



Universidade Federal de Jataí
Unidade Acadêmica Especial de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde
(PPGCAS)

MAURO VINÍCIUS DE BARROS SOUZA

**Síntese e caracterização do
multiferroico $BiFeO_3$ sintetizado via
método sol-gel com modificação
Pechini submetido à análise de
Rietveld**

Jataí

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JATAÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFJ

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Jataí (UFJ) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFJ), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFJ é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor

MAURO VINÍCIUS DE BARROS SOUZA

3. Título do trabalho

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MULTIFERROICO BIFEO₃ SINTETIZADO VIA MÉTODO SOL-GEL COM MODIFICAÇÃO PECHINI SUBMETIDO À ANÁLISE DE RIETVELD

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.

Documento assinado eletronicamente por **ALEXANDRE PANCOTTI, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2022, às 16:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do



art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **MAURO VINÍCIUS DE BARROS SOUZA, Discente**, em 29/07/2022, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufj.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0046264** e o código CRC **F60F2E5F**.

Referência: Processo nº 23854.002619/2022-27

SEI nº 0046264

MAURO VINÍCIUS DE BARROS SOUZA

**Síntese e caracterização do
multiferroico $BiFeO_3$ sintetizado via
método sol-gel com modificação
Pechini submetido à análise de
Rietveld**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciências Aplicadas à Saúde, da Unidade Acadêmica Especial de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Federal de Jataí (UFJ), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Aplicadas à Saúde.

Área de concentração: Novos Materiais e Metodologias Aplicadas à Saúde.

Linha de Pesquisa: Nanotecnologia, Biomateriais e Materiais Compatíveis.

Orientador: Professor Doutor Alexandre Pancotti

Coorientador: Professor Doutor Roniere Leite Soares

Jataí

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFJ.

Souza, Mauro Vinícius de Barros
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MULTIFERROICO BIFE_{0.3}
SINTETIZADO VIA MÉTODO SOL-GEL COM MODIFICAÇÃO
PECHINI SUBMETIDO À ANÁLISE DE RIETVELD / Mauro Vinícius
de Barros Souza. - 2022.
CX, 110 f.

Orientadora: Profa. Dra. Alexandre Pancotti; co-orientadora Profa.
Dra. Roniere Leite Soares.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Jataí, Unidade
Acadêmica Especial de Ciências Exatas e Tecnológicas, Jataí,
Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Saúde, Jataí,
2022.

Inclui siglas, símbolos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Multiferroicos . 2. Bismuto. 3. Nanopartículas . 4. Sol-gel . 5.
Pechini. I. Pancotti, Alexandre, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JATAÍ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **45** da sessão de Defesa de Dissertação de MAURO VINÍCIUS DE BARROS SOUZA, que confere o título de Mestre em **Ciências Aplicadas à Saúde**, na área de concentração em Novos Materiais e Metodologias Aplicadas à Saúde.

No dia três de maio de dois mil e vinte e dois, a partir das 09:00 horas, no Auditório do Prédio de Pós-graduação da Universidade Federal de Jataí, realizou-se a sessão pública de defesa de dissertação de mestrado intitulada “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MULTIFERROICO BIFEO3 SINTETIZADO VIA MÉTODO SOL-GEL COM MODIFICAÇÃO PECHINI SUBMETIDO À ANÁLISE DE RIETVELD”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Alexandre Pancotti (PPGCAS / UFJ), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Guilherme Jean Pereira de Abreu (Universidade Federal do Paraná), membro titular externo; **cuja participação ocorreu através de videoconferência**, Professor Doutor Alessandro Martins (CIEXA / UFJ), membro titular interno. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, sendo o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Alexandre Pancotti, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, no dia três de maio de dois mil e vinte e dois.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **ALEXANDRE PANCOTTI, Professor do Magistério Superior**, em 03/05/2022, às 15:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ALESSANDRO MARTINS, Professor do Magistério Superior**, em 04/05/2022, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Jean Pereira de Abreu, Usuário Externo**, em 06/05/2022, às 10:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufj.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0017925** e o código CRC **63CD3D98**.

Abstract

In this study were synthesized ferrite nanoparticles of bismuth $BiFeO_3$ (BFO) by sol-gel method Pechini modification for analysis of its properties. Magnetoelectric multiferroics materials exhibit ferromagnetic and ferroelectric properties at the same time and room temperature with ferro-paraelectric transition in 1103 K (T_C) and antiferri-paramagnetic transition in 643 K (T_N). BFO belongs to $R3_c$ space group with a structure typically perovskite and has been studied since about the 1960s. Promising material for applications in new devices, how in quadruple states memories. In the prepare of samples were used pentahydrate bismuth nitrate $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ and nonahydrate iron nitrate $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ as reagents. Ethylene glycol $[3(CH_2OH)_2]$ and citric acid were used as a solvent and dissolved in distilled water. The synthesis process of compost was constantly stirred at controlled temperature. Before calcination at samples were dried. The xerogel was calcined between 400°C and 650 °C for 3h, with a constant heating rate of 4°C/min. Two routes of synthesis were used. Properties of BFO were investigated with X-ray Diffraction analysis (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ferromagnetic Resonance (FMR) and Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Structural and magnetic properties os samples are shown in work. The XRD data, in a specific interval 2θ , was analyzed by Rietveld method showing purity greater than 90%. The aim is to get more precision the particle size, distance between planes in a crystal and phase quantification in material. The control of temperature and oxygen partial pressure during crystallization controlled the formation R-phase or other impurity phases. A cytotoxicity study is planned.

Keywords: Synthesis, Rietveld, Nanoparticles.

Resumo

Neste estudo foram sintetizadas nanopartículas de ferrita de bismuto $BiFeO_3$ (BFO) com o método sol-gel com modificação Pechini para análises de suas propriedades. Materiais multiferroicos magnetoelétricos exibem propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas ao mesmo tempo e a temperatura ambiente com uma transição ferro-paraelétrica em 1103 K (T_C) e uma transição antiferri-paramagnética em 643 K (T_N). O BFO pertence ao grupo espacial $R3c$ com uma estrutura tipicamente perovskita e vem sendo estudado desde aproximadamente 1960. É um material promissor para aplicações em novos dispositivos, como em memórias de quadruplo estado. No preparo das amostras foi utilizado nitrato de bismuto penta hidratado [$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$] e nitrato de ferro nona hidratado [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] como reagentes. Etilenoglicol [$3(CH_2OH)_2$] e ácido cítrico foram utilizados como solventes e dissolvidos em água destilada. O processo de síntese do composto foi constantemente agitado em temperatura controlada. Antes da calcinação as amostras foram secas. O xerogel foi calcinado entre 400 °C e 650 °C por 3h, com uma taxa de aquecimento constante de 4°C/min. Duas rotas de síntese foram utilizadas. Propriedades do BFO foram investigadas com análises de Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), Ressonância Ferromagnética (FMR) e Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As propriedades estruturais e magnéticas das amostra são apresentadas no trabalho. Os dados de XRD, para um intervalo 2θ específico, foram analisados com o método de Rietveld apresentando pureza superior a 90%. O objetivo é obter com maior precisão o tamanho das partículas, distâncias entre os planos cristalinos e quantificação das fases no material. O controle da temperatura e pressão parcial do oxigênio durante a cristalização do BFO conduz a formação de fases impuras. Um estudo de citotoxicidade do material está previsto.

Palavras-chave: Síntese, Rietveld, Nanopartículas.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de forma direta ou indireta participaram do meu processo de formação. Ao Meu pai, Maurindo Fernandes de Souza eu dedico todas essas páginas e todo o esforço empregado por mim nesse processo. Sem sua ajuda seria impossível eu sonhar com um futuro diferente, me sinto imensamente privilegiado por te ter como meu pai e meu amigo. Agradeço à minha irmã, Laura de Barros Souza que fez parte de todo o processo comigo e mesmo distante esteve ao meu lado sempre. Essas duas pessoas fizeram e fazem parte do meu crescimento acadêmico e individual.

Ao meu professor, Alexandre Pancotti que exerceu um papel importantíssimo não só na nossa pesquisa mas também na minha jornada. É muito inspirador para um aluno estar cercado por pessoas que valorizam a ciência, o trabalho científico e a academia. O contexto universitário é repleto de desafios, mas existem pessoas que estão prontas para lidar e resolver os problemas. Eu busco para a minha jornada acadêmica essa mesma força e determinação dos mentores que me acompanharam.

Toda a minha família, tios, tias, primos, primas, avôs, avó e todos que compõem esse núcleo ao qual recorri diversas vezes e nunca fiquei desamparado. Às minhas novas amizades um grande abraço, foi muito bom conhecer cada um de vocês, Michael Douglas, Paula Gabriela e Roberto Filho. Todos vocês tiveram sua contribuição nessa produção e foi muito importante ter todos ao meu lado. Agradeço à minha namorada, Ana Laura Ribeiro Sousa que me acompanhou e apoiou durante toda a pós graduação.

Por fim, às instituições científicas do nosso país, Universidade Federal de Jataí, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde (PPGCAS). Essas instituições foram responsáveis por propiciar condições físicas e técnicas para a execução desse estudo. A todos os funcionários, coordenadores, secretários, terceirizados ou não um grande abraço e uma saudação especial. Vocês fazem o funcionamento desses espaços mais efetivo e alegre, obrigado.

Um agradecimento mais que especial para as instituições acima citadas, que sofrem ataques sistemáticos e um sucateamento progressivo nas suas atividades, refletindo

na pesquisa em todo o nosso país. A valorização da ciência é executada sobre muito esforço e dedicação de pessoas que vislumbram um futuro diferente para a nossa nação. Atualmente vivemos uma crise global de saúde pública e o nosso país nunca foi tão descredibilizado no cenário mundial. O governo federal se mostra inapto para lidar com a pandemia e à frente da gestão da nação temos um presidente oligofrênico que enfraquece a pesquisa nacional e o nosso desenvolvimento diariamente. Portanto, um enorme abraço para quem mesmo na linha de frente desses ataques não recua.

*“O principal benefício que se obtém
deste envenenamento diário é dar a
todas as coisas, mesmo as mais
triviais, um interesse exagerado”.*

– Charles Baudelaire

Sumário

Abstract	i
Resumo	ii
Agradecimentos	iii
Sumário	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Abreviações	xiv
Lista de Símbolos	xvi
1 Introdução	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Nanotecnologia	4
2.2 Materiais Multiferroicos	5
2.3 O Sistema $BiFeO_3$	9
2.4 Ferroeletricidade e Ferromagnetismo	13
2.5 O Método Sol-gel	17
2.6 Caracterização do Material	21
2.6.1 Fluorescência de raios X (FRX)	21
2.6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	22
2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	25
2.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	27
2.6.5 Ressonância Ferromagnética (FMR)	29
2.6.6 Difração de raios X (DRX)	31

2.6.7	Refinamento de Rietveld	33
3	Materiais e Métodos	37
3.1	Síntese Sol-gel	37
3.2	Técnicas de Caracterização	43
3.2.1	Fluorescência de Raios X (FRX)	43
3.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).	45
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	46
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
3.2.5	Ressonância Ferromagnética (FMR)	48
3.2.6	Difratometria de Raios X (DRX)	48
3.2.7	Refinamento com o Método de Rietveld	49
4	Resultados e Discussão	51
4.1	Caracterização do Material	51
4.1.1	Fluorescência de Raios-X (FRX)	51
4.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	54
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	57
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	61
4.1.5	Ressonância Ferromagnética (FMR)	64
4.1.6	Difração de Raios X (DRX)	66
4.1.7	Análise de Rietveld	70
4.2	Conclusão	80
	Referências	82

Lista de Tabelas

3.1	Reagentes e quantidades utilizadas durante o processo de preparação do BFO, ROTA I, método sol-gel.	38
3.2	Reagentes e quantidades utilizadas durante o processo de preparação do BFO, ROTA II, método sol-gel variação Pechini.	39
4.1	Concentração percentual dos átomos de Bi e Fe e razão percentual Bi/Fe presentes nas Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ sintetizadas via método sol-gel (ROTA I), aquecida a uma taxa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$	52
4.2	Concentração percentual dos átomos de Bi e Fe e razão percentual Bi/Fe presentes nas Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ sintetizadas via método sol-gel com variação Pechini (ROTA II), aquecida a uma taxa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$	54
4.3	Bandas de absorção de infravermelho (FT-IR) e tipo de vibração para o BFO antes e depois da lavagem, ROTA I.	59
4.4	Bandas de absorção de infravermelho (FT-IR) e tipo de vibração para o BFO antes e depois da lavagem, ROTA II.	61
4.5	Distribuição de tamanhos médios das Nanopartículas a partir da equação de Scherrer. O fator de forma (k) utilizado foi 1 e o comprimento de onda (λ) da radiação incidente foi de $1,54 \text{ \AA}$	79
4.6	Parâmetros de refinamento R (variáveis globais) obtidos após final do processo para as amostras sintetizadas via ROTA I e ROTA II.	79

Lista de Figuras

2.1	Materiais multiferroicos combinam propriedades dos ferroelétricos e magnéticos. Em azul está contido a magnetização de um ferromagnético, em um campo $\mathbf{H}$. Em amarelo tem-se a resposta a um campo $\mathbf{E}$. Em verde há a intersecção, ou seja, multiferroicos, simultaneamente ferroelétricos e ferromagnéticos ocasionando uma resposta magnética com a aplicação de um campo elétrico externo e vice-versa.	6
2.2	Três formas de nanopartículas magnetoelétricas: esféricas do tipo core-shell (a), haste cilíndrica (b) e uma formulação com nanopartículas magnéticas incorporadas (c).	7
2.3	Em (a) tem-se uma estrutura do tipo perovskita, do tipo ABO_3 . Em (b) tem-se o mecanismo gerador da ferroeletricidade para o $BiFeO_3$ a partir de pares de elétrons livres, ocasionando uma polarizabilidade, induzida a partir de um campo externo.	8
2.4	Formas de preparação do BFO: Cerâmicas, filmes finos ou nanoestruturas e suas diferentes morfologias.	10
2.5	Célula unitária do BFO. Uma representação estrutural hexagonal pertencente ao grupo $R\bar{3}c$ e uma representação estrutural ortorrômbica pertencente ao grupo $Pbnm$	12
2.6	Esquema de polarização da estrutura perovskita do BFO, com grupo espacial $R\bar{3}c$ na direção cristalográfica $[111]$	13
2.7	Ciclo de histerese para um material ferroelétrico. Em I são apresentados os domínios ferroelétricos sem nenhuma orientação preferencial, em II os domínios orientados sob a influência de um campo $\mathbf{E}$ externo e em III os domínios parcialmente orientados após a remoção do campo $\mathbf{E}$	14
2.8	Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo quanto aos tipos de magnetização, em (a) Paramagnético, (b) Antiferromagnético, (c) Ferromagnético e (d) Ferrimagnético.	16
2.9	Ciclo de histerese para um material ferromagnético.	17
2.10	Dua formas de entendimento para a preparação de nanomateriais via sol-gel baseados em carbono.	18
2.11	Esquema do processo de gelatinização das partículas dispostas em um meio coloidal a partir do método sol-gel de produção de nanomateriais.	19

2.12	Esquema do processo de poliesterificação promovido a partir do método sol-gel com variação Pechini para a produção de materiais em escala nanométrica.	20
2.13	Esquema ilustrativo dos fenômenos presentes durante a determinação por Fluorescência de raios-X, com energias definidas em keV. Em I a radiação incidente promoverá um e^- da camada de valência, em II e^- ejetado, após vacâncias preenchidas tem-se em III e IV os fótons de raios-X.	21
2.14	Obtenção de dados de Fluorescência de raios-X.	22
2.15	Curva do livre caminho médio de um elétron em um sólido em função da energia cinética do mesmo.	23
2.16	Esquema do processo de emissão de elétrons de uma amostra submetida à interação com raios X. Em I tem-se a radiação incidente, em II os fotoelétrons ejetados, em III o preenchimento da vacância gerado após fotoemissão e em IV elétron ejetado de forma secundária em virtude da diferença de energia, discriminado como elétron Auger.	24
2.17	Esquema de notação utilizada para caracterizar um pico no espectro de XPS.	25
2.18	Esquema para os movimentos envolvidos em alguns modos vibracionais divididos em movimentos de estiramento e movimentos de dobramento.	26
2.19	Esquema de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).	27
2.20	Em (a) um esquema representativo de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e em (b) um cientista que trabalhou com a técnica experimental a fim de fotografar, pela primeira vez, o coronavírus.	28
2.21	Esquema ilustrativo de um espectrômetro de FMR.	31
2.22	Em (a) tem-se a estrutura cúbica do NaCl, mostrando os íons e a discriminação da célula unitária. (b) Os raios-X incidentes e difratados pela família de planos do cristal. (c) A diferença de percurso dos raios refletidos por planos vizinhos é $2d\sin\theta$. (d) Quando o ângulo de incidência muda, os raios-X interagem com outra família de planos.	32
3.1	Esquema representativo ROTA I, método sol-gel.	39
3.2	Soluções durante a preparação do BFO via método Pechini. Em (a) dissolução do nitrato de bismuto, (b) dissolução dos sais de Fe e Bi e (c) Controle do pH da solução, utilização de ácido cítrico e hidróxido de amônio.	40
3.3	Etapas subsequentes da síntese. Em (a) tem-se a solução após 8 horas de agitação a 70 °C, em (b) a formação do gel e (c) o material separada para receber tratamento térmico.	41
3.4	Fluxograma utilizado na síntese de nanopartículas de ferrita de bismuto $BiFeO_3$ (BFO) preparadas a partir do método sol-gel, ROTA I.	42

3.5	Fluxograma utilizado na síntese de nanopartículas de ferrita de bismuto $BiFeO_3$ (BFO) preparadas a partir do método sol-gel com uma variação do tipo PECHINI, ROTA II.	44
3.6	Aparelho para análise de Fluorescência de Raios-X - Ray Ny EDX-720 da Shimadzo.	45
3.7	Montagem do porta amostra para análise em um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X. Em (a) o porta amostra, (b) uma película <i>mylar</i> , (c) montagem do porta amostra e em (d) execução de um furo na película da parte superior do porta amostra.	45
3.8	Equipamento de medidas de Espectroscopia na Região do Infravermelho JASCO FT/IR-4100.	46
3.9	Montagem da amostra para análise em um Espectrômetro de Infravermelho. Em (a) tem-se a homogenização da amostra, (b) porta amostra, (c) produção da pastilha, (d) prensa manual utilizada, (e) pastilha formada e (f) pastilha disposta no suporte pronta para análise.	47
3.10	Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific.	47
3.11	Montagem da amostra para análise em um Difratorômetro de raios-X. Em (a) tem-se a amostra homogenizada, (b) o porta amostra do equipamento com uma fita dupla face e a montagem do material no porta amostra em (c).	48
3.12	Difratorômetro de Raios-X da marca Rigaku XGC - 30, utilizado nas obtenção de dados de Difração de Raios-X.	49
4.1	Resultados de Fluorescência de raios-X para as amostras obtidas com a Rota I, método sol-gel pré e pós lavagem.	52
4.2	Resultados de Fluorescência de raios-X para as amostras obtidas com a Rota II, método sol-gel com variação Pechini pré e pós lavagem.	53
4.3	Espectro geral de XPS medidos para o BFO. Em (a) tem-se o material sintetizado via ROTA I calcinado a 600 °C/3h e em (b) sintetizado via ROTA II calcinado a 400 °C/3h. Ambas amostras foram submetidas ao processo de lavagem com água destilada e ácido acético.	55
4.4	Espectro de XPS das nanopartículas de ferrita de bismuto, BFO sintetizadas via ROTA I calcinada a 600 °C/3h e via ROTA II calcinadas a 600°C e 400 °C: Em (a), (d) e (g) temos espectros da ROTA I 600 °C relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s. Em (b), (e) e (h) temos os espectros da ROTA II calcinadas a 400 °C/3h relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s. Em (c), (f) e (i) temos os espectros da ROTA II calcinadas a 600 °C/3h relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s.	56
4.5	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ (BFO), obtidos via ROTA I, tratadas termicamente com diferentes tempos e temperatura pré lavagem (a) 500 °C/6h, (b) 600 °C/3h, (c) 650 °C/3h e após o processo de lavagem (d), (e) e (f).	58

4.6	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ (BFO), obtidos via ROTA II, tratadas termicamente com diferentes temperaturas pré lavagem (a) 400 °C/3h, (b) 600 °C/3h e após o processo de lavagem (c) e (d).	60
4.7	Imagem de MET para BFO obtido via ROTA I, 650 °C/3h pós processo de lavagem em escala 200 nm, em (a) um pequeno aglomerado formado e a possível formação de partículas em (b).	62
4.8	Imagem de MET para BFO obtido via ROTA II, 400 °C/3h pós processo de lavagem em escalas de 20nm, 5 nm e 50 nm respectivamente. Em (a) um pequeno aglomerado formado, (b) observação de alguns planos cristalinos e em (c) um grande aglomerado do material com alguns grãos pouco definidos.	63
4.9	Imagem de MET para BFO obtido via ROTA II, 600 °C/3h pós processo de lavagem em escalas de 200 nm e 5 nm respectivamente. Em (a) um pequeno aglomerado formado, (b) observação de algumas partículas e em (c) planos cristalinos observados.	63
4.10	Histogramas dos tamanhos médios dos cristais (nm) produzidos a partir da ROTA I (a) e ROTA II (b).	64
4.11	Espectros de FMR para as amostras obtidas via ROTA I.	65
4.12	Espectros de FMR para as amostras obtidas via ROTA I e calcinada a 500 °C por 3h (a) e calcinada a 600 °C por 3h em (b).	66
4.13	Difratogramas das amostras produzidas com a ROTA I e tratamentos diferente, em (a) calcinada a 500 °C por 6h sem lavar, em (b) calcinada a 600 °C por 3h sem lavar e em (c) calcinada a 650 °C por 3h submetida ao processo de lavagem.	67
4.14	Difratogramas das amostras obtidas via ROTA II calcinadas a 400 °C durante 3h antes da lavagem (curva preta) e após o processo de lavagem (curva vermelha), os picos relativos a impurezas são identificados como *.	68
4.15	Difratogramas das amostras obtidas via ROTA II calcinadas a 600 °C durante 3h antes da lavagem (curva preta), após o primeiro processo de lavagem (curva vermelha) e após o segundo processo de lavagem (curva azul), os picos relativos a impurezas são identificados como *.	69
4.16	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 500 °C durante 6h sem lavar submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	71
4.17	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 600 °C durante 4h sem lavar submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	72
4.18	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 650 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	73

4.19	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 400 °C durante 3h antes do processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	74
4.20	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 400 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	75
4.21	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h antes do processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	76
4.22	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	77
4.23	Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h após o segundo processo de lavagem e submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.	78

Lista de Abreviações

Abreviação	Descrição
BFO	Nanopartículas de Ferrita de Bismuto
R-BFO	Nanopartículas de Ferrita de Bismuto contidas no grupo espacial $R3c$
S-BFO	Impureza na forma $Bi_{25}FeO_{40}$ proveniente da formação do material
ABO_3	Estrutura de materiais do tipo perovskita
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
$BiFeO_3$	Nanopartículas de Ferrita de Bismuto
$YMnO_3$	Multiferroico hexagonal Manganita de Ítrio
$LuFe_2O_4$	Lutécio-óxido de Ferro
$BaTiO_3$	Titanato de Bário
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo, $Pb(ZrTi)O_3$
Bi^{3+}	Cátions de bismuto
$TbMnO_3$	Manganita de Térbio
$TbMn_2O_5$	Fase magnética da manganita de térbio
RAM	Memória de acesso aleatório, curto prazo
FeRAM	Memórias RAM do tipo ferroelétrica
MERAM	Memória de acesso aleatório magnetoelétrica
Fe^{3+}	Cátions de Fe 3+
Fe^{2+}	Cátions de Fe 2+
Bi_2O_3	Óxido de bismuto
$Bi_2Fe_4O_9$	Nanopartículas de ferrita de bismuto do tipo Mullenita
Bi_25FeO_{40}	Nanopartículas de ferrita de bismuto do tipo Sillenita
Fe_2O_3	Óxido de ferro, hematita
H^+	Cátion hidrogênio
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Nitrato de ferro III
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Nitrato de bismuto III
$(CH_2OH)_2$	Etilenoglicol
CH_3COOH	Ácido acético
CO_2	Dióxido de carbono
N_2	Dinitrogênio
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
NH_4OH	Hidróxido de amônio

FRX	Fluorescência de raios-X
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
DRX	Difração de raios-X
<i>KBr</i>	Brometo de potássio
Cu	Cobre
<i>ICSD</i>	Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
<i>BDEC</i>	Bases de estruturas cristalinas
<i>FWHM</i>	Largura a meia altura de picos de difração
<i>P4212</i>	Grupo espacial de simetria
<i>P222</i>	Grupo espacial de simetria

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição
μ	Prefixo de unidade, denotando um fatot de 10^{-6}
C	Coulomb, Unidade de carga elétrica
cm^2	medida de área em centímetros
K	Kelvin, grandeza de temperatura termodinâmica
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$\mu C/cm^2$	Medida de Polarização
m	metro
μm	micrômetro, 10^{-6} m
nm	nanômetro, 10^{-9} m
pm^3	picômetros cúbicos, 10^{-12} m ³
ml	mililitro
M	Vetor magnetização espontânea
P	Vetor polarização espontânea
E	Vetor Campo elétrico externo
H	Vetor Campo magnético externo
ϵ	Deformação em função da aplicação de um campo externo
eV	Elétron-volt
$\text{\AA}$	Angstrom, 10^{-10} m
l	Vetor estado quântico ocupado pelo e^{-}
μ_B	Quantidade fundamental momento magnético
$\mu_{orbital}$	Vetor momento magnético orbital
μ_{spin}	Vetor momento magnético de spin
g	Fator giromagnético
s	Vetor momento angular intrínseco
P_s	Vetor polarização de saturação
P_r	Vetor polarização remanescente
$\pm E_c$	Vetor campo elétrico coercitivo
M_s	Vetor magnetização de saturação
M_r	Vetor magnetização remanescente
$\pm H_c$	Vetor campo magnético coercitivo
K_{α}, K_{β}	Radiações características de transições eletrônicas mais internas
$L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}$	Radiações características de transições eletrônicas mais externas
L, L_2, L_3, M, K	Camadas eletrônicas

$Si(Li)$	Silício/lítio
cm^{-1}	Unidade de medida, número de onda
OH	Grupos hidroxila
NH	Grupos amino
λ	Comprimento de onda
y^i	Intensidades individuais
b_i	Background
ω_i^k	
F_k	Fator de estrutura
y_{obs}^i	Intensidades individuais observadas
c	Um valor constante
t	Largura do passo de contagem
S_k^2	$F_k^2 + J_k^2$, soma das contribuições nuclear e magnética
J_k	Multiplicidade da reflexão
L_k	Fator de Lorentz
H_k	Largura total a meia altura
H_k	Largura total a meia altura
$2\theta_k$	Posição do pico de Bragg calculada
θ_k	Ângulo de espalhamento
U, V, W	Parâmetros da largura a meia altura
Q	Parâmetro de temperatura isotrópica
G	Parâmetro de orientação preferencial
α_k	Ângulo entre o vetor espalhamento e a normal
rpm	rotações por minuto
pH	Potencial hidrogeniônico
R_{wp}	Índice de discrepância simples
$R_{expected}$	Índice R ideal
$R_{profile}$	Fator R do perfil do pico
G_{of}	Índice que mede a bondade do ajuste executado
y_o	Intensidades observadas
σ	Incerteza sobre as intensidades observadas
y_c	Intensidades calculadas
ω_i	peso, equivalente a $1/\sigma^2$
N	Número de pontos dos dados experimentais

Capítulo 1

Introdução

Os dispositivos eletrônicos utilizados amplamente no nosso dia a dia e presentes em todos os espaços que compartilhamos estão em contante aprimoramento. Além disso, há uma necessidade evidente de integrar todos esses avanços com um meio ambiente saudável e apto a manter nossa vida nesse planeta. Os materiais que compõem esses aparelhos possuem propriedades intrínsecas como a piezoeletricidade e o ferromagnetismo. Uma classe de materiais denominada multiferroicos são capazes de acoplar propriedades elétricas, magnéticas ou elásticas na matéria. Um material multiferroico magnetoelétrico, ou cerâmica avançada, muito investigado é o $BiFeO_3$ (BFO) por sua manifestação de fenômenos ferroelétricos e ferromagnéticos em uma ampla faixa de temperatura acima da temperatura ambiente.

O BFO possui estrutura perovskita do tipo ABO_3 , onde o sítio A é responsável pela manifestação da ferroeletricidade através de íons Bi^{3+} , com elétrons $2e^-$ livres no nível 6s que se polarizam (CAMEJO, 2017). O sítio B é responsável pelo ferromagnetismo, com íons de Fe^{3+} . Esses íons possuem um orbital 3d semi preenchidos, e essa condição não é coerente com o ordenamento ferroelétrico (RODRIGUES, 2014). Porém, a nível nanoestrutural o BFO é um material que consegue ocasionar esse ordenamento com íons de Fe^{3+} no sítio B da perovskita (GUARÍN, 2013).

Outros compostos multiferroicos do tipo perovskita como $TbMnO_3$, que possui uma polarização elétrica em aproximadamente 27 K e o $YbMnO_3$ com a manifestação da ferroeletricidade com temperaturas maiores que 1000 K são amplamente investigados (KHOMSKII, 2009). O $BaTiO_3$ e o $Pb(ZrTi)O_3$ são outros exemplos (RODRIGUES, 2010). Essas características e outras tornam os materiais multiferroicos atraivos para o desenvolvimento de equipamentos de armazenagem ultra rápidos como memórias de múltiplo estado (MAJID, 2015), dispositivos voltados para a spintrônica (WANG, 2015), sensores magnéticos (RAMESH, 2007), transistores (CAMEJO, 2017), células fotovoltaicas (DUTTA, 2015), dentre outros. A tecnologia de informação se beneficia acerca de novas descobertas nesses materiais para a evolução de dispositivos de memória (PARVEZ, 2020).

Materiais multiferroicos implicam cristais geminados onde a mudança de estado individual poderá ser induzida a partir de um estímulo externo como um campo elétrico, magnético ou ainda uma tensão mecânica (GOTARDO, 2011). Nos compostos onde o acoplamento entre essas ordens é fraco e os fenômenos elétricos e magnéticos possuem ocorrência independente tem-se os multiferroicos do tipo I como $BiMnO_3$, $YMnO_3$, $PbVO_3$ e o $BiFeO_3$ (KHOMSKII, 2009). Esses multiferroicos geralmente apresentam transições de fase ferroelétrica e ferromagnética. Além disso, uma alta polarização espontânea $\mathbf{P}$. Para o BFO essa $\mathbf{P}$ reportada é aproximadamente $90 \mu C/cm^2$ com temperatura de transição ferroelétrica de $T_c=1103$ K e temperatura de Néel de $T_N=643$ K (WU, 2018; CELIS, 2019). Nos multiferroicos do tipo II o magnetismo é responsável por causar a manifestação da ferroeletricidade ocasionando um forte acoplamento entre os ordenamentos, porém com baixa polarização. Alguns exemplos são $TbMnO_3$, $MnWO_4$, $Ni_3V_2O_6$, entre outros (CAMEJO, 2017).

O material de estudo nessa pesquisa será produzido a partir de duas rotas de síntese. O método sol sol será utilizado e também uma variação do mesmo, do tipo Pechini (CHEN, 2018; JIANG, 2008; SANTILLI, 1994). A verificação de propriedades estruturais e morfológicas do material serão investigadas a partir de técnicas de FRX, XRD, MET, XPS e FT-IR apresentadas na Seção 2.6. Para uma identificação mais coesa do material produzido os dados de Difração de raios X serão submetidos ao processo de refinamento de Rietveld. O intuito é extrair a quantificação das fases presentes na amostra produzida a fim de alcançar a fase pura do BFO (TOBY, 2006; RIETVELD, 1968).

O texto apresentado está dividido em 4 capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a introdução e os objetivos geral e específico da pesquisa desenvolvida. No capítulo 2 uma revisão bibliográfica é apresentada sobre o material estudado, a fenomenologia presente nesse composto, os métodos de produção empregados, técnica instrumentais utilizadas e o método de refinamento de Rietveld. No capítulo 3 os materiais utilizados na síntese da amostra e o funcionamento das técnicas experimentais. No capítulo 4 os resultados são apresentados e discutidos com uma conclusão sobre os métodos de produção utilizados e quanto à pureza esperada para o material.

1.1 Justificativa

A proposta desse trabalho foi produzir um material multiferroico magnetoelétrico, BFO (FREITAS, 2008). Serão empregadas rotas de síntese baseadas no método sol-gel a fim de alcançar a produção de uma material mais puro. O aperfeiçoamento de propriedades intrínsecas do material será investigado, com o objetivo de alcançar propriedades superiores aos materiais já existentes. Os desafios tecnológicos impostos atualmente impulsionam estudos com o BFO principalmente na indústria eletrônica e informática (RODRIGUES, 2010).

Nesse material é observada uma polarização remanescente na direção $[111]$ de aproximadamente $90 \mu C/cm^2$ (DUTTA, 2015). Além disso apresenta de forma simultânea

um comportamento ferromagnético. Essas propriedades garantem a esse material, descoberto em aproximadamente 1960, um aumento das pesquisas relacionadas às suas propriedades (GUARÍN, 2013). Além disso, os materiais multiferroicos possuem aplicações biomédicas, atuando como nano carregadores e controle de canais de passagem (KARGOL, 2012).

