14 ilustra o difratograma de raio-X com a identificação das fases para a mesma amostra calcinada a 400 °C. Pode-se observar a presença da fase BiFeO_3 (JCPDS 86-1518). Além do óxido desejado pode-se observar a formação de Bi_2O_3 (JCPDS 27-0050) e a presença de material amorfo.

A Fig. 15 ilustra um exemplo de uma destas fichas (JCPDS), contendo informações resumidas referentes aos dados cristalográficos do material.

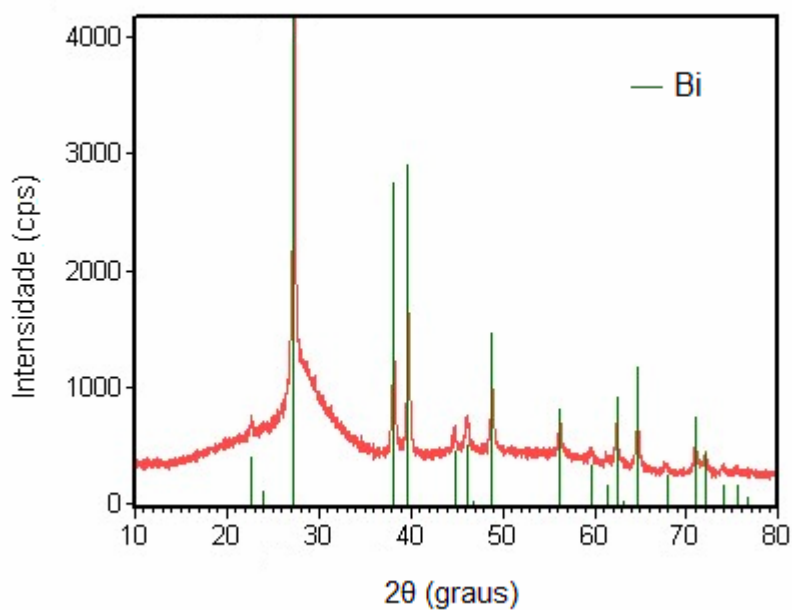


Figura 13: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

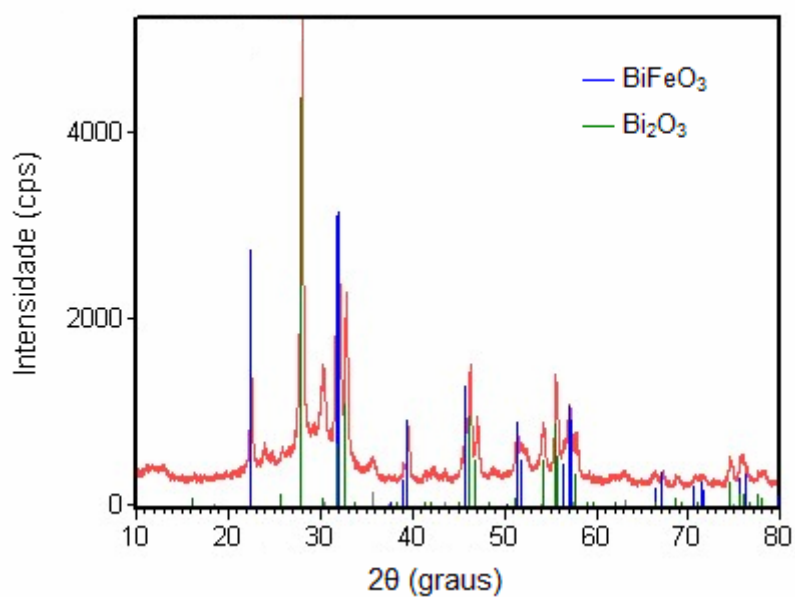


Figura 14: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Name and formula

Reference code: 86-1518
 ICSD name: Bismuth Iron Oxide

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
 Space group: R3c
 Space group number: 161

a (Å): 5,5775
 b (Å): 5,5775
 c (Å): 13,8616
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Sosnowska, I., Przenioslo, R., Fischer, P., Murashov, V.A.,
J. Magn. Mater., **160**, 384, (1996)

Stick Pattern

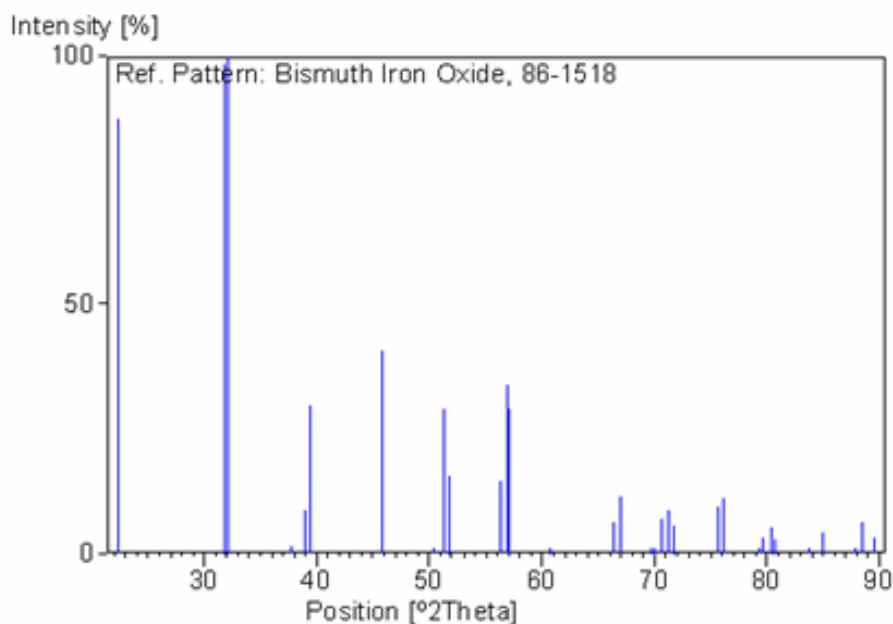


Figura 15: Ficha do JDPDS (86-1518).

Para a amostra calcinada a 500 °C (Fig. 16), pode-se observar a formação de BiFeO_3 (JCPDS 86-1518) e também de dois óxidos de bismuto (JCPDS 27-0050 e 06-0312).

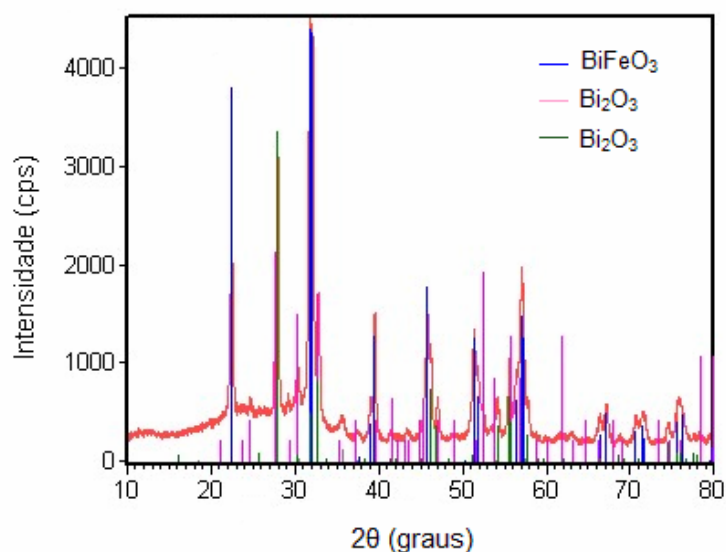


Figura 16: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a 500 °C.

Para a amostra tratada a 600° C (Fig. 17), pode-se observar a formação de BiFeO_3 (JCPDS 86-1518), de Bi_2O_3 (JCPDS 74-1374) e de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-0416).

A amostra tratada a 700 °C (Fig. 18) apresentou a fase BiFeO_3 (JCPDS 86-1518), a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS 25-0090) e ainda $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-0416).

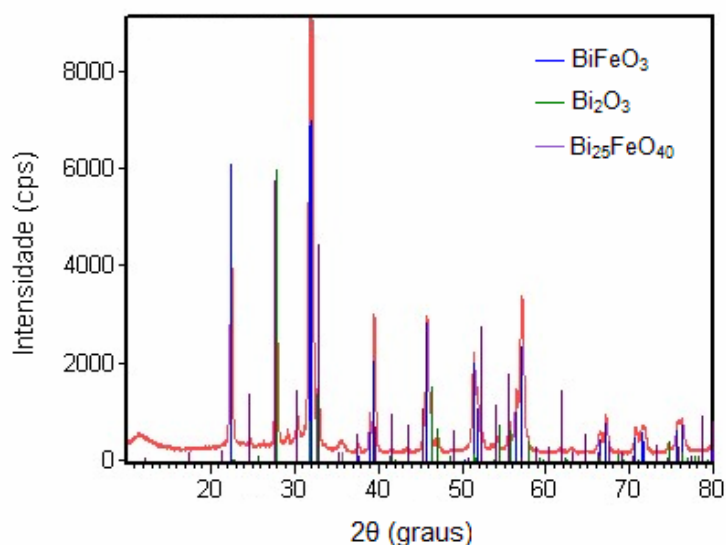


Figura 17: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a 600 °C.

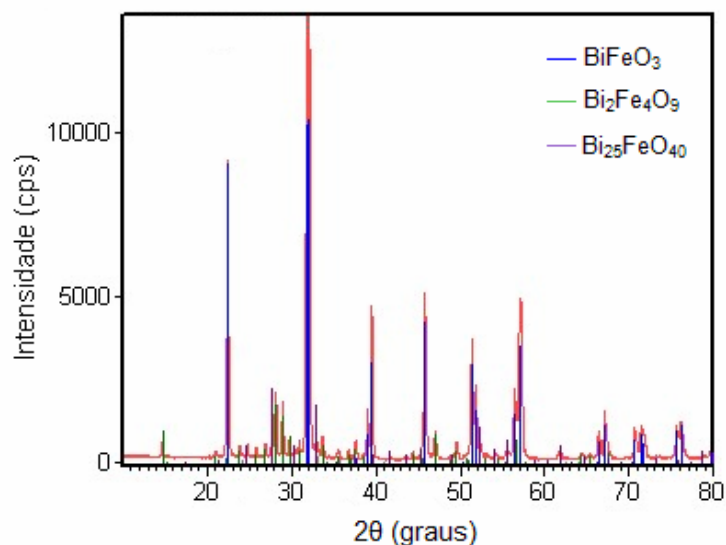


Figura 18: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a 700 °C.