Os métodos de produção empregados foram o método sol-gel convencional, com a gelatinização de sistemas coloidais e o método sol-gel com modificação Pechini onde os sistemas poliméricos são agregados (SANTILLI, 1994). A verificação das propriedades morfológicas e estruturais das amostras produzidas foi feita a partir das técnicas de Difração de raios X e Microscopia eletrônica de Transmissão, o tamanho dos grãos foi obtido por ambas as técnicas empregadas. O estudo da composição e concentração das nanopartículas foi realizado através da Fluorescência de raios X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar via método sol-gel Pechini e caracterizar nanopartículas de ferrita de bismuto (BFO).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Utilização da variação de rotas sol-gel para produção de materiais nanoparticulados, via rota Pechini;
- Comparação a fim de encontrar a melhor forma de produzir o material desejado;
- Obtenção da melhor rota para a produção da fase pura do BFO, presente no grupo espacial $R\bar{3}c$ com estrutura Romboédrica;
- Quantificar as fases presentes nas amostras produzidas, a partir do refinamento dos dados de Difração de raios X submetidos à análise de Rietveld;
- Visualização da morfologia do material sintetizado a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Análise da composição química superficial das amostras a partir da Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Observação dos elementos químicos componentes da amostra a partir de dados de Fluorescência de raios X (FRX);
- Identificar a natureza das ligações químicas presentes no material com a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR);
- Testes de citotoxicidade das amostras selecionadas;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Nanotecnologia

Materiais e dispositivos que venham a ter ao menos uma de suas dimensões na escala nanoscópica são objetos de estudo da nanociência e nanotecnologia. Imagine que um metro seja dividido em um bilhão de partes, então cada segmento irá corresponder a um nanômetro ($10^{-9}m$), unidade que representa os nanomateriais. Essa é uma área de estudo multidisciplinar, envolvendo conhecimentos de química, bioquímica, biomedicina, física, matemática, farmácia, entre outras e se desenvolve rapidamente no contexto científico atual (MORAIS, 2021).

Dispositivos na escala nanométrica trazem consigo uma série de avanços para a indústria, como o potencial de miniaturização e agregação de um maior número de componentes que interfere tanto no consumo de energia dos dispositivos quanto na sua funcionalidade. Além disso, proteínas e vírus são nanométricos o que possibilita a interação com materiais produzidos nessas dimensões como, nanopartículas, nanotubos, entre outras (MELO, 2004). Essa interação é de grande relevância para o desenvolvimento de procedimentos relacionados à saúde como a interação com patógenos (MORAIS, 2021).

Para além das aplicações práticas citadas acima, os materiais em escala nanométrica apresentam propriedades novas e incomuns. Essas propriedades podem diferir das propriedades do material em escala microscópica. Então, enquanto que a nanociência busca entender as diferenças nos fenômenos para materiais nanoscópicos e microscópicos a nanotecnologia aproveita de novas propriedades para o desenvolvimento de produtos e dispositivos em diferentes áreas de aplicações tecnológicas (MELO, 2004).

Materiais como as nanopartículas já são utilizadas para uma série de procedimentos, como a inibição do crescimento de microrganismos (SANTOS, 2021), despoluição de rios e lagos, confecção de artigos de vestimenta e na indústria alimentícia. A síntese de materiais em escala nanométrica envolve alguns métodos de preparo como o sol-gel

(SRINIVAS, 2016), co-precipitação (MUBARAK, 2014), sol-gel Pechini (PARVEZ, 2020), reação de estado sólido (SINGH, 2014), auto-combustão (FRUTH, 2007), entre outros. É possível produzir materiais em escala nanométrica das mais variadas formas possíveis, como nanopartículas, nanotubos, nanodiscos, nanofios, nanofibras, entre outras (WANG, 2020; RAMESH, 2007).

2.2 Materiais Multiferroicos

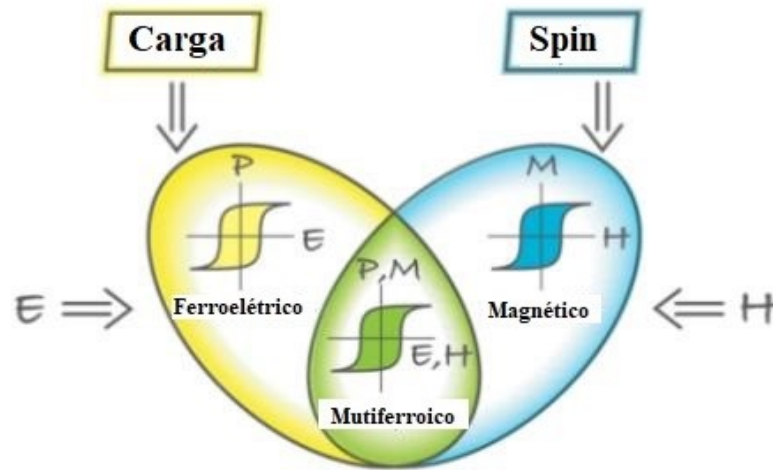
Multiferroico é um termo utilizado para discriminar os materiais que possuem o intercrescimento de dois ou mais cristais geminados (GUARÍN, 2013). Os estados dos domínios constituintes interagem com forças externas, como campos elétricos (**E**), magnéticos (**B**) ou uma tensão mecânica. Uma vez que a armazenagem e leitura de dados através da magnetização (**M**) e polarização (**P**) espontâneas é induzida com a aplicação de campos externos alternáveis então, há um potencial para aplicações tecnológicas nesses materiais (TAHA, 2017). Os materiais utilizados possuem limitações quanto à polarização além de serem extremamente danosos para a natureza.

Diante disso, os materiais multiferroicos trazem uma proposta de acoplamento parcial ou total das propriedades elétricas e magnéticas. Isso pode proporcionar um avanço para novos dispositivos capazes de armazenar informação tanto no estado de magnetização quanto polarização. O desenvolvimento de novos sensores magnéticos, memórias de quadruplo estado e avanços na área da computação quântica são algumas consequências na implementação dos multiferroicos (CAMEJO, 2017). Para além das aplicações tecnológicas, há também aplicações médicas, como o controle de canais de passagem de íons (KARGOL, 2012), inibição no crescimento de patógenos (JAFFARI, 2019), dentre outras.

A ferroeletricidade desses materiais se relaciona com a capacidade de gerar uma polarização espontânea (DUTTA, 2015), através do ordenamento de dipolos elétricos. O efeito magnetoelétrico denominado como sendo a presença de ordenamentos elétricos e magnéticos na matéria tem sido de grande interesse para os pesquisadores nas últimas décadas (FIEBIG, 2005). Multiferroicos magnetoelétricos são ferroelétricos e ferromagnéticos, há a observação de uma relação entre componentes magnéticas e elétricas com a aplicação de campos elétricos e magnéticos externos (CAMEJO, 2017).

Multiferroicos podem sofrer uma magnetização induzida com a aplicação de um campo elétrico externo (**E**), uma polarização elétrica modificável com um campo magnético externo (**H**) e ainda uma deformação (ϵ) em virtude da aplicação de uma tensão mecânica sobre o material (GUARÍN, 2013). Sistemas multiferroicos magnetoelétricos possuem uma atenção especial nas pesquisas por haver uma relação entre suas propriedades e a aplicação de campos externos. O esquema apresentado na Figura 2.1 mostra que haverá o acoplamento das ordens ferroicas em um sólido que ocasiona uma magnetização (**M**) devido a um campo elétrico (**E**) ou uma polarização

(**P**) devido a um campo magnético (**H**) (KHOMSKII, 2009). A intersecção entre esses dois fenômenos gera materiais multiferroicos.



Adaptado de KHOMSKII, 2009.

Figura 2.1: Materiais multiferroicos combinam propriedades dos ferroelétricos e magnéticos. Em azul está contido a magnetização de um ferromagnético, em um campo **H**. Em amarelo tem-se a resposta a um campo **E**. Em verde há a intersecção, ou seja, multiferroicos, simultaneamente ferroelétricos e ferromagnéticos ocasionando uma resposta magnética com a aplicação de um campo elétrico externo e vice-versa.

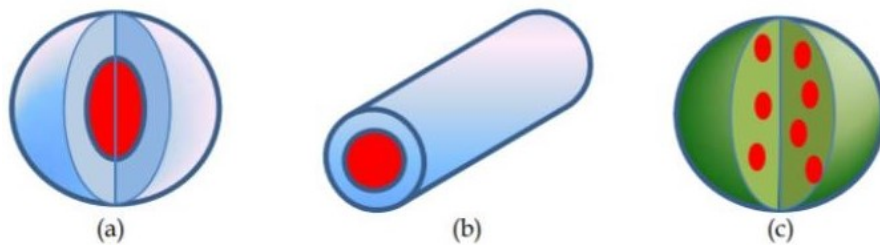
A polarização de um material está relacionada com um momento de dipolo elétrico resultante na matéria por unidade de volume (RODRIGUES, 2014). Os Multiferroicos podem ser ainda ferroelásticos, onde uma mudança na polarização acompanha uma deformação do material. Esse fenômeno está associado principalmente aos multiferroicos com estrutura perovskita. Essa propriedade pode vir a ser aplicada em conversores de energia mecânica em sinais elétricos para sonares (GUARÍN, 2013).

As interações entre as ordens ferroicas irão originar alguns acoplamentos peculiares, ou seja, as ordens elétricas, magnéticas e de deformação podem fornecer os seguintes acoplamentos (CAMEJO, 2017):

- **Magnetoelétrico:** Uma magnetização ou uma polarização podem ser induzidas no material com a aplicação de campos elétricos e magnéticos externos, respectivamente.
- **Piezoelétrico:** Quando um comportamento linear é observado entre uma deformação mecânica e um campo elétrico externo aplicado.
- **Piezomagnético:** Seguindo também uma dependência linear, haverá uma deformação mecânica em função do campo magnético externo aplicado.
- **Eletrostrição:** Respeitando uma dependência quadrática, ao se aplicar um campo elétrico tem-se uma deformação mecânica no material.

- **Magnetostrrição:** Um campo magnético correlacionado com uma deformação mecânica, seguindo uma função quadrática.

Materiais multiferroicos magnetoelétricos exibem uma situação particular onde há o controle direto de cargas quando na presença de um campo magnético ou controle de spins quando na presença de um campo elétrico (WANG, 2015). Esse controle pode ser feito ainda de forma indireta, com a aplicação de tensões mecânicas. As nanopartículas multiferroicas magnetoelétricas podem ainda ser classificadas de acordo com a sua forma (KARGOL, 2012). Pode estar na forma de nanopartículas esféricas do tipo *core-shell* com o caroço ferromagnético e a casca ferroelétrica Figura 2.2 (a), na forma de hastes magnéticas com revestimento piezoelétrico Figura 2.2 (b) e por fim na forma de esferas cerâmicas piezoelétricas com nanopartículas magnéticas incorporadas Figura 2.2 (c).



KARGOL, 2012.

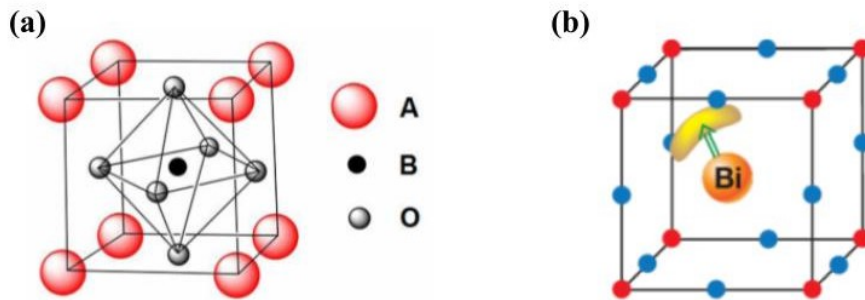
Figura 2.2: Três formas de nanopartículas magnetoelétricas: esféricas do tipo core-shell (a), haste cilíndrica (b) e uma formulação com nanopartículas magnéticas incorporadas (c).

O acoplamento das ordens magnéticas e elétricas nos materiais multiferroicos magnetoelétricos e a forma de ocorrência da ferroeletricidade discriminam os multiferroicos em tipo I e tipo II (KHOMSKII, 2009). Os multiferroicos do tipo I são característicos por demonstrarem a ocorrência dos fenômenos elétricos e magnéticos de maneira independente. Com isso o acoplamento entre esses ordenamentos é fraco (CAMEJO, 2017). Materiais como o $BiFeO_3$ e o $YMnO_3$ são exemplos de multiferroicos pertencentes a esse grupo e possuem altos valores de polarização, próximos a $90 \mu C/cm^2$ (DUTTA, 2015). Então, os compostos desse grupo são classificados ainda quanto ao mecanismo que propicia a observação da ferroeletricidade como manifestação. São quatro as formas que se apresenta a ferroeletricidade (GUARÍN, 2013):

- Quando a ferroeletricidade é causada a partir da inclinação ou rotação dos momentos de dipolo elétrico, tem-se a ferroeletricidade devido à Geometria como acontece em $YMnO_3$. A inclinação de uma estrutura rígida irá fornecer o empacotamento do retículo cristalino e alguns elétrons irão se mover e se orientarem, tornando observável a ferroeletricidade (KHOMSKII, 2009).
- Cargas ordenadas em desequilíbrio também são geradores de ferroeletricidade (RAMESH, 2007). Quando após o ordenamento dos momentos de dipolo elé-

trico no material houverem sítios e ligações de forma não simétrica, desiguais, tem-se a presença da ferroeletricidade (CAMEJO, 2017). Essas ligações também podem se dar de forma inequivalentes na estrutura do material, como ocorre no multiferroico $LuFe_2O_4$.

- Quando a estrutura for submetida a distorções, com o objetivo de diminuir a célula unitária observa-se o fenômeno da ferroeletricidade (DUTTA, 2015). Materiais com estruturas do tipo ABO_3 são denominados perovskitas, havendo a combinação de elementos metálicos e não metálicos, como mostra a Figura 2.3 (a). Os multiferroicos do tipo perovskita mais populares são o $BaTiO_3$ e o $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT) (MITSUI, 1981). Nesses materiais pode ser observada a ferroeletricidade com distorções na estrutura. Os átomos no sítio A possuem um raio atômico maior que átomos presentes no sítio B, em virtude da estabilidade do retículo e formação da estrutura desejada (DEMIC, 2017). Há uma enorme variedade de cátions candidatos a ocupar os sítios A e B mantendo a conformação perovskita (BALASUBRAMANIAN, 2006). Dentro desse grupo ainda é possível obter algumas simetrias, relacionadas aos estados de transição do material.
- O último modo de se observar a ferroeletricidade em multiferroicos do tipo I se dá quando tem-se íons no composto, com elétrons externos, que não participam das ligações químicas (KHOMSKII, 2009), Figura 2.3 (b). Então, esses pares solitários de elétrons que não participam das ligações possuem uma alta polarização. O $BiFeO_3$ é o composto mais representativo dessa subclasse (FERRI, 2008). Elétrons isolados do nível 6s dos cátions de Bi^{3+} desempenham um papel importante para a observação da ferroeletricidade no composto, $BiFeO_3$.



DEMIC, 2017; KHOMSKII, 2009.

Figura 2.3: Em (a) tem-se uma estrutura do tipo perovskita, do tipo ABO_3 . Em (b) tem-se o mecanismo gerador da ferroeletricidade para o $BiFeO_3$ a partir de pares de elétrons livres, ocasionando uma polarizabilidade, induzida a partir de um campo externo.

Os multiferroicos podem ser ainda do tipo II. Nessa classe os ordenamentos elétricos e magnéticos dispõem de um forte acoplamento, embora possuam baixa polarização, da ordem de $10^{-2} \mu C/cm^2$ (GUARÍN, 2013). A ferroeletricidade nesses materiais é

condicionada a uma conformação magnética específica para sua visualização. Compostos como o $TbMnO_3$ e $TbMn_2O_5$ são exemplos de materiais pertencentes a esse grupo (KHOMSKII, 2009).

Esse grupo de materiais já são utilizados na indústria dos equipamentos eletrônicos para desenhar memórias RAM do tipo RAM ferroelétrica (FeRAM) e do tipo RAM magnéticas (MERAM), (RAMESH, 2007). Esses novos avanços conduzem a tecnologia a uma nova forma de interagir com a eletrônica, através da "spintrônica" onde se considera tanto o spin do elétron quanto a carga do mesmo. Os multiferroicos magnetoelétricos, com propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, promovem o desenvolvimento de novos dispositivos como memórias de quadruplo estado, novos sensores magnéticos, sistemas de segurança, entre outros (KHAKHOMOV, 2018).

2.3 O Sistema $BiFeO_3$

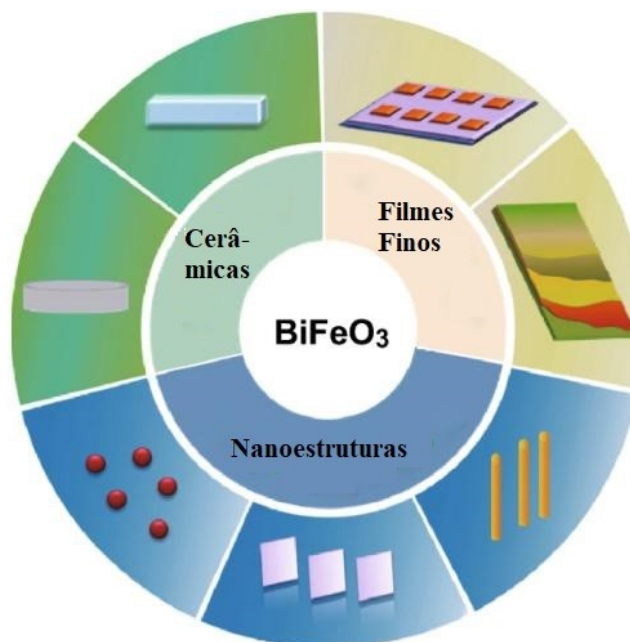
O BFO é um material que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido com célula unitária de estrutura perovskita com distorção romboédrica no grupo espacial $R3c$, os parâmetros de rede são $a=b=5,58 \text{ \AA}$ e $c=13,87 \text{ \AA}$ (SELBACH, 2008). Relatos da literatura mostram que para temperaturas superiores a 1103 K (830 °C) há uma contração no volume da célula unitária (RAMESH, 2007). Essa temperatura é conhecida como Temperatura de Curie (T_C) e essa transição acontece quando o material deixa de ser ferroelétrico e para a se comportar como paraelétrico com grupo espacial $R - 3c$ (PALAI, 2008).

Essa transição geralmente está associada à decomposição do material em fases parasitas como $Bi_2Fe_4O_9$ ou Fe_2O_3 (FEROZE, 2017). Há também uma anomalia observada em aproximadamente 643 K (370 °C) gerada a partir do ordenamento antiferromagnético dos spins, que estão na configuração tipo G (WANG, 2015). Nessa temperatura ocorre a transição antiferromagnética-paramagnética, essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel (T_N). Acima dessa temperatura o material torna-se paramagnético (GUARÍN, 2013). O BFO é um material composto eletro cerâmico, ou um cerâmico avançado, cujas características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou ópticas podem ser controladas a partir de estímulos externos (FREITAS, 2008).

O desenvolvimento tecnológico descontrolado implica uma série de consequências que precisam ser solucionadas. Em um cenário de extrema poluição o desenvolvimento de bactérias patogênicas é preocupante, com destaque para os países em desenvolvimento (JAFFARI, 2019). A busca de drogas antibactericidas e materiais capazes de despoluir o meio ambiente é crescente. O BFO por sua vez, é um material não tóxico com uma estabilidade química que permite sua utilização para fotodegradação à luz visível de agente poluentes (LI, 2010; SOLTANI, 2013; HAO, 2014). Além disso, esse material possui uma atividade antibacteriana observado com método de difusão em ágar contra as bactérias *E. coli* e *B. cereus* (ZHOU, 2014).

Esse sistema apresenta um acoplamento dos ordenamentos ferroelétricos e ferromagnéticos, o que o torna um multiferroico magnetoelétrico do tipo I (GUARÍN, 2013). Essas manifestações elétricas e magnéticas no material ocorrem em uma ampla faixa de temperatura acima da temperatura ambiente. Porém existem ainda algumas limitações quanto à sua aplicação. Embora seja um material com uma alta polarização remanescente, em torno de $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção $[111]$, o acoplamento entre as ordens ferroicas, ferroelétricas e antiferromagnéticas é fraco (CAMEJO, 2017). O mercado tecnológico atual utiliza largamente o PZT, que é um material cerâmico do tipo perovskita com propriedades piezoelétricas. A polarização do BFO chega a ser quase o dobro da polarização reportada para o PZT, além do mais, o BFO não possui em sua composição o chumbo gerando uma vantagem para o meio ambiente, saúde e segurança (KHOMSKII, 2009).

O BFO é um material amplamente estudado a partir da observação de suas propriedades ferroelétricas, magnéticas e ainda fotovoltaicas. Devido a uma baixa energia de *gap* e a alta polarização remanescente esse material possui parâmetros relevantes para o controle de suas propriedades fotovoltaicas (DUTTA, 2015). Sua energia de *gap* está entre 2.3 - 2.8 eV em temperatura ambiente. As aplicações de materiais com propriedades fotovoltaicas em células solares possuem um *gap* de aproximadamente 1.4 eV (CHU, 2007). Portanto, O BFO apresenta praticamente o dobro de energia de *gap* óptico. Para solucionar esse obstáculo e reduzir o *gap* de energia do BFO, pode ser executada uma engenharia de deformação atuante na estrutura de rede que possa vir a reduzir o *gap* (YOUNG, 2012).



Adaptado de WANG, 2020.

Figura 2.4: Formas de preparação do BFO: Cerâmicas, filmes finos ou nanoestruturas e suas diferentes morfologias.

Esse material pode ser preparado em forma de cerâmicas de BFO, filmes finos e nanoestruturas como mostra a Figura 2.4. As diferentes morfologias do material incluem, nanopontos, nanofibras, nanofolhas, nanoplacas, nanotubos, nanopartículas, e nanofios (WANG, 2020). Esse sistema pode ser preparado por diversas rotas de síntese como o método Sol-gel, Co-Precipitação, Sol-gel com variação Pechini, método Hidrotermal, Reação de estado sólido, Auto Combustão, dentre outros (TAHA, 2019; MUBARAK, 2014; SINGH, 2014; FRUTH, 2007). A variação da rota de preparação é um mecanismo para obter a fase pura do material e a partir de alterações físico-químicas no processo eliminar a presença de impurezas no produto final (JIANG, 2008).

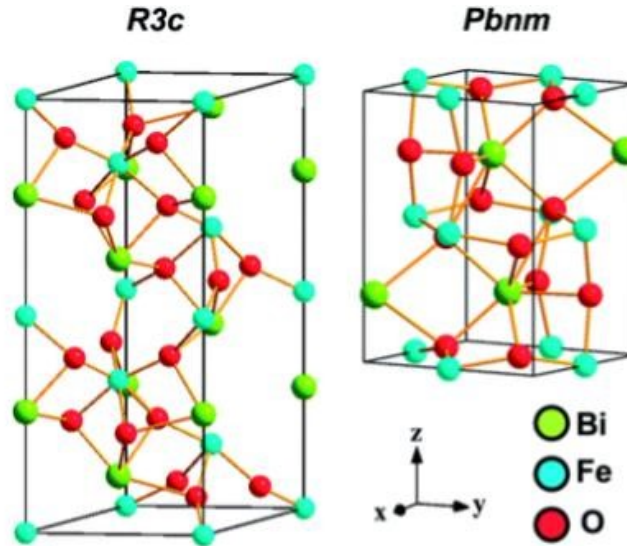
Embora seja um material versátil nos métodos de produção e nas formas a serem obtidas o BFO ainda encontra limitações quanto à sua aplicação na indústria (PARVEZ, 2020). Existem alguns obstáculos que precisam ser vencidos, como:

- O sistema possui anomalias relativas à condução elétrica, observadas em ambas as transições de fase do material (SELBACH, 2008). Isso se dá devido a perdas dielétricas através do vazamento de corrente proveniente da fadiga elétrica do material. Ou seja, ocorre a degradação das propriedades ferroelétricas com o desordenamento dos domínios ferroelétricos (COSTA, 2015). Essas perdas estão associadas ao grupo espacial da amostra produzida e também o surgimento de fases intermediárias no processo de síntese (FEROZE, 2017). Quando o material é produzido puro com uma estrutura romboédrica e grupo espacial $R3c$ o vazamento de corrente é mínimo com uma alta polarização remanescente e direção $[111]$ (KHAKHOMOV, 2018).
- Esse sistema também possui um baixo coeficiente piezoelétrico. Portanto, o material tem pouca capacidade de gerar tensão elétrica partindo de um estímulo mecânico e vice-versa (DUTTA, 2015). Essa limitação impossibilita o uso do material em dispositivos que requerem o comportamento piezoelétrico, dando espaço ao já utilizado PZT (RAMESH, 2007).

O estudo cada vez mais ostensivo sobre esse material busca resolver essas questões e investigar cada vez mais propriedades estruturais e microestruturais do BFO. As propriedades são diretamente influenciadas pelos métodos de produção e a obtenção da fase pura é um grande desafio (HASAN, 2016). Esse desafio se dá principalmente devido à alta volatilidade do Bi_2O_3 e também da decomposição de cadeias Fe^{3+} em Fe^{2+} (FEROZE, 2017). Esse problema é refletido no surgimento de fases secundárias na amostra. Os grãos tendem a se nuclear de acordo com o nível de contaminantes o que gera o crescimento de cristais agregados na estrutura (KIM, 2005). Na literatura as impurezas mais relatadas são do tipo *Sillenite* ($Bi_{25}FeO_{40}$), *Mullenite* ($Bi_2Fe_4O_9$) e ainda espécies do Bi_2O_3 (LIU, 2018).

À temperatura ambiente o sistema BFO possui uma estrutura romboédrica, grupo espacial $R3c$ e uma célula unitária do tipo perovskita (LOPES, 2014). Acerca da estrutura, são reportados na literatura os seguintes parâmetros de rede: $a=b=5,5850$ Å; $c=13,8764$ Å; $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ (CELIS, 2019). Nessas condições esse material

apresenta uma polarização espontânea em torno de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção cristalográfica $[111]$ (CEBELA, 2016). A Figura 2.5 mostra duas configurações para a célula unitária do BFO, que diferem no grupo espacial (LEE, 2012). Uma conformação é do tipo hexagonal pertencente ao grupo $R\bar{3}c$ (esquerda) e outra do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ (direita).

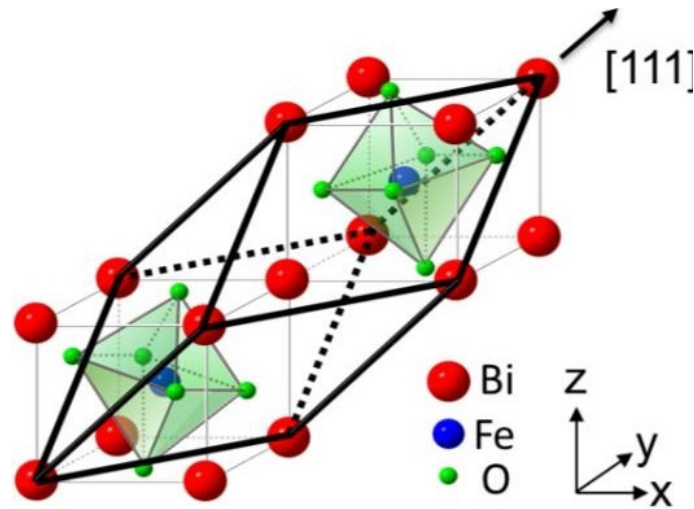


LEE, 2012.

Figura 2.5: Célula unitária do BFO. Uma representação estrutural hexagonal pertencente ao grupo $R\bar{3}c$ e uma representação estrutural ortorrômbica pertencente ao grupo $Pbnm$.

A polarização nesse sistema se deve exclusivamente ao sítio A dessa perovskita, do tipo ABO_3 (RODRIGUES, 2014) onde estão alocados os átomos de Bi^{3+} , destacados em vermelho na Figura 2.6. O mecanismo responsável por gerar a polarização é "lone pairs". Desta forma, o orbital $6s$ dos íons de Bi^{3+} possui um par de elétrons que não participam das ligações químicas presentes o que induz um deslocamento do centro de cargas e gera a polarização na direção $[111]$, Figura 2.6 (KHOMSKII, 2009). O dipolo ferroelétrico estará contido na interação Bi-Fe (KUBEL, 1990). A magnetização do material está relacionado ao sítio B, ou seja, íons de Fe^{3+} representados em azul na Figura 2.6, originando um antiferromagnetismo do tipo-G (WANG, 2015).

Os materiais sólidos de estrutura cristalina quando submetidos a variações de temperatura passam por alterações na configuração de sua estrutura (PAULA, 2011), e o sistema BFO também sofre esses efeitos. O aumento da temperatura ou adição de elementos dopantes na amostra irá promover uma variação no ângulo e comprimento das ligações químicas presentes no material (DUTTA, 2015). Essas variações afetam propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas do compósito.



NAGANUMA, 2011.

Figura 2.6: Esquema de polarização da estrutura perovskita do BFO, com grupo espacial $R3c$ na direção cristalográfica $[111]$.

2.4 Ferroelectricidade e Ferromagnetismo

O BFO é um material multiferroico magnetoelétrico ou eletrocerâmico, o que implica o acoplamento de ordenamentos elétricos e magnéticos (FREITAS, 2008). Como uma cerâmica magnetoelétrica o BFO apresenta a manifestação simultânea de fenômenos ferroelétricos e ferromagnéticos.

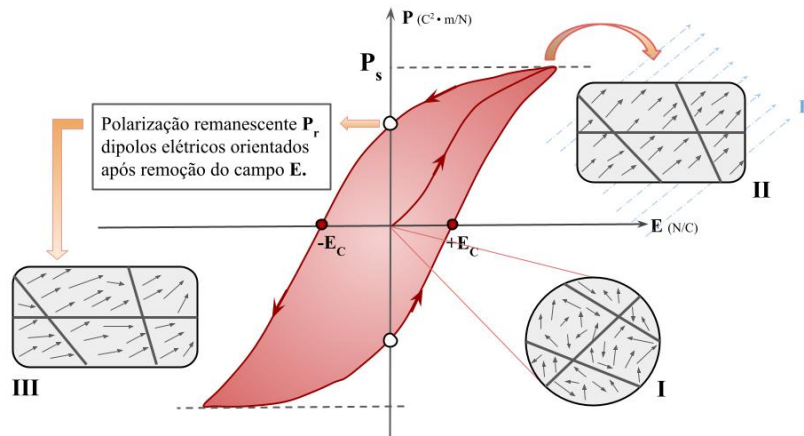
Os materiais dielétricos estão presentes no nosso dia a dia em grande escala, neles os dipolos induzidos podem ser influenciados por campos elétricos externos (CAMEJO, 2017). Ao ser submetido a um campo externo os momentos de dipolo elétrico induzidos serão direcionados no sentido do campo, tornando o material polarizado. A polarização de um material é determinada pela quantidade de momentos de dipolo por unidade de volume (GRIFFITHS, D. J., et al. 2010).

A ferroelectricidade é um fenômeno que se manifesta na matéria através de uma polarização elétrica macroscópica reversível mesmo na ausência de um campo elétrico (GOTARDO, 2011). Foi observado em torno de 1921 por Joseph Valasek ao estudar as propriedades dielétricas do sal de *La Rochelle* (VALASEK, 1922). Com uma dependência não linear entre a polarização e um campo elétrico externo, essa foi definida uma curva de histerese ferroelétrica. Esses materiais apresentam uma temperatura de transição de fases ferroelétricas-paraelétricas, denominada temperatura de Curie T_c (GUARÍN, 2013). A Figura 2.7 apresenta essa curva de histerese ferroelétrica para um material ferroelétrico ideal.

A histerese ferroelétrica apresentada na Figura 2.7 traz inicialmente em I os dipolos elétricos do material dispostos de forma desordenada separadas em domínios ferroe-

létricos, esse ordenamento implica uma polarização macroscópica nula. Essas regiões contêm inúmeros dipolos ao longo de todo o material e são orientadas de acordo com estímulos externos. A medida que o campo elétrico $\mathbf{E}$ aumenta os dipolos vão se orientando na direção do campo gerando uma polarização no material, observada em II. Nesse momento todos os dipolos estão alinhados com o campo e o sistema atinge uma polarização de saturação P_s .

O campo elétrico é então reduzido a zero, fazendo com que alguns dipolos percam sua orientação induzida. Porém, grande parte dos domínios ferroelétricos mantêm seu alinhamento ordenado, é observada uma polarização remanescente P_r , em III. Para haver a reorientação dos dipolos na direção oposta é necessário aplicar um campo elétrico em sentido oposto, até que se alcance uma polarização nula. Esse campo será definido como campo coercitivo E_c . Esse campo limite determinará o ponto crucial de reorientação dos dipolos presentes na amostra.



Fonte: Autor.

Figura 2.7: Ciclo de histerese para um material ferroelétrico. Em I são apresentados os domínios ferroelétricos sem nenhuma orientação preferencial, em II os domínios orientados sob a influência de um campo $\mathbf{E}$ externo e em III os domínios parcialmente orientados após a remoção do campo $\mathbf{E}$.

Os materiais ferroelétricos do tipo perovskitas (ABO_3) possuem uma estrutura cúbica de alta simetria que gera uma polarização espontânea a partir do deslocamento de cargas da rede (CAMEJO, 2017). As perovskitas ferroelétricas mais conhecidas são $BaTiO_3$, $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT) e o $BiFeO_3$ (BFO). O BFO é um multiferroico do tipo I, o que implica fontes distintas de ferroeletricidade e magnetismo gerando um acoplamento fraco. Porém, a ferroeletricidade gerada a partir do mecanismo "lone pairs" no BFO é capaz de gerar uma polarização espontânea entre 10 - 100 $\mu C/cm^2$ (KHOMSKII, 2009).

Nos materiais ferromagnetos os momentos magnéticos poderão ser orientados com um campo magnético $\mathbf{B}$ externo gerando uma magnetização que será retida após

remoção do campo. Todos os fenômenos magnéticos estão associados ao movimento de cargas elétricas (RODRIGUES, 2010). O ferro é um importante material que apresenta esse comportamento. Em um material magnético ou magnetizado irá existir correntes elétricas microscópicas devido ao movimento dos elétrons em torno do núcleo dos átomos (momento angular orbital) e o movimento em torno do seu próprio eixo (momento de spin) (GRIFFITHS, D. J., et al. 2010).

Os materiais magnéticos possuem um momento magnético diferente de zero. Isso implica em manifestações macroscópicas a partir da orientação de dipolos magnéticos. A simetria do material será altamente influenciada pela conformação resultante dos momentos magnéticos e essa organização poderá gerar momentos magnéticos alinhados de forma paralela, antiparalela ou variações antiparalelas dos spins dos elétrons presentes no material (HILL, 2000).

Para que o momento angular total do elétron seja diferente de zero a soma do momento angular orbital com o momento de spin deverá ser diferente de zero (BUSCHOW, 2003). Portanto, o estado quântico ocupado pelo elétron será determinante para o seu movimento e definido como l (subnível s , p , d , f etc). A expressão 2.1 apresenta o cálculo do um momento magnético orbital. O termo μ_f é definido como a quantidade fundamental de momento magnético.

$$\mu_{orbital} = \mu_f \sqrt{l(l+1)} \quad (2.1)$$

O momento magnético de spin de um elétron é a manifestação de um momento angular intrínseco do elétron. Tem-se a presença de um número quântico de spin (s) que pode assumir dois valores $\pm 1/2$, indicando sentidos contrários para o movimento angular. A determinação do momento magnético de spin, expressão 2.2, será condicionada ao momento magnético (μ_B) e a um fator giromagnético g (BUSCHOW, 2003).

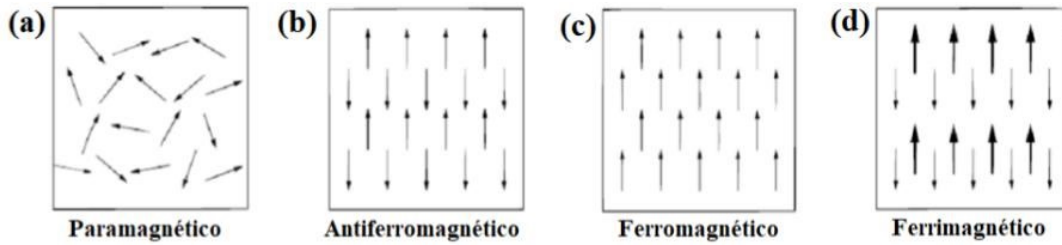
$$\mu_{spinl} = \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \quad (2.2)$$

Portanto, a soma vetorial desses dois momentos irá resultar em um momento magnético resultante igual a zero, ocasionando um ordenamento magnético macroscópico no material.

A temperatura é um fator importante na determinação da conformação do momento magnético resultante. Temperaturas acima da T_c implicam orientações aleatórias para os momentos magnéticos, nessa situação os spins não interagem entre si. A energia térmica é maior que as interações de troca que proporcionam ao material passar por uma transição de fase (CULLITY, 2008). Nesse momento o material apresenta um acoplamento magnético paramagnético, ou seja, na presença de um campo magnético externo surgirá uma magnetização com o mesmo sentido do campo externo aplicado.

Temperaturas abaixo da T_N tornam possível a observação do fenômeno do ferromagnetismo (WANG, 2015). A transição de fase no material irá ocorrer quando as interações de troca sobressaem com relação à energia térmica gerando um alinhamento ordenado dos momentos magnéticos, ferromagnetismo. A temperatura para essa transição é definida como Temperatura de Curie T_c (PARVEZ, 2020).

Materiais magnéticos possuem regiões de domínios magnéticos por toda sua extensão. Essas regiões relativamente pequenas possuem inúmeros dipolos alinhados, porém as orientações dos domínios é aleatória. A magnetização irá ocorrer quanto o momento magnético total desses domínios for diferente de zero, essa condição será alcançada sempre de modo a minimizar a energia de simetria do retículo cristalino (GRIFFITHS, D. J., et al. 2010). A partir da aplicação de um campo magnético externo é possível observar a orientação desses domínios gerando magnetização.



Adaptado de HILL, 2000.

Figura 2.8: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo quanto aos tipos de magnetização, em (a) Paramagnético, (b) Antiferromagnético, (c) Ferromagnético e (d) Ferrimagnético.

A orientação dos dipolos magnéticos e consequente magnetização do material poderá ocorrer de formas distintas a partir do comportamento dos spins. Na Figura 2.8 é possível observar em (a) o ordenamento paramagnético dos spins, ou seja, a orientação é aleatória e a magnetização é nula (HILL, 2000). Em (b) o esquema ilustra a situação onde tem-se um ordenamento antiferromagnético dos spins que são dispostos de forma antiparalela. Em (c) há o ordenamento dos momentos de dipolo magnético do material gerando um estado ferromagnético e por fim em (d) o ordenamento ferrimagnético, onde os spins se encontram dispostos de forma antiparalela porém com intensidades de magnitude distintas (SZPUNAR, 2016).

Uma curva chamada de ciclo de histerese magnética, apresentada na Figura 2.9 representa essa magnetização em função do campo magnético $\mathbf{M}$ externo aplicado. Inicialmente o material se encontra desmagnetizado, ou seja, seus domínios se anulam eliminando a orientação ordenada do momento magnético resultante. A medida que o campo magnético externo $\mathbf{H}$ aumenta o material vai adquirindo uma orientação dos seus momentos magnéticos, o campo externo estimula a orientação dos dipolos magnéticos resultando em uma magnetização macroscópica $\mathbf{M}$. Essa magnetização irá atingir um valor de saturação M_s , spins orientados de forma ordenada. Quando o campo externo $\mathbf{H}$ assumir o valor zero então o material não perde toda a sua

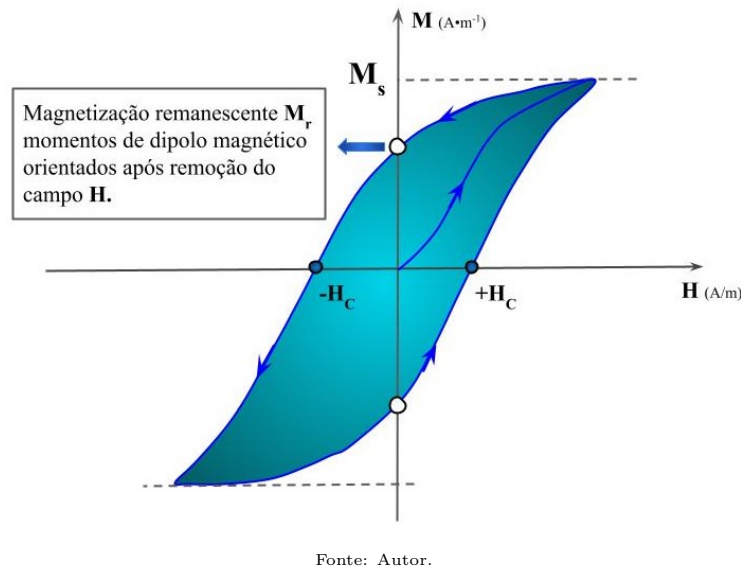


Figura 2.9: Ciclo de histerese para um material ferromagnético.

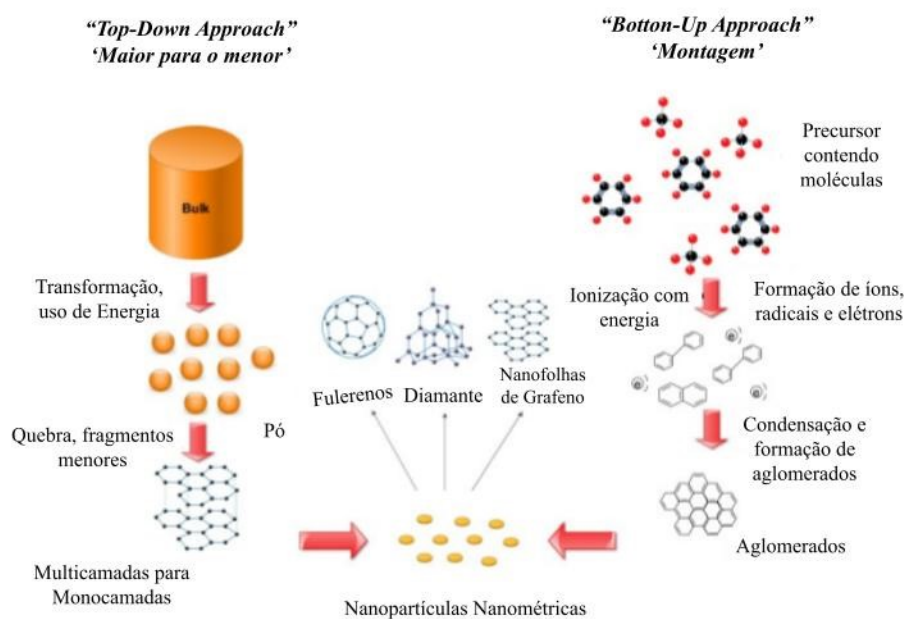
magnetização. Haverá uma magnetização residual M_r , onde os momentos de dipolo magnético possuem uma orientação prevalente em parte dos domínios magnéticos. Quando a magnetização assume o valor zero então tem-se os campos magnéticos coercitivos H_c .

2.5 O Método Sol-gel

Um revisão do método sol-gel nos mostra que ele é conhecido pelos químicos há mais de um século e utilizado em escala industrial, para produção de vidros por exemplo, desde aproximadamente em 1939 (SANTILLI, 1994). Esse método é utilizado para o preparo de nanomateriais que possuam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (nm). O termo sol-gel engloba uma série de procedimentos que estão contidos em duas vertentes principais sol-gel: '*Top-Down approach*', quando há uma conversão de uma material macroscópico para um material na escala microscópica, similar ao processo de Lapidar uma pedra para fazer uma escultura. E ainda '*Bottom-up approach*', quando um material microscópico será aproximado para um material na escala nanométrica a partir da utilização de precursores de tamanhos microscópicos (HABIBA, 2014).

A Figura 2.10 apresenta dois caminhos para síntese de nanomateriais. A abordagem '*Bottom-up approach*' delimita a síntese de nanomateriais a partir da interação de átomos ou moléculas (HABIBA, 2014). O precursor, geralmente líquido ou gás, passa por um processo de ionização, dissociação, evaporação e condensação para formação de partículas e aglomerados, podendo apresentar comportamento amorfo ou cristalino (GHANI, 2021). As nanopartículas produzidas a partir dessa rota apresentam poucos defeitos, uma composição química homogênea e baixa contaminação. A

abordagem '*Top-Down approach*' parte de um material a granel "*bulk*" fragmentado em partículas menores a partir da aplicação de uma energia, originando um pó. Essa energia pode ser mecânica, química, térmica ou irradiação laser. Essa abordagem resulta em partículas ou flocos com altos tamanhos de distribuição, uma desvantagem para a indústria (MELO, 2004).



Adaptado de HABIBA, 2015.

Figura 2.10: Dua formas de entendimento para a preparação de nanomateriais via sol-gel baseados em carbono.

O método sol-gel é dividido na fase sol e na fase gel. Na fase sol, por exemplo, é feita a dispersão de partículas coloidais em um meio aquoso (WARD, 1995). Os precursores, sais inorgânicos como Nitratos de Fe e Bi, compõem uma solução aquosa que contém ácido acético (CH_3COOH) como catalizador, alterando a velocidade da reação e diminuindo a energia de ativação da síntese além de atuar como agente quelante (PARVEZ, 2020). Na fase sol acontece o processo de hidrólise e a condensação na fase gel. Os precursores metálicos individuais podem possuir uma cinética de hidrólise preferencial, ocasionando a formação de nanocristais de compostos binários (HASAN, 2016). O processo de Hidrólise leva à formação de ligações M-OH (Metal-OH), a modificação do pH em meio aquoso proporciona a hidroxilação. Podendo ocorrer a protonação ou deprotonação (SANTILLI, 1994).

Na fase gel será formado um sistema rígido de partículas coloidais, gel coloidal, imobilizando a fase líquida nos interstícios das cadeias (MORAIS, 2021). Esse gel se dá a partir da agregação linear de partículas que está condicionada a variações apropriadas das condições físico-químicas como as concentrações dos precursores, temperatura de síntese, pressão, etc (SANTILLI, 1994). O controle do pH no meio

pode determinar uma formação preferencial do produto. Em um meio ácido, preferencialmente, se obtêm géis poliméricos enquanto que em meios alcalinos se obtêm preferencialmente géis particulados, coloidais (JIANG, 2008).



Adaptado de SANTILLI, 1994.

Figura 2.11: Esquema do processo de gelatinização das partículas dispostas em um meio coloidal a partir do método sol-gel de produção de nanomateriais.

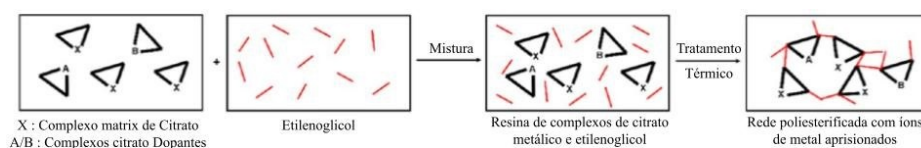
A mudança da fase sol para a fase gel ocasionará a formação de uma estrutura tridimensional sólida através do estabelecimento de ligações entre as partículas (AEGERTER, 1989). O sistema que antes possuía caráter viscoso passa a possuir caráter elástico. O esquema apresentado na Figura 2.11 é capaz de representar as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel (MEAKIM, 1988). Inicialmente, partículas coloidais dispersas compõem o sistema que a partir de alterações de parâmetros do meio como temperatura e pH podem gerar ligações entre as partículas, formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, o microgel. Essas redes se ramificam a medida que o microgel é formado com a agregação de partículas gerando cadeias curtas com conexões de partículas laterais. O tamanho dessas cadeias tende a aumentar de acordo com a adesão de partículas do sol que circundam essa fase. Esse processo se estende até a fase gel ocupar todo o volume do sistema. Portanto, haverá a formação de uma rede contínua por todo o sistema (HIRATSUKA, 1995). Essa etapa conclui a transição de toda uma solução no estado sol para o estado gel.

Os géis obtidos podem ter estruturas diversificadas, de acordo com características físico-químicas da solução na fase sol (KIM, 2005). Essas estruturas podem ser lamelares, como estruturas em folhas ordenadas, as forças predominantes entre as lâminas podem ser de natureza eletrostática. Estruturas de redes poliméricas com estrutura desordenada que não possui regiões ordenadas ou agregados estruturados como borrachas vulcanizadas também podem ser produtos. Além disso, redes poliméricas formadas com agregação física desordenadas no todo porém com ordenamentos locais também podem ser obtidas a partir do método de preparação. As agregações podem proporcionar a formação de pequenos ordenamentos/domínios cristalinos. Sistemas particulados ou floculados com estruturas desordenadas e geometria anisotrópica também são esperados. As forças que ocasionam a agregação nesses sistemas são de curto alcance do tipo Van der Waals e/ou dipolo-dipolo. A formação do retículo cristalino dependerá das interações de atração e repulsão das

partículas contidas no agregado (WANG, 2020).

No método sol-gel convencional a ligação M-O da rede de polímeros é formada após hidrólise e posterior condensação de sais metálicos. Durante a formação das redes (metal-oxigênio) M-O há a segregação de espécies catiônicas com predileção à se ligar ou atrair por moléculas com carga negativa predominante (CHEN, 2018). Esse fenômeno irá gerar a formação de nanocristais de compostos binários, se manifestando como impurezas dentro do material sintetizado. Decorrente de condições termodinâmicas, essas impurezas podem se manifestar na produção do BFO monofásico com duas formas usualmente reportadas, $Bi_{25}FeO_{40}$ e $Bi_2Fe_4O_9$ (ANWAR, 2018).

O uso do método sol gel é de ampla ocorrência devido à sua versatilidade de rotas de produção. O próprio termo sol-gel abrange uma ampla gama de abordagens. Nesse trabalho foi utilizado além do método convencional uma variação do tipo Pechini (CHEN, 2018). Em contraste com o método sol-gel o método sol-gel Pechini apresenta ligações que ocorrem através de polímeros interconectados com ligações covalentes, essas cadeias se formam e se estabilizam após a poliesterificação entre cátions metálicos quelatados com ácidos carboxílicos como o ácido acético e alcoóis polihidroxílicos como o etilenoglicol (FEROZE, 2017). Esse método captura cátions mantendo uma distribuição uniforme de cátions durante a agitação, pirólise e cristalização.



Adaptado de CHEN, 2018.

Figura 2.12: Esquema do processo de poliesterificação promovido a partir do método sol-gel com variação Pechini para a produção de materiais em escala nanométrica.

A Figura 2.12 apresenta a formação de um quelato a partir da agitação de um sal em uma solução aquosa com ácido cítrico. O processo de adição do etilenoglicol promove a poliesterificação para fornecer uma rede tridimensional durante a formação do gel. Com a mistura e posterior tratamento térmico tem-se a formação de uma rede poliesterificada com ordenamento cristalino e íons metálicos aprisionados, o que inibe a precipitação de fases secundárias (PARVEZ, 2020).

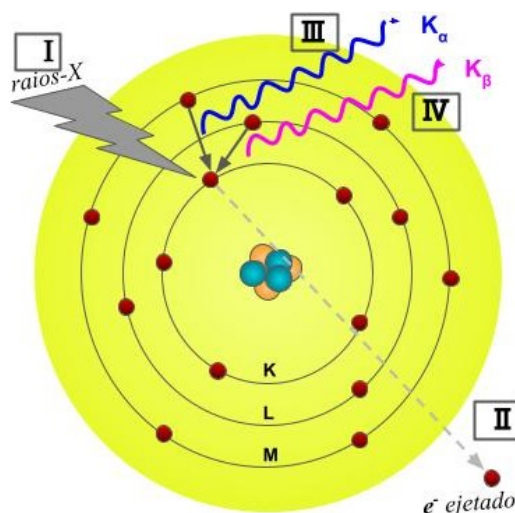
Portanto, as diferenças entre os métodos propostos sugerem que a utilização do método sol-gel Pechini tende a uma formação menos expressiva de fases impuras no material. Enquanto que no método sol-gel os processos predominantes são a hidrólise e posterior condensação, na variação Pechini o processo de esterificação de espécies de cátions quelatados podem suprimir as diferenças de cinética de hidrólise entre os precursores, agente na formação de compostos binários (PARVEZ, 2020). O método sol-gel tende a formar grãos grandes aglomerados com baixa área superficial

e risco de segregação e precipitação. Em contrapartida, o método Pechini apresenta a formação de grão pequenos ou aglomerados uniformes com alta área superficial e redução da segregação e precipitação (CHEN, 2018).

2.6 Caracterização do Material

2.6.1 Fluorescência de raios X (FRX)

O raios X ao interagir com os átomos de um material irá excitar os elemento presentes, promovendo elétrons do material a outros níveis de energia, essas interações geram emissões de linhas espectrais relativos a elementos específicos (FILHO, 1999). A técnica de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia nos permite a partir desse princípio fazer análise qualitativa quanto a presença de elementos na amostra e quantitativa relativa a porcentagens atômicas desses elementos (LUIZ, 2009).

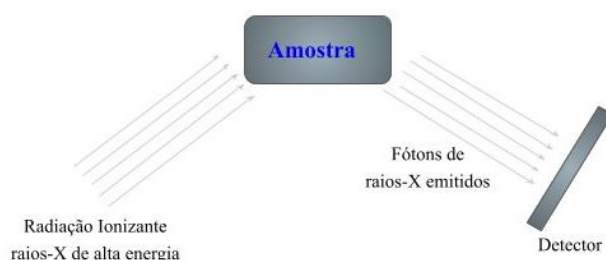


Fonte: Autor.

Figura 2.13: Esquema ilustrativo dos fenômenos presentes durante a determinação por Fluorescência de raios-X, com energias definidas em keV. Em I a radiação incidente promoverá um e^- da camada de valência, em II e^- ejetado, após vacâncias preenchidas tem-se em III e IV os fótons de raios-X.

A Figura 2.13 mostra que a radiação incidente na amostra (raios X com alta intensidade) em I irá ocasionar o ganho de energia para o elétron no estado fundamental desprendendo-o do núcleo atômico, promovendo-o ao estado excitado em (II). Os elétrons de níveis de valência tendem a preencher as vacâncias geradas realizando um salto quântico entre os níveis eletrônicos (ASFORA, 2010). Para que o salto ocorra será necessária a liberação de energia e essa energia se dá na forma de fótons de raios X, como apresentado em (III) e (IV). Esses fótons liberados, em decorrência do efeito fotoelétrico, possuem energias características das linhas espectrais emitidas por cada elemento químico (FILHO, 1999).

Então, poderão ocorrer de forma mais ou menos recorrentes transições do tipo K_α e K_β onde tem-se saltos das camadas L_2 e L_3 para as camadas K e saltos das camadas M para K, respectivamente. Transições do tipo L_α , L_β e L_γ são de camadas M para L ou N para L, ou seja, transições em níveis mais afastados do núcleo (LOPES, 1993). Átomos mais pesados como o Bi ($Z = 83$) quando submetidos à análise de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia apresentam transições em camadas mais externas, a depender da resolução do equipamento. Devido a limitações instrumentais para análise e identificação de elementos mais leves, geralmente apresenta-se uma limitação para quantificações de elementos mais leves que o Sódio ($Z = 11$) (SANTOS, 2013).



Fonte: Autor.

Figura 2.14: Obtenção de dados de Fluorescência de raios-X.

A Figura 2.14 apresenta um esquema ilustrativo de obtenção de dados experimentais em medidas de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia. A radiação ionizante incidente na amostra fará com que haja a emissão de fótons de raios-X que atingirão um detector de Si(Li), capaz de discriminar as energias da radiação (FILHO, 1999). A aferição dos dados implica determinações qualitativas e quantitativas quanto à presença de elementos químicos na amostra e suas porcentagens atômicas.

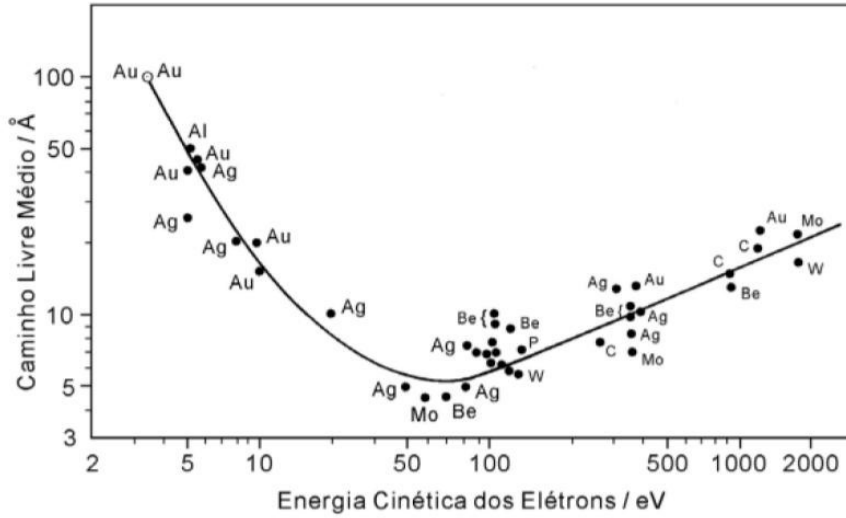
2.6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

Alguns acontecimentos científicos foram de extrema relevância para o desenvolvimento da técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A observação experimental, em aproximadamente 1894, dos raios X pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen e posteriormente as novas concepções formuladas por Albert Einstein a partir da descoberta do efeito fotoelétrico por F. Hertz em 1887 (DIAS, 2021). O efeito fotoelétrico descreve o fenômeno decorrente da ejeção de elétrons da superfície de um material metálico após irradiado por uma radiação eletromagnética com energia específica e comprimento de onda suficientemente pequeno (HALLIDAY, D. et al. 2016).

A XPS é uma técnica analítica realizada sob condições experimentais de ultra vácuo (UHV) da ordem de 10^{-10} mbar é utilizada amplamente na caracterização de materiais como fibras, sólidos inorgânicos, metais, semicondutores, polímeros, revestimentos e materiais biológicos (RIBEIRO, 2003). Esta técnica consiste na detecção

de elétrons emitidos de um nível eletrônico específico por átomos de uma amostra após exposta ao raios X. Elétrons ejetados a partir da interação com um fóton de energia são discriminados como fotoelétrons. A partir da análise desses fotoelétrons é possível obter a composição elementar da amostra, seu estado química e eletrônico (JUNIOR, 2022). É uma técnica sensível a informações contidas na superfície do material.

Os átomos que compõem um sólido e consequentemente sua superfície possuem elétrons que apresentam uma mobilidade sem colisões para os metais (LUTH, 2001). Na Figura 2.15 é possível observar a "curva universal", que representa o livre caminho médio dos elétrons ($\text{\AA}$) em função da sua energia cinética após ejeção (eV). Esse comportamento é observado para a maioria dos sólidos. É possível notar que para elétrons com energia cinética superior a 100 eV o livre caminho médio aumenta de forma constante (RIBEIRO, 2003).



RIBEIRO, 2003.

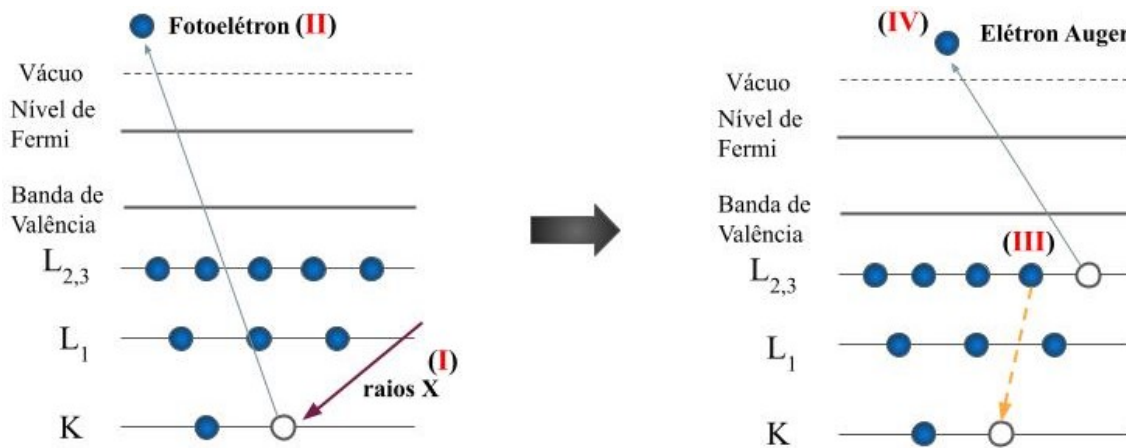
Figura 2.15: Curva do livre caminho médio de um elétron em um sólido em função da energia cinética do mesmo.

Os fótons de raios X emitidos sobre a amostra possuem energia específica que é absorvida pelos átomos da amostra. Esse processo irá induzir a emissão de fotoelétrons. Com a energia cinética desses fotoelétrons detectados é possível obter as informações superficiais da amostra analisada (JUNIOR, 2022). A equação 2.3 apresenta a energia com que os fotoelétrons foram ejetados. Onde, E_K^V é a energia cinética dos fotoelétrons detectados e os índices nlj correspondem ao número quântico principal, momento angular orbital e momento angular total, respectivamente.

$$E_K^V(nlj) = h\nu - E_B^V(nlj) - \phi_A \quad (2.3)$$

A energia do fóton de raios X incidido é determinada por $h\nu$ e a função trabalho por ϕ_A . E_B^V é a energia de ligação do elétron, relativa à energia necessária para remover o elétron de um determinado nível (COTTA, 2010). Após o processo de fotoemissão a energia de ligação dos fotoelétrons contém as informações sobre os átomos presentes na superfície do material.

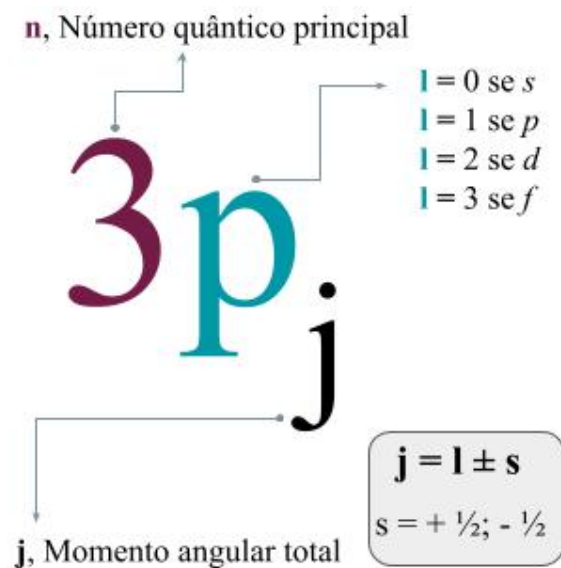
Porém, algumas outras energias são detectadas além das energias dos fotoelétrons. Em um processo secundário na emissão do fotoelétron principal há a detecção de elétrons denominados como Auger (DIAS, 2021). Esses elétrons são formados a partir do esquema apresentado na Figura 2.16. Em I os fótons de raios X incidentes sobre a amostra ejetam elétrons de camadas mais internas do núcleo. Esses elétrons sofrem o processo de fotoemissão, em II. Contudo, uma vacância irá ocorrer no nível eletrônico K, o qual perdeu um elétron. Elétrons de camadas mais externas ao núcleo tendem a preencher essas vacâncias, de acordo com III. A diferença de energia entre os níveis eletrônicos possibilita a ionização de outro elétron. Esse elétron ionizado adquire energia suficiente para ser também emitido do átomo, esse é o elétron Auger IV.



Fonte: Autor.

Figura 2.16: Esquema do processo de emissão de elétrons de uma amostra submetida à interação com raios X. Em I tem-se a radiação incidente, em II os fotoelétrons ejetados, em III o preenchimento da vacância gerado após fotoemissão e em IV elétron ejetado de forma secundária em virtude da diferença de energia, discriminado como elétron Auger.

Um espectro de XPS é característico para cada material de acordo com bancos de dados já bem estabelecidos na comunidade científica. A área dos picos que compõem o espectro é proporcional à concentração do elemento, normalizados pela seção de choque do elemento em questão (COTTA, 2010). Esses picos são identificados de acordo com os números quânticos relativos ao nível eletrônico do qual os fotoelétrons se originam, como é apresentado na Figura 2.17. Onde, n é o número quântico principal e l o momento angular orbital. Para cada subnível de energia (s, p, d, f etc) há um valor correspondente para l .



Fonte: Autor.

Figura 2.17: Esquema de notação utilizada para caracterizar um pico no espectro de XPS.

Em virtude do spin do elétron ("*spin-up*" e "*spin-down*") os picos onde $l \geq 1$ haverá a manifestação de dois picos, um dubleto, do elemento em questão (JUNIOR, 2022). A partir da determinação do momento angular total é possível encontrar as intensidades relativas de um dubleto a partir da relação $2 \cdot j + 1$. O resultado corresponde ao número de elétrons presentes em cada nível correspondente. A interação spin-órbita é a distância entre dois picos (LUTH, 2001).

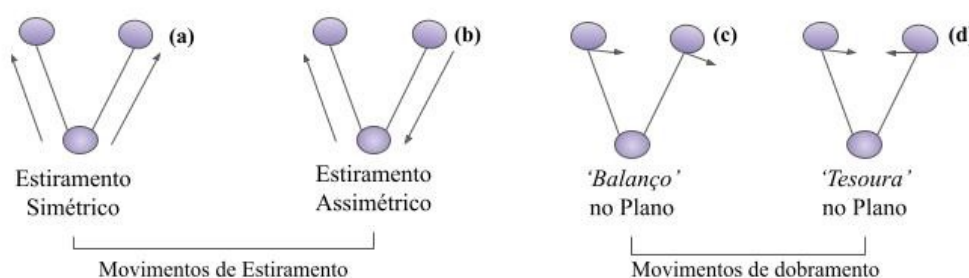
2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

O Infravermelho é uma radiação eletromagnética que possui um comprimento de onda maior que a luz visível e invisível para o olho humano. O infravermelho é percebido na forma térmica e quando interage com a matéria tende a estimular movimentos simétricos, anti-simétricos e até deformações em molécula, como mostra a Figura 2.14. A forma como ocorre essa excitação pode nos fornecer a estrutura e identidade da amostra irradiada (HALLIDAY, D. et al. 2016).

A maioria das moléculas absorve radiação eletromagnética na região do infravermelho por meio da interação da componente elétrica da onda eletromagnética com os dipolos oscilantes das moléculas (SZAFRAN, 1991). Portanto, um espectro de Infravermelho nos fornece a "impressão digital" de materiais orgânicos e inorgânicos a partir das absorções de infravermelho.

As oscilações nas moléculas se manifestam como vibrações. A orientação da molécula no espaço permanece constante, porém as distâncias entre os núcleos dos átomos se modificam preservando o centro de massa (MARIN, 2013). A Figura 2.18

apresenta alguns modos vibracionais. Em (a) estiramento simétrico, os dois átomos se deslocam em direções opostas com um movimento de aproximação e afastamento oscilando com uma frequência definida. Em (b) esse movimento pode se dar de forma assimétrica. Esses são alguns dos movimentos classificados como estiramento relativos aos modos vibracionais. Ainda é possível ter movimentos de '*dobramento*' em forma de balanço (c), indicando um possível movimento oblíquo. E um último exemplo em (d) abordado é similar ao fechar de uma tesoura, onde os átomos fazem movimentos de encontro um ao outro (PAVIA, 2010).



Fonte: Autor.

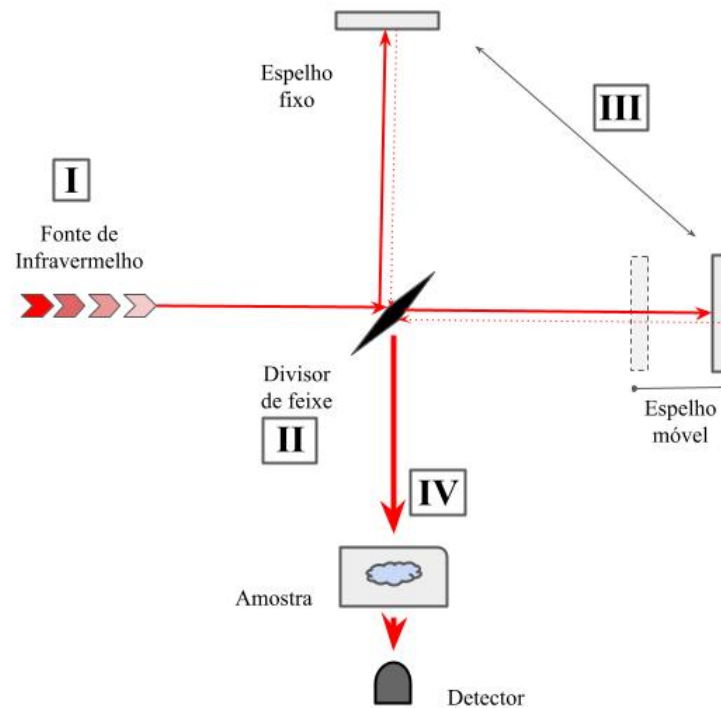
Figura 2.18: Esquema para os movimentos envolvidos em alguns modos vibracionais divididos em movimentos de estiramento e movimentos de dobramento.