Observou-se as fases BiFeO_3 (JCPDS 86-1518), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS 25-0090) e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-0416) na amostra tratada a 800 °C (Fig. 19).

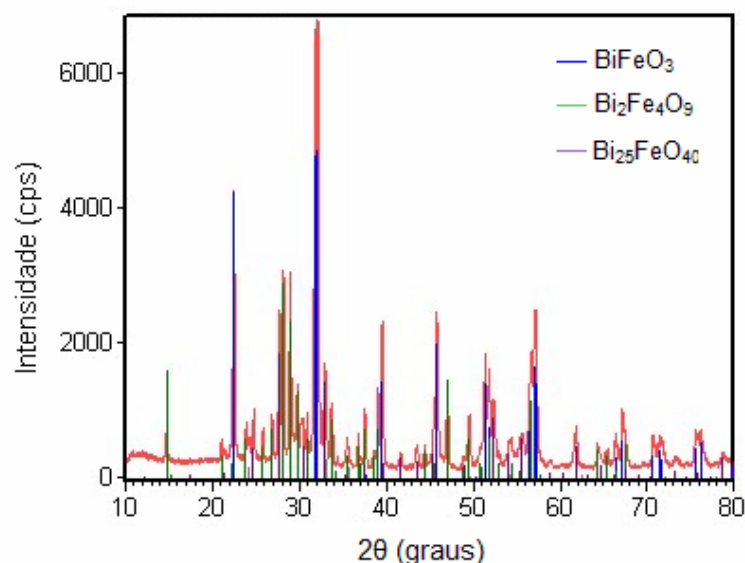


Figura 19: Difratoograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinada a 800 °C.

Analisando-se a evolução de fases com a temperatura para o BiFeO_3 obtida por este método de calcinação, pode-se dizer que com o aumento da temperatura houve uma diminuição de fases espúrias até 500 °C, onde a fase BiFeO_3 começa a predominar. Observou-se que houve uma completa cristalização do material à temperatura de 700 °C, onde além do BiFeO_3 , identificaram-se mais duas fases espúrias.

A presença de fases indesejadas pode ser devido ao longo tempo de calcinação, pois as amostras foram pré-calcinadas a 300 °C por 2 horas e tratadas novamente as temperaturas desejadas (de 400 a 800 °C). Quanto maior é o tempo de tratamento térmico, ou seja, maior é o tempo de exposição da amostra a uma dada temperatura, e maior pode ser a chance de se formarem as fases indesejadas, bem como a fase desejada.

Procedeu-se então com o refinamento de estrutura Rietveld para a amostra de BiFeO_3 . A amostra escolhida foi a calcinada a 700 °C devido ao difratograma de raio-X apresentar uma boa contagem e boas chances de possuir a maior quantidade de fase desejada (BiFeO_3).

A Tabela 1 lista os parâmetros de rede, grupo espacial e simetrias das fases BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ retiradas das fichas do banco internacional de dados (JCPDS) e utilizados como parâmetros iniciais para proceder com o refinamento Rietveld.

Tabela 1: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para as fases identificadas da amostra tratada a 700 °C.

Parâmetros	BiFeO_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$
a (Å)	5,5775	7,9650	10,1812
b (Å)	5,5775	8,4400	10,1812
c (Å)	13,8616	5,9940	10,1812
α, β, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Grupo Espacial	R3c	Pbam	I23
Simetria	Romboédrica	Ortorrômbica	Cúbica

a, b e c: Dimensões cristalográficas da cela unitária sobre os eixos x, y e z.
 α, β e γ : Ângulos entre as direções cristalográficas da cela unitária.

A Tabela 2 lista as coordenadas de posições atômicas e ocupações de sítios para cada átomo da fase BiFeO_3 retiradas do ICCD e utilizados como parâmetros iniciais para proceder com o refinamento Rietveld.

Tabela 2: Parâmetros iniciais de posições atômicas e ocupação de sítio do material BiFeO_3 .

BiFeO_3	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	Occ (Å)
Bi	0	0	0	1
Fe	0	0	0,2212	1
O	0,4430	0,0120	0,9543	1

X, Y e Z: Coordenadas cartesianas.

Occ: Ocupação de sítio.

O refinamento foi conduzido até o mínimo dos critérios de ajuste numéricos e gráficos. A Fig. 20 apresenta o difratograma final refinado, contendo o difratograma observado, o calculado e o erro de um em relação ao outro.

A Tabela 3 lista os resultados do refinamento para a fase BiFeO_3 com seus parâmetros estruturais.

Tabela 3: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria refinados para a fase BiFeO_3 .

Parâmetros	BiFeO_3
a (Å)	5,5882
b (Å)	5,5882
c (Å)	13,8917
α, β, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Grupo Espacial	R3c
Simetria	Romboédrica

A Tabela 4 lista as coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para cada átomo da fase BiFeO_3 .

Tabela 4: Coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para os átomos da fase BiFeO_3 .

BiFeO_3	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	Occ (Å)
Bi	0	0	0	1
Fe	0	0	0,2240	1
O	0,4430	0,0120	0,9543	1

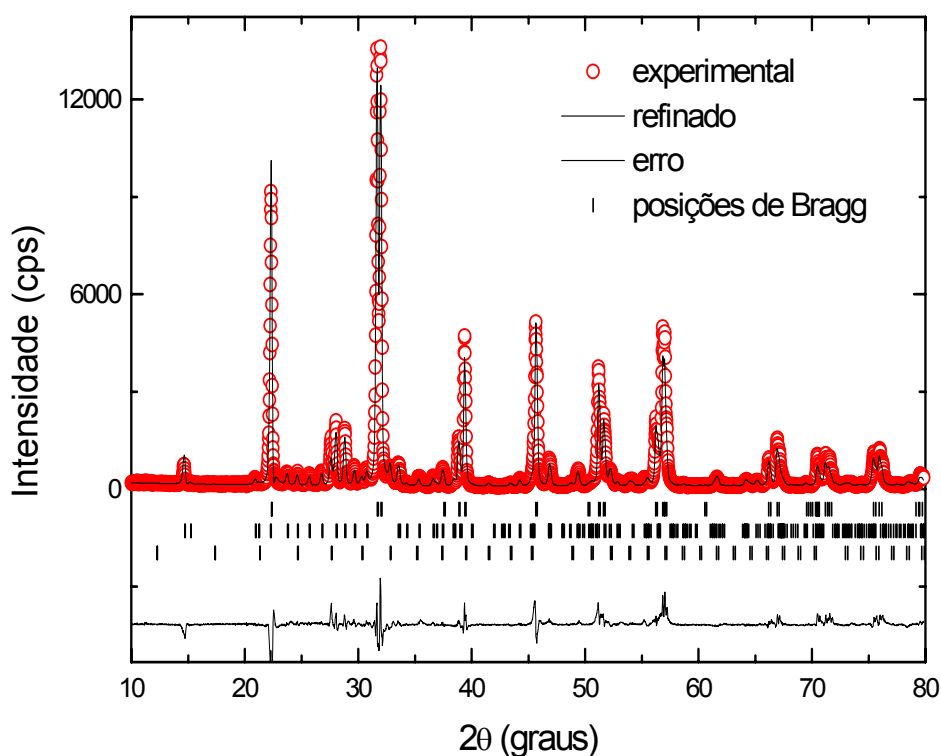


Figura 20: Gráfico com o refinamento Rietveld para a amostra BiFeO_3 calcinada a 700°C durante 2 horas.

Foi encontrado na literatura alguns trabalhos que descrevem os parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para o material BiFeO_3 . A Tabela 5 lista esses resultados encontrados na literatura.

Tabela 5: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para a fase BiFeO_3 encontrados na literatura.

Parâmetros	BiFeO_3	BiFeO_3
a (Å)	5,5787	5,5775
b (Å)	5,5787	5,5775
c (Å)	13,8688	13,8616
Grupo Espacial	R3c	R3c
Simetria	Romboédrica	Romboédrica

A Tabela 6 lista as coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para cada átomo da fase BiFeO_3 encontrados na literatura.^{8,53}

Tabela 6: Coordenadas de posições atômicas para os átomos da fase BiFeO_3 encontradas na literatura.

BiFeO_3	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Bi	0	0	0
Fe	0	0	0,2208
O	0,4473	0,0198	0,9525

Pode-se observar que os dados de parâmetros de rede, grupo espacial, simetria e posições atômicas para o composto sintetizado, obtidos através do método de refinamento Rietveld, estão de acordo com dados extraídos da literatura.^{8, 53}

Os critérios numéricos de ajuste obtidos no refinamento de estrutura Rietveld estão dispostos na Tabela 7.

Pela análise dos resultados dispostos nas tabelas 3, 4 e 7 pode-se dizer que o refinamento de estrutura Rietveld para a amostra BiFeO_3 calcinada a 700°C foi convergente, ou seja, os parâmetros de rede, grupo espacial, simetria, posições atômicas bem como os parâmetros que avaliam a qualidade do refinamento mostraram-se de acordo com a literatura e estão em intervalos de valores aceitáveis.

Tabela 7: Critérios numéricos de ajuste obtidos do refinamento para o material BiFeO_3 .

Critérios de ajuste
$R_P = 12,5$
$R_{WP} = 16,1$
$R_{EXP} = 4,62$
$R_B = 9,09$

O resultado para R_{WP} e R_P , que avaliam a convergência de todo o perfil de difração, estão em um intervalo de valores aceitáveis entre 10% a 20%, mostrando assim que o perfil de difração alcançou uma convergência aceitável. O resultado para R_B que avalia apenas os parâmetros estruturais e que deve estar no intervalo de 5% a 10%, mostra que R_B também convergiu satisfatoriamente.

Uma avaliação geral dos critérios numéricos e gráficos nos permite admitir uma estrutura da fase BiFeO_3 determinada, com simetria romboédrica e grupo espacial R3c. Os parâmetros estruturais são praticamente os mesmos daqueles encontrados na literatura para este mesmo material^{8,53}.

Através do resultado de refinamento de estrutura Rietveld para esta amostra, pode-se destacar que há formação de 76,5% de BiFeO_3 , 18,12% de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e 5,37% de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Para obter esse resultado, o refinamento deve ser realizado de maneira simultânea para as três fases presentes.

IV.2 Experimento 2

IV.2.1 Amostra pré-calcinada a 300°C por 2 horas e posteriormente calcinada a 700°C durante 1 hora

O difratograma de raio-X com a identificação das fases para o BiFeO_3 pré-calcinado a 300 °C e calcinado a 700 °C por 1 hora é mostrado na Fig. 21. Pode-se observar que houve a formação do óxido desejado (BiFeO_3 JCPDS 86-1518) que está identificado. Pode-se observar também que houve a formação de fases espúrias.

Através destes resultados, pode-se dizer que, a diminuição do tempo de tratamento térmico depois da pré-calcinação não resolveu o problema, pois ainda houve o aparecimento de fases indesejadas, identificadas pelos asteriscos.

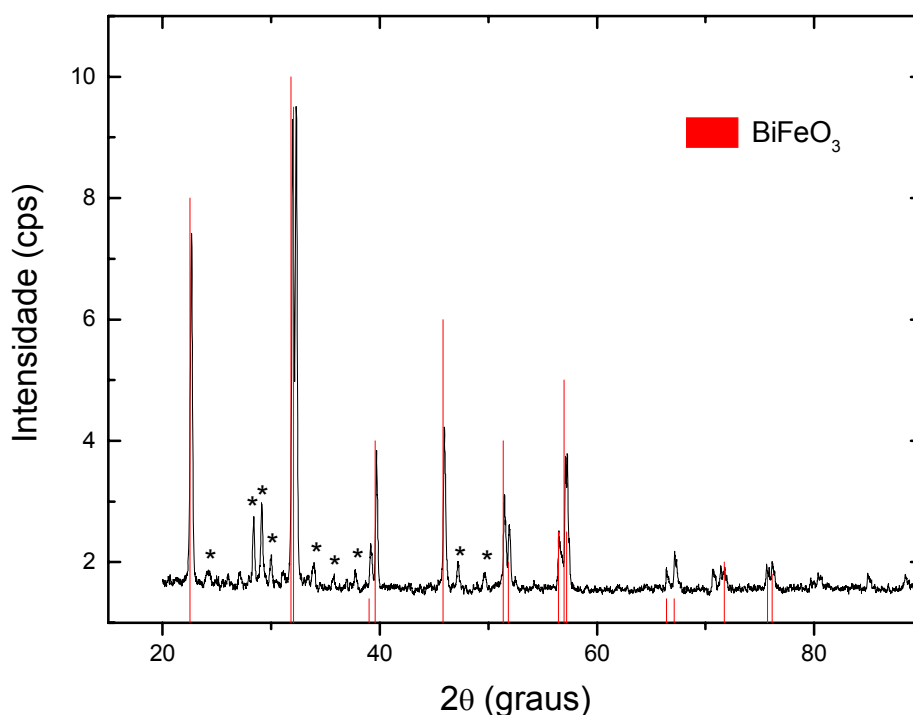


Figura 21: Difratograma de raio-X para a amostra de BiFeO_3 calcinado a 700°C por 1 hora.

IV.3 Experimento 3

IV.3.1 Amostra calcinada a 800°C por 2 horas.

O difratograma de raio-X com a identificação das fases de BiFeO_3 calcinado a 800°C por 2 horas é mostrado na Fig. 22. Pode-se observar que o difratograma de raio-X obtido para esse material está em excelente acordo com os dados encontrados no JCPDS para a fase BiFeO_3 (cartão no. 86-1518). Pode-se destacar a formação de material cristalino. Além do óxido desejado pode-se destacar ainda a formação de uma outra fase, o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 27-0053).

Através deste resultado e dos demais difratogramas de raio-X mostrados anteriormente, pode-se observar que um menor tempo de tratamento térmico diminuiu a presença das fases espúrias. Ou seja, não pré-calcinar a amostra 300°C poderia ser uma solução para obter amostra monofásica.

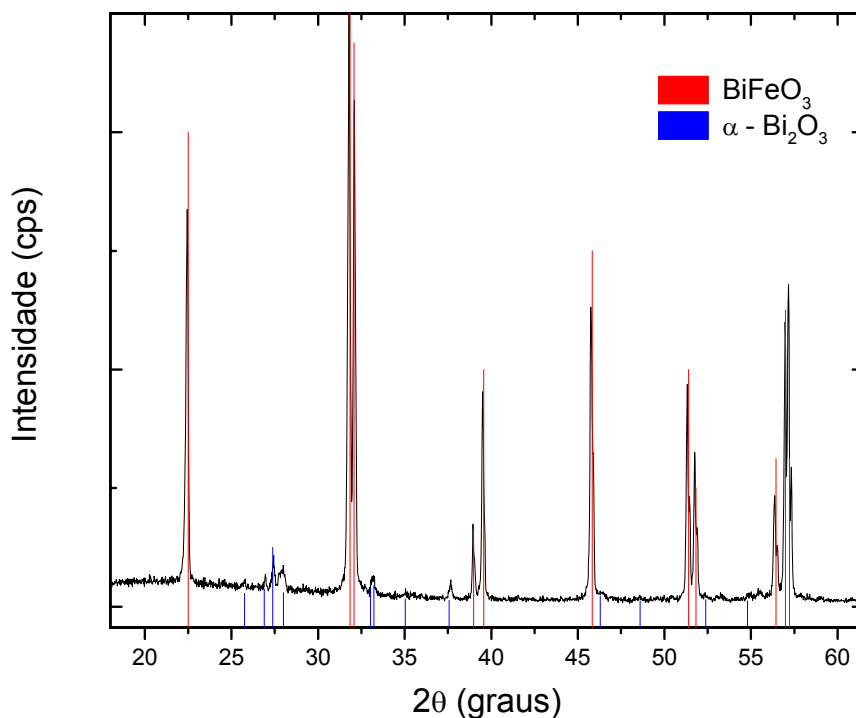


Figura 22: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeO_3 .

Procedeu-se com o refinamento de estrutura Rietveld para esta amostra.

A Tabela 8 lista os parâmetros de rede, grupo espacial e simetrias das fases BiFeO_3 e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ retiradas das fichas do banco internacional de dados e utilizados como parâmetros iniciais para proceder com o refinamento Rietveld.

Tabela 8: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria para as fases identificadas.

Parâmetros	BiFeO_3	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$
a (Å)	5,5775	5,8496
b (Å)	5,5775	8,1648
c (Å)	13,8616	7,5101
α, β, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 112,97^\circ$
Grupo Espacial	R3c	$\text{P}2\bar{1}\text{c}$
Simetria	Romboédrica	Monoclínica

As coordenadas de posições atômicas e ocupações de sítios para cada átomo da fase BiFeO_3 e utilizados como parâmetros iniciais para proceder com o refinamento Rietveld estão dispostos na Tabela 2.

O refinamento foi conduzido até o mínimo dos critérios de ajuste numéricos e gráficos. A Fig. 23 apresenta o difratograma final refinado, contendo o difratograma observado, o calculado e o erro de um em relação ao outro.

A Tabela 9 lista os resultados do refinamento para a fase BiFeO_3 com seus parâmetros estruturais.

Tabela 9: Parâmetros de rede, grupo espacial e simetria refinados para a fase BiFeO_3 .

Parâmetros	BiFeO_3
a (Å)	5,5832
b (Å)	5,5832
c (Å)	13,8804
α, β, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Grupo Espacial	R3c
Simetria	Romboédrica

A Tabela 10 lista as coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para cada átomo da fase BiFeO_3 .

Tabela 10: Coordenadas refinadas de posições atômicas e ocupações de sítios para os átomos da fase BiFeO_3 .

BiFeO_3	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	Occ (Å)
Bi	0	0	0	1
Fe	0	0	0,2240	1
O	0,4430	0,0120	0,9543	1

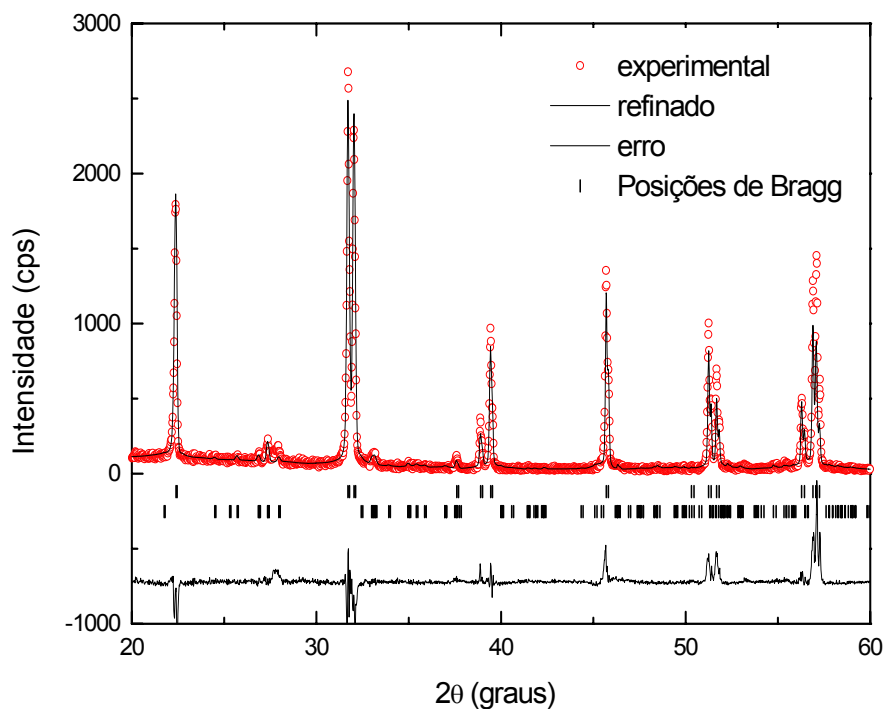


Figura 23: Gráfico com o refinamento de Rietveld para a amostra BiFeO_3 calcinado a 800°C por 2 horas.