Os espectros obtidos a partir da absorção do infravermelho apresenta número de onda (cm^{-1}) maiores para modos de vibração de estiramento que para modos de vibração de deformação (BRUICE, 2004). Cada banda de absorção poderá ser analisada quanto à sua forma no espectro. Uma banda com um alto range de número de onda (cm^{-1}) indica uma possível interação intermolecular enquanto que bandas com ranges menores implicam ligações de hidrogênio, com grupos OH e NH (DIAS, 2019).

A obtenção do espectro se dá a partir da interação de uma faixa de radiação eletromagnética infravermelho interagindo com uma pastilha muito fina da amostra (MARIN, 2013). A Figura 2.19 apresenta o esquema de funcionamento de um espectrômetro para medidas de infravermelho com transformada de Fourier. A radiação é incidida a partir de uma fonte, em I, e se choca contra um divisor de feixes, um espelho semi-transparente em II. Após essa interação, parte da radiação infravermelho será transmitida e parte refletida atingindo um espelho móvel e um espelho fixo, respectivamente, III. Então, ambas retornam ao divisor de feixes e se recombinaem em IV incidindo na amostra (CATELLI, 2004).

A luz transmitida após interação da radiação infravermelho recombinada com a amostra irá apresentar sua intensidade em função das posições do espelho móvel e não do comprimento de onda (λ) da radiação (PAVIA, 2010). Um processo matemático é necessário para que os dados possam ser convertidos, há a utilização de uma

Transformada de Fourier (FT). Decompõem-se uma função temporal em frequências durante a variação da posição do espelho (DIAS, 2019).



Fonte: Autor.

Figura 2.19: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

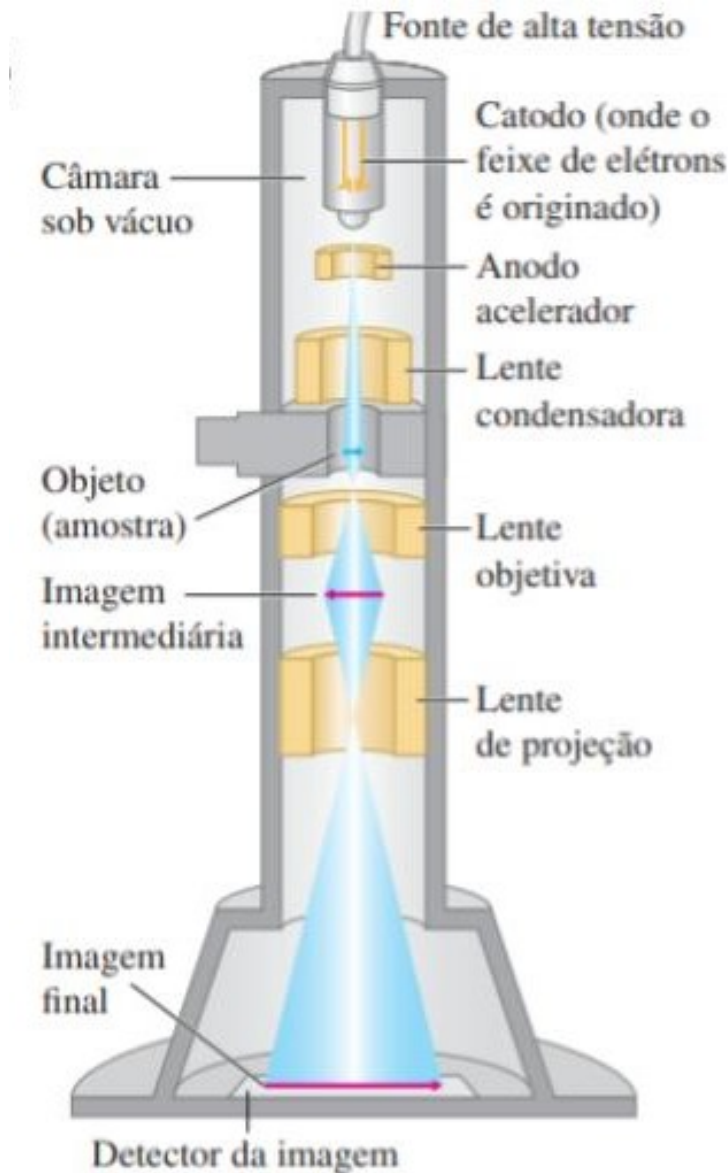
Portanto, a variação na posição do espelho móvel irá gerar uma diferença de caminhos óticos percorridos pelos feixes de radiação infravermelha. Com isso, é possível varrer uma parte do espectro infravermelho a partir da interação de ondas que partem do mesmo ponto, diferem nas fases e recombinam em interferências construtivas e destrutivas (HALLIDAY, D. et al. 2016).

2.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Em meados de 1931 os físicos alemães, Ernst Ruska e Max Knoll apresentam o primeiro protótipo de um microscópio eletrônico, capaz de ampliar imagens muito além da capacidade do microscópio óptico (DEGRAEF, 2003). Esse projeto rendeu à equipe de cientistas o Prêmio Nobel de Física em 1986 por seus trabalhos em óptica de elétrons.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons, gerado a partir de um canhão de elétrons, para iluminar a amostra analisada (RAMOS, 2013). A microscopia óptica utiliza a luz visível para visualização, com resolução de

até $0,2\ \mu\text{m}$. A utilização de um feixe de elétrons para obtenção de imagens permite figuras com resoluções de centenas a milhares de vezes. A resolução da MET está em torno de $0,3$ a $0,5\ \text{nm}$ (WILLIAMS, 2009).



YOUNG, 2016.

Figura 2.20: Em (a) um esquema representativo de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e em (b) um cientista que trabalhou com a técnica experimental a fim de fotografar, pela primeira vez, o coronavírus.

A resolução de um microscópio eletrônico está intimamente relacionada com os λ associados aos elétrons. Alguns anos antes de sua invenção em aproximadamente 1924 um físico francês, Louis De Broglie formulou a natureza dual da matéria o que gerou um ganho na resolução das imagens obtidas (RAMOS, 2013). Quando o feixe de

elétrons interage com a matéria há uma série de efeitos subsequentes onde os feixes coletados podem fornecer informações estruturais, cristalográficas, composicionais e espectroscópicas. Pode-se analisar uma vasta quantidade de materiais, como amostras biológicas, cerâmicas, metais, semicondutores, vidros, madeira, dentre outros (YOUNG, H. D. et al. 2016).

A MET se baseia na absorção de elétrons por determinadas regiões da amostra, gerando uma imagem preto e branca (DEGRAEF, 2003). O feixe de elétrons ao interagir com uma amostra suficientemente fina irá deparar-se com regiões onde a densidade é maior e regiões onde é menor. Essa distinção justifica a formação de imagens com apenas duas possibilidades, preto quando a densidade é alta e os elétrons encontram dificuldades para serem transmitidos e branco quando a densidade é baixa e os elétrons encontram pouca resistência para transmissão. O feixe pode ser então, transmitido ou difratado (EGERTON, 2005).

O equipamento poderá operar em modo de *"Imagem em Campo Claro"* onde o feixe transmitido é empregado para formação do contraste, utilizado geralmente quando se quer analisar fases e defeitos cristalinos. Além disso, o equipamento pode operar no modo *"Imagem em Campo Escuro"* onde o feixe difratado é empregado para formação do contraste, utilizado na observação de partículas pequenas. A imagem gerada será uma projeção bidimensional da amostra. Todo o processo de obtenção de dados é feito sob vácuo buscando suprimir choques durante o percurso dos elétrons a partir da fonte até a chapa fotográfica (TELES, 2017).

Na Figura 2.20 (a) é possível ver um esquema representativo de um MET (YOUNG, H. D. et al. 2016). Inicialmente elétrons emitidos por um catodo conectado a uma fonte de alta tensão são acelerados por uma diferença de potencial, passando por um anodo. Os elétrons acelerados passam por uma "lente condensadora" capaz de gerar um feixe com a utilização de campos magnéticos. Esse feixe irá interagir com a amostra. O feixe, então, irá passar por mais duas lentes para a formação da imagem. A lente objetiva, que forma uma imagem intermediária e uma lente de projeção que produz uma imagem real definitiva. Um detector de imagem produz a imagem final (GOODHEW).

2.6.5 Ressonância Ferromagnética (FMR)

A Ressonância Ferromagnética (FMR) é uma técnica espectroscópica utilizada para a investigação de propriedades magnéticas em compostos ferromagnéticos. Quando um material é submetido a um campo magnético externo H_0 os spins e seus momentos magnéticos sofrem um movimento conjunto de precessão na direção do campo. Havendo a aplicação de um campo magnético oscilante H_1 perpendicular a H_0 , o sistema de spins entra em ressonância. Nessa situação a frequência de precessão é igual à frequência do campo oscilante. A FMR em materiais ferromagnéticos ocorre na faixa de microondas ($\approx$ GHz).

A absorção de radiação microondas em meios ferromagnéticos foi observada primei-

ramente por V. K. Arkad'yev em 1912 (ARKADYEV, 1912). Até meados dos anos 50 pesquisadores como Loyarte, Dorfmann, Zavoiskii, Griffiths, Kittel, Landau e Lifshitz (LOYARTE, 1921; DORFMAN, 1923; ZAVOISKII, 1946; LANDAU, 1935; KITTEL, 1948) realizaram interpretações teóricas dos experimentos, observação de linhas de absorção ressonantes em Ni, Fe e Co e generalizaram a teoria proposta inicialmente.

Quando há a absorção de microondas um campo magnético ressonante H_r é estabelecido (SILVA, 2016). É possível determinar a largura de linha da ressonância ΔH e a partir desses parâmetros tornar a técnica de FMR altamente versátil capaz de determinar a energia magnética livre, magnetização efetiva, anisotropias magnéticas, o fator g de Landé e mecanismos de relaxação da magnetização. Nesta pesquisa será determinada a largura de linha ΔH e o fato g de Landé (MENDES, 2009).

A determinação da largura de linha ΔH fornece informações sobre mecanismos de relaxação magnética associados às condições intrínsecas quando a energia é transmitida para a rede cristalina por meio da interação da magnetização com elementos da rede, ocasionando um amortecimento das correntes de spin. Nessa condição os valores de ΔH são bem definidos. Quando não há amortecimento diz-se que há uma relaxação magnética extrínseca, em virtude da perda de energia após interação com possíveis impurezas superficiais. A progressão da magnetização em um material ferromagneto após uma perturbação é descrita a partir do amortecimento de Gilbert (LANDAU, 1935). O amortecimento decorrente da perturbação e posterior estado de equilíbrio representa a largura de linha natural em um espectro de FMR e é dada pela equação 2.4.

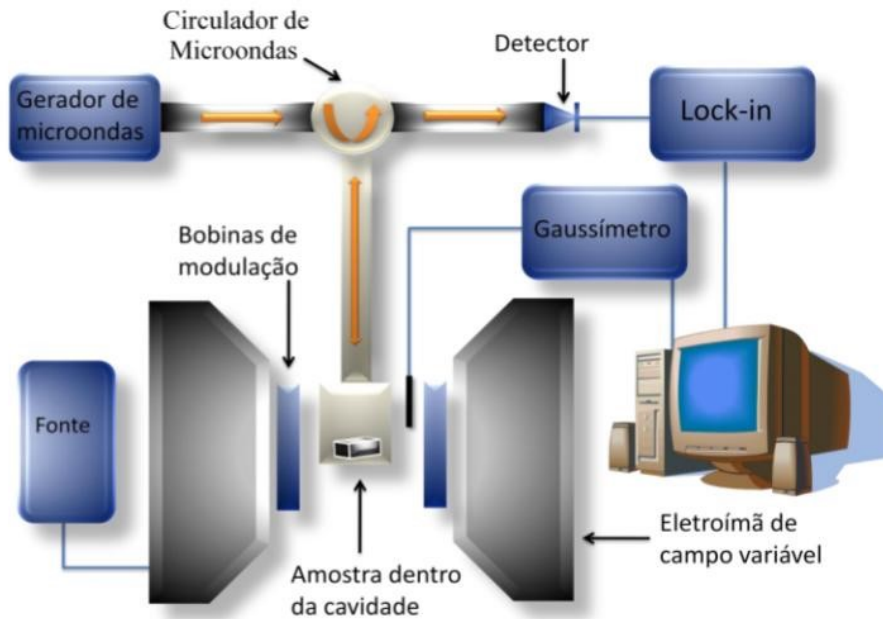
$$\Delta H = \frac{2\alpha\omega}{\sqrt{3}\gamma\cos(\phi - \phi_H)} \quad (2.4)$$

Onde $(\phi - \phi_H)$ é o ângulo entre a magnetização e o campo aplicado. A frequência de ressonância é representada por ω e a constante de amortecimento de Gilbert dependente do material analisado e da interação spin-órbita é destacada como α , γ é um termo que está definido na constante de amortecimento (STEFAN, 2014). O entendimento da relaxação magnética em estruturas nanométricas como o BFO é relevante para viabilizar aplicações em novos dispositivos de armazenamento de dados e processamento de sinais em spintrônica. O amortecimento ocasionado no sistema de spins perturbados determina a velocidade de reversão da magnetização (MENDES, 2009).

O fator g de Landé é um termo constantes estabelecido durante o cálculo da perturbação gerada por um campo magnético aplicado a um sistema (MAIA, 2007). A interação spin-órbita determina o fator g , geralmente isotrópico, porém ocorrente também anisotrópico (AKTAS, 2008). O valor efetivo de g é calculado a partir da equação 2.5.

$$h\nu = g\mu_B H_r \quad (2.5)$$

Onde h é a constante de Plank, H_r campo magnético ressonante, ν é a frequência de microondas e o μ_B magneton de Bohr que está relacionado ao momento magnético (SILVA, 2016).



MENDES, 2009.

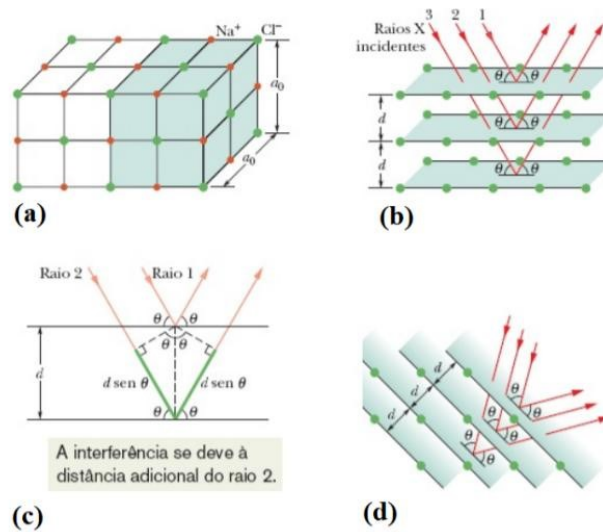
Figura 2.21: Esquema ilustrativo de um espectrômetro de FMR.

Para obtenção dos dados de FMR é utilizado um espectrômetro, ilustrado na Figura 2.21. Um gerador de microondas com frequência de saída entre 8,8 e 10 GHz emite ondas na direção de um atenuador que reduz a amplitude/potência do sinal sem distorcer a forma da onda. Um circulador de microondas garante que a radiação não retorne para a fonte além de manter a alimentação constante. A radiação é incidida na amostra que está compreendida entre bobinas de modulação e um eletroímã que produz um campo externo. Um medidor de campo magnético é posicionado no equipamento (MENDES, 2009). A radiação é recolhida em um detector capaz de relacionar o sinal com a potência absorvida pela amostra. Um tratamento computacional é realizado nos dados medidos.

2.6.6 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são ondas contidas no espectro eletromagnético com comprimento de onda (λ) entre de 0,1 a 100 Å. Descoberto por volta de 1885 por Wilhelm Conrad Roentgen após experimentos realizados em seu laboratório (QUEIROZ, 2011). Entre

aproximadamente 1913 e 1915 ocorreu o desenvolvimento do primeiro equipamento capaz de determinar a estrutura cristalina de um material a partir da Difração de raios-X resultando em um Prêmio Nobel em 1915 para William Lawrence Bragg e William Henry Bragg (BLEICHER, 2000). Os raios X foram utilizados para difração em materiais cristalinos para determinação de suas características estruturais, visto que seu comprimento de onda é da ordem dos diâmetros atômicos. Na década de 1950 a técnica foi utilizada para determinar a dupla hélice do DNA. A primeira imagem do DNA foi obtida por Raymond Gosling e Rosalind Frankli (ASHCROFT, 2015).



HALLIDAY, 2016.

Figura 2.22: Em (a) tem-se a estrutura cúbica do NaCl, mostrando os íons e a discriminação da célula unitária. (b) Os raios-X incidentes e difratados pela família de planos do cristal. (c) A diferença de percurso dos raios refletidos por planos vizinhos é $2d\sin\theta$. (d) Quando o ângulo de incidência muda, os raios-X interagem com outra família de planos.

Portanto, é de grande valia compreender as características físico químicas dos materiais, além de características estruturais. Na Figura 2.22 (a) tem-se um cristal de NaCl destacando a célula unitária de lado a_0 . Um material cristalino é estabelecido como uma organização dos íons em arranjos periódicos. A célula unitária é a menor unidade de um determinado cristal (ASHCROFT. et al, 2011).

Quando há a interação dos raios X com o material cristalino tem-se o espalhamento da radiação em todas as direções. Haverá direções onde as ondas difratadas irão possuir a mesma diferença de fase. Nesse momento temos um pico de difração (BLEICHER, 2000). De acordo com a Figura 2.22 (b) é possível perceber que a radiação incide no cristal e é refletida por cada plano paralelo. Para essa situação onde os raios um, dois e três foram incididos e difratados são observadas interferências construtivas.

Na Figura 2.22 (c) é possível visualizar o esquema de difração em dois planos de átomos paralelos. As ondas eletromagnéticas chegam em fase antes de interagirem com o cristal e continuam em fase após a interação, mesmo com as diferenças de percurso dentro do cristal. Em uma rede cristalina com uma distância d entre seus planos cristalinos as diferenças de percurso entre os raios um e dois é igual à $2d\sin\theta$, onde θ é ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado. Quando essa diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro do λ então teremos uma interferência construtiva e consequentemente um pico de difração apresentado no difratograma da amostra analisada. Essa relação é apresentada na Equação 2.6 para todo $m = 1, 2, 3, \dots$ conhecida como Lei de Bragg em homenagem ao físico inglês W. L. Bragg, o primeiro a demonstrá-la (NAPOLITANO, 2007).

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.6)$$

Na Figura 2.22 (d) é possível observar que o ângulo de incidência dos raios X ao variar poderá analisar uma nova família de planos refletos associados. Também possuem uma distância interplanar d e outro ângulo de Bragg, definido com relação à superfície do plano refletor (HALLIDAY, D. et al. 2016).

Os picos de difração mais intensos foram submetidos a uma análise para determinação do tamanho aproximado dos grãos presentes na amostra policristalina. A equação de Scherrer apresentada em 2.7 é amplamente empregada para determinação de tamanhos médios de cristalito em nm (MUNIZ, 2017; COSTA, 2006).

$$T_m = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.7)$$

A partir do difratograma é possível extrair a largura a meia altura (β) dos picos de difração e sua posição 2θ . O comprimento de onda (λ) do raios X incidente foi de 1,54 Å. O valor k é uma constante definido como fator de forma e depende da morfologia dos grãos que se pretende calcular. Nesse estudo foi considerado $k=1$ como aproximação para determinação do tamanho médio dos cristalitos (SILVA, 2011).

2.6.7 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld é um método computacional aplicado inicialmente sobre dados de difração de pó de nêutron. Os experimentos iniciaram nos anos 60 (MALMROS, 1977). Um difratômetro de pó de nêutron é capaz de determinar estruturas cristalinas simples e com alta simetria. Porém, compostos complexos e de baixa simetria apresentam uma sobreposição severa tornando a distinção inviável (RIETVELD, 1968). O refinamento de estruturas requer um aumento na resolução

com um padrão melhor definido, entretanto esse aumento não foi o suficiente para resolver completamente todos picos.

Diante disso, faz-se necessário utilizar não apenas as intensidades de Bragg mas também grupos de intensidades sobrepostas (YOUNG, 1977). A separação desses picos sobrepostos se dá a partir do ajuste de picos gaussianos utilizando o método matemático dos mínimos quadrados. Porém, a aplicação implica a perda de todas as informações contidas no perfil e esse método não é eficiente para sobreposições severas (KHATTAK, 1977).

Ao lidar com estruturas complexas a cristalografia exigia uma redução de dados, antes da utilização de computadores eletrônicos. Na prática se trabalhava apenas com as intensidades integradas, ou intensidades de Bragg. Considerar o uso das intensidades individuais em um diagrama de difração foi algo distante em algum momento (RIETVELD, 1968).

Entretanto, um estudante de doutorado Hugo M. Rietveld vislumbrou a partir de sua experiência profissional a utilização de computadores para lidar com as quantidades excessivas de dados. Esse pesquisador iniciou seu doutoramento em 1957 na Universidade de Western, Austrália sob supervisão do professor Ted Maslen (RIETVELD, 1963).

O pesquisador Ted Maslen estudou na Universidade de Oxford sob supervisão da química britânica Dorothy Hodgkin. A Dr^a. Hodgkin foi responsável por desenvolver a aplicabilidade da cristalografia de raios X. Em 1964 Hodgkin recebeu o Prêmio Nobel de Química após determinação da estrutura da Vitamina B_{12} , alguns anos mais tarde solucionou a estrutura da Insulina (SHAMPO, 2002).

Então, Hugo M. Rietveld implementou um programa de refinamento com o intuito de utilizar as intensidades individuais, y^i , ao invés dos grupos de intensidades integradas. O foco é o ajuste de um modelo aos dados observados. O algoritmo otimiza a função do modelo e minimiza a soma dos quadrados da diferença entre as intensidades observadas e calculadas (YOUNG, 1977).

A expressão 2.8 mostra que as intensidades y_{obs}^i foram corrigidas de acordo com o background b_i e lidas em conjunto com ω_i^k , valores relacionados a cada pico constituinte da varredura. O fator de Estrutura é descrito por F_k^2 (RIETVELD, 1968).

$$y_{obs}^i = c \sum_k \omega_i^k \cdot F_k^2 + b_i \quad (2.8)$$

Esse foi o primeiro programa implementado por H. Rietveld e possuía poder o suficiente para resolver um problema de mínimos quadrados com uma quantidade maior de parâmetros. Com o diagrama obtido foi possível medir dimensões da célula unitária, largura a meia altura e algumas outras grandezas (MALMROS, 1977). O

surgimento de um aparato computacional mais avançado proporcionou que o programa fosse reescrito. O algoritmo se torna capaz de refinar parâmetros de perfil e estrutura em meados dos anos 80 (RIETVELD, 1968).

Dentro dos parâmetros de perfil estão contidas a forma do pico e sua largura. Cada pico pode ter sua forma de pico como uma Gaussiana, e também Lorentziana. Como essas são funções matemáticas bem determinadas se torna possível escrever a contribuição da forma de cada perfil para cada medida de y_i na posição 2θ , essa modulação é feita a partir da expressão 2.9 (BERGSMA, 1967).

$$y_i = t S_k^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left[\frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right]^2} \quad (2.9)$$

- t - Largura do passo de contagem;
- $S_k^2 - F_k^2 + J_k^2$, soma das contribuições nuclear e magnética;
- J_k - Multiplicidade da reflexão;
- L_k - Fator de Lorentz;
- H_k - Largura total a meia altura;
- $2\theta_k$ - Posição do pico de Bragg calculada, corrigido para a mudança do ponto zero do contador;

A largura do pico é determinada a partir da expressão 2.10 dada por Cagliote, Paletti & Ricci (1985) e apresenta a dependência angular das larguras a meia altura dos picos de difração. O alargamento do pico, relacionado ao tamanho da partícula, também é levado em consideração a partir dessa formulação. É possível observar a variação da largura a meia altura com relação ao ângulo de espalhamento, θ_k (RIETVELD, 1963). Os parâmetros de largura a meia altura são dados por U, V e W. H_k representa a largura a meia altura de picos individuais.

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (2.10)$$

O refinamento da estrutura do material se dá a partir da equação 2.11 onde o fator de estrutura é definido por S_k^2 . Os cristalitos que compõem a amostra possuem uma predileção a se alinharem com o eixo normal do suporte, essa condição irá gerar em parte da amostra uma orientação preferencial para o cristal (RIETVELD, 1966). Esse efeito pode ser corrigido, gerando um parâmetro de orientação preferencial, G. O fator de estrutura é dependente desse parâmetro. Além disso, por influências da temperatura na estrutura tem-se o parâmetro de temperatura isotrópica geral Q. O ângulo entre o vetor de espalhamento e a normal dos cristalitos é definido na equação 2.11 por α_k .

$$S_k^2 = (F_k^2 + J_k^2) \cdot e^{\frac{-2Q \sin^2 \theta_k}{\lambda^2 + G \alpha_k^2}} \quad (2.11)$$

A partir dessas adições no algoritmo, o programa se tornou disponível à comunidade científica e começou a ser amplamente utilizado. Foi apresentado primeiramente em 1966 no "*Seventh Congress of IUCr*" em Moscou na Rússia (MALMROS, 1977). Em 1977 começa a ser implementado para o refinamento de dados obtidos a partir da difração de raios X. A indústria se mostrou interessada no método após extrapolações do mesmo para quantificação de fases de materiais cristalinos (RIETVELD, 1968).

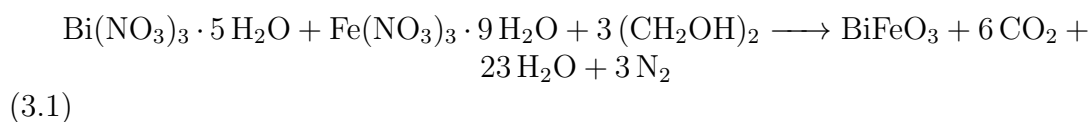
Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo será abordado todo o procedimento experimental realizado durante a pesquisa, desde a preparação química das amostras até as técnicas utilizadas para obtenção de medidas. Será realizada uma exposição das técnicas e condições experimentais, além das duas rotas de síntese utilizadas nesse estudo. O fluxograma apresentado na Figura 3.4 e 3.5 detalham os procedimentos experimentais para a síntese do material.

3.1 Síntese Sol-gel

O material foi produzido a partir do método de síntese Sol-gel e uma variação do mesmo. Então, foram executadas duas rotas de síntese. A ROTA I, onde as nanopartículas foram sintetizadas com o método sol-gel tradicional e a ROTA II foi para a produção de nanopartículas pelo método sol-gel com variação Pechini. A utilização de mais de uma rota se deu em consequência da dificuldade reportada na literatura para obtenção da fase pura do BFO.



Para a síntese do material utilizando o método sol-gel (ROTA I) as massas estequiométricas foram obtidas a partir da equação química 3.1. Os reagentes utilizados foram, nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de bismuto III ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OH})_2$ e ácido acético (CH_3COOH). A síntese gerou como

produto as nanopartículas de ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) além de água, dióxido de carbono (CO_2) e dinitrogênio (N_2). A tabela 3.1 apresenta as quantidades de reagentes utilizadas durante o processo de preparação.

Na ROTA I houve a dissolução de sais inorgânicos de bismuto e ferro, separadamente, em uma solução contendo água destilada e ácido acético. As concentrações utilizadas estão dispostas na tabela 3.1. Essa dispersão das partículas coloidais em uma solução aquosa foi a primeira etapa do processo de síntese, fase sol. Esse processo foi feito sob agitação constante, 40 rpm, e com temperatura controlada, 60 °C. Após em média uma hora foi adicionado uma solução contendo água destilada e etilenoglicol, utilizado como agente polimerizante, fase gel. Nesta etapa houve a gelatinização do composto a partir de estruturas rígidas de partículas coloidais.

Tabela 3.1: Reagentes e quantidades utilizadas durante o processo de preparação do BFO, ROTA I, método sol-gel.

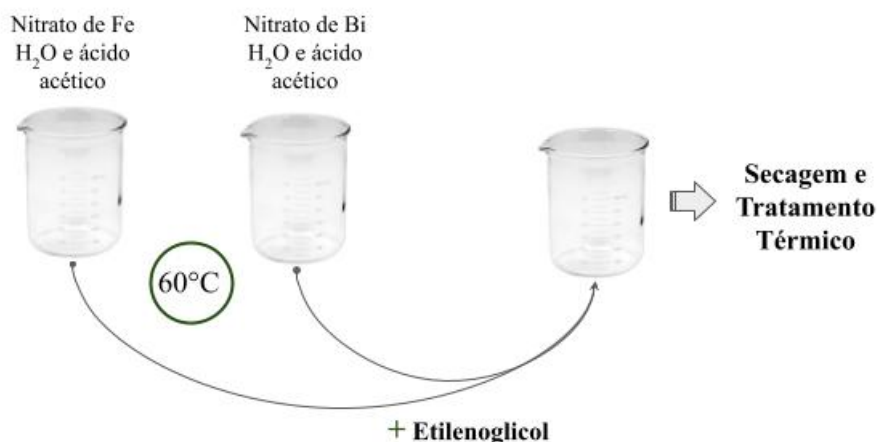
Reagentes	Massa	Massa Molar (mol)
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	24,09 g	0,05
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	28,80 g	0,05
CH_3COOH	6 ml (10%)	—
$(CH_2OH)_2$	55 ml (10%)	0,9
H_2O	54 ml	—

Essas soluções foram agitadas, 40 rpm, ainda separadamente por aproximadamente 30 minutos à temperatura de 60 °C. Então, houve a união das soluções, sem alteração da temperatura e agitação da solução. Seguiu-se essa agitação por aproximadamente 2 horas. Então, esse xerogel obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa a 90 °C durante 12 horas. Um esquema representativo generalizado da síntese é apresentado na Figura 3.1 em conformidade com o fluxograma apresentado na Figura 3.4.

O material resultante foi um pó, posteriormente submetido a um tratamento térmico. Esse processo de calcinação foi executado um total de sete vezes gerando amostras tratadas a temperaturas que variam entre 500 °C e 650 °C com tempos de queima entre 2 e 10 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi padronizada em 4°C/min com o intuito de não danificar as estruturas do material e ocasionar uma perda menor de amostra.

A ROTA II se deu a partir do método Pechini. O método sol-gel convencional envolve as etapas de hidrólise e condensação (fase sol) de soluções contendo sais metálicos. Esse processo contém algumas desvantagens, como sensibilidade à umidade e diferenças nas cinéticas de hidrólise ocasionando uma hidrólise ineficiente, precipitação não homogênea e aglomerados de partículas coloidais antes dos tratamento térmico (CHEN, 2018).

A aplicação da preparação a partir de uma rota Pechini tem o intuito de eliminar contribuições indesejadas para a formação do material, já que agora há a comple-



Fonte: Autor.

Figura 3.1: Esquema representativo ROTA I, método sol-gel.

ção de polímeros dependentes da poliesterificação de espécies de cátions quelados para produção de precursores homogêneos, formando a fase pura do BFO.

A ROTA II foi preparada a partir da equação química 3.1. Houve a utilização dos mesmos produtos, porém a modificação Pechini requer também a utilização de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e hidróxido de amônio (NH_4OH). A tabela 3.2 apresenta as quantidades de reagentes utilizadas durante o processo de preparação.

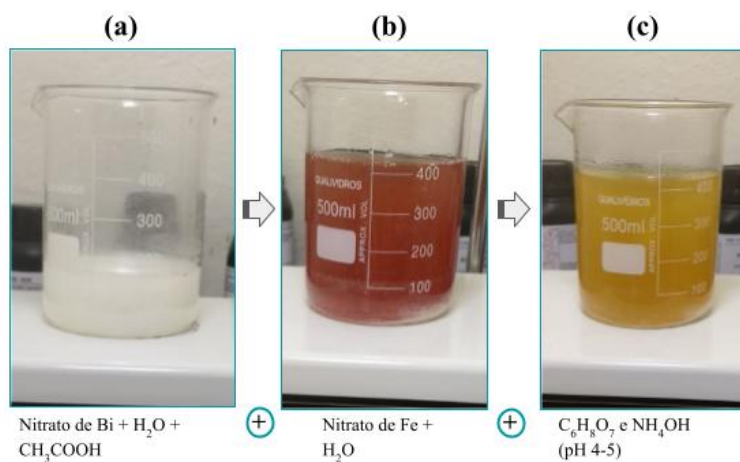
Tabela 3.2: Reagentes e quantidades utilizadas durante o processo de preparação do BFO, ROTA II, método sol-gel variação Pechini.

Reagentes	Massa	Massa Molar (mol)
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	4,038	0,01
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	4,850	0,01
CH_3COOH	32 ml	—
$(CH_2OH)_2$	1,92 g (1,73 ml)	0,03
H_2O	128 ml	—
$C_6H_8O_7$	2,88 g	0,01
NH_4OH	—	—

Inicialmente foi feita a dissolução do nitrato de bismuto em uma solução contendo água destilada e ácido acético, mostrado na Figura 3.2 (a). Essa dissolução foi feita à temperatura de 32 °C durante 24 horas. Transcorrido o tempo foi adicionado água destilada até completar a medida de 400 ml e o nitrato de ferro, alcançando uma molaridade de 0,025 M, a solução é mostrada na Figura 3.2 (b).

Essa solução foi então agitada durante 3 horas mantendo a temperatura constante. Então foi adicionado o ácido cítrico e imediatamente iniciou-se o gotejamento de

hidróxido de amônio. Nessa etapa o pH da solução estava sendo monitorado e o objetivo foi manter a adição da base utilizada visando alcançar um pH em torno de 4 e 5. Alcançando o pH a temperatura da solução foi elevada para 70 °C, apresentado na Figura 3.2 (c). A agitação permaneceu durante 8 horas.