Pode-se observar que os dados de parâmetros de rede, grupo espacial, simetria e posições atômicas para o composto sintetizado, obtidos através do método de refinamento Rietveld, também estão de acordo com dados extraídos da literatura.^{8, 53} Os critérios numéricos de ajuste obtidos no refinamento de estrutura Rietveld estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11: Critérios numéricos de ajuste obtidos do refinamento para o composto BiFeO_3 calcinado a 800°C por 2 horas.

Critérios de ajuste
$R_P = 14,0$
$R_{WP} = 19,1$
$R_{EXP} = 9,35$
$R_B = 18,7$

Pela análise dos resultados dispostos nas Tabelas 9, 10 e 11 pode-se dizer que o refinamento de estrutura Rietveld para a amostra BiFeO_3 calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi convergente. Isto indica que todos os parâmetros de rede, grupo espacial, simetria, posições atômicas bem como os parâmetros que avaliam a qualidade do refinamento mostraram-se de acordo com a literatura e estão em intervalos de valores aceitáveis.

O resultado para R_{WP} e R_P estão em um intervalo de valores aceitáveis, entre 10% a 20%, mostrando assim que o perfil de difração alcançou uma convergência aceitável. Entretanto, o resultado para R_B (que deve estar no intervalo de 5% a 10%), mostra que R_B não convergiu satisfatoriamente. Isto pode ser devido ao difratograma de raio-X ser de baixa contagem e apresentar pouca estatística das fases presentes. Outro fato que também contribui é devido ao difratograma de raio-X ir apenas até $2\theta = 60$ graus.

Avaliando-se os critérios numéricos e gráficos pode-se admitir uma estrutura da fase BiFeO_3 determinada, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$. Pode-se observar ainda que os parâmetros estruturais praticamente não variam quando comparados aos dados encontrados na literatura para o BiFeO_3 .^{8,53}

Através do resultado de refinamento de estrutura Rietveld pode-se destacar que há formação de 95,68% da fase desejada, ou seja, de BiFeO_3 e apenas 4,32% de fase indesejada ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

A simulação feita a partir do programa de simulação estrutural JSV, (Fig. 24) permitiu a identificação de uma estrutura característica de estrutura do tipo perovskita, evidenciada na (Fig. 24 b), onde tem-se um átomo de ferro (em amarelo) no centro de um octaedro de oxigênios (em verde). Pode-se observar que esta estrutura está distorcida com a posição do sítio do átomo de Fe deslocado do centro do octaedro. Esta distorção está diretamente relacionada ao estado ferroelétrico deste material, então pode-se dizer que o material está em seu estado ferroelétrico, o que está de acordo com sua temperatura de transição de fase, T_c , visto que o difratograma de raio-X foi obtido à temperatura ambiente.

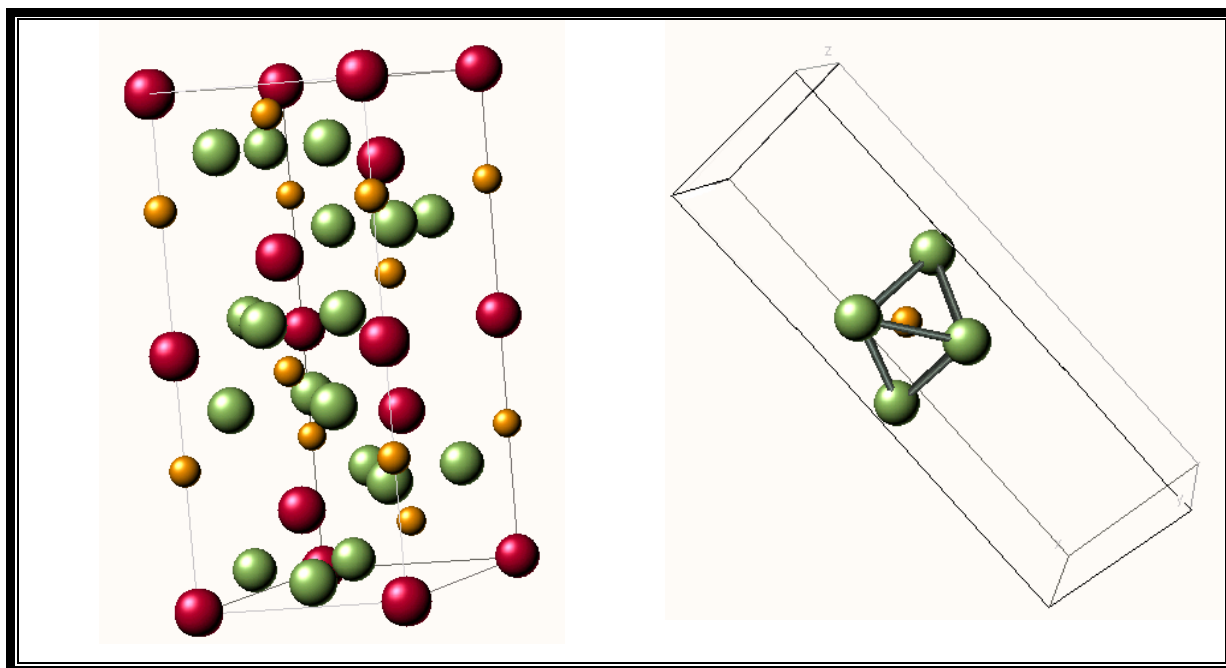


Figura 24: (a) Cella unitária do BiFeO_3 (b) Octaedro de oxigênios característico para as estruturas do tipo perovskita.

Como a amostra do material desejado, BiFeO_3 , obtida por este método de calcinação (experimento 3) apresentou a menor quantidade de fase espúria, optou-se por esta para fazer as demais caracterizações química e magnética.

O pó de BiFeO_3 também foi investigado através de espectroscopia na região do infravermelho. O espectro infravermelho (Fig. 25) apresenta uma curvatura que se inicia em aproximadamente 1000 cm^{-1} , característica de materiais semicondutores (correspondendo à cauda da banda atribuída a transições eletrônicas). A banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} pode ser de água absorvida pelo material após o processo de calcinação. O pico intenso em 550 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação M-O.⁵⁴

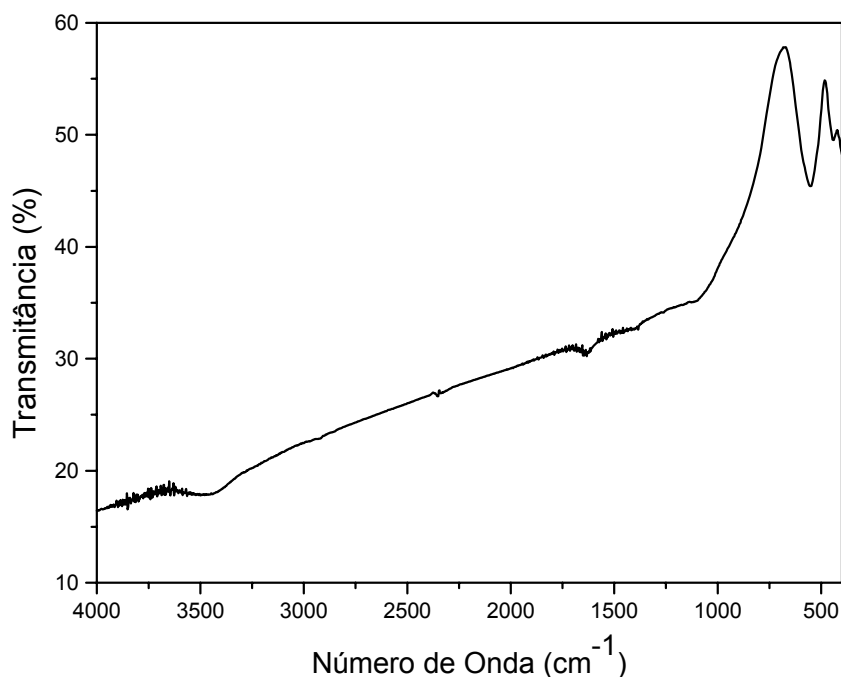


Figura 25: Espectro de infravermelho do pó de BiFeO_3 calcinado a 800°C durante 2 horas.

O pó de BiFeO_3 calcinado a 800°C por 2 horas foi também caracterizado através de análises térmicas, TGA-DTA, Fig. 26. Na curva de DTA pode-se observar um pequeno pico endotérmico em ca. 821°C , que pode ser atribuído à transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, característica do material, também observado por outros autores (821°C , 823°C , $830,9^\circ\text{C}$ ⁵⁵ e 836°C ⁵⁶), podendo ter dependência com o método de síntese utilizado para a obtenção do material. Devido ao produto da síntese ter apresentado cerca de 4% de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, este sinal pode também ser atribuído à fusão deste material, que ocorre na faixa de temperatura de 817 a 825°C .¹⁹ Esta dúvida procede pelo fato de que ter sido realizada apenas a curva de aquecimento nas análises de DTA-TGA. A transição de fase é um processo reversível e se fosse realizada a curva de resfriamento, deveria aparecer um pico exotérmico próximo à mesma temperatura da transição da fase endotérmica.

Sobre a perda de massa, observamos que é contínua até ca. 805°C com uma descontinuidade após essa temperatura. A perda de massa inicial é atribuída à decomposição de matéria orgânica residual e/ou decomposição térmica de

compostos orgânico/inorgânicos provenientes da síntese. A perda de massa após 805 °C pode ser atribuída ao início do processo de sublimação do Bi_2O_3 residual.

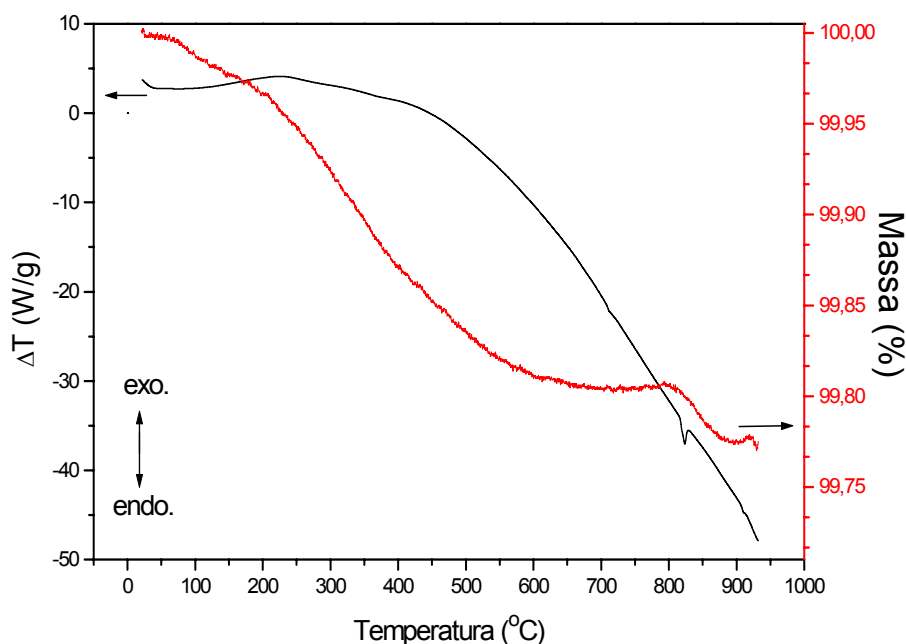


Figura 26: TGA-DTA da amostra BiFeO_3 calcinada a 800 °C por 2 horas.

Para investigar a morfologia e o tamanho de partículas no pó, foram efetuadas análises através de microscopia eletrônica de transmissão Fig. 27. Pode-se observar que as partículas apresentam formato esférico e encontram-se aglomeradas. Podem ser observadas partículas de tamanhos inferiores a 30 nm de diâmetro na imagem.

A Fig. 28 apresenta um perfil mais detalhado da distribuição de tamanhos das partículas para a amostra de BiFeO_3 . Analisando este histograma, pode-se notar que o tamanho médio das partículas é em torno de 32 nm.

Outro fato interessante é que este material foi calcinado a 800 °C durante 2 horas e não houve o crescimento do grão. Isto pode ser um indício de formações de monodomínios no material.

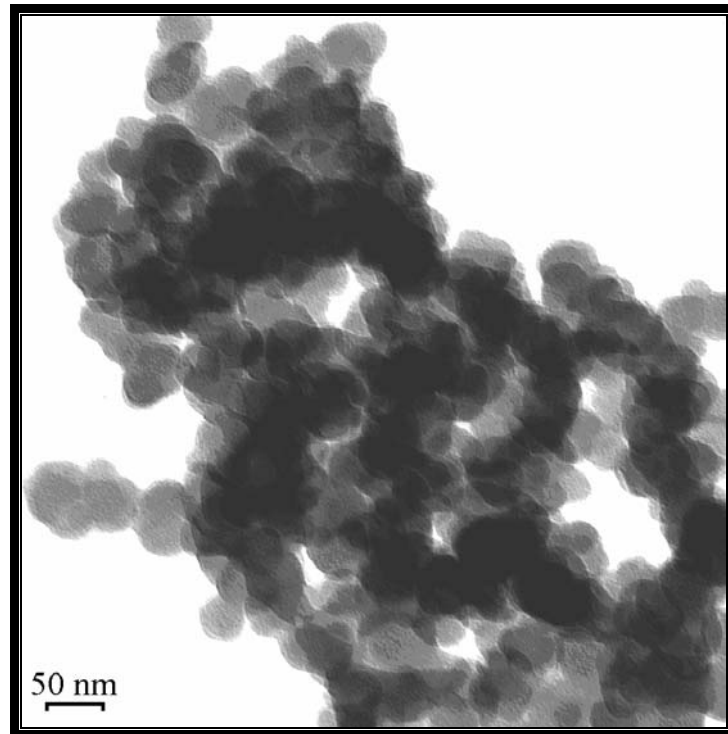


Figura 27: Imagem de TEM do BiFeO_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

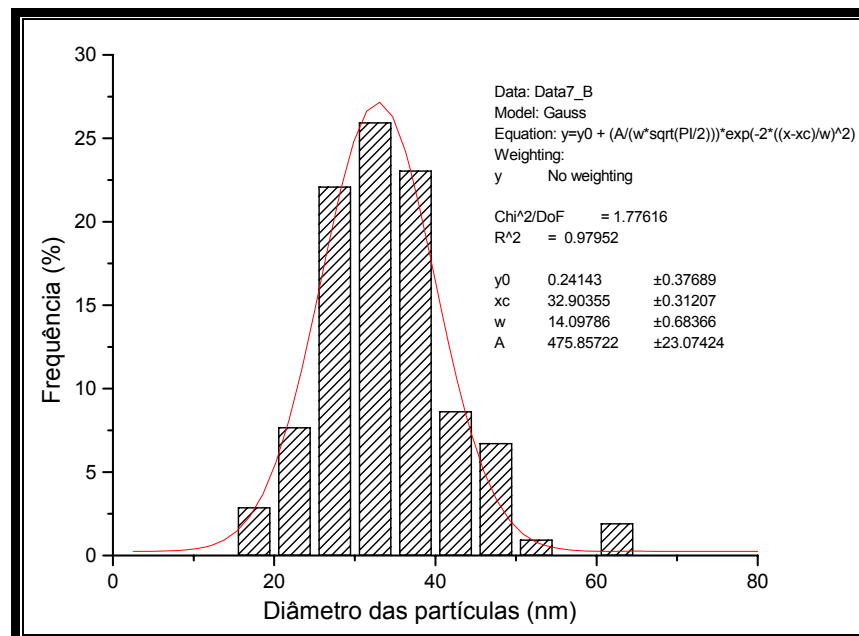


Figura 28: Distribuição de diâmetro das partículas obtidas para a amostra de BiFeO_3 tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Para se investigar a homogeneidade dos componentes na amostra, foram realizados ensaios através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Fig.29. É possível verificar que Bi, Fe e O estão muito bem distribuídos. A análise por EDX (não mostrado) indicou a presença de 80,5% de Bi e 17,5% de Fe em porcentagens em massa (os outros 2% correspondem a V, Ca, Ni, Cu e K). Através de cálculos efetuados com essas porcentagens em massa e o número atômico de cada um destes átomos, chega-se a uma razão atômica percentual Bi/Fe igual a 1,12. Esta razão nos indica que há um excesso de 12% de Bi na amostra (ou falta de Fe). Considerando que o precursor nitrato de ferro é bastante higroscópico, uma fração poderia conter mais água do que o indicado no rótulo.

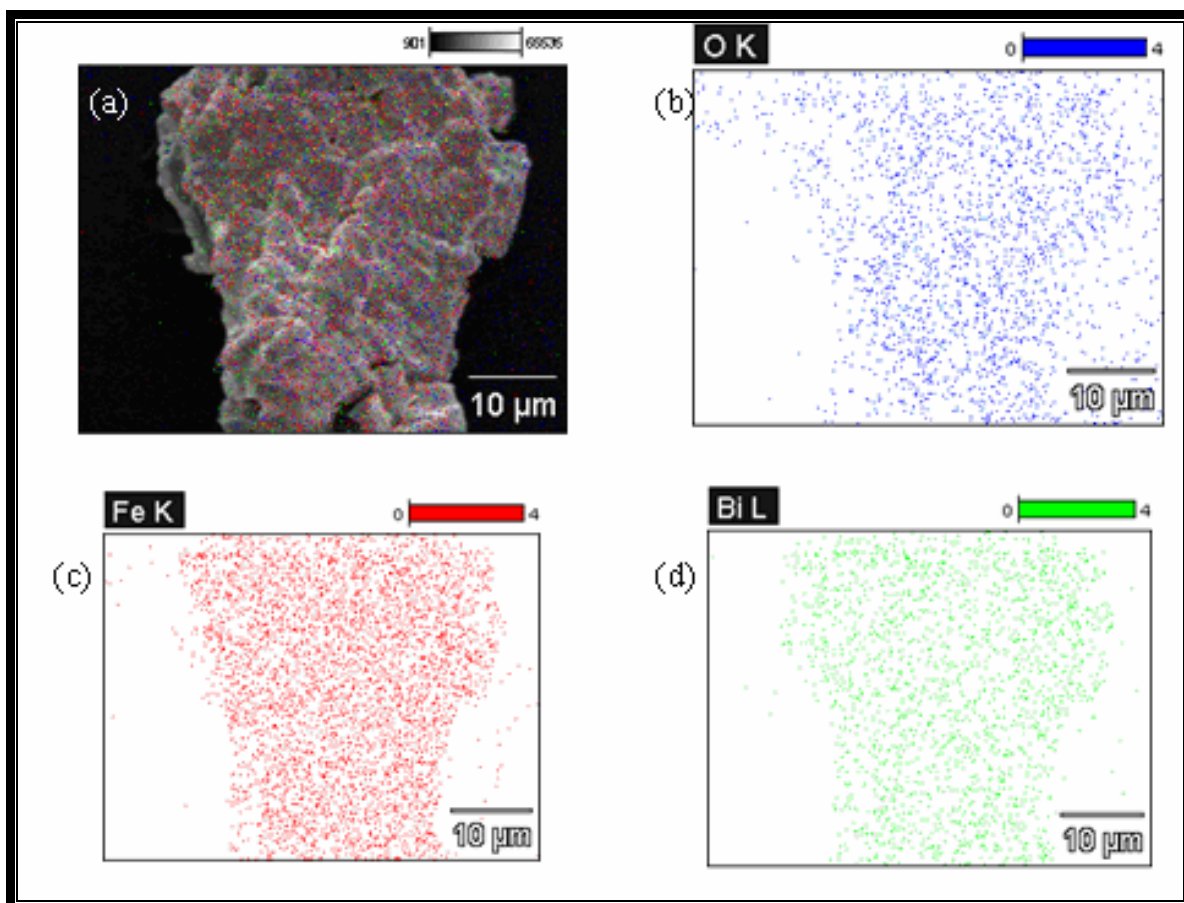


Figura 29: (a) Micrografia da micropartícula. (b), (c), e (d) são micrografias de EDS de O(K), Fe(K), e Bi(L) da micropartícula mostrada em (a), respectivamente.