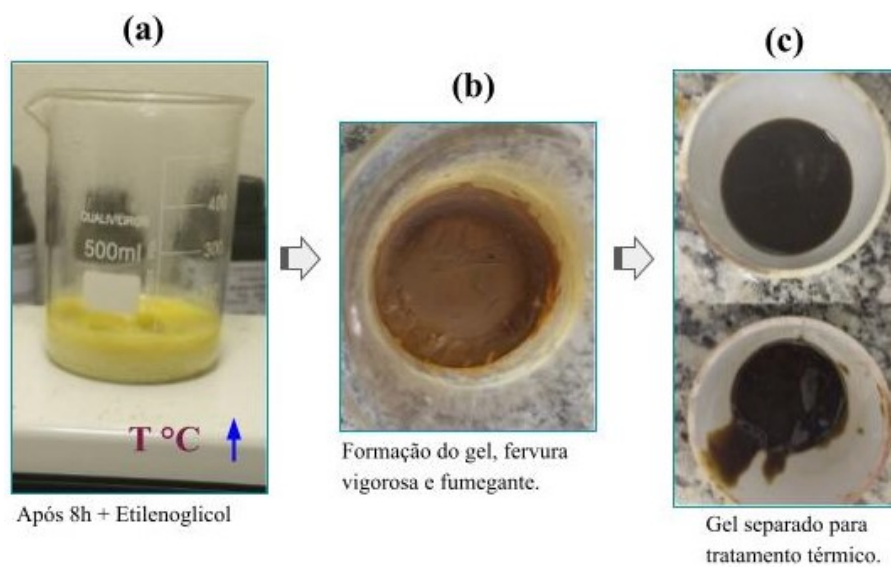
Fonte: Autor.

Figura 3.2: Soluções durante a preparação do BFO via método Pechini. Em (a) dissolução do nitrato de bismuto, (b) dissolução dos sais de Fe e Bi e (c) Controle do pH da solução, utilização de ácido cítrico e hidróxido de amônio.

Transcorrido o tempo foi adicionado o etilenoglicol e elevada a temperatura para 90 °C, como mostra a solução na Figura 3.3 (a). Essa solução foi mantida sob agitação por mais 2 horas até que se formasse uma gel com fervura vigorosa e fumegante de coloração vermelho escuro, em (b). Esse material foi então separado em duas amostras mostradas em (c), posteriormente submetidas ao tratamento térmico. A taxa de aquecimento se manteve em 4°C/min e o tempo de queima foi mantido constante para as duas amostras, 3 horas. Tratou-se uma amostra a 400 °C e outra a 600 °C.

A finalização do processo de produção se dá com o material submetido ao tratamento térmico. Algo como uma resina esponjosa que não demonstra dificuldade para homogeneizar os grãos é formado após o processo de calcinação. O material foi submetido a um processo de lavagem com ácido acético e posterior secagem à temperatura ambiente. O fluxograma é apresentado na Figura 3.5.

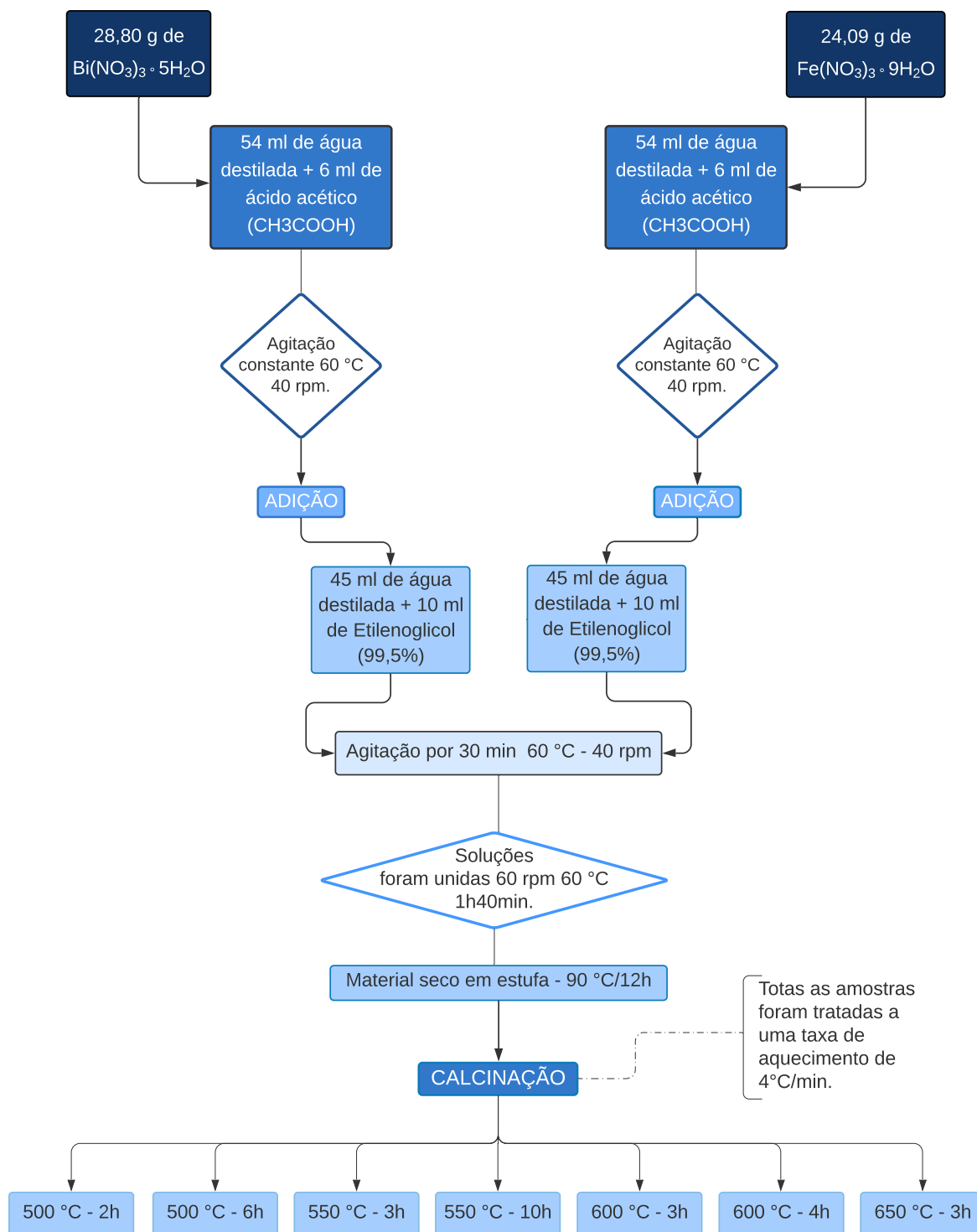
De acordo com a equação química 3.1 a relação entre os nitratos de Fe e Bi foi mantida em 1:1 (FERRI, 2008). A relação entre os sais e o agente polimerizante (etilenoglicol) foi de 1:3, o qual está apresentado nas tabelas 3.1 e 3.2. É possível observar que na ROTA I a relação entre os sais e o agente polimerizante não foi respeitada, como mostra a equação química 3.1, enquanto que na ROTA II essas relações foram mantidas de acordo. A rota baseada na modificação Pechini envolve a adição de ácido cítrico, um agente quelante (PARVEZ, 2020). A literatura reporta



Fonte: Autor.

Figura 3.3: Etapas subsequentes da síntese. Em (a) tem-se a solução após 8 horas de agitação a 70 °C, em (b) a formação do gel e (c) o material separada para receber tratamento térmico.

a relação de massa 60:40 para ácido cítrico/etilenoglicol para a formação de materiais com estrutura perovskita (LUCENA, 2013).



Fonte: Autor.

Figura 3.4: Fluxograma utilizado na síntese de nanopartículas de ferrita de bismuto BiFeO_3 (BFO) preparadas a partir do método sol-gel, ROTA I.

3.2 Técnicas de Caracterização

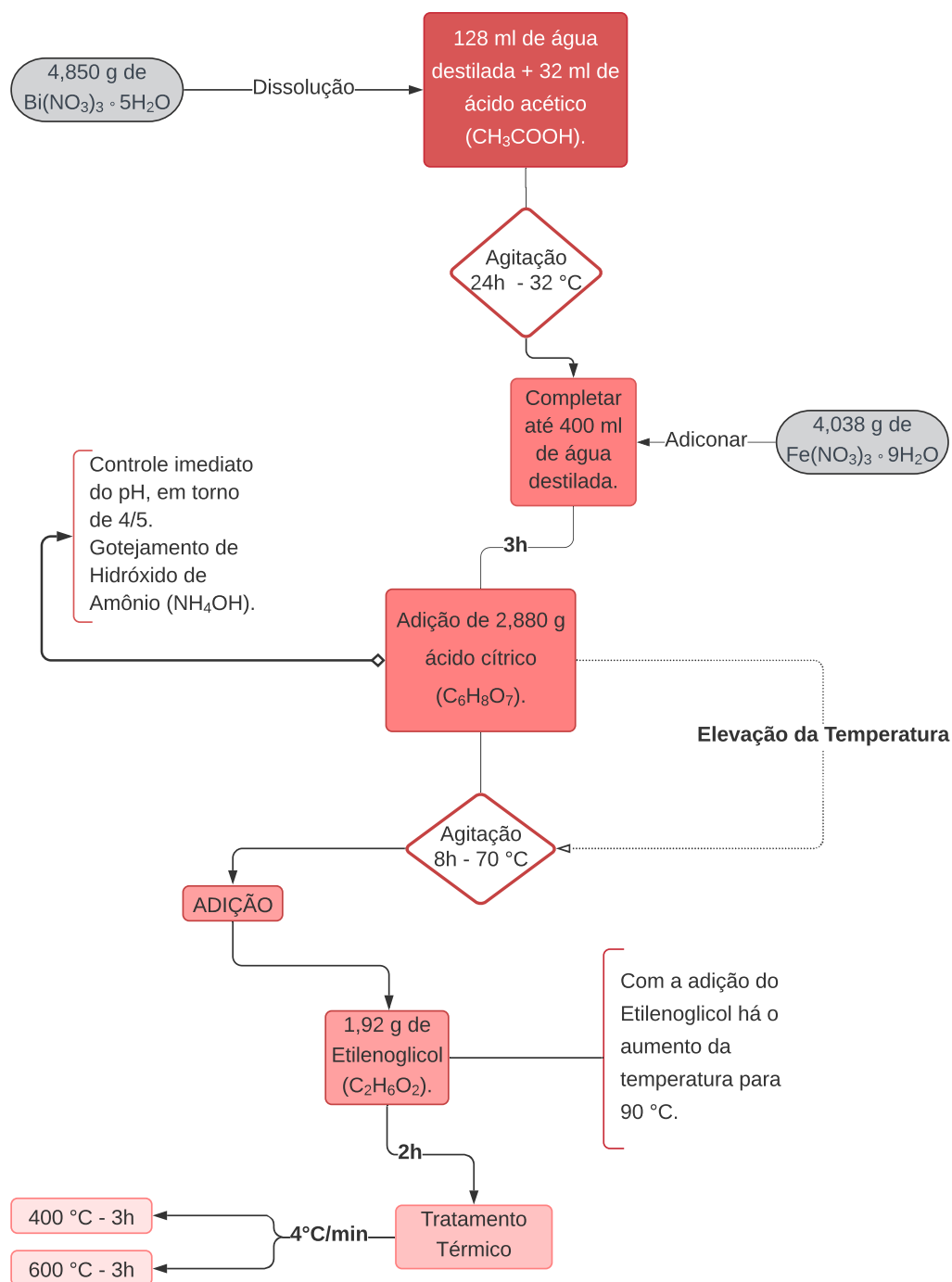
Esta seção apresenta as técnicas utilizadas para caracterização estrutural, magnética e morfológica do material. A partir das técnicas de Fluorescência de raios X (FRX), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Ressonância Ferromagnética (FMR) e Difração de raios X (DRX) foram realizadas discussões em relação ao material sintetizado. Os dados de DRX foram submetidos à análise de Rietveld.

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de Fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na medida da contagem de fótons de raios X emitidos por elementos químicos que compõem a amostra analisada. Com isso é possível determinar o tipo de átomo e sua concentração na amostra analisada.

A Figura 3.6 apresenta o aparelho utilizado para aquisição de dados, um Ray Ny EDX-720 da Shimadzo, tendo como fonte de raios X de um alvo de Ródio. As nanopartículas, em formato de pó, foram dispostas em um porta amostra do fabricante, apresentado na Figura 3.7 (a) composto por um cilindro e dois aros. É utilizado uma película *mylar* na parte superior e inferior do mesmo (b). Em (c) é apresentado onde a amostra será disposta após a montagem do porta amostra. Então é feito um furo na parte superior (d), necessário para o devido equilíbrio da pressão interna e externa. A amostra é disposta na câmara de análise onde é realizado um vácuo primário igual a $2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar de pressão. O detector foi resfriado com nitrogênio líquido para melhorar a resolução dos espectros de fluorescência medidos. O intervalo de energia utilizado nas medidas foi de (0 - 50) KeV, com um passo de 0,01 keV e um tempo de coleta de dados igual a 5 minutos para cada amostra medida. Dentro do *software* que controla o aparelho existem diversos tipos de rotina de análises a serem selecionados, nesse caso, foi utilizado a rotina : amostra em pó com vácuo na câmara de análise.

Após a montagem da amostra no porta amostra, procede-se então a aquisição do espectro de Fluorescência de raios X. Quando o instrumento conclui o experimento ele apresenta em um arquivo e na tela os resultados referentes à composição e concentração de cada elemento químico presente. O software possui um banco de dados interno utilizado na identificação dos elementos identificados. Posteriormente, com o uso do software *Origin 8.0* realiza-se o *plot* do espectro de fluorescência. A intensidade do pico de fluorescência é diretamente associada a concentração do elemento químico presente na amostra. A posição em energia (keV) está associada aos tipos de transições eletrônicas possíveis entre os níveis eletrônicos, tipo K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , L_{γ} , etc.



Fonte: Autor.

Figura 3.5: Fluxograma utilizado na síntese de nanopartículas de ferrita de bismuto $BiFeO_3$ (BFO) preparadas a partir do método sol-gel com uma variação do tipo PECHINI, ROTA II.



Figura 3.6: Aparelho para análise de Fluorescência de Raios-X - Ray Ny EDX-720 da Shimadzu.

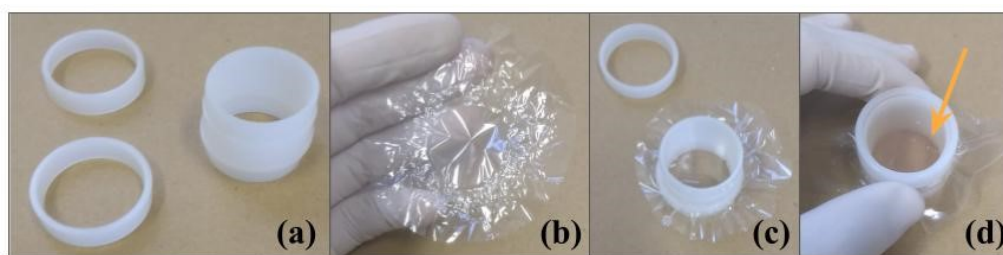


Figura 3.7: Montagem do porta amostra para análise em um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X. Em (a) o porta amostra, (b) uma película *mylar*, (c) montagem do porta amostra e em (d) execução de um furo na película da parte superior do porta amostra.

3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

No experimento de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) os picos gerados a partir da fotoemissão foram medidos utilizando uma fonte convencional de raios X $\text{Al } K_{\alpha}$ com energia do fóton de 1486,6 eV. Um analisador de elétrons VSW HA100 foi utilizado com energia de passagem de 40 eV e um passo de 0,2 eV. A pressão na câmara de análise foi inferior a $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. O equipamento foi calibrado a partir da linha de referência do C 1s com energia de 284,6 eV. Os pontos referentes ao background Shirley foram removidos dos dados experimentais. O ângulo entre a superfície normal da amostra e o eixo da lente do analisador XPS foi de 30° para aumentar a sensibilidade da superfície dos emissores de nível central. O software *Winspec* foi usado nas análises dos dados.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

As análises foram feitas após o preparo das amostras em formato de pastilhas, geometria compatível com tipo de porta amostras do instrumento de FT-IR utilizado. A amostra em pó foi inicialmente homogeneizada em um cadinho de ágá, com brometo de potássio (KBr) um sal sólido, transparente na região do infravermelho e higroscópico. O KBr foi mantido em estufa a 100°C, antes das análises. Para a remoção da umidade, presente no ar, foi colocado sílica gel dentro da câmara de análises experimentais.



Figura 3.8: Equipamento de medidas de Espectroscopia na Região do Infravermelho JASCO FT/IR-4100.

O equipamento utilizado nos experimentos de espectroscopia de infravermelho foi um da marca e modelo JASCO FT/IR-4100, apresentado na Figura 3.8. A Figura 3.9 apresenta o processo de montagem da pastilha utilizada nos experimentos. A homogeneização da amostra com o KBr em (a) é disposta no porta amostra em (b) e montada como se apresenta em (c). Uma prensa manual (d) é utilizada gerar uma pastilha, apresentada em (e) que será disposta no suporte, em (f), colocado dentro da câmara de análise do espectrômetro. Após a montagem da pastilha no porta amostra do instrumento de análise, realiza-se a aquisição do espectro de infravermelho. Entretanto, antes de realizarmos a medida do espectro de FT-IR, faz-se a medida do espectro de FT-IR sem amostra na câmara de análise. Esse espectro obtido é o *background* de referência, utilizado para a subtração das medidas da amostra.

Tipicamente os espectros são adquiridos no intervalo de número de onda de (400 - 4000) cm^{-1} em um passo de 0,01 cm^{-1} . Cada ponto do espectro foi medido 64 vezes e o tempo total gasto para a aquisição foi igual a 3 minutos. Os dados recebidos em formato texto foram submetidos à uma análise no software *OriginPro 8.0*. Então, com os espectros de absorção é possível fazer a identificação de ligações químicas e grupos funcionais presentes no material.

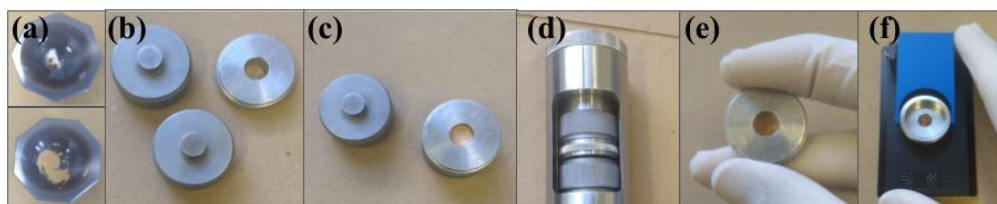


Figura 3.9: Montagem da amostra para análise em um Espectrômetro de Infravermelho. Em (a) tem-se a homogenização da amostra, (b) porta amostra, (c) produção da pastilha, (d) prensa manual utilizada, (e) pastilha formada e (f) pastilha disposta no suporte pronta para análise.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é possível, a partir da utilização de um feixe de e^- , obter imagens milhares de vezes mais ampliadas sendo possível identificar o diâmetro físico e morfologia de nanopartículas (WILLIAMS, 2009). O microscópio eletrônico utilizado foi um Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific disposto na Figura 3.10.

As amostras foram preparadas a partir da adição de etanol como solvente dispersante em aproximadamente 1 mg de pó de nanopartícula. A mistura foi então colocada em banho ultrassom para melhorar a dispersão do material no meio.



Figura 3.10: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific.

Após a dispersão das nanopartículas em etanol, faz-se a montagem sobre uma tela de cobre, onde ocorre a evaporação do etanol. Com a secagem efetuada o aparato

de cobre é colocado no porta amostra do aparelho. As análises foram realizadas com tensão de aceleração igual a 200,0 kV e uma corrente de tunelamento igual a 110 μ A. Foi utilizado o software *ImageJ* para calcular o tamanho aproximado dos cristalitos.

3.2.5 Ressonância Ferromagnética (FMR)

As medidas de ressonância ferromagnéticas foi obtidas a partir de um espectrômetro BRUKER ESP-300 composto por uma válvula Klaystron como fonte de microondas operando com $\nu = 9,6$ GHz. Os campos magnéticos $\mathbf{H}$ gerados podem chegar até 16500 Gauss (G).

3.2.6 Difratometria de Raios X (DRX)

Para obter informações estruturais do material a técnica de Difração de raios X (DRX) foi utilizada. Nesse trabalho de mestrado, a DRX foi utilizada para realizarmos a quantificação de fases, tamanho aproximado dos grãos e cristalinidade da amostra. A quantificação de fases cristalinas presentes na amostra foi determinada a partir dos dados experimentais de DRX, utilizando o refinamento Rietveld. As medidas foram realizadas no difratômetro de raios-X da marca Rigaku Denki Co.Ltd XG-30 apresentado na Figura 3.12.

A amostra em formato de pó foi moída em um cadinho de ágá a fim de alcançar uma homogeneidade entre os grãos, Figura 3.11 (a). Esse pó foi então adicionado sobre uma fita dupla face que estava colada em um porta amostra de aço inox do equipamento, Figura 3.11 (b). A amostra é então pressionado contra o porta amostra levemente a fim de alcançar uma conformação similar à Figura 3.11 (c). A fita dupla face utilizada nesse experimento foi caracterizada antes de realizarmos as medidas dos difratogramas, e não foi identificado nenhum pico de difração dentro do intervalo 2θ utilizado nos experimentos.

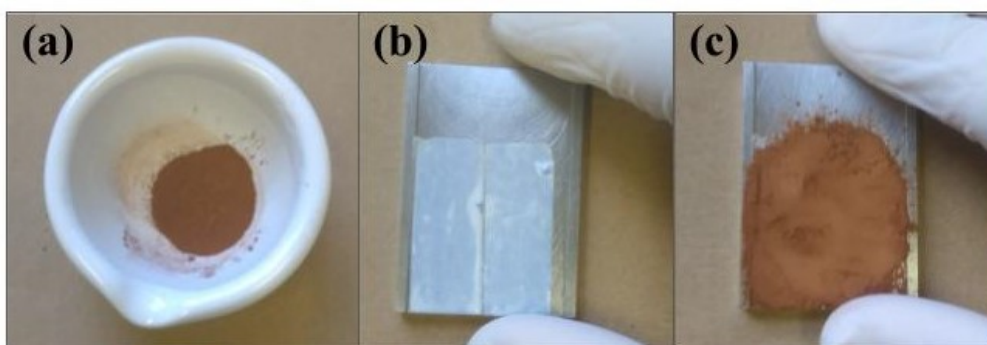


Figura 3.11: Montagem da amostra para análise em um Difratômetro de raios-X. Em (a) tem-se a amostra homogenizada, (b) o porta amostra do equipamento com uma fita dupla face e a montagem do material no porta amostra em (c).

O porta amostra é montado dentro da câmara de análises do goniômetro, mostrado na Figura 3.12. Após a alocação do porta amostra, fecha-se a parte superior da câmara de análises e é iniciada a coleta dos dados experimentais de difração. Todas as aquisições foram realizadas com intervalos 2θ de 20° a 40° . O curto intervalo está relacionado à parte mais expressiva do material que está sendo estudado. O passo utilizado foi de $0,02^\circ$ com uma velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{min}$, as aquisições duraram em média de 19h a 24h. Foi utilizado fótons de raios X, com comprimento de onda igual (λ) a $1,56 \text{ \AA}$, provenientes da transição K_α de um alvo de Cu metálico. A tensão de aceleração típica utilizada no aparelho foi igual a 40 kV e uma corrente de emissão igual a 20 mA. O conjunto de dados obtidos foram analisados com *software* X'pertHighScore Plus, versão demo 4.5.



Figura 3.12: Difratômetro de Raios-X da marca Rigaku XGC - 30, utilizado nas obtenção de dados de Difração de Raios-X.

3.2.7 Refinamento com o Método de Rietveld

A quantificação das fases presentes no material foi realizada com o programa X'Pert Highscore, da PANalytical B.V. demo. As fichas cristalográficas foram obtidas no banco de dados ICSD (Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas – Inorganic Crystal Structure Database) e do bando de dados BDEC dotlib (Bases de Estruturas Cristalinas). Além da quantificação das fases o método nos indicou a indexação dos índices de Miller correspondente, tamanho dos cristalitos e outros parâmetros estruturais. Abaixo são apresentados os parâmetros utilizados no processo de refinamento.

- A Função de perfil utilizada foi "Pseudo-Voigt";
- Foram utilizadas duas fases com 4 variáveis;
- O *background* foi do tipo Polinomial de quinta ordem;
- A função da forma dos picos foi utilizada, do tipo assimétrico largura e forma. ("*slit width and shape*");
- A Função Caglioti foi empregada para largura a meia altura de picos, FWHM;

- A posição inicial $[2\theta]$ foi $21,01^\circ$ e posição final $39,8^\circ$ ao passo de $0,02^\circ$;

A análise dos resultados obtidos a partir do refinamento é feita sempre em correlação de trabalhos publicados na literatura. Além disso, o processo de refinamento retorna ao operador alguns índices de concordância. É possível julgar a qualidade do ajuste entre um padrão de difração calculado e dados obtidos experimentalmente. Identificados como fatores R são definidos por $R_{expected}$, $R_{profile}$ e R_{wp} além do G_{of} ("Goodness of fit") (TOBY, 2006).

Os valores de intensidade observados (y_o) possuem uma estimativa de incerteza, definida por σ . Uma função modelo com valores de intensidades calculados (y_c) será otimizada pelo algoritmo com o objetivo de minimizar a soma do quadrado da diferença entre os valores de intensidades computados e observados de acordo com a equação 3.2. ω_i equivale à $1/\sigma^2$, incerteza de estimativa:

$$\sum_i \omega_i (y_c - y_o)^2 \quad (3.2)$$

O índice de discrepância simples, R_{wp} segue da raiz quadrada da quantidade minimizada de acordo com a expressão 3.3.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i \omega_i (y_c - y_o)^2}{\sum_i \omega_i (y_o)^2} \quad (3.3)$$

Em uma situação onde o índice de discrepância simples prevê com precisão exata o valor "verdadeiro" para y_o seria possível ter um ajuste perfeitamente exato. Essa é a definição do valor $R_{expected}$, definido de acordo com a expressão 3.4 onde N representa o número de pontos dos dados experimentais.

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i \omega_i (y_o)^2} \quad (3.4)$$

Portanto, ao observar valores de R_{wp} pós refinamento deve-se esperar valores menores e tão próximos quanto possível de valores de $R_{expected}$. Esses fatores são utilizados para avaliar a precisão e qualidade dos dados obtidos a partir do método de Rietveld.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Material

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Figura 4.1 apresenta os espectros de Fluorescência de raios X medidos para as nanopartículas de $BiFeO_3$ após realização da calcinação. Na Figura 4.1 (a-c) tem-se os espectros referentes às amostras obtidas com o método sol-gel, ROTA I, que não foram submetidas ao processo de lavagem com ácido acético. Esse processo de lavagem é descrito na literatura como um recurso para a eliminação de fases espúrias, muito recorrentes durante a preparação da fase pura desse material (WU, 2018).

As amostras (a), (b) e (c) na Figura 4.1 foram tratadas termicamente a 500 °C, 600 °C e 650 °C, respectivamente. Não se observou uma variação considerável das concentrações de Fe e Bi presentes no material analisado. As quantidades referentes aos átomos de O e C foram desconsiderados durante a realização das medidas. Um leve aumento da porcentagem de Bi no material após o aumento da temperatura de tratamento pode indicar uma maior cristalização dos grãos. A Tabela 4.1 mostra que a relação Bi/Fe aumentou para as amostras tratadas a 600 °C em (a) e 650 °C em (b), nesse momento as amostras ainda não foram submetidas ao processo de lavagem com ácido acético.

A Figura 4.1 (d-f) apresenta os espectros de fluorescências medidos para as amostras logo após a lavagem com ácido acético e água destilada. A posição do pico presente em 6,40 keV e 7,06 keV foi então associada as transições K_α e K_β para o átomo de Fe, respectivamente. O pico de fluorescência medido na posição 10,84 keV e 13,04 keV, foram associados às transições $L_{\alpha 1}$ e $L_{\beta 1}$ para o átomo de Bi. Os picos presentes em 15,28 keV e 15,70 keV, em menor intensidades, foram associados às transições $L_{\gamma 1}$ e $L_{\gamma 2}$ para o átomo de Bi, respectivamente. Não observou-se qualquer mudança na posição do pico antes e após o processo de lavagem, indicando que o ácido acético não degradou a amostra.

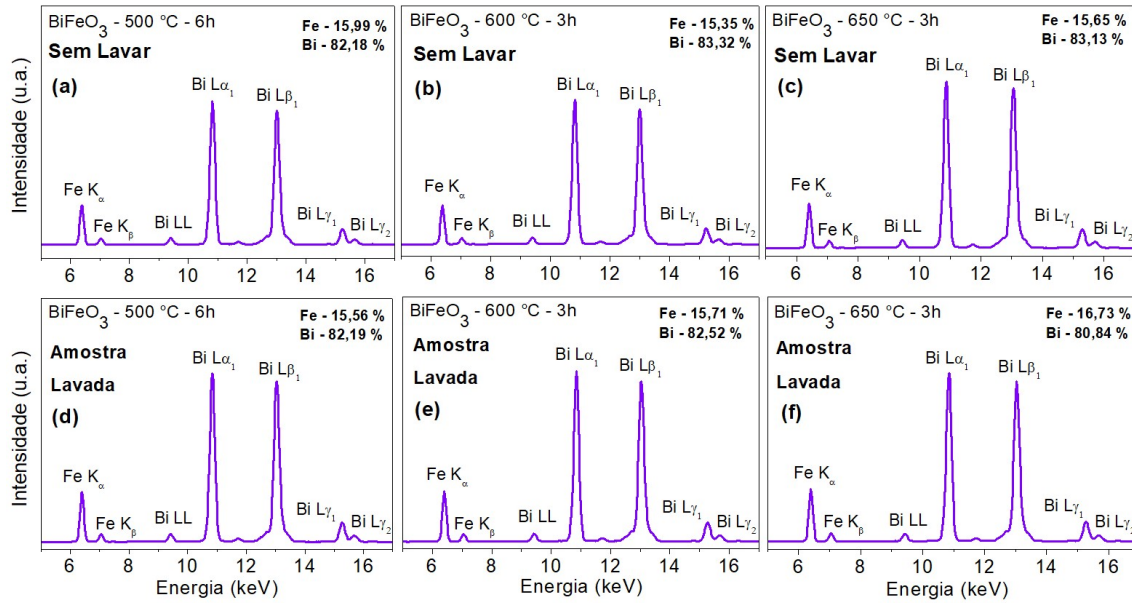


Figura 4.1: Resultados de Fluorescência de raios-X para as amostras obtidas com a Rota I, método sol-gel pré e pós lavagem.

Tabela 4.1: Concentração percentual dos átomos de Bi e Fe e razão percentual Bi/Fe presentes nas Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ sintetizadas via método sol-gel (**ROTA I**), aquecida a uma taxa de 4°C/min.

Sem Lavar				
Temperatura [°C]	Tempo [h]	Fe [%]	Bi [%]	Bi/Fe
500	6	15,99	82,18	1,37
600	3	15,35	83,33	1,45
650	3	15,66	83,13	1,41

Amostra Lavada				
Temperatura [°C]	Tempo [h]	Fe [%]	Bi [%]	Bi/Fe
500	6	15,56	82,19	1,40
600	3	15,71	82,52	1,41
650	3	16,73	80,84	1,29

Observando a Tabela 4.1 vê-se que após a lavagem do material as amostras apresentaram uma variação na relação Bi/Fe. Essa relação atômica deve ser mantida em torno de 1,1 para o BFO na sua fase pura (LEE, 2006; ZHANG, 2018). Observa-se na tabela 4.1 que a relação Bi/Fe aumentou levemente para a amostra calcinada a 500 °C depois de realizar a lavagem com ácido acético. Para a amostra calcinada

a 600 °C, observa-se uma pequena diminuição após o processo de lavagem. Finalmente, para a amostra calcinada a 650 °C observa-se uma diminuição significativa da relação da concentração Bi/Fe após o processo de lavagem. A amostra calcinada a 650 °C após a lavagem aproximou-se mais da relação sugerida pela literatura para uma fase pura de nanopartícula de BFO.

A Figura 4.2 apresenta os espectros de Fluorescência de raios X obtido a partir das amostras sintetizadas com o método sol-gel com variação Pechini, ROTA II. Em (a) e (b) as amostras, calcinadas a 400 °C e 600 °C por 3h, foram medidas sem a realização do processo de lavagem com ácido acético. Observa-se, visualmente, na Figura 4.2 (b) e (d), que para a amostra calcinada a 600°C, tem-se uma relação significativa na intensidade do pico de Fe e Bi após o processo de lavagem. As amostras calcinadas a 400° e 600°, antes da lavagem não apresentaram variações significativas na relação das intensidades de Bi/Fe. Muito provavelmente, o ácido acético removeu a presença de fases contaminantes na amostra após a lavagem, conforme será discutido na seção sobre análise de Rietveld.

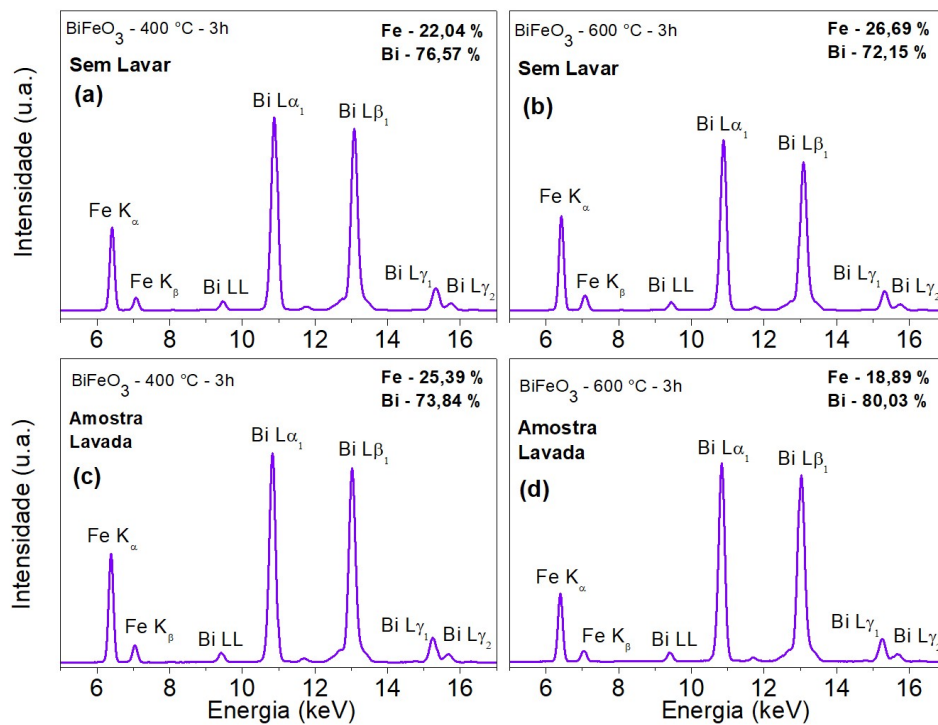


Figura 4.2: Resultados de Fluorescência de raios-X para as amostras obtidas com a Rota II, método sol-gel com variação Pechini pré e pós lavagem.