De fato, as análises termogravimétricas (Fig. 30) indicaram que há 10,84 H_2O presentes por unidade de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Então, a massa conhecida de nitrato de ferro que foi utilizada na síntese poderia ter mais água de hidratação do que o

esperado, em outras palavras a massa pesada poderia conter menos ferro do que o esperado.

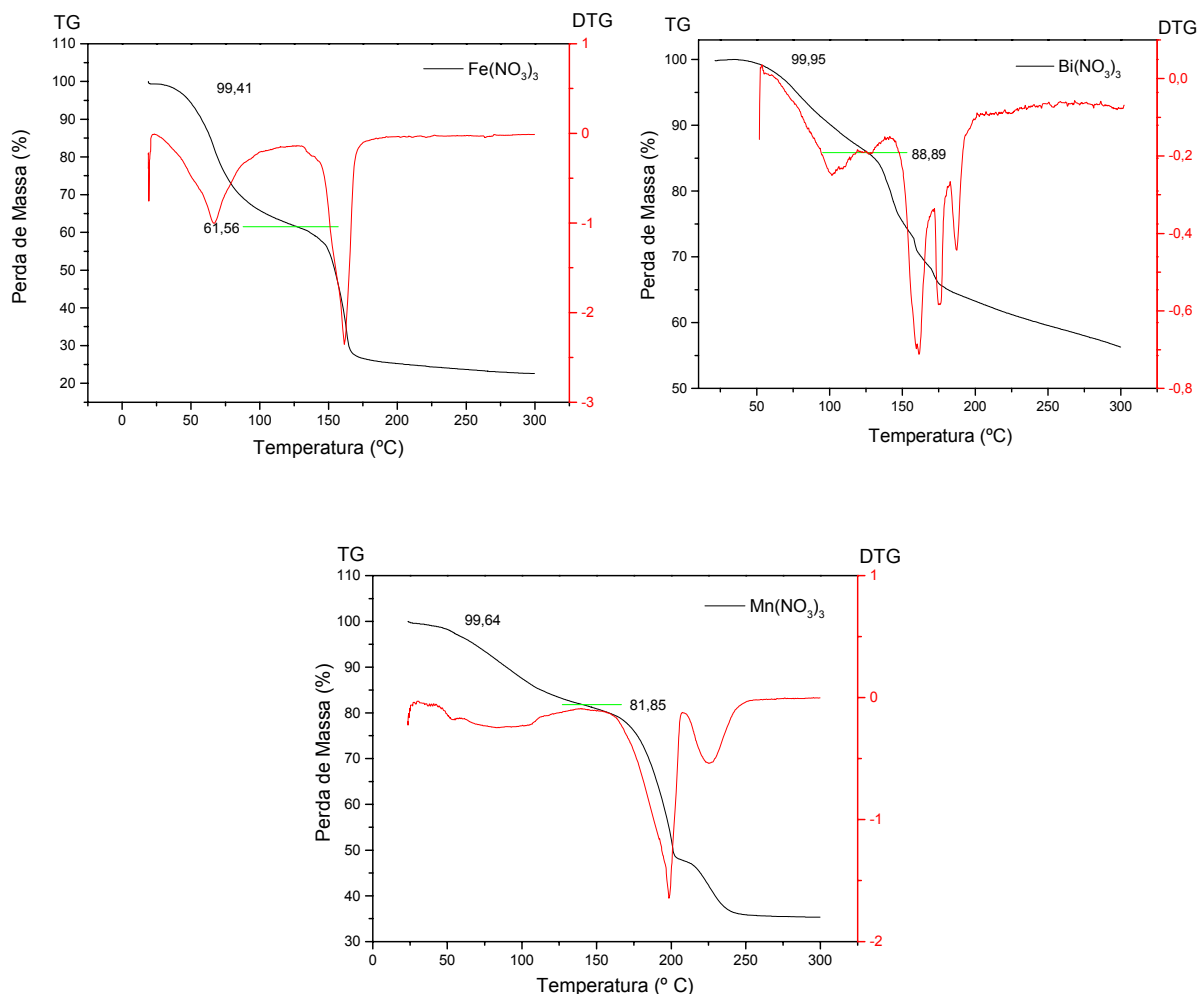


Figura 30: Curva de perda de massa (TG) e a primeira derivada (DTG) dos nitratos precursores. Fluxo de N_2 de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Pela análise dos resultados de perda de massa, pode-se dizer que $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ possui 3,47 H_2O de hidratação, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ possui 10,84 H_2O e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ tem 2,1 H_2O de hidratação.

Pode-se observar que há mais águas de hidratação do que o indicado no precursor nitrato de ferro.

A Fig. 31 ilustra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra de BiFeO_3 em função da temperatura. Pode-se observar que a dependência da magnetização é quase linear com o campo magnético aplicado em 10 e em 300 K. Isto é característico de materiais antiferromagnéticos, onde se tem uma baixa magnetização. As partículas possuem tamanho médio

pequeno e isso implica em uma baixa interação física interpartículas. Os ciclos de histerese não exibem uma magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) é zero para temperaturas acima da temperatura de bloqueio das partículas (T_B), como seria esperado para sistemas constituídos por partículas que não interagem entre si. Este fato é uma característica de amostras que estão em forma de pequenos aglomerados de nanopartículas ou de partículas grandes o suficiente para possuírem mais de um domínio magnético, o que de fato, corrobora com os resultados de TEM (Fig. 27).

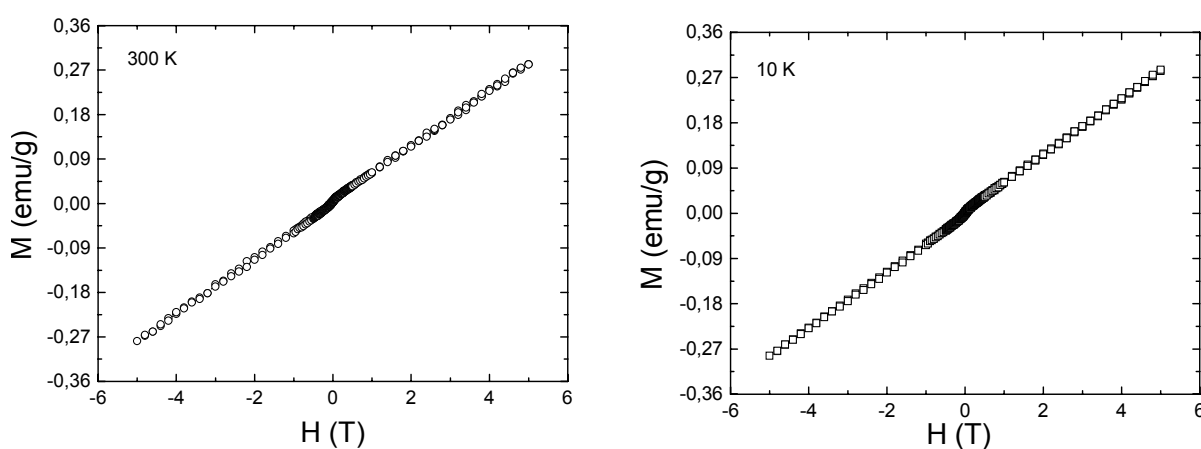


Figura 31: Magnetização versus o campo magnético aplicado a diferentes temperaturas para a amostra de BiFeO_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. (a) 300 K e (b) 10 K.

A Fig. 32 exibe a dependência da magnetização do material com a temperatura. A forma das curvas de magnetização medidas em um protocolo ZFC e FC em um campo magnético a 0,02 T indica que a temperatura de bloqueio (T_B) que é a temperatura onde as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam para as nanopartículas da amostra de BiFeO_3 é em torno de 270 K. Pode-se dizer que, com relação a esse comportamento magnético característico, a estrutura magnética do composto BiFeO_3 , que possui um ordenamento de spins modulado do tipo G (espiral cicloidal)⁵⁷ abaixo da temperatura de Néel, provavelmente não foi afetada pelo método de preparação das amostras. A magnetização da amostra esta na ordem de magnitude dos materiais encontrados na literatura para este mesmo material.

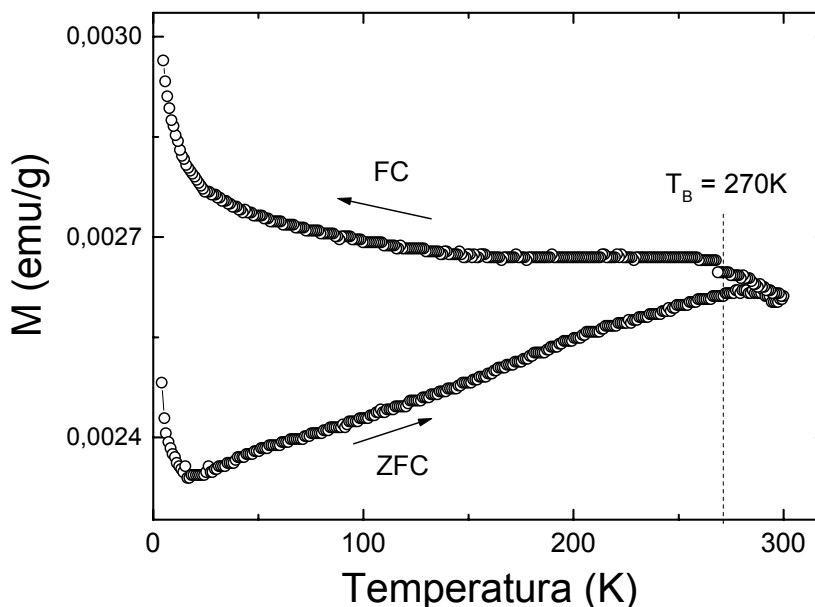


Figura 32: Curvas de ZFC e FC para um campo magnético de 0,02 T.

IV.4 Modificação do material BiFeO_3 com 50% de Mn

O difratograma de raio-X juntamente com uma tentativa de identificação das fases para o $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ pré-calcinado a 300 °C durante 2 horas e calcinado a 700 °C por 2 horas é mostrado na Fig. 33. Pode-se observar a formação de várias fases: BiFeO_3 (JCPDS 86-1518), $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (JCPDS 27-0048), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS 25-0090) e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-0416). Praticamente as mesmas fases foram encontradas para a amostra a 800 °C (Fig. 34), com exceção de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Em ambos os casos, observa-se que não foi obtida uma fase que contivesse Fe e Mn juntos, ocupando o mesmo sítio. Não foi possível proceder com o refinamento de estrutura de Rietveld, pois os picos apresentaram-se assimétricos, por isso é difícil prever a simetria das fases encontradas e um erro muito grande estaria associado ao refinamento se este fosse realizado.

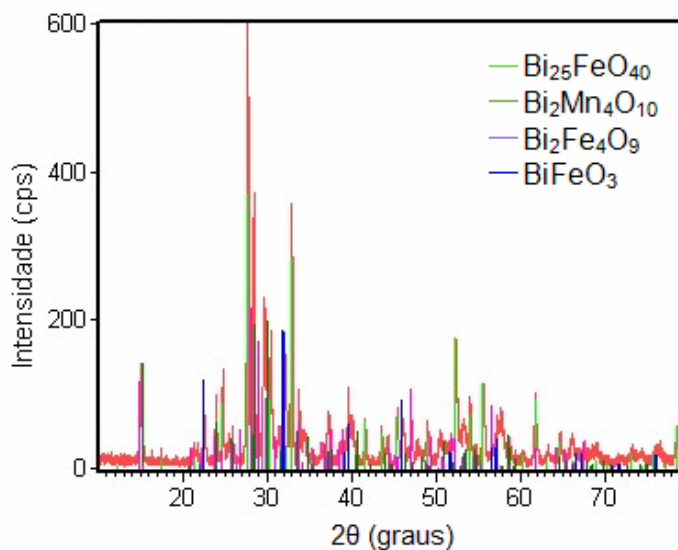


Figura 33: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO_3 calcinado a 700 °C.

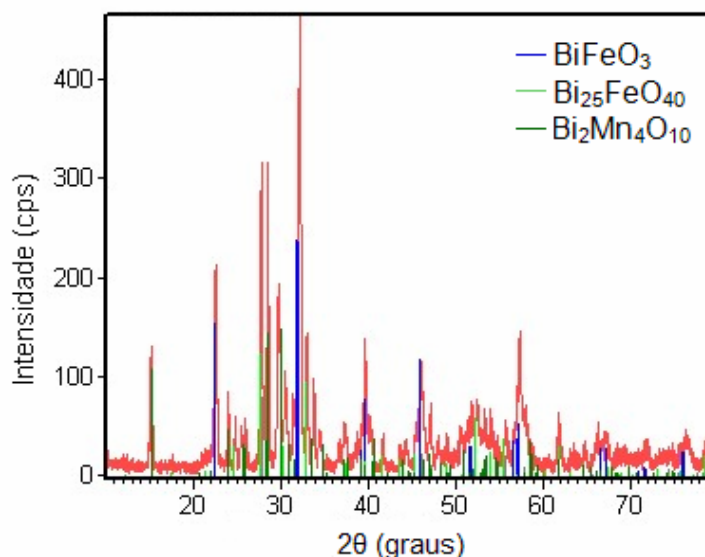


Figura 34: Difratoograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO_3 calcinado a 800 °C.

Também não se obteve sucesso na amostra tratada a 900 °C (Fig. 35), onde foram identificadas as fases BiFeO_3 (JCPDS 86-1518), $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{20}\text{O}_{20}$ (JCPDS 39-1105) e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-0416).

Outro fator que também limitou a identificação desta fase ($\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$) é a dificuldade em se encontrar dados na literatura e nas fichas do próprio banco internacional de dados.

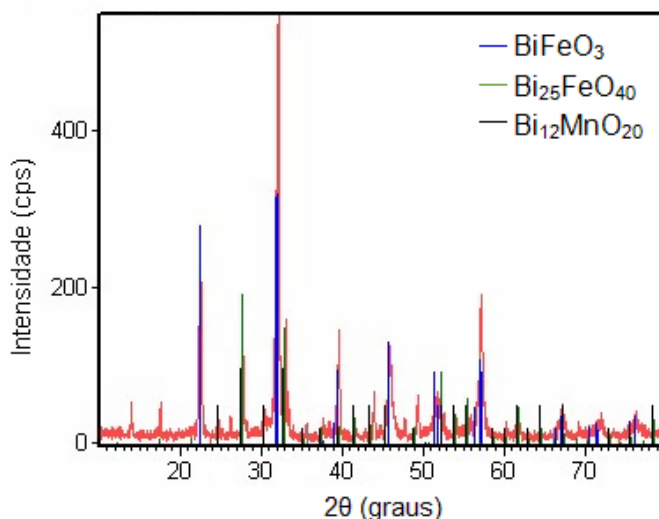


Figura 35: Difratograma de raio-X com a identificação de fases para o BiFeMnO_3 calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.5 Síntese de BiMnO_3

O difratograma de raio-X juntamente com a identificação das fases para o material BiMnO_3 pré-calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas e calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas é mostrado na Fig. 36. Pode-se observar que houve formação de duas fases: $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (JCPDS 27-0048) e $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ (JCPDS 82-1024). As mesmas fases foram observadas para a amostra pós-calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 37).

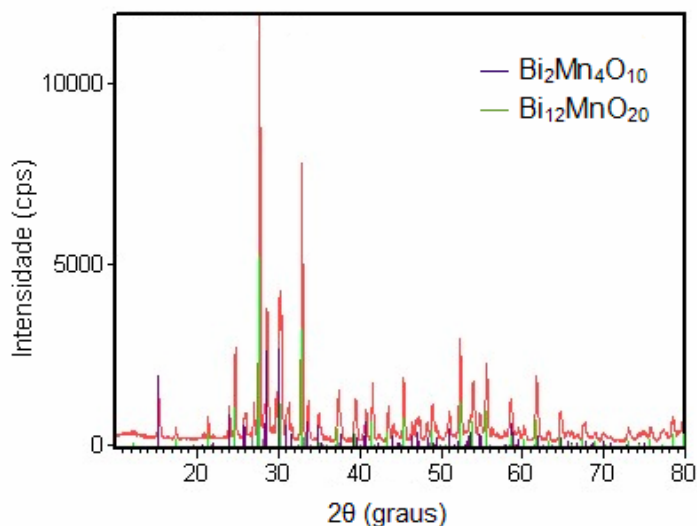


Figura 36: Difratograma de raio-X com a identificação de fases para o BiMnO_3 tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Através da análise destes difratogramas de raio-X, pode-se dizer que no decorrer do processo de formação das fases houve uma mudança do número de

oxidação do Mn inicialmente de 2^+ , para uma mistura de Mn^{3+} e Mn^{4+} nas fases observadas.

Pelos dados encontrados na literatura, pode-se constatar que a síntese do material BiMnO_3 é possível somente através de um sistema com alta pressão, como por exemplo 6 GPa^{58,59}, 5 GPa⁶⁰, 4 GPa⁶¹ e 3 GPa⁶². No entanto, resultados indicam a formação de fases espúrias, tais como $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10+\delta}$.

A influência da temperatura na razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ foi reportada na literatura⁶³. Através deste trabalho, concluiu-se que a temperatura de calcinação não é o único parâmetro que deve ser levado em conta no controle desta razão. Outros fatores que devem ser levados em conta são os processos de síntese, os precursores, especialmente os nitratos, que podem induzir, para a mesma temperatura de síntese, diferentes tamanhos de cristalitos e para estes mesmos tamanhos de cristalitos, diferentes coeficientes estequiométricos.

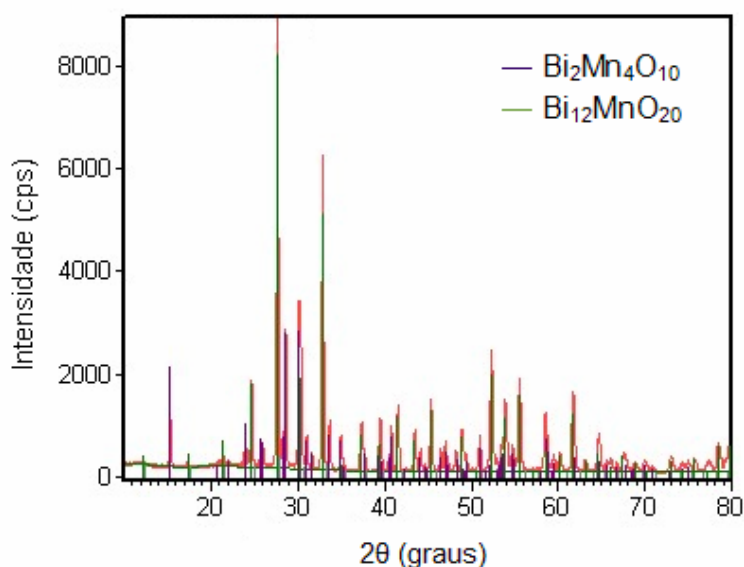


Figura 37: Difratograma de raio-X com a identificação de fases para o BiMnO_3 tratado a 800 °C.

V CONCLUSÕES

O pó de BiFeO_3 preparado pelo método de Pechini e calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em ar durante duas horas apresentou apenas uma fase indesejada, enquanto as amostras calcinadas pelos experimentos 1 e 2 apresentaram grande quantidade de fases espúrias.