As posições em escala de energia para os picos medidos no espectro de fluorescência para os elementos químicos Fe e Bi mantiveram-se constantes antes e após a lavagem com o ácido. Na Figura 4.2, os picos presentes em 6,38 keV e 7,04 keV foram associados as transições FeK_{α} e FeK_{β} , respectivamente. Ainda na Figura 4.2,

observa-se a presença de outros picos, associados ao átomo de Bi, presentes em 10,84 keV, 13,02 keV, 15,26 keV e 15,68 keV, foram correlacionados às transições $BiL_{\alpha 1}$, $BiL_{\beta 1}$, $BiL_{\gamma 1}$ e $BiL_{\gamma 2}$. Essas transições ocorreram tanto para o material antes da lavagem quanto para o material após a lavagem. Os resultados estão em conformidade também com os dados obtidos através da ROTA I de síntese, a qual utilizou os mesmos precursores da ROTA II.

Na Figura 4.2 (c) e (d) são apresentados os espectros das amostras sintetizadas via ROTA II após o processo de lavagem. A intensidade relativa dos picos de Fe e Bi medidos antes e após a lavagem para as amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C, com ácido acético, variou significativamente, conforme apresentado na Figura 4.2. A Tabela 4.2 mostra que para a amostra calcinada a 400 °C a relação de Bi/Fe diminuiu após a lavagem com ácido, enquanto que para a amostra calcinada a 600 °C, a razão percentual de Bi/Fe aumentou após a lavagem com ácido acético. A relação percentual de Bi/Fe medida após a lavagem, para a amostra calcinada a 600 °C foi próximo ao reportado na literatura (ZHANG, 2018).

Tabela 4.2: Concentração percentual dos átomos de Bi e Fe e razão percentual Bi/Fe presentes nas Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ sintetizadas via método sol-gel com variação Pechini (**ROTA II**), aquecida a uma taxa de 4°C/min.

Sem Lavar				
Temperatura [°C]	Tempo [h]	Fe [%]	Bi [%]	Bi/Fe
400	3	22,04	76,57	0,92
600	3	26,69	72,15	0,72
Amostra Lavada				
Temperatura [°C]	Tempo [h]	Fe [%]	Bi [%]	Bi/Fe
400	3	25,39	73,84	0,77
600	3	18,89	80,03	1,13

Portanto, a técnica de Fluorescência de raios X utilizada neste trabalho de mestrado mostrou que os elementos químicos medidos em ambas as rotas de síntese foram exatamente os mesmos. A técnica também evidência uma variação na razão da concentração relativa percentual dos átomos de Bi/Fe antes e após a lavagem, ou mesmo durante o processo de calcinação utilizado. Fica evidente que a escolha da ROTA II pode ter proporcionado a formação de um material mais próximo do esperado, como será discutido na seção de Difração de raios X.

4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os resultados de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) apresentam um espectro geral para cada amostra. Nesse espectro são identificados o

tipo de fotoelétrons e sua origem. O espectro da Figura 4.3 (a) foi medido para uma amostra obtida via ROTA I de síntese calcinada a 600 °C/3h. Os picos de alta resolução representam os orbitais Fe 2p, O 1s, Bi 4d, C 1s, Bi 4f e Bi 5d com energias de ligação em eV, indicando os elementos presentes no BFO puro (BEN, 2016). Elétrons ejetados de átomos de carbono do nível 1s foram medidos para calibrar o sistema. É possível identificar nas duas rotas de síntese a presença dos elementos esperados dentro da amostra produzida. Essas amostras foram medidas após o processo de lavagem do material.

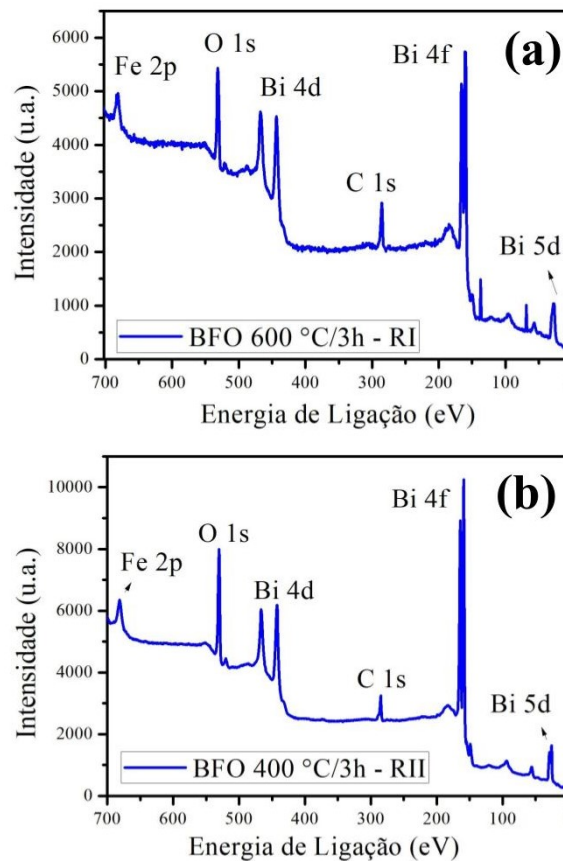


Figura 4.3: Espectro geral de XPS medidos para o BFO. Em (a) tem-se o material sintetizado via ROTA I calcinado a 600 °C/3h e em (b) sintetizado via ROTA II calcinado a 400 °C/3h. Ambas amostras foram submetidas ao processo de lavagem com água destilada e ácido acético.

Na Figura 4.3 (b) tem-se o espectro da amostra produzida via ROTA II que apresenta comportamento similar ao observado na ROTA I com formação do BFO sem sinais de outros elementos além do Bi, Fe e O, predominantemente (YONG, 2012). Então, os dubletos de Fe 2p e Bi 4f e o singlete O 1s foram analisados e apresentados na Figura 4.4.

Na Figura 4.4 (a), (d) e (g) são apresentados os resultados medidos para a amostra

sintetizada via ROTA I e calcinada a 600 °C por 3h. Em (b), (e) e (h) os picos são referentes à amostra obtida a partir da ROTA II calcinada a 400 °C por 3h e os espectros presentes em (c), (f) e (i) são da amostra calcinada a 600 °C por 3h sintetizada via ROTA II. Todas as amostras analisadas com essa técnica foram medidas após o processo de lavagem com água destilada e ácido acético.

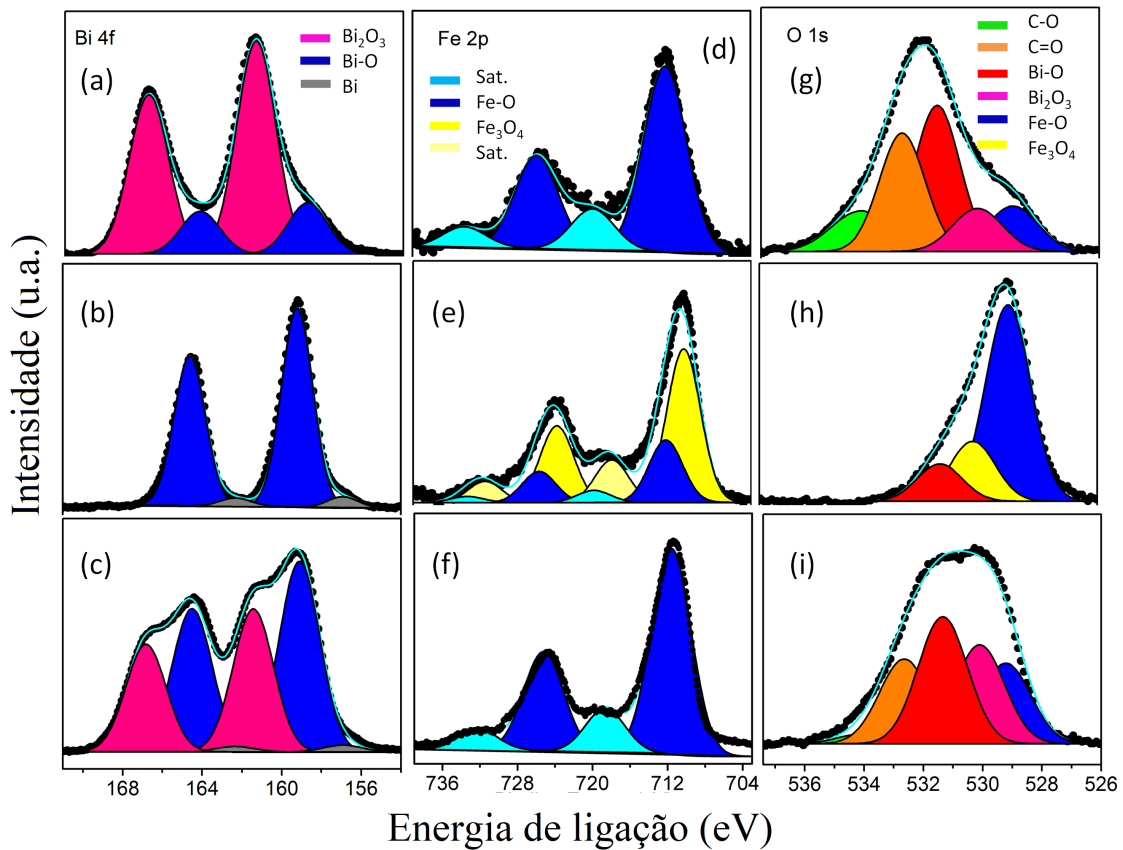


Figura 4.4: Espectro de XPS das nanopartículas de ferrita de bismuto, BFO sintetizadas via ROTA I calcinada a 600 °C/3h e via ROTA II calcinadas a 600°C e 400 °C: Em (a), (d) e (g) temos espectros da ROTA I 600 °C relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s. Em (b), (e) e (h) temos os espectros da ROTA II calcinadas a 400 °C/3h relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s. Em (c), (f) e (i) temos os espectros da ROTA II calcinadas a 600 °C/3h relativos às linhas Bi 4f, Fe 2p e O 1s.

A composição superficial das amostras analisadas mostraram a presença do BFO e impurezas como o óxido de ferro (II) ferro (III) Fe_3O_4 e o óxido de bismuto (III) Bi_2O_3 . O bismuto na sua forma metálica também foi identificado nas amostras obtidas via ROTA I. Na Figura 4.4 (a) a presença do Bi_2O_3 na amostra obtida via ROTA I calcinada a 600 °C/3h é identificada nas linhas $Bi\ 4f_{7/2}$ e $Bi\ 4f_{5/2}$ com energias de 161,41 eV e 166,79 eV, respectivamente (BEN, 2016). A presença de energias de ligação entre átomos de Bi e O para a formação do BFO foram

identificadas em 158,84 eV e 164,21 eV referentes a elétrons do átomo de Bi nos níveis Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$, respectivamente (QUAN, 2008). É possível notar uma variação na detecção de impurezas de acordo com a rota de síntese. A ROTA I (a) formou uma quantidade superficial menor de BFO e maior de Bi_2O_3 enquanto que na ROTA II (c) a superfície do material parece ter uma quantidade maior de BFO, ambas as amostras calcinadas a 600 °C/3h.

A amostra calcinada a 400 °C (b) apresenta quantidades superficiais predominantes de BFO e apenas uma pequena presença de bismuto metálico na linha do Bi 4f. As energias de ligação dos estados químicos identificados para ligações Bi-O referentes ao BFO foram de 159,21 eV e 164,63 eV para as linhas Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$, respectivamente em conformidade com a literatura (MOULDER, 1992). Porém, o pico de Fe $2p_{3/2}$ identificado em 710,19 eV e Fe $2p_{1/2}$ em 723,70 eV indicam uma possível formação excessiva de Fe_3O_4 em (e). Ainda nesse espectro é possível identificar a formação de ligações de átomos de Fe e O relativos à formação do BFO. Essas energias de ligação foram de 712,08 eV para Fe $2p_{3/2}$ e 725,59 eV para $2p_{1/2}$. Ao que tudo indica a variação na temperatura de calcinação pode influenciar na formação do BFO na sua fase pura (QUAN, 2008). As linhas de Fe 2p para as amostras calcinadas a 600 °C/3h ROTA I em (d) e ROTA II em (f) mostram que a ROTA I pode ter formado uma quantidade relevante de BFO visto que não há contaminação de Fe_3O_4 na amostra analisada. As amostras analisadas da ROTA II também apresenta a formação do BFO. O respectivo pico satélite de cada linha de Fe 2p é identificado na Figura 4.4.

A Figura 4.4 (g), (h) e (i) apresenta as linhas referentes ao O 1s para as amostras analisadas. A amostra tratada a 600 °C/3h obtida via ROTA I em (g) mostra que o material sintetizado possui quantidades superficiais consideráveis de ligações Bi-O relativas ao BFO. Essas ligações Bi-O foram medidas em 531,47 eV. Porém, é possível perceber ligações C=O que podem estar associadas à função orgânica dos ácidos carboxílicos (CEBELA, 2016). O ácido acético é utilizado nas duas rotas de síntese. Essas ligações C=O foram medidas em 532,63 eV e estão presentes nas amostras de ambas as rotas calcinadas a 600 °C/3h mas ausentes na amostra tratada a 400 °C/3h sintetizada via ROTA II. Entretanto, à temperatura de 400 °C/3h o material apresenta em seu espectro sinais relativos à óxido de ferro (II) ferro (III). As amostras ROTA I e ROTA II calcinadas a 600 °C/3h mostram a presença do óxido de bismuto como agente contaminante do material. O pico principal relativo ao BFO está em 529,04 eV. Essa região está associada a ligações cátion-oxigênio, como é o caso do Fe-O (YOUNG, 2012).

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A Figura 4.5 apresenta os espectros de infravermelho medidos para as nanopartículas de BFO produzidas na Rota 1, calcinadas a 500 °C, 600 °C e 650 °C antes e após a lavagem com ácido acético (CH_3COOH). A Figura 4.5 (a,b,c) apresenta os espectros de infravermelho medidos para nanopartículas de BFO calcinadas à 500°, 600 °C e

650 °C sem realizar lavagem com ácido acético. As bandas presentes entre 400-680 cm^{-1} foram associadas às ligações químicas entre os átomos de Fe-O e Bi-O. Na ligação química entre os elementos Fe e O ocorre interações do tipo estiramento e rotação. Nesse arranjo o átomo de Fe fica localizado dentro de um octaedro, estrutura típica de sistemas perovskitas, FeO_6 (SRIVASTAV, 2012). LIU et al. 2018, também mostrou que nessa região, entre 600 à 700 cm^{-1} ocorre a presença de bandas associadas a fase estruturais contaminantes como a *Sillenite* (S-BFO), $Bi_{25}FeO_{40}$.

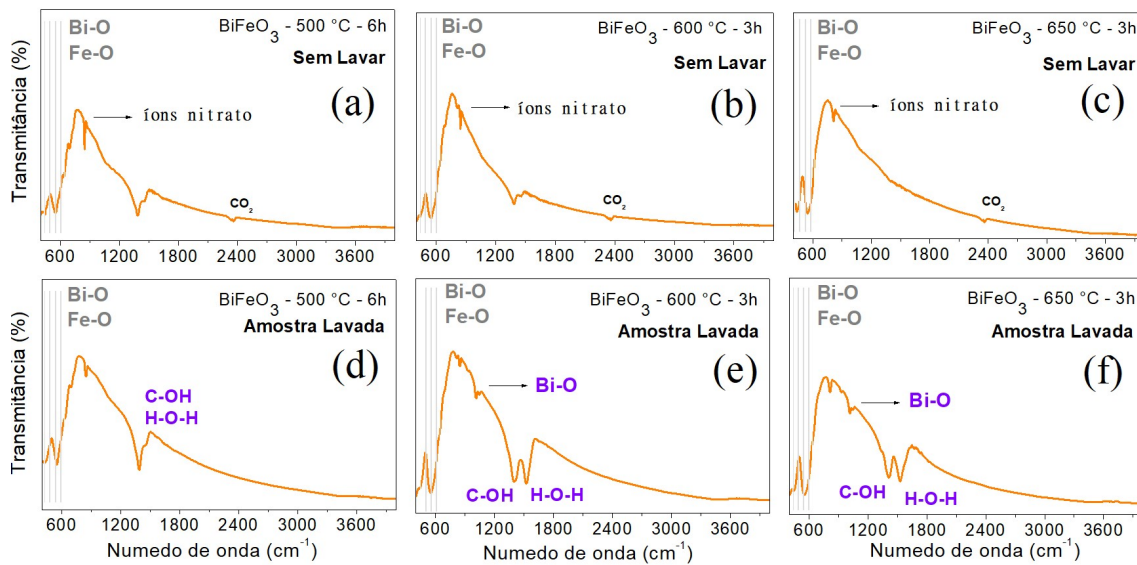


Figura 4.5: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ (BFO), obtidos via ROTA I, tratadas termicamente com diferentes tempos e temperatura pré lavagem (a) 500 °C/6h, (b) 600 °C/3h, (c) 650 °C/3h e após o processo de lavagem (d), (e) e (f).

A absorção presente na região entre 470-600 cm^{-1} foi associada à formação da fase pura de nanopartículas de BFO (HABIBA, 2014; SATAR, 2019). As absorções presentes nas regiões iguais à 800 cm^{-1} e entre 1300-1400 cm^{-1} foram então associadas à presença de íons nitrato e de grupos hidroxila e/ou água (CEBELA, 2016). A presença de íons nitrato pode indicar a formação incompleta da reação química durante o processo de preparo das nanopartículas. Na amostra calcinada a 650 °C por 3h, não foi identificado a presença de absorções associadas à moléculas de água e/ou íons do grupo carboxila, no espectro de infravermelho, conforme apresentado na Figura 4.5 (c). A presença do grupo carboxila foi em função da lavagem com ácido acético. A absorção presente em 2400 cm^{-1} foi associado à formação de CO_2 , o qual é um gás encontrado no ambiente de análise.

Após a realização das medidas de FT-IR das amostras calcinadas, realizou-se a lavagem das nanopartículas de BFO com ácido acético seguido da lavagem com água destilada. Esse processo foi repetido por até 8 vezes. A Figura 4.5 (d-f)

apresenta os espectros de infravermelho medidos após a lavagem do material. O espectro de infravermelho mostra que na região entre 400 a 700 cm^{-1} não houve muita alteração na banda de absorção, evidenciando uma dificuldade em afirmar que houve a diminuição da fase *Sillenite* após a lavagem com ácido. Uma medida do FT-IR em alta resolução nessa região poderia esclarecer mais um pouco informações relacionado à diminuição do S-BFO. A tabela 4.3 apresenta os principais grupos funcionais identificados no espectro de infravermelho das amostras calcinadas lavadas e não lavadas. A Figura 4.5 (d-f) mostra a presença do grupo carboxila e água após a lavagem com ácido acético e água destilada. Isso ficou mais evidente para as amostras calcinadas a 600 °C e 650 °C.

Tabela 4.3: Bandas de absorção de infravermelho (FT-IR) e tipo de vibração para o BFO antes e depois da lavagem, ROTA I.

Número de Onda (cm^{-1})		Tipo de Vibração
1	(438,708 - 442,973)	Vibração "bending". Fe-O perovskitas.
2	(546,317 - 549,753)	Estiramento do tipo Fe-O. FeO_6 , perovskitas.
3	(633,004 - 634,292)	Formação S-BFO, Fe-O; Bi-O.
4	(690,895 - 692,358)	Formação S-BFO, Fe-O; Bi-O.
5	(813,729 - 845,882)	Presença de Nitratos, NO_3^- .
6	(1011,801 - 1046,897)	Vibração da ligação Bi-O.
7	(1386,426 - 1389,927)	Estiramento da vibração C-OH.
8	(1411,392 - 1456,307)	Grupos residuais OH e H_2O .
9	(2351,427 - 2361,576)	Deformação angular, O=C=O.

A Figura 4.5 (e) e (f) mostra a formação de uma banda de absorção na região igual a 1011,8 cm^{-1} para as amostras calcinadas a 600 °C e 650 °C após a lavagem com ácido acético e água. CEBELA, et al. 2016 mostrou que essa banda é típica de nanopartículas de BFO puras para amostras calcinadas a temperaturas superiores a 500 °C. A formação de nanopartículas de BFO é muito dependente da temperatura de calcinação (HASAN, 2016). Foi observado uma diminuição muito significativa de CO_2 nas amostras lavadas, conforme exposto na Figura 4.5. A técnica de FT-IR mostrou a formação de nanopartículas de BFO para as amostras calcinadas a 600°C e 650°C após as lavagem com ácido acético. A Figura 4.5 (e-f) mostra a presença de absorções características do BFO depois de realizar lavagem.

A Figura 4.6 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as amostras sintetizadas a partir da ROTA II, antes e após a lavagem. Essas amostras foram tratadas termicamente a temperaturas de 400 °C e 600 °C, com um tempo de calcinação de 3 horas a uma taxa de aquecimento de 4°C/min. Na Figura 4.6 (a) e (b) é possível observar os espectros das amostras antes da lavagem e na região entre (400-600) cm^{-1} é possível observar absorções relativas a ligações Fe-O, representando a formação do octaédrico FeO_6 . A Figura 4.6 (d) mostra uma alteração muito significativa no espectro de infravermelho para a amostra lavada e calcinada a 600 °C. A absorção presente em 530 cm^{-1} ficou muito mais intensa no espectro de infravermelho.

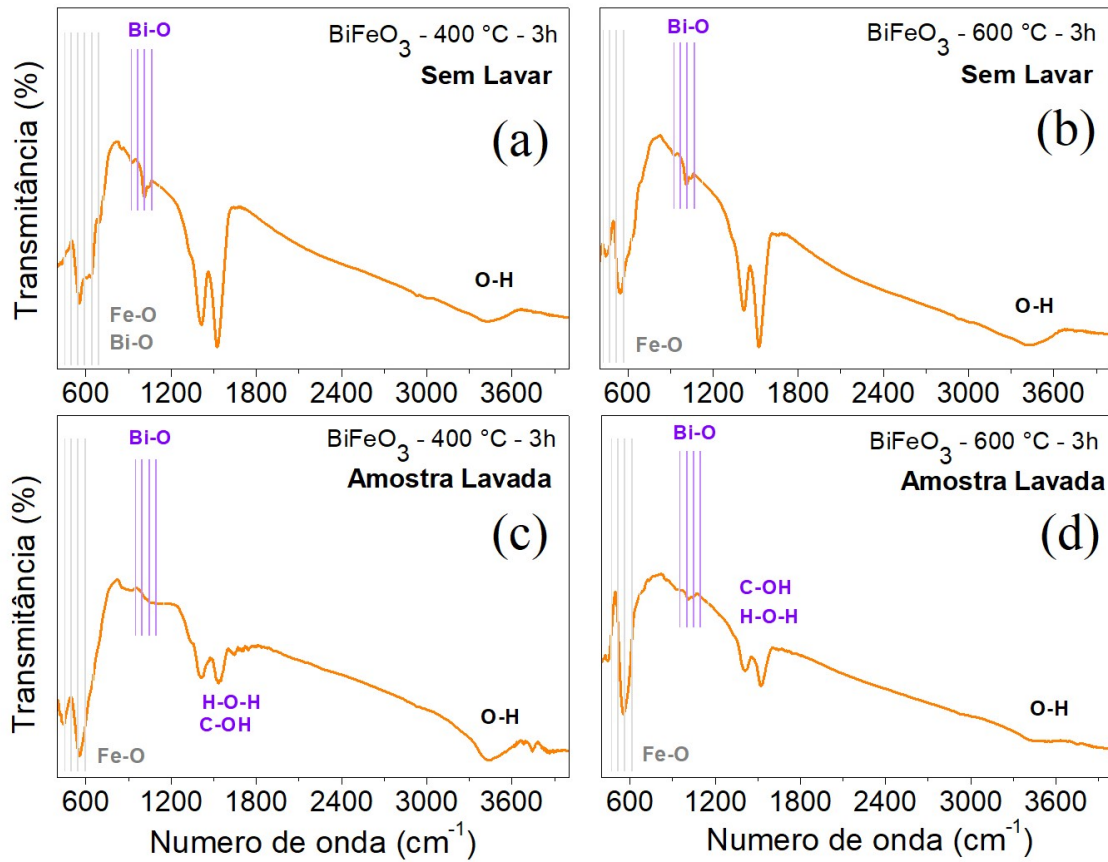


Figura 4.6: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de Nanopartículas de Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ (BFO), obtidos via ROTA II, tratadas termicamente com diferentes temperaturas pré lavagem (a) 400 °C/3h, (b) 600 °C/3h e após o processo de lavagem (c) e (d).

Com a utilização da variação Pechini do método sol-gel implementado na ROTA II é possível observar nos espectros da Figura 4.6 (a) e (b) o surgimento de absorções em 1066 cm^{-1} . CEBELA et al. 2016 mostra que essa região está relacionada com vibrações da ligação Bi-O. Essa observação pode indicar que mesmo antes do processo de lavagem o material já se encontrava mais próximo do desejado, fase pura R-BFO. Comparado à ROTA I onde essa absorção foi apresentada apenas após a lavagem e para temperaturas acima de 500 °C a ROTA II parece indicar ser mais promissora (CHEN, 2018).

A Figura 4.6 (a) e (b) apresenta absorções intensas entre 1200 a 1600 cm^{-1} . Ao que tudo indica, tem-se a presença do estiramento da vibração C-OH relacionado a ligações C=O. Em torno de 1300 cm^{-1} se observa C-OH (SRIVASTAV, 2012). Em torno de 1400 cm^{-1} as absorções se relacionam com a presença grupos nitratos e grupos residuais de hidroxila e/ou água (CEBELA, 2016).

A Figura 4.6 (c) e (d) apresenta os espectros das amostras após o processo de lavagem com ácido acético e posterior lavagem com água destilada. A lavagem do material diminuiu a intensidade de vibrações relacionadas a grupos OH, H_2O e NO_3^- . Isso pode indicar a formação de um material mais puro. Em todos os espectros da Figura 4.6 é observada uma absorção em aproximadamente $(300-3600) \text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao alongamento O-H (LIU, 2018). É possível observar uma diminuição dessa absorção com o aumento da temperatura de tratamento, Figura 4.6 (d) amostra tratada a 600°C .

Na tabela 4.4 as bandas de absorção observadas em todos os espectros das amostras obtidas a partir da ROTA II são apresentados. Ao que tudo indica há a presença de uma organização octaédrica do Fe e O, FeO_6 característico na formação de materiais do tipo perovskita (CELIS, 2019). Absorções em regiões aproximadamente acima de 600 cm^{-1} até 700 cm^{-1} são relacionadas, na literatura, como a formação de uma impureza do BFO característico da fase *Sillenite* S-BFO (LIU, 2018).

Tabela 4.4: Bandas de absorção de infravermelho (FT-IR) e tipo de vibração para o BFO antes e depois da lavagem, ROTA II.

	Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de Vibração
1	(431,186 - 449,649)	Vibração "bending". Fe-O perovskitas.
2	(545,125 - 555,423)	Estiramento do tipo Fe-O. FeO_6 , perovskitas.
3	(636,389)	Formação S-BFO, Fe-O; Bi-O.
4	(692,866)	Formação S-BFO, Fe-O; Bi-O.
5	(847,019 - 882,829)	Presença de Nitratos, NO_3^- .
6	(1011,121 - 1063,737)	Vibração da ligação Bi-O.
7	(1402,835 - 1413,382)	Estiramento da vibração C-OH.
8	(1523,919 - 1538,308)	Grupos residuais OH e H_2O .
9	(3431,066 - 3434,527)	Vibração do estiramento O-H.

A ROTA II de síntese apresentou uma contribuição muito menor de absorções características de impurezas geradas durante o processo de produção do material. As amostras obtidas a partir dessa rota não apresentaram uma contribuição expressiva da impureza do tipo S-BFO. O processo de lavagem das amostras indicou a diminuição de intensidades de absorções que também poderiam vir a contribuir com a formação de fases impuras.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrou a formação de grãos ou aglomerados com tamanhos compreendidos entre 60 e 120 nm para ambas as rotas de síntese utilizadas neste trabalho. Esses tamanhos foram obtidos através das imagens de MET com o auxílio do software ImageJ.

A Figura 4.7 apresenta imagens de MET das nanopartículas obtidas a partir da ROTA I calcinadas a 650 °C durante 3h após o processo de lavagem. A Figura 4.7 (a) mostra a formação de grãos bem definidos e homogêneos para a amostra calcinada a 650 °C. A Figura 4.7 (b) mostra a morfologia dos grãos produzidos. Essas imagens foram obtidas com resolução igual a 200 nm. A imagem de MET também mostra uma grande interação entre os grãos. Esse comportamento era esperado, pois o material possui propriedades magnéticas.

A Figura 4.10 (a) apresenta um histograma da frequência em função do tamanho médio dos cristalinos em nm. Os dados foram ajustados para uma curva normal. A média para o tamanho desses cristais foi igual a $141,03 \pm 21,15$ nm. O valor máximo foi igual a 166,66 nm e o mínimo 83,31 nm.

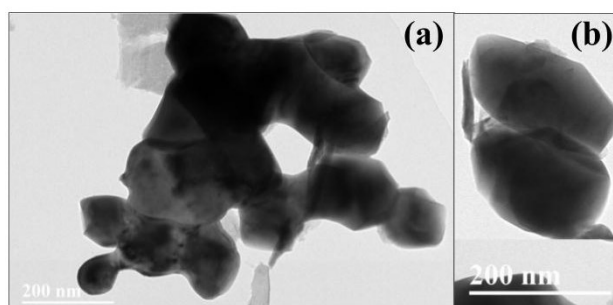


Figura 4.7: Imagem de MET para BFO obtido via ROTA I, 650 °C/3h pós processo de lavagem em escala 200 nm, em (a) um pequeno aglomerado formado e a possível formação de partículas em (b).

A Figura 4.8 apresenta as imagens de MET medidas para nanopartículas de BFO calcinadas a 400 °C por 3h, após a realização de lavagem com ácido acético e água destilada, obtidas em resolução igual a (a) 20 nm, (b) 5 nm e (c) 50 nm.

A Figura 4.8 (a) mostra que as partículas possuem propriedades magnéticas. Essa aglomeração é típica em materiais nanoparticulados com atração magnética. A Figura 4.8 (b) mostra um certo ordenamento cristalino para os planos atômicos de um grão de BFO. A Figura 4.8 (c) mostra esse efeito muito mais forte, quando mede-se a amostra em uma resolução igual a 50 nm.

Na Figura 4.8 (c) é notada a formação de um grande aglomerado de nanopartículas. Com essa temperatura e a partir das condições físico-químicas utilizadas durante a síntese parece não ser possível extrair as nanopartículas de suas cadeias rígidas completamente (SANTILLI, 1994).

A Figura 4.9 apresenta imagens de MET de nanopartículas obtidas a partir da ROTA II calcinadas a 600 °C durante 3h após o processo de lavagem. Em (a) e (b) as imagens foram medidas na escala 200 nm e em (c) a escala foi de 5 nm.

É observado na Figura 4.9 (a) um aglomerado de nanopartículas. Diferentemente do observado na ROTA I, a morfologia das nanopartículas produzidas na ROTA II

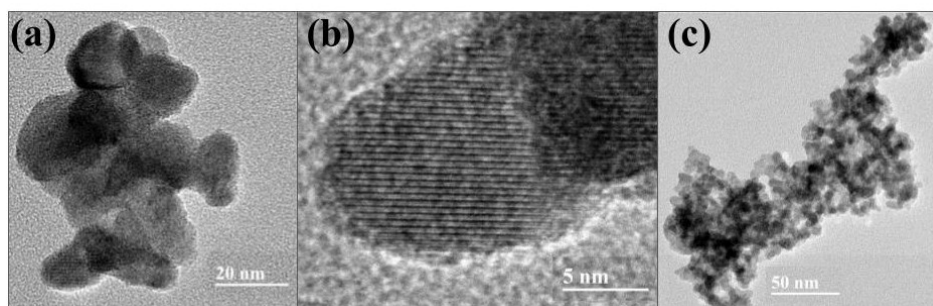


Figura 4.8: Imagem de MET para BFO obtido via ROTA II, 400 °C/3h pós processo de lavagem em escalas de 20nm, 5 nm e 50 nm respectivamente. Em (a) um pequeno aglomerado formado, (b) observação de alguns planos cristalinos e em (c) um grande aglomerado do material com alguns grãos pouco definidos.

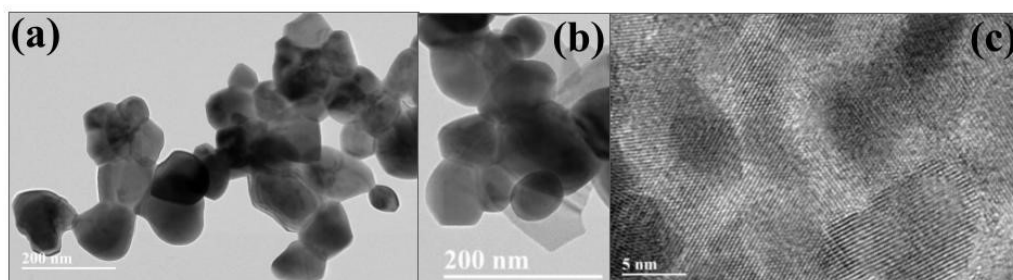


Figura 4.9: Imagem de MET para BFO obtido via ROTA II, 600 °C/3h pós processo de lavagem em escalas de 200 nm e 5 nm respectivamente. Em (a) um pequeno aglomerado formado, (b) observação de algumas partículas e em (c) planos cristalinos observados.