A amostra obtida através do experimento 3, levou a formação de uma fase perovskita cristalina (mais de 95%). Houve também a formação de apenas uma fase indesejada (menos de 5%) de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Isto pode ser atribuído principalmente à estequiometria dos precursores antes da calcinação, a atmosfera ou o tempo de calcinação, que também desempenham um importante papel na formação do material. Pode-se dizer que outros fatores tais pureza dos precursores ou solventes são muito importantes na formação dos produtos finais.

Pode-se destacar também que a aplicação do método de refinamento Rietveld foi satisfatória para a análise do difratograma de raio-X do material ferroelétrico preparado via sol-gel, pois todos os parâmetros refinados convergiram e estão de acordo com dados encontrados na literatura. Obteve-se os parâmetros de cela unitária, simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$ para ambos refinamentos realizados.

Os resultados de FTIR, TGA-DTA e EDS evidenciaram a formação da fase BiFeO_3 , confirmando também a presença da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, e sugerindo a existência de defeitos na estequiometria na proporção Fe:Bi. A análise por TEM mostrou que a amostra é predominantemente formada por aglomerados de nanopartículas e as curvas de magnetização sugeriram a existência de um material antiferromagnético, com baixa interação física interpartículas.

VI PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo inicial deste trabalho foi obter o pó de BiFeO_3 monofásico sintetizado pelo método sol-gel (Pechini). O objetivo foi parcialmente alcançado, pois se obteve o material quase monofásico, quando calcinado a 800°C por 2 horas.

As próximas etapas deste trabalho seriam:

- Um estudo mais detalhado da influência do tempo de calcinação sobre a evolução das fases deste material, bem como a atmosfera de calcinação, sendo oxidante ou inerte.

- Estudo aprimorado sobre a influência das razões entre ácido cítrico/etileno glicol e ácido cítrico/metálico, de modo a otimizar o processo de obtenção do material e assim, obter o material monofásico, ou com o mínimo de fase espúria e fazer a caracterização dielétrica do material.

- Otimizar o processo de síntese por sol-gel (Pechini) para o material BiMnO_3 , de modo a conseguir sintetizar este material por este método. Posteriormente, fazer as caracterizações química e magnética deste composto e refinamento Rietveld modo a investigar mais profundamente a estrutura cristalina deste material.

- Novas dopagens do material BiFeO_3 com Mn, variando-se a porcentagem de dopagem e fazer a caracterização química e magnética destes materiais. Refinamento Rietveld da estrutura, de modo a investigar as alterações provocadas pela substituição de sítio dos íons Fe e Mn, e a estrutura cristalina deste material.

VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hill. N. A. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6694.
- [2] Kim, J. K.; Kim, S. S.; Kim, W.-J. Mater. Lett. 59 (2005) 4006.
- [3] Zhu, W. M.; Ye, Z. -G. Ceram. Int. 30 (2004) 1435.
- [4] Hur, N.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S. -W. Nature. 429 (2004) 392.
- [5] Kimura, T.; Kawamoto, S.; Yamada, I.; Azuma, M.; Takano, M.; Tokura, Y. Phys. Rev., B 67 (2003) 180401.
- [6] Dho J.; Leung, C. W.; MacManus-Driscoll, J. L.; Blamire, M. G. J. Cryst. Growth 267 (2004) 548.
- [7] Kubel, F.; Schmid, H. J. Cryst. Growth 129 (1993) 515.
- [8] Kubel, F.; Schmid, H. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 46 (1990) 698.
- [9] Santos A. M.; Prashar S.; Raju A. R.; Zhao Y. S.; Cheetham A. K.; Rao C. N. R. Solid State Commun. 122 (2002) 49.
- [10] 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 229 (2003) 1719.
- [11] Kim J. S.; Cheon C.; Jang P. W.; Choi Y. N.; Lee C. H. J. Eur Ceram. Soc. 24 (2004) 1551.
- [12] Yang C. H.; Koo T. Y.; Jeong Y. H. Solid State Commun. 134 (2005) 299.
- [13] Srinivas A.; Boey F.; Sritharan T.; Kim D. W.; Hong K. Ceram. Int. 30 (2004) 1427.
- [14] Palkar, V. R.; John, J.; Pinto, R. Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1628.
- [15] Iakovlev, S.; Solterbeck, C. -H.; Kuhnke, M.; Es-Souni, M. J. Appl. Phys. Lett. 97 (2005) 094901.

- [16] Ghosh, S.; Dasgupta, S.; Sen, A.; Maiti, H. S. *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2073.
- [17] Ghosh, S.; Dasgupta, S.; Sen, A.; Maiti, H. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1349.
- [18] Liu, H.; Liu, Z.; Liu, Q.; Yao, K. *Thin Solid Films* 500 (2005) 105.
- [19] Pradhan, A. K.; Zhang, K.; Hunter, D.; Dadson, J. B.; Loutts, G. B.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R.; Zhang, J.; Sellmyer, D. J.; Roy, U. N.; Cui, Y.; Burger, A. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 093903.
- [20] Thapa, D.; Palkar, V. R.; Kurup, M. B.; Malik, S. K. *Mater. Lett.* 58 (2004) 2692.
- [21] Wang, Y. P.; Zhou, L.; Zhang, M. F.; Chen, X. Y.; Liu, J. -M.; Liu, Z. G. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1731.
- [22] Santos, I. A.; Freitas, V. F.; Grande, H. L. C.; de Medeiros, S; N.; Paesano Jr., A.; Cótica, L. F. and Radovanovic, E. J. *Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 3721.
- [23] Lee, S.-H.; Yang, C.-H.; Jeong, Y.H. and Birge, N.O. *Physica B*, 383 (2006) 31.
- [24] Rousset, A. *Solid State Ionics*, 84 (1996) 293.
- [25] Fernández, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Alves, C. J.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. *Mater. Lett.* 53 (2002) 122.
- [26] Wang, Y., Jiang, Q-h., He, H.-c., Nan, C-W. *A. Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 142503.
- [27] Fruth, V., Tenea, E., Gartner, M., Anastasescu, M., Berger, D., Ramer, R., Zaharescu, M. *J. of the Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 937.
- [28] Kumar, M. M., Palkar, V. R., Srinivas, K., Suryanarayana, S. V. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2764.
- [29] Qi, X., Dho, J., Blamire, M., Jia, Q., Lee, J-S., Foltyn, S., MacManus-Driscoll, J. *L. J. Magn. Mater.* 283 (2004) 415.

- [30] Zhang, X. Y., Lai, C. W., Zhao, X., Wang, D. Y., Dai, J. Y. Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 143102.
- [31] Ebelmen, J. J. Ann. 57 (1846) 331.
- [32] Geffcken, W., Berger, E., German Patent, 736 411 (1939).
- [33] Levene, L., Thomas, I. M., US Patent, 3640093 (1972).
- [34] Dislich, H. Angew. Chem. 10 (1971) 363.
- [35] Yoldas, B. E. J. Mater. Sci. 10 (1975) 1856.
- [36] Yoldas, B. E. J. Matr. Sci. 12 (1977) 1208.
- [37] Yamane, M., Shinji, A., Sakaino, T. J. Mater. Sci. 13 (1978) 865.
- [38] Ying, J. Y. Chem. Mater. 9 (1997) 2247.
- [39] Hench, L. L., West, J. K. Chem. Rev., 90 (1990) 33.
- [40] Guglielmi, M., Carturan, G. J. J. Non-Cryst. Solids, 100 (1998) 16.
- [41] Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259.
- [42] Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., Ashley, C. S. J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
- [43] Hench, L. L., West, J. K. Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- [44] Pulcinelli, S. H., Santili, C. V., Hiratsuka, R. S. Quím. Nova, 18 (1995) 171.
- [45] Pechini, M. P. U.S. Patent 3330697, July 11, 1967.
- [46] Kakihana, M. J. Sol-Gel Science and Technology 6 (1996) 7.
- [47] Lone-Wen, T., Lessing, P. J. Mater. Sci, 7 (1992) 502.
- [48] McCurrie, R. A. Ferromagnetic Materials: Structure and Properties. London: Academic Press (1994).
- [49] Cullity, R. D. Introduction to Magnetic Materials. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

- [50] Calister, Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, LTC – Livros Técnicos e Científicos, 5 ed. (2002).
- [51] Young, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press, (1995).
- [52] Rodríguez-Carvajal, J. *Phys B* 192 (1993) 55.
- [53] Sosnowska I., Przeniolo R., Fischer P., Murashov V. A. *J. Magn. Magn. Mater.* 160 (1996) 384.
- [54] Sócrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3th ed. New York, John Wiley & Sons, (2001).
- [55] Wang, Y. P.; Yuan, G. L.; Chen, X. Y.; Liu, J.- M.; Liu, Z. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 2019.
- [56] Kumar, M. M.; Palkar, V. R.; Srinivas, K.; Suryanarayana, S. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2004) 2764.
- [57] Ruetter, B., Zvyagin, S., Pyatakov, A. P., Bush, A., Li, J. F., Belotelov, V. I., Zvezdin, A. K., Viehland, D. *Phys. Rev., B* 69 (2004) 064114.
- [58] Atou, T., Chiba, H., Ohoyama, K., Yamaguchi, Syono, Y. *J. Solid State Ionics Chemistry* 145 (1999) 639.
- [59] Faqir, H., Chiba, H., Kikuchi, M., Syono, Y., mansori, M., Satre, P., Sebaoun, A. *J. of Solid State Ionics* 142 (1999) 113.
- [60] Yang, H., Chi, Z. H., Yao, L. D., Zhang, W., Li, F. Y., Jin, C. Q., Yu, R. C. *J. Appl. Phys. Lett.* 100 (2006) 044105.
- [61] Chiba, H., Atou, T., Faqir, H., Kikuchi, M., Syono, Y., Murakami, Y., Shindo, D. *Solid State Ionics* 148 (1998) 193.
- [62] Kimura, T., Kawamoto, S., Yamada, I., Azuma, M., Takano, M., Tokura, Y. *Phys. Review B* 67 (2003) 180401.

[63] Barnabé, A., Gaudon, M., Bernard, C., Laberty, C., Durand, B. Mater. Res. Bull. 39 (2004) 725.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)