é mais esférica. Essa morfologia esférica foi obtida na ROTA II para as amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C, sendo que as nanopartículas calcinadas a 600 °C, são mais esféricas que as calcinadas a 400 °C. Essa mudança da morfologia das nanopartículas foi atribuído ao tipo de rota e também ao efeito da temperatura de calcinação.

Os histogramas obtidos com a distribuição dos tamanhos médios das nanopartículas apresentado na Figura 4.10 (a) mostra as nanopartículas produzidas pela ROTA I, 140 nm. Na Figura 4.10 (b) o material obtido via ROTA II possui um tamanho médio igual a 88 nm. A Figura 4.9 (c) mostra diferentes orientações cristalinas para a amostra calcinada a 600 °C após o processo de lavagem com ácido acético e água.

A Figura 4.10 (b) apresenta um histograma com a frequência em função do tamanho

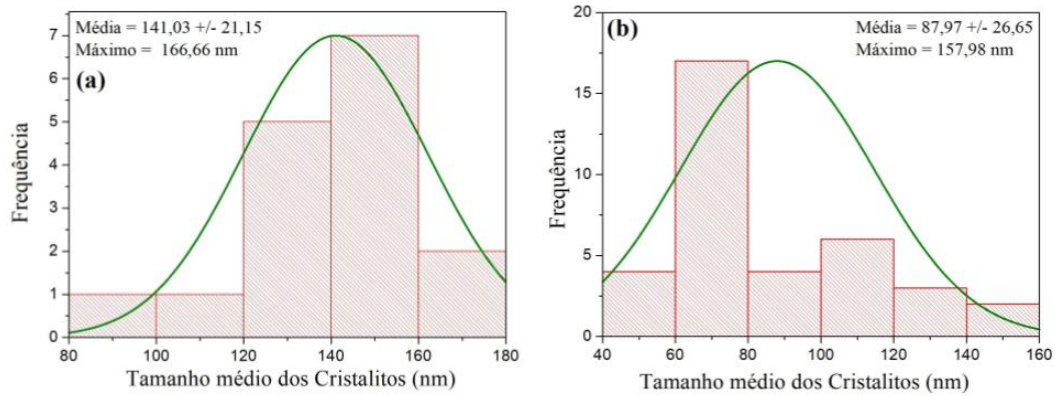


Figura 4.10: Histogramas dos tamanhos médios dos cristais (nm) produzidos a partir da ROTA I (a) e ROTA II (b).

médio dos cristalitos em nm, para a ROTA II. Esses dados foram ajustados a uma curva normal. O valor médio do tamanho dos cristalitos foi $87,97 \pm 26,65$ nm com valor máximo de 157,98 nm e valor mínimo de 54,99 nm. Ao que tudo indica, a ROTA II apresenta tamanhos médios menores quando comparados com a ROTA I.

4.1.5 Ressonância Ferromagnética (FMR)

A Figura 4.11 apresenta os dados de ressonância ferromagnética (FMR) para as nanopartículas de BFO obtidas via ROTA I. As curvas são definidas a partir da derivada da absorção em função do campo magnético medido em Gauss [G]. Os espectro apresentado na Figura 4.9 indicam o fator de amortecimento para uma amostra submetida a um campo magnético externo. Os resultados mostram que houve uma relaxação magnética intrínseca em duas amostras medidas. Essas relaxações observadas através do amortecimento gerado no sistema após perturbação externa indicam uma possível reversão da magnetização.

As curvas de FMR medidas para as amostras B1, B2 e B3 tratadas termicamente a 500 °C/2h, 600 °C/4h e 500 °C/6h respectivamente não apresentaram espectros relativos à condição de amortecimento. Isso pode indicar uma má formação do material em virtude das baixas temperaturas de calcinação. As propriedades magnéticas são afetadas e é possível perceber larguras de linha indicando um baixo ordenamento magnético e consequente baixa ou nenhuma velocidade de reversão da magnetização. Para as amostras B4 e B5 é possível observar a condição de amortecimento obedecida com larguras de linha bem definidas. Estes resultados são apresentadas na Figura 4.12 B4 em (a) e B5 em (b).

A partir da largura de linha ΔH dos espectros foi possível definir o campo de ressonância H_r e o fator g para as duas amostras B4 e B5 apresentadas na Figura 4.11 a amostra calcinada a 500 °C por 3h teve o H_r igual a 2533 G e para a amostra

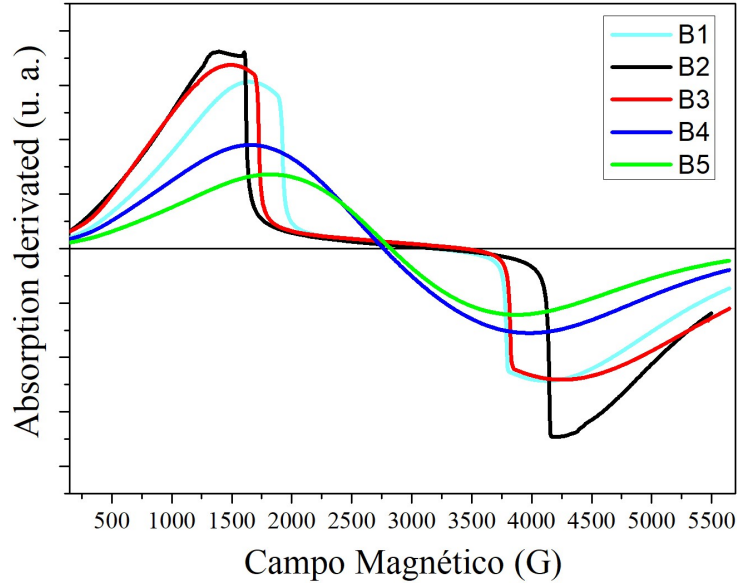


Figura 4.11: Espectros de FMR para as amostras obtidas via ROTA I.

calcinação a 600 °C por 3h o H_r foi igual a 2735 G, respectivamente.

Nos espectros da Figura 4.12 foi definido um valor de referência para o fator g igual a 2,0. O fator g é definido nesse valor quando não há um momento orbital, tornando inviável a manifestação do ferromagnetismo. O fator g definido no intervalo de 2,46 a 2,65 é apresentado nos espectros na Figura 4.12. De acordo com a literatura esses valores podem indicar a presença de aglomerados (GAMARRA, 2008). ONAL et al. 2019 traz um fator g igual a 2,39 e relaciona com uma magnetização macroscópica no material. Para as amostras analisadas foi obtido apenas um valor do fator g para cada amostra, então o sistema pode ser caracterizado como isotrópico (NOVOTNY, 2015). Esses resultados implicam propriedades ferromagnéticas relacionadas ao material estudado.

Valores do fator g reportados na literatura indicam o possível surgimento de fases impuras nas amostras. Para valores de $g=2,22$ tem-se o aparecimento da fase *Sillénite*, para valores de g próximos de 2,01 há a fase cristalina do BFO (WU, 2012). Os valores obtidos sugerem um fator g condizente com o aparecimento de impurezas (YANG, 2011). Esse material nessa fase ainda não foi submetido ao processo de lavagem com ácido acético e água destilada para remoção de impurezas decorrentes do processo de síntese. Porém, as amostras calcinadas a temperaturas acima de 500 °C por 3h demonstraram um comportamento magnético. As amostras produzidas a partir da ROTA I foram identificadas em aglomerados como mostram os resultados de MET.

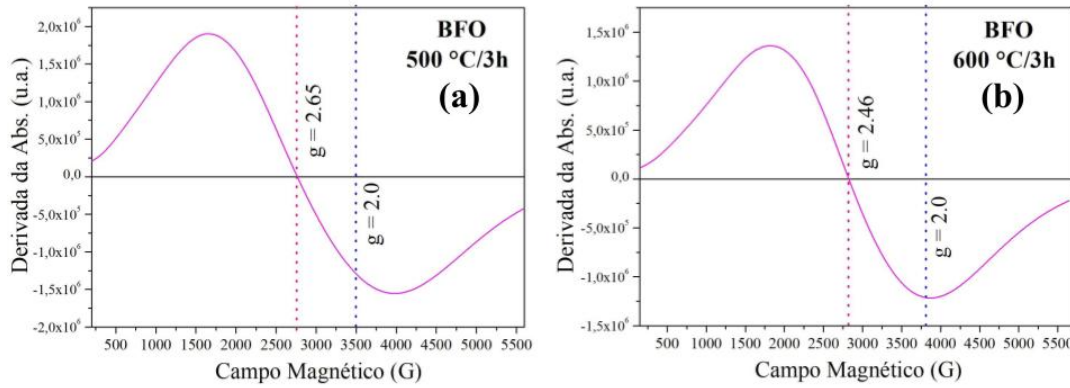


Figura 4.12: Espectros de FMR para as amostras obtidas via ROTA I e calcinada a 500 °C por 3h (a) e calcinada a 600 °C por 3h em (b).

4.1.6 Difração de Raios X (DRX)

Após a caracterização da morfologia dos grãos produzidos realizou-se a medida dos difratogramas das nanopartículas de BFO. A Figura 4.13 apresenta os difratogramas medidos para as nanopartículas de BFO sintetizadas via ROTA I (a,b) sem lavar e (c) após a lavagem com ácido acético e água destilada. Os difratogramas foram medidos em um intervalo 2θ entre 20° e 40° em um passo igual a 0,01°. O difratograma medido na Figura 4.13 (a), após a calcinação da amostra a 500 °C/3h, mostra uma grande quantidade de fases estruturais diferentes formadas durante o processo de síntese das nanopartículas de BFO. Os índices de Miller foram identificados, nesse primeiro momento em acordo com os autores (CELIS, 2019; HASAN, 2015; JIANG, 2007; MUNEESWARAN, 2013). A identificação das fases indesejadas será realizada na seção de Refinamento Rietveld.

A Figura 4.13 (b) apresenta o difratograma medido para as nanopartículas de BFO, calcinadas a 600 °C/3h, sem realizar lavagem com ácido acético. Observa-se uma redução na intensidade e na quantidade de fases estruturais indesejadas (ANWAR, 2018).

Na Figura 4.13 (c) a temperatura de calcinação foi elevada para 650 °C e por 3h, após esse processo a amostra foi lavada em centrífuga com aproximadamente 2 ml de ácido acético e água destilada. É possível ver os picos de Bragg bem definidos e agora se sobressaindo com relação as fases indesejadas. Ao que tudo indica a amostra pode conter uma fase maior do BFO puro em sua composição. A presença dos picos em $2\theta \approx 32^\circ$ com reflexões nos planos (104) e (110) indica a presença de uma organização octaédrica de íons Fe e O (CELIS, 2019).

As fases indesejadas estão associadas à presença de conformações do tipo $Bi_2Fe_4O_9$ (M-BFO) e $Bi_{25}FeO_{40}$ (S-BFO) de acordo com a literatura (LOPES, 2014; PARVEZ, 2020). A análise de quantificação de fases com o método de Rietveld será

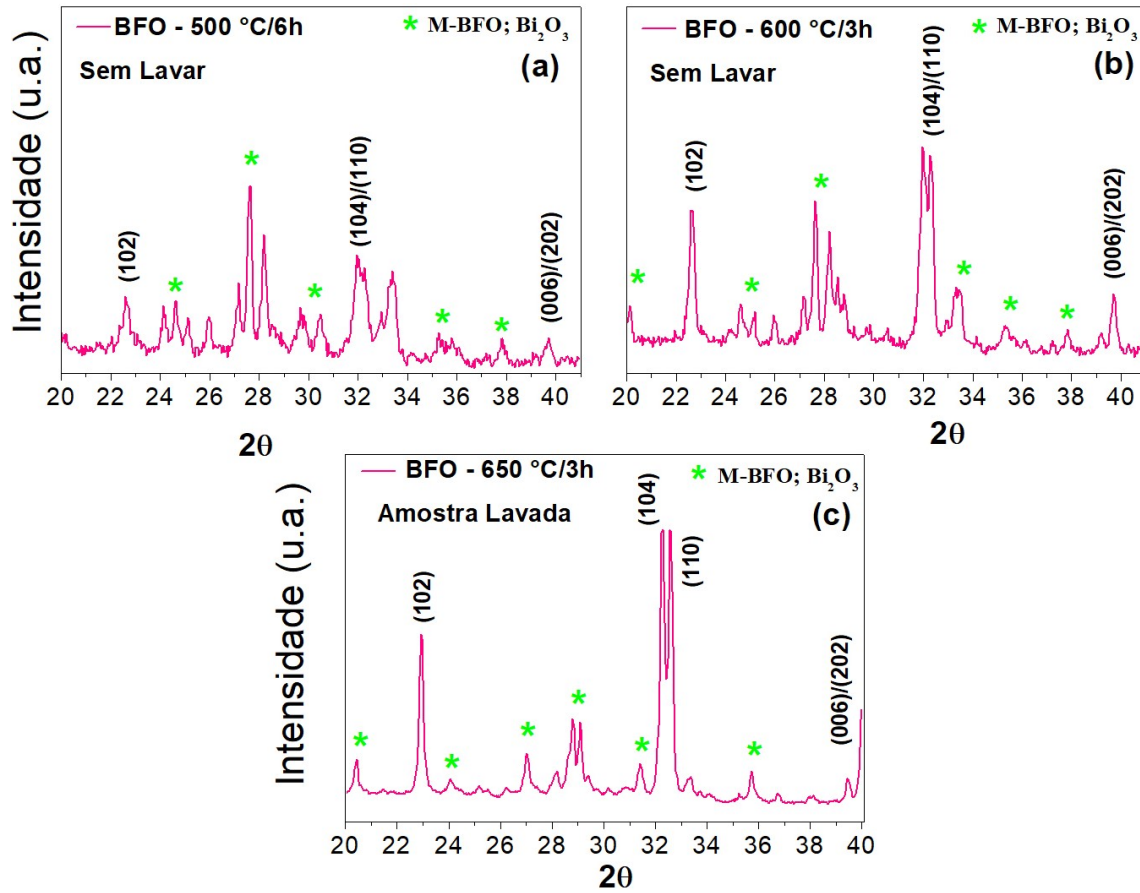


Figura 4.13: Difrátogramas das amostras produzidas com a ROTA I e tratamentos diferente, em (a) calcinada a 500 °C por 6h sem lavar, em (b) calcinada a 600 °C por 3h sem lavar e em (c) calcinada a 650 °C por 3h submetida ao processo de lavagem.

aplicada a fim de corroborar essa informação. Essas impurezas são reportadas para diversas rotas de síntese do BFO (FERRI, 2008; WANG, 2015; KIM, 2005).

Portanto, a cristalização do material obtido com a ROTA I teve um ganho que pode estar relacionado com o aumento da temperatura de calcinação e o processo de lavagem com ácido acético e água destilada. A amostra calcinada a 650 °C por 3h demonstrou picos mais bem definidos nas regiões 2θ esperadas, $\approx 22^\circ$, 32° e 40° . Em 32° (2θ) há duas interferências nas famílias de planos cristalinos (102) e (110). A direção de polarização do material se dá na direção [111] que está contida na família de planos (110) (GUY, 1980). Portanto, região de extrema importância para manifestação da polarização no material.

Essa amostra apresenta um espectro de Infravermelho na Figura 4.5 (f) onde é possível identificar a presença de absorções relativas às interações Fe-O com estrutura octaédrica. Os resultados de Fluorescência de raios X para essa amostra, 650°C por 3h, indicam a melhor relação Bi/Fe, 1,29. De acordo com a literatura essa relação

deve ser em torno de 1,1 para formação da fase pura do BFO (FERRI, 2008).

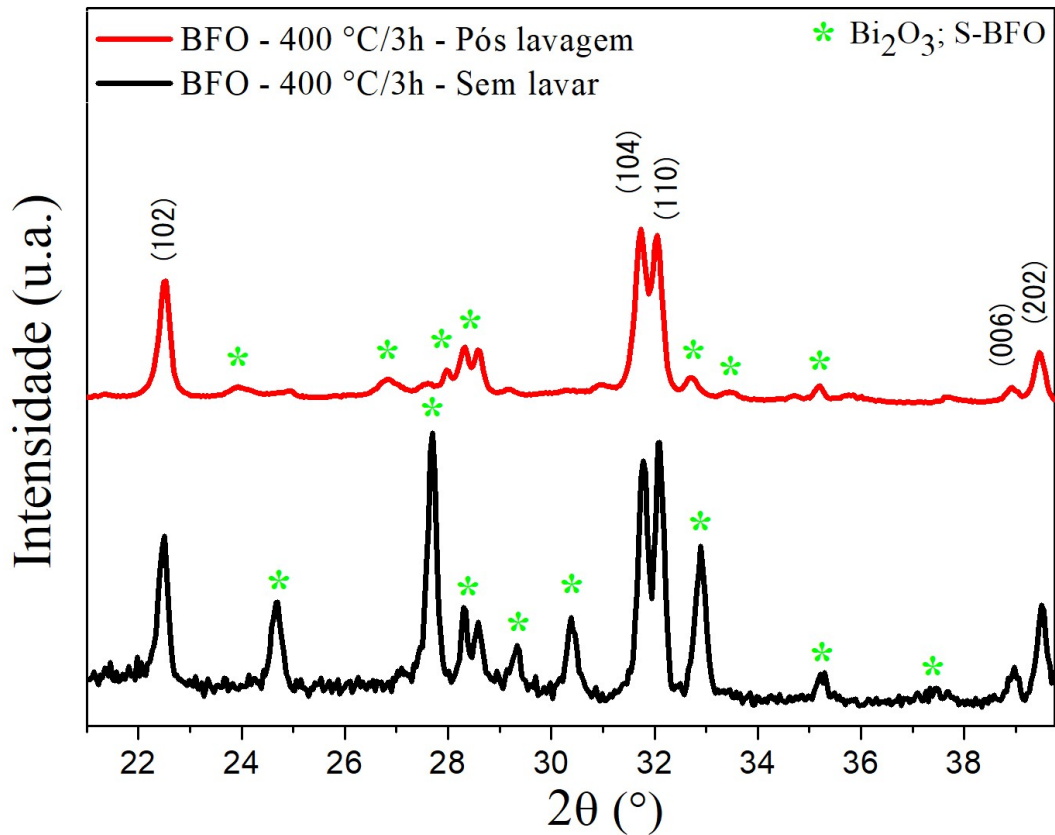


Figura 4.14: Difratomogramas das amostras obtidas via ROTA II calcinadas a 400 °C durante 3h antes da lavagem (curva preta) e após o processo de lavagem (curva vermelha), os picos relativos a impurezas são identificados como *.

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas da amostra calcinada a 400°C durante 3h obtida via ROTA II antes e depois da lavagem com água destilada e ácido acético. Os picos de difração para a amostra sem lavar apresenta uma quantidade exagerada de picos contidos no intervalo 2θ (20-40)°. A fase pura do BFO apresenta, nessa faixa, picos em $\sim 22^\circ$, 32° e 39° . Além disso, os difratogramas indicam a presença de impurezas do tipo S-BFO, Bi_2O_3 e Fe_3O_4 . O pico na posição 2θ em $27,69^\circ$ se mostrou expressivo e terá sua fase identificada com o método de rietveld. Os resultados de XPS indicam a presença de Bi_2O_3 e Fe_3O_4 com interações Fe-O e Bi-O. Os índices de Miller dos planos cristalinos relativos à fase pura do BFO foram identificados como 102, 104, 110, 006 e 202 (HASAN, 2016; CELIS, 2019). Esses resultados estão em conformidade com as nanopartículas obtidas via ROTA I.

A amostra calcinada a 400°C durante 3h foi submetida ao processo de lavagem e o difratograma foi medido e apresentado na Figura 4.14. Os picos da fase pura do BFO foram identificados e as fases impuras são menos expressivas no difratograma.

Uma diminuição na intensidade do pico em $2\theta \sim 27^\circ$ é observada após a lavagem da amostra. Ao que tudo indica, o processo de lavagem é capaz de eliminar fases expúrias (HASAN, 2016). Além disso, houve a supressão de um pico relativo à uma impureza em $2\theta \sim 33^\circ$. Essas diminuições podem indicar uma amostra mais pura.

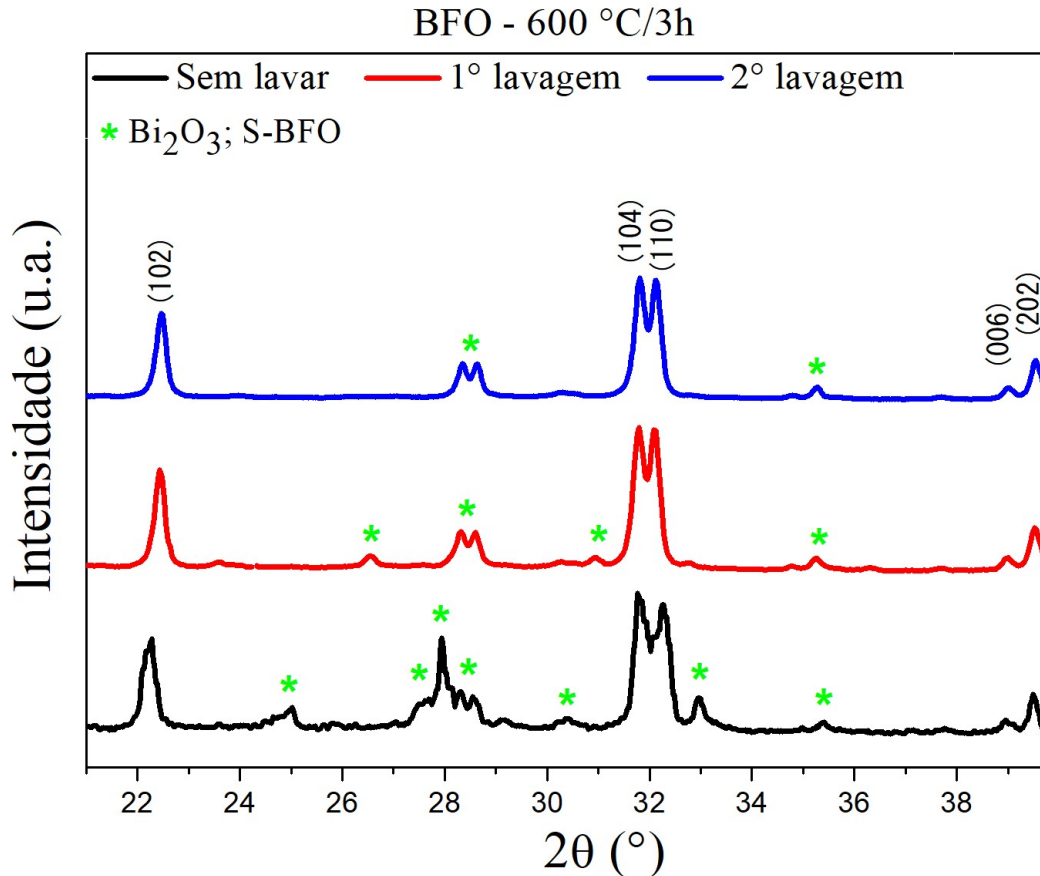


Figura 4.15: Difratomogramas das amostras obtidas via ROTA II calcinadas a 600 °C durante 3h antes da lavagem (curva preta), após o primeiro processo de lavagem (curva vermelha) e após o segundo processo de lavagem (curva azul), os picos relativos a impurezas são identificados como *.

A Figura 4.15 mostra os difratogramas da amostra calcinada a 600 °C durante 3h antes e depois da lavagem. Antes da lavagem o material apresenta uma contribuição excessiva na região $2\theta \sim 28^\circ$, indicando uma possível contaminação excessiva de outras fases desse material (curva preta). Porém, ainda são identificados os picos relativos à fase pura do BFO. Após submetido à lavagem com ácido acético e água destilada houve a diminuição e até supressão de alguns picos relativos a fases indesejadas (*) em $2\theta=28^\circ$ e $2\theta=33^\circ$ (curva vermelha). Diante da notória diminuição de picos indesejados no intervalo 2θ analisado o material foi submetido a um segundo processo de lavagem (curva azul).

As interferências características da fase pura do BFO ainda podem ser observadas, com picos finos e bem definidos. Ao que tudo indica esse material pode ter uma grande parte de sua composição na forma pura do BFO (CELIS, 2019). As amostras serão submetidas à análise de Rietveld para quantificação das fases. Portanto, a amostra produzida a partir da ROTA II calcinada a 400 °C por 3h apresentou um comportamento próximo da fase pura do BFO após o processo de lavagem. A amostra calcinada a 600 °C durante 3h apresenta um comportamento similar com pureza aproximada.

4.1.7 Análise de Rietveld

As amostras sintetizadas via ROTA I calcinadas a 500 °C/6h, 600 °C/4h e 650 °C/3h tiveram seus difratogramas refinados com a utilização dos seguintes padrões de referência: 99-001-0066 (260800-ICSD) para a fase Bi_2O_3 no grupo espacial $P121/c1$ n° 14, 99-001-0011 (180499-ICSD) para a fase $BiFeO_3$ no grupo espacial $R3c$ n° 161 e 99-001-0050 (41937-ICSD) para a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ (S-BFO) no grupo espacial $I23$ n° 197.

As amostras sintetizadas via ROTA II calcinadas a 400 °C e 600 °C durante 3h tiveram seus padrões de difração refinados antes e depois do processo de lavagem, foi realizada a quantificação das fases presentes na amostra. A amostra calcinada a 400 °C/3h sem lavar teve seu difratograma refinado com os padrões cristalográficos: 99-066-0248 (98086-ICSD) para a fase Fe_3O_4 no grupo espacial $Imm2$ n° 44, 99-066-0091 (248804-ICSD) para a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ no grupo espacial $P213$ n° 198, 99-066-0164 (30359-ICSD) para a fase Bi_2O_3 no grupo espacial $I41/acd$ n° 142 e 99-001-0012 (164223-ICSD) para a fase $BiFeO_3$ no grupo espacial $R3c$ n° 161. Após a lavagem os padrões utilizados foram: 99-066-0151 (190461-ICSD) para a fase Bi_2O_3 no grupo espacial $P4$ n° 75, 99-001-0035 (186440-ICSD) para a fase $Bi_2F_4O_9$ no grupo espacial $P121$ n° 3 e 99-001-0108 (417304-ICSD) para a fase $BiFeO_3$ no grupo espacial $R3c$ n° 161.

O refinamento da amostra calcinada a 600 °C/3h sem lavar utilizou os padrões de referência: 99-001-0091 (248804-ICSD) para a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ no grupo espacial $P23$ n° 195, 99-066-0164 (30359-ICSD) para a fase do Bi_2O_3 no grupo espacial $P43$ n° 78 e 99-001-0012 (164223-ICSD) para a fase $BiFeO_3$ no grupo espacial $R3c$ n° 161. Após a lavagem dessa amostra os difratogramas foram refinados com os padrões: 99-066-0021 (180499-ICSD) para a fase $BiFeO_3$ e 99-066-0167 (37367-ICSD) para a fase Bi_2O_3 .

Na Figura 4.16 é possível observar o padrão difratométrico refinado no intervalo $2\theta(^{\circ})$ de 20-40 da amostra sintetizada via ROTA I e calcinada a 500 °C/6h. A amostra não foi lavada com água destilada e ácido acético. Nessa temperatura de tratamento o material apresenta uma quantidade exagerada de interferências em regiões não relacionadas ao BFO. De acordo com a literatura esses picos se referem a impurezas no material, como S-BFO, M-BFO e os óxidos de ferro e bismuto (FREITAS, 2008). O padrão de difração foi refinado a partir das fases do $BiFeO_3$, do

Bi_2O_3 e do $Bi_{25}FeO_{40}$ (S-BFO). Após os ajustes foi possível quantificar a presença dessas fases na amostra produzida. O alto índice de contaminação é observado com aproximadamente 84,4 % do S-BFO, 8,2 % de Bi_2O_3 e somente 7,4 % do BFO puro.

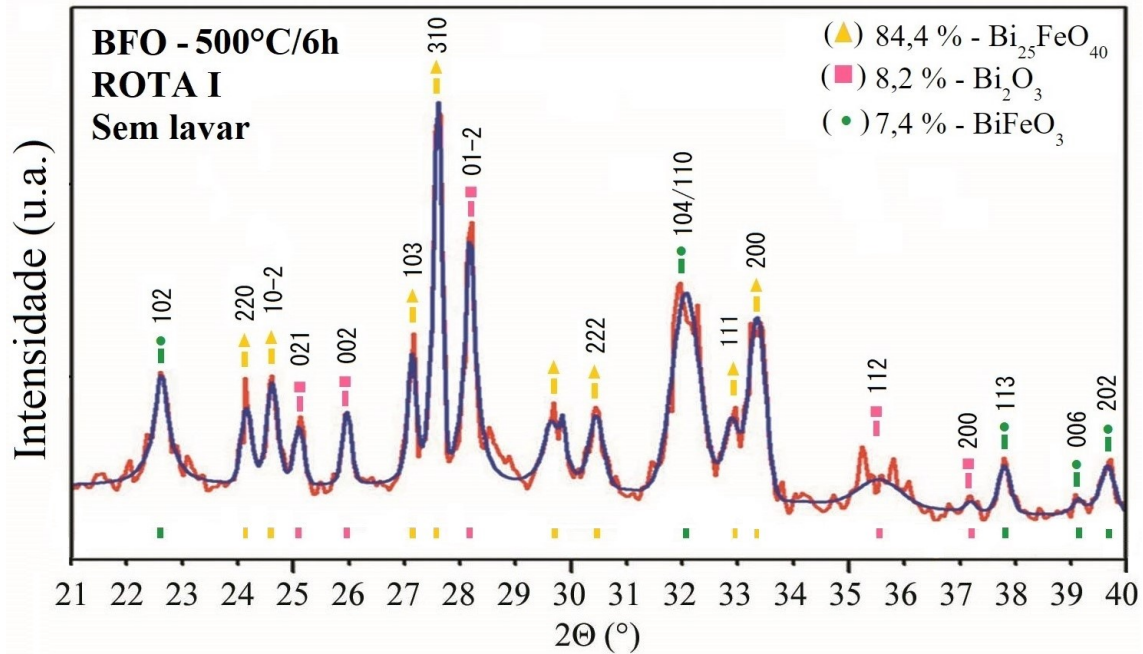


Figura 4.16: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 500 °C durante 6h sem lavar submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

Os picos relativos ao BFO aparecem no difratograma da Figura 4.16 nas posições 2θ igual a 22,60° (102), 32,06° (104/110), 37,80° (113), 39,13° (006) e 39,66° (202). Esses picos foram indexados durante o refinamento para a fase BFO. Entretanto, é possível perceber que estão com menor intensidade e seus respectivos formatos indicam pouca cristalinidade. A presença do Bi_2O_3 possui maior intensidade em $2\theta=28,17^\circ$ com índices hkl igual a 01-2. A impureza $Bi_{25}FeO_{40}$ (S-BFO) é amplamente reportada na literatura durante a síntese do BFO. Na Figura 4.16 é possível observar uma alta contribuição dessa fase nas posições 2θ igual a $\sim 24^\circ$, 27° - 28° , 30° e 33° . Esse surgimento pode estar relacionado ao tempo de síntese e temperatura de calcinação. A amostra foi tratada a 500 °C durante 6h.

A Figura 4.17 mostra o refinamento do difratograma da amostra sintetizada via ROTA I calcinada a 600 °C durante 4h. A amostra não submetida ao processo de lavagem. Com o aumento na temperatura de calcinação houve a melhor definição dos picos referentes ao BFO na região $2\theta \sim 32^\circ$. Além disso, as interferências relativas ao BFO se apresentam mais intensas e melhor definidas. Houve um aumento na quantidade de BFO para $\sim 46,3\%$. Porém, ainda há a presença das impurezas do tipo S-BFO ($\sim 36,1\%$) e Bi_2O_3 ($\sim 17,6\%$). O aumento na temperatura de calcinação

e diminuição no tempo de tratamento indicam uma possível diminuição da fase S-BFO no material que pode ser observado no pico $2\theta=33,34^\circ$ que apresenta uma diminuição expressiva. HASAN et al. 2016 mostra que é possível eliminar fases inesperadas do material submetendo as amostras a lavagem com água destilado e ácido acético.

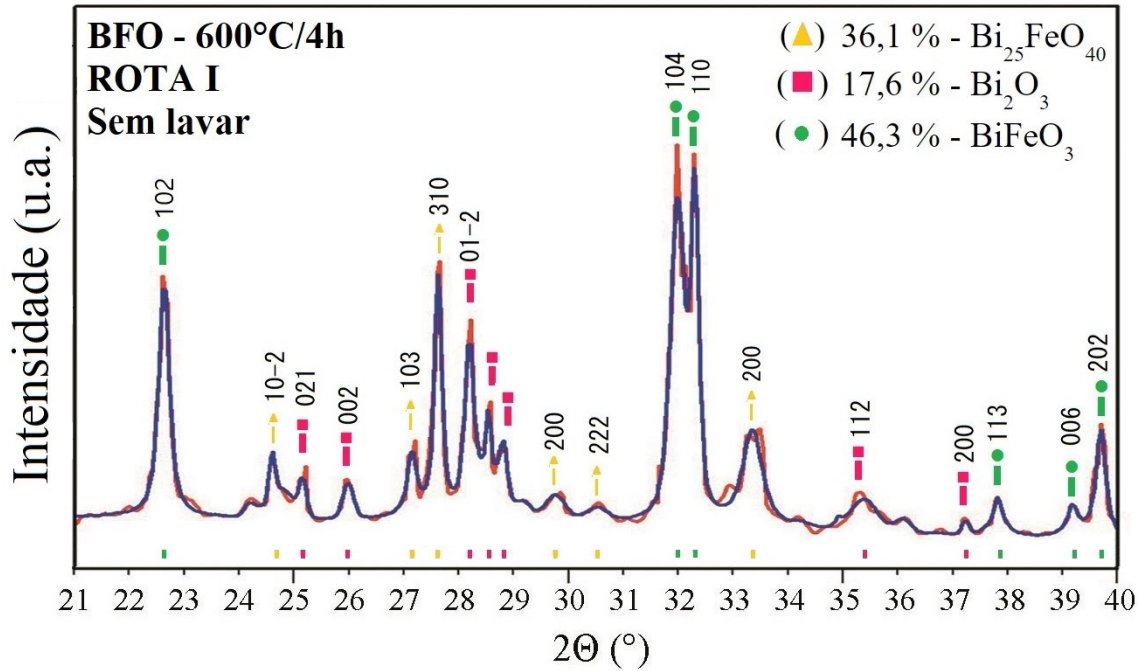


Figura 4.17: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 600 °C durante 4h sem lavar submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

A Figura 4.18 apresenta o difratograma refinado para a amostra sintetizada via ROTA I calcinada a 650 °C durante 3h. Essa amostra foi submetida ao processo de lavagem. Nesse refinamento foram utilizadas apenas duas fases, o BFO puro e a fase referente ao Bi_2O_3 . Nessa amostra parece não haver tanto contribuição da fase S-BFO. Os picos não indexados estão relacionados com a fase S-BFO. Os picos referentes ao BFO na fase pura são apresentados nas posições 2θ (20-40)° correspondentes de 22,52° (102), 31,84° (104), 32,16° (110), 37,64° (113), 39,03° (006) e 39,49° (202) com seus respectivos índices hkl. Os parâmetros de rede obtidos para a fase pura do BFO foram $a=b=5,598 \text{ \AA}$ e $c=13,809 \text{ \AA}$. O volume da célula unitária extraído foi de $374,85 \text{ pm}^3$. Esses valores estão dentro do esperado na literatura (MAJID, 2013; TAHIR, 2016). A quantificação de fases do material mostra que ~ 64 % da amostra produzida é composto por BFO na sua fase pura e ~ 35 % de Bi_2O_3 . Portanto, a ROTA I de síntese gerou um material mais puro para temperaturas de calcinação de 600 °C e 650 °C com tempos de calcinação de 3 a 4 horas.

O material produzido a partir da ROTA I possui uma relação Bi/Fe próxima da

relação esperada, de acordo com resultados de Fluorescência de raios X. O espectro de Infravermelho dessa amostra indica que após aumento na temperatura de tratamento e o processo de lavagem houve uma aproximação da fase pura do BFO. As amostras obtidas via ROTA I foram submetidas ao aquecimento a 60 °C, durante todo o processo de síntese. A síntese do BFO na sua fase pura tem sido reportada a baixas temperaturas, já que o sistema Bi_2O_3 evapora facilmente a altas temperaturas (RODRIGUES, 2010). Em virtude da evaporação do O e do Bi íons Fe^{3+} se decompõem em Fe^{2+} gerando impurezas (FEROZE, 2017). Portanto, parece ser justificável a amostra apresentar um difratograma com tantas interferências indesejadas no intervalo estudado.

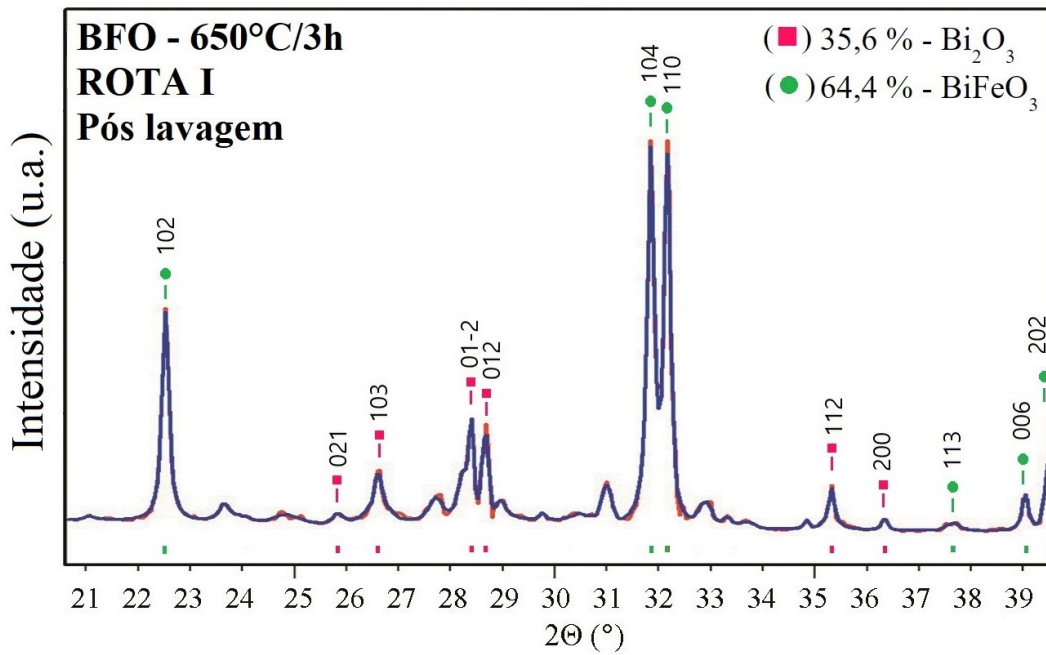


Figura 4.18: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA I calcinada a 650 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

As nanopartículas obtidas via ROTA II foram calcinadas a 400 °C/3h e 600°C/3h (CELIS, 2019). O padrão de difração para o material tratado termicamente a 400 °C durante 3 horas pré lavagem é apresentado na Figura 4.19. A baixas temperaturas de tratamento o material parece não ter uma cristalinidade bem definida. Esse mesmo comportamento é observado para a ROTA I de síntese. É possível observar na Figura 4.18 a formação do BFO, porém há uma excessiva contribuição de picos relativos a impurezas no material. Após o refinamento do padrão de difração para essa amostra foi possível quantificar a presença de quatro fases na amostras. A fase BFO com aproximadamente 40,5 %, a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ com 43,0 %. Essas quantidades foram predominantes na amostra. Ao que tudo indica a formação da fase S-BFO está relacionada a baixas temperaturas de tratamento (ZHANG, 2015).

O pico na posição 2θ em $27,98^\circ$ é o mais expressivo para o difratograma do $Bi_{25}FeO_{40}$ (S-BFO).

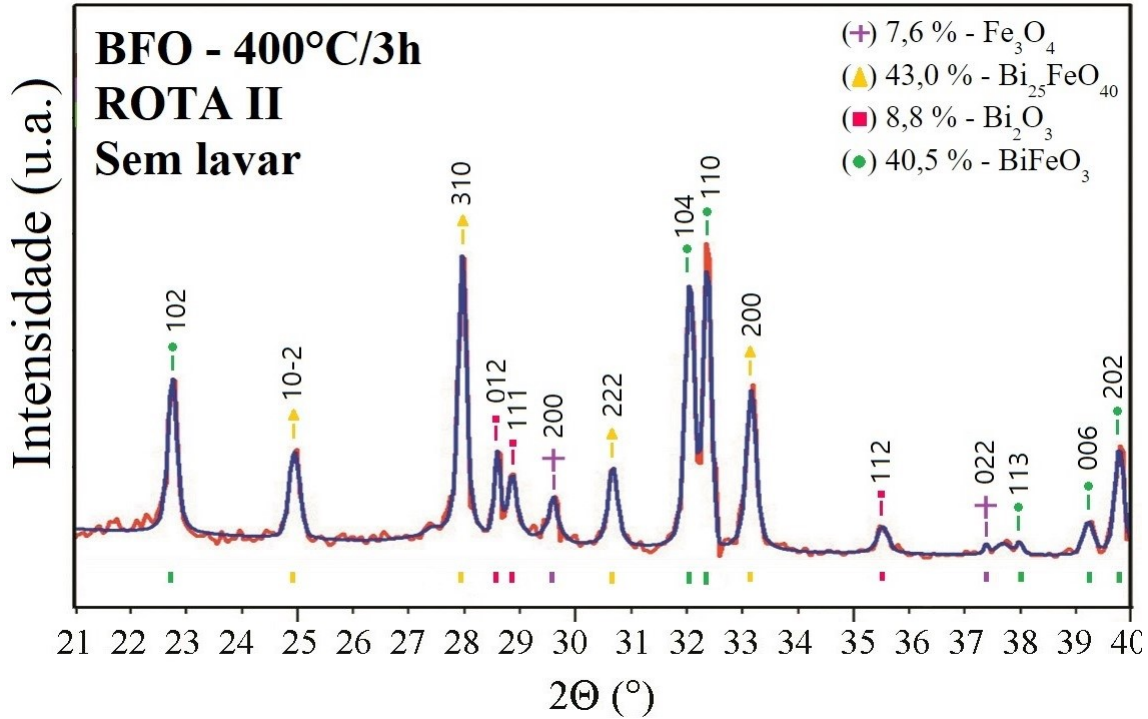


Figura 4.19: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 400°C durante 3h antes do processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de $(20-40)^\circ$.

Ainda na Figura 4.19, é possível observar a presença das fases Fe_3O_4 com $\sim 7,6\%$ e Bi_2O_3 com $\sim 8,8\%$. Os resultados de XPS apresentam essas fases para a amostra analisada. A amostra calcinada a 400°C durante 3h foi submetida ao processo de lavagem com água destilada e ácido acético. O difratograma foi medido e refinado, Figura 4.20. De acordo com a quantificação de fases é possível observar a diminuição da fase S-BFO. Os picos em $2\theta \sim 28^\circ$ e 33° apresentaram intensidades menores. A influência do processo de lavagem com água destilada e ácido acético na diminuição e até supressão da fase S-BFO é reportado na literatura (HASAN, 2016).

Entretanto, é possível observar na Figura 4.20 o surgimento de picos relacionados a outra impureza recorrente durante a produção desse material, a fase M-BFO *mullenite* (JIANG, 2008; PARVEZ, 2020). Esses picos são identificados com * e representam aproximadamente 28,1 % do material. Porém, ainda assim foi possível observar um aumento na quantidade de fase pura do BFO na amostra após o processo de lavagem. Esse comportamento também foi observado nas amostras obtidas via ROTA I.

A amostra calcinada a 600°C durante 3h antes da lavagem teve seu difratograma

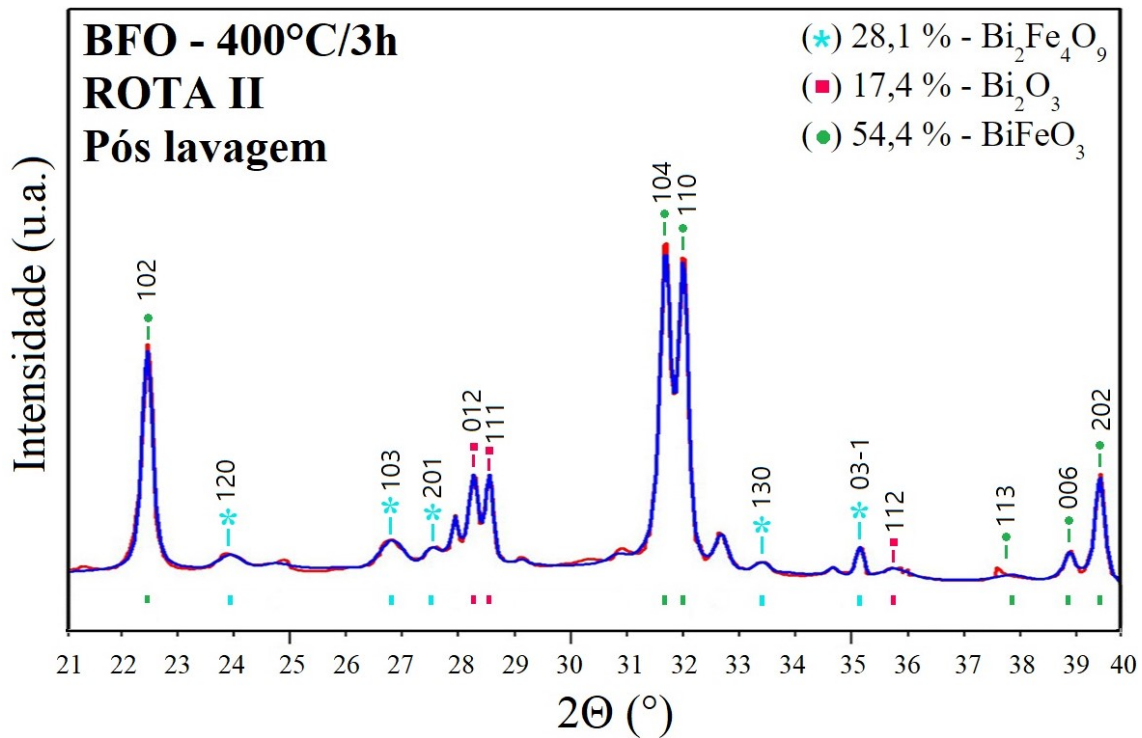


Figura 4.20: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 400 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

refinado e apresentado na Figura 4.21. Houve um aumento na quantificação da fase do BFO para aproximadamente 59,1 %, isso pode estar relacionado com o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600°C. A amostra calcinada a 600 °C, de acordo com a quantificação de fases, parece não apresentar a fase M-BFO, observada após a lavagem do material calcinado a 400 °C. Ainda há a presença do Bi_2O_3 com ~ 3,0 % e a fase S-BFO com ~ 37,9 %. A amostra foi submetida ao processo de lavagem para eliminação de impurezas.

A amostra obtida via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h e submetida ao processo de lavagem com água destilada e ácido acético teve seu difratograma refinado e apresentado na Figura 4.21. A ROTA II de síntese foi executada à temperatura ambiente e foi utilizado ácido cítrico como agente quelante e hidróxido de amônio como uma base forte para equilibrar o pH da solução em torno de 4. JIANG et al. 2008 mostra que o aumento do pH pode promover a formação da fase pura do BFO e diminuição de fases indesejadas.

A Figura 4.21 mostra que para a amostra submetida a um primeiro processo de lavagem a quantificação de fases aponta para uma quantidade aproximada de 82,8 % de BFO na sua fase pura. O grupo espacial $R3c$ foi identificado com sistema cristalino trigonal. Os parâmetros de rede obtidos para a fase pura do BFO foram $a=b=5,59$

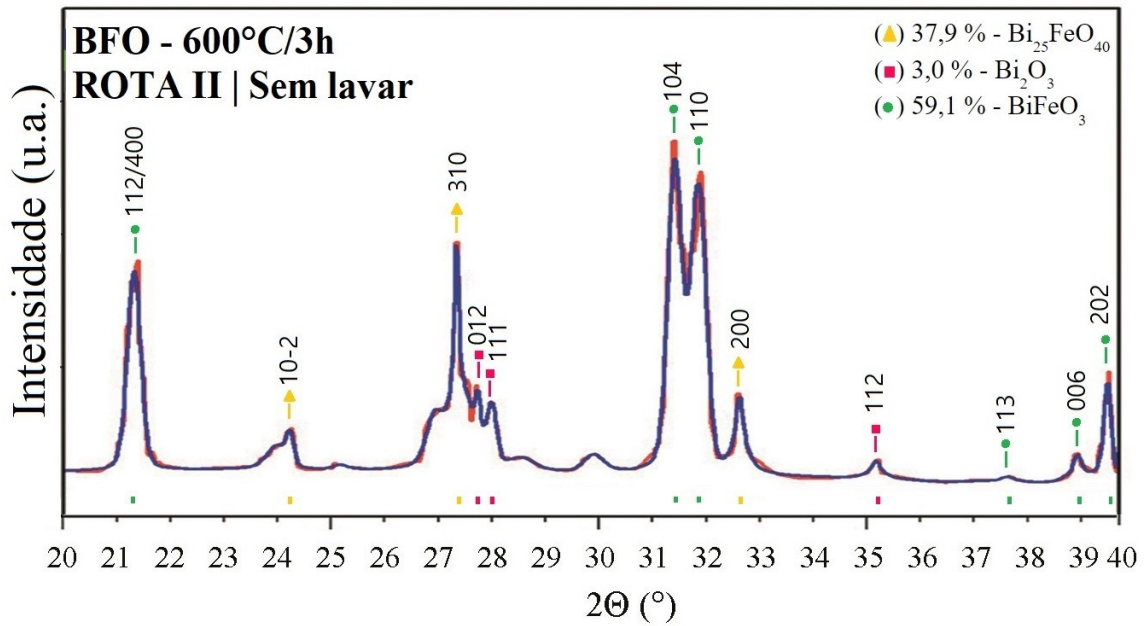


Figura 4.21: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h antes do processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

Å e $c=13,80$ Å. O volume da célula unitária extraído foi de $373,70 \text{ pm}^3$. Os valores se mantiveram dentro do esperado como foi observado na ROTA I. É apresentado abaixo do difratograma um gráfico que determina a diferença na convolução do padrão de difração medido e o padrão de difração calculado. São observadas menos interferências quando comparados com a ROTA I. O Bi_2O_3 também foi quantificado no material, em torno de 17 %. Os parâmetros de rede obtidos para a fase Bi_2O_3 foram $a=b=c=5,45$ Å e volume da célula unitária de $161,87 \text{ Å}^3$. Para a amostra calcinada a 600 °C durante 3h os resultados de XPS também indicam a presença do Bi_2O_3 .

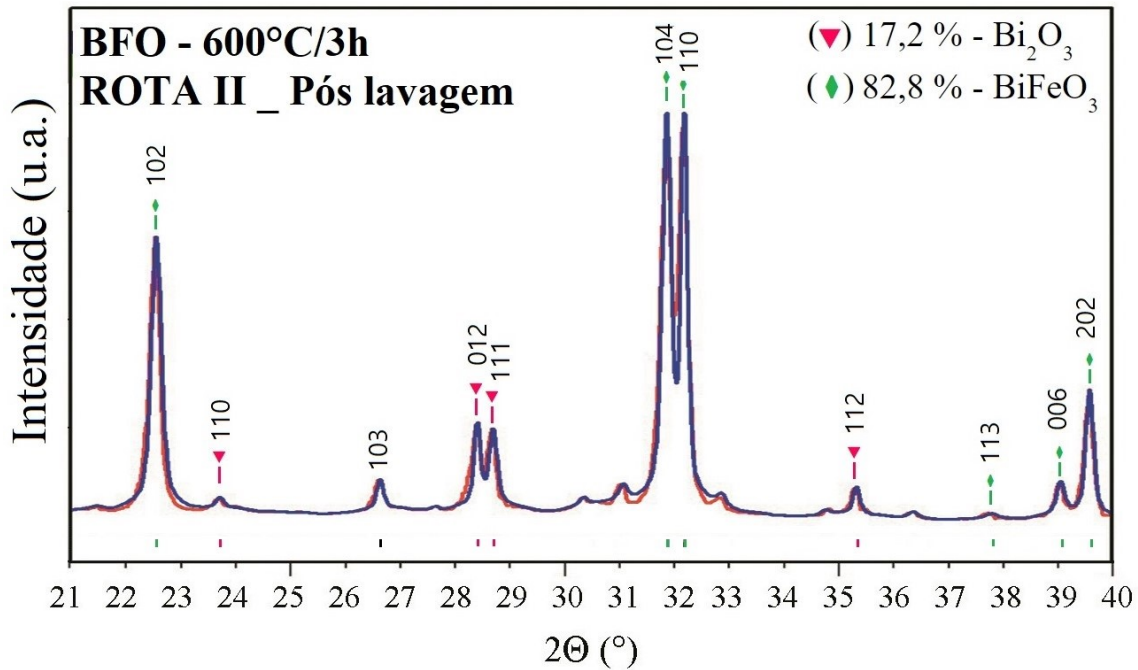


Figura 4.22: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h após o processo de lavagem submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

Diante do notório efeito do processo de lavagem do material para eliminação de impurezas a amostra obtida via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h foi submetida novamente ao processo de lavagem. Então, o difratograma do material foi medido e refinado como mostra a Figura 4.23. Dentro do intervalo 2θ analisado a presença de picos relacionados com a impureza Bi_2O_3 diminuiu de forma considerável quando comparado com os outros resultados desse trabalho. A quantificação de fases sugere uma percentagem mássica de aproximadamente 8,8 %. Os picos indexados para essa fase foram $2\theta=28,31^\circ$ (012), $2\theta=28,60^\circ$ (111) e $2\theta=35,23^\circ$ (112). As interferências relativas ao BFO puro permanecem nas regiões esperadas com índices hkl iguais a 102, 104, 110, 113, 006 e 202, respectivamente. A baixa incidência de impurezas sugere uma quantificação aproximada de 91 % de BFO na sua fase pura.

Foi estimado o tamanho médio dos grãos com a equação de Scherrer. A partir do refinamento é possível extrair a largura a meia altura (β) de cada pico de difração. Foram selecionadas as três interferências mais intensas dentro do intervalo 2θ analisado. A tabela 4.5 apresenta a posição de cada pico selecionado e sua respectiva largura a meia altura (β). O fator de forma (k) foi ajustado em 1 a fim de se sugerir uma simetria esférica aproximada (SANTOS, 2011; ULBRICH, 2021). O comprimento de onda (λ) de raios X utilizado foi de 1,54 Å. Os picos de Bragg analisados foram os mesmos para as duas amostras analisadas.

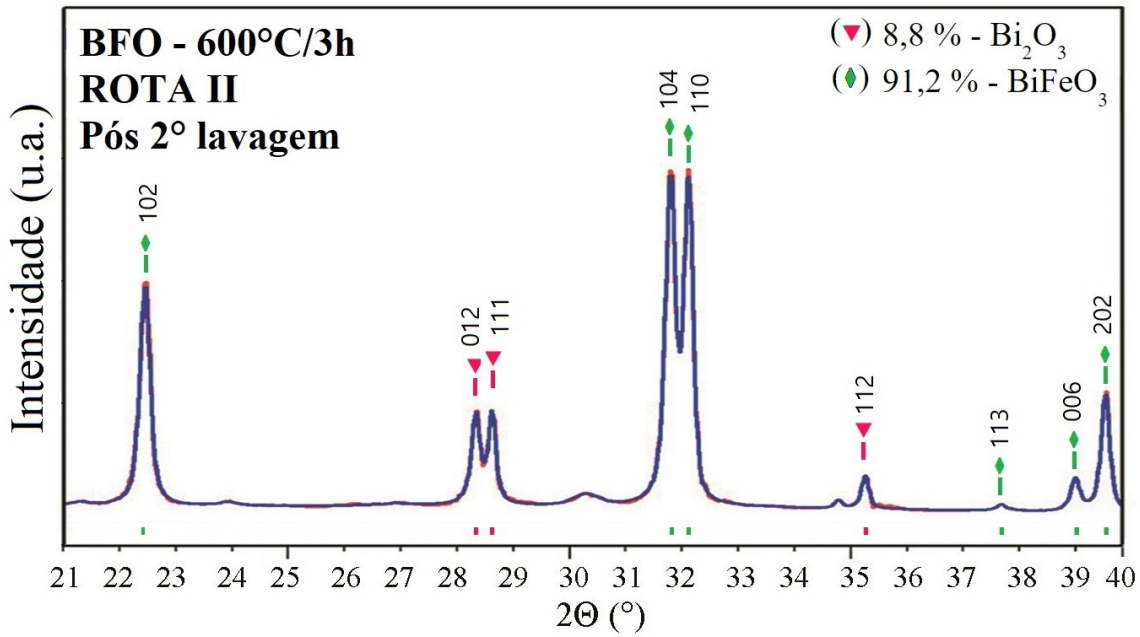


Figura 4.23: Padrão de difração de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizada via ROTA II calcinada a 600 °C durante 3h após o segundo processo de lavagem e submetido ao refinamento com o método de Rietveld no intervalo 2θ de (20-40)°.

Os resultados apresentados na tabela 4.5 para a ROTA I (BFO-650°C/3h - Pós lavagem) sugere grãos de tamanho médio aproximado de $53,293 \pm 6,830$ nm. Para o material produzido a partir da ROTA II (BFO-600°C/3h - Pós lavagem) o tamanho médio aproximado dos cristalitos foi de $43,396 \pm 4,594$ nm. Ambas as rotas apresentam produção de materiais em escala nanométrica. Ao que tudo indica a ROTA II apresenta nanopartículas com tamanhos médios menores, quando comparada com a ROTA I.

Os resultados obtidos a partir dos dados de MET mostram que também houve uma tendência de diminuição no tamanho médio do material a partir do método de síntese utilizado. A ROTA II apresentou resultados favoráveis a um melhoramento na produção do BFO puro, com relações atômicas Bi/Fe mais próximas do esperado e absorções no espectro infravermelho relativas à formação do BFO. Além disso, foram identificadas interação Bi-O e Fe-O relativas ao BFO nos resultados de XPS.

Na tabela 4.6 estão dispostos os valores dos parâmetros globais de refinamento alcançados após o *fitting* dos dados experimentais com o padrão calculado a partir das fichas cristalográficas utilizadas para cada rota. As coordenadas atômicas também foram extraídas e condizem com a formação de uma estrutura do tipo perovskita com o átomo de Fe no centro, Figura 2.3 (a). Os valores do G_{of} obtidos estão em desacordo com o esperado para as amostras calcinadas a 500 °C durante 6h, 600 °C durante 4h e 400 °C durante 3h. Essa disparidade com o esperado pode estar relacionada com a quantidade exagerada de ruídos nos difratogramas refinados dessas

Tabela 4.5: Distribuição de tamanhos médios das Nanopartículas a partir da equação de Scherrer. O fator de forma (k) utilizado foi 1 e o comprimento de onda (λ) da radiação incidente foi de 1,54 Å.

ROTA I			
Picos de Bragg [°]	Pos. $(2\theta)[rad]$	$\beta (2\theta)[rad]$	Tamanho médio [nm]
22,92	0,4000	0,00285	$55,155 \pm 6,83$
31,38	0,5476	0,00351	$45,725 \pm 6,83$
32,24	0,5628	0,00272	$59,000 \pm 6,83$

ROTA II			
Picos de Bragg [°]	Pos. $(2\theta)[rad]$	$\beta (2\theta)[rad]$	Tamanho médio [nm]
22,41	0,391	0,0038	$41,366 \pm 4,59$
31,74	0,554	0,0040	$40,117 \pm 4,59$
32,06	0,559	0,0033	$48,626 \pm 4,59$

amostras. Para as outras amostras esse valor permanece de acordo, devendo se aproximar de 1 para indicar uma convolução aceitável de um padrão de difração medido e um calculado (KUMAR, 2012).

Os parâmetros globais, $R_{expected}$, $R_{profile}$ e R_{wp} são apresentados na tabela 4.6 para todas as amostras refinadas. Esses fatores R são um dos critérios de julgamento de qualidade dos resultados obtidos com o refinamento (YOUNG, 1993). O R_{wp} representa o índice de discrepância simples e deve ser o quanto menor possível, denotando uma discrepância mínima entre os dados observados e o modelo utilizado (TOBY, 2006). O R_{wp} se apresentou menor para o refinamento dos dados referentes à amostra calcinada a 650 °C/3h ROTA I pós lavagem ($R_{wp} = 4,24$) e a amostra calcinada a 600 °C/3h ROTA II também após o processo de lavagem ($R_{wp} = 4,39$).

Tabela 4.6: Parâmetros de refinamento R (variáveis globais) obtidos após final do processo para as amostras sintetizadas via ROTA I e ROTA II.

Amostra	Variáveis Globais			
	$R_{expected}$	$R_{profile}$	R_{wp}	G_{of}
BFO - 500°C/6h - ROTA I - Pré lavagem	2,18	6,39	9,64	4,42
BFO - 600°C/4h - ROTA I - Pré lavagem	1,43	5,75	8,75	6,11
BFO - 650°C/3h - ROTA I - Pós lavagem	2,01	2,86	4,24	2,10
BFO - 400°C/3h - ROTA II - Pré lavagem	3,09	6,64	10,63	3,44
BFO - 400°C/3h - ROTA II - Pós lavagem	1,66	3,52	4,76	2,86
BFO - 600°C/3h - ROTA II - Pré lavagem	6,73	5,86	7,48	1,16
BFO - 600°C/3h - ROTA II - 1° lavagem	1,53	3,69	4,74	3,09
BFO - 600°C/3h - ROTA II - 2° lavagem	1,80	3,41	4,39	2,43

O fator $R_{expected}$ indica qual seria o valor exato para uma correlação perfeita entre o modelo utilizado e os dados experimentais. Para a amostra tratada a 600 °C/3h ROTA II que possui uma quantificação de fase indicando uma pureza superior a 90% o valor de $R_{expected}$ é de 1,80. É notado uma enorme disparidade desse valor para as amostras calcinadas a 500 °C/6h, 600 °C/4h e 400 °C/3h. O ajuste nessas amostras pode ter sido comprometido em virtude do passo utilizado para realizar as medidas de difração, gerando uma quantidade exagerada de ruídos.

4.2 Conclusão

A produção do BFO e investigação de suas propriedades é de extrema importância para a indústria de equipamentos eletrônicos. Esse material é um promissor candidato para produção de memórias de quadruplo estado, capacitores e memórias de acesso aleatório mais dinâmicas. O controle de suas propriedades magnéticas com campos externos elétricos e vice-versa é de interesse para a aplicabilidade desse material.

Os resultados de MET sugerem que a morfologia das nanopartículas de BFO produzidas com a ROTA II foi mais homogênea quando comparado com os resultados da ROTA I. A análise dos dados de FT-IR nos permite perceber que houve uma maior formação de interações Bi-O nos espectros relativos à ROTA II. Enquanto que na ROTA I foi necessário lavar o material com ácido acético e água destilada para então ser possível a manifestação dessas absorções em aproximadamente 1066 cm^{-1} . Resultados de XPS sugerem a formação do BFO puro para temperaturas de 600°C calcinadas por 3h, porém é possível detectar a presença de impurezas do tipo Bi_2O_3 e Fe_3O_4 .

As análises de Fluorescência de raios X dos materiais produzidos sugerem que uma razão atômica percentual Bi/Fe mais adequada para a produção da fase pura do BFO está entre 1 e 1,1. Os resultados relacionado à ROTA II foram de 1,13 enquanto que para a ROTA I foi de 1,29. Ao que tudo indica a ROTA II se mostra mais próxima da formação da fase pura do material. O tamanho do material produzido indicou uma tendência de diminuição no tamanho dos grãos para a produção da amostra com a ROTA II.

Os dados de Difração de raios X foram submetidos a uma análise com o método de Rietveld. Os difratogramas indicaram a cristalização do material e foi possível intuir a formação do BFO. A partir da análise de Rietveld foi possível quantificar as fases presentes em cada amostra. A ROTA I se mostrou com uma pureza aproximada de 60 % enquanto que a ROTA II indicou uma pureza superior a 90% para amostras calcinadas a 600°C durante 3h. Amostras obtidas via ROTA II a 400 °C indicam, mesmo após o processo de lavagem, a presença exagerada de fases expúrias. A lavagem das amostras após calcinação com água destilada e ácido acético indicou uma eliminação na quantidades de fases impuras oriundas do processo de síntese. Essas fases implicam má formação do material, implicando nas suas propriedades.

A variação tanto nas rotas de síntese quanto nas condições físico-químicas durante a produção do material tem influência na formação dos grãos. A síntese a baixa temperatura, ao que tudo indica, foi mais expressiva para a formação da fase pura do BFO. O aumento na temperatura de tratamento das nanopartículas influenciou a cristalização do material e o processo de lavagem empregado para o pó se mostrou eficiente para eliminação de fases impuras na amostra.

Referências

Advanced Magnetic Materials, Edited by Leszek Malkinski. Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. May, 2012. ISBN 978-953-51-0637-1.

ALVES, M. C., SOUZA, S. O., SANTOS, J. C., SOUZA, M. J. B., PEDROSA, A. M. G. (2011). Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO_3 . *Cerâmica*, 57(343), 305–309.

ARKADYEV, V. K., RUSS, J. *Physical Chemical Society.*, 44, 165, 1912.

BEN, Q., GUO, Y., PAN, D., SUN, C., WANG, X., DUAN, H., ... LIU, H. (2016). Size-controlled synthesis of BiFeO_3 nanoparticles by a facile and stable sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10), 10803–10809.

CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**. Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Mestre em Física. 98, 2017.

CEBELA, M., JANKOVIC, B., HERCIGONJA, R., LUKIC, M. J., DOHCEVI, Z., MILIVOJEVIC, D. MATOVIC, B. Comprehensive characterization of BiFeO_3 powder synthesized by the hydrothermal procedure. *Processing and Application of Ceramics* 10 [4] (2016) 201–208.

CELIS, C. D., RODRIGUEZ, C. A., NARVAÉZ, J., LONDONO, O., MURACA, D., KNOBEL, M., ... RAMIREZ, J. G. (2019). Control of Multiferroic properties in BiFeO_3 nanoparticles. *Scientific Reports*, 9(1).

CHEN, W.-F., MOFARAH, S. S., HANAOR, D. A. H., KOSHY, P., CHEN, H.-K., JIANG, Y., SORRELL, C. C. (2018). Enhancement of Ce/Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO_2 Nanoparticles through Sol-Gel versus Pechini Syntheses. *Inorganic Chemistry*, 57(12), 7279–7289.

COSTA, A. C. F. M., VILAR, M. A., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. (2006). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 . *Cerâmica*, 52(324), 255–259.

COSTA, L. E. V. **Síntese e caracterização de filmes finos de BiFeO_3 modificado com cálcio visando aplicação em memórias de múltiplos estados**. Trabalho de Graduação apresentado para a Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. 64, 2015.

- COTTA, A. A. C. (2010). Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons.
- DIAS, B. L. N., ANJOS, V. C. (2021). Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 43, e20210006.
- DORFMAN, Z. YA. G. *Physik* 17, 98, 1923.
- DUTTA, S., A. JALAJA, M. (2015). Ferroelectrics And Multiferroics For Next Generation Photovoltaics. *Advanced Materials Letters*, 6(7), 568–584.
- FEROZE, A., IDREES, M., KIM, D., NADEEM, M., SIDDIQI, S. A., SHAUKAT, S. F., ... SIDDIQUE, M. (2017). Low Temperature Synthesis and Properties of BiFeO_3 . *Journal of Electronic Materials*, 46(7), 4582–4589.
- FREITAS, V. F. e SANTOS, I. A. Mecanosíntese do composto BiFeO_3 . *Cerâmica*. 2008, v. 54, n. 331 [Acessado 26 Novembro 2021] , pp. 338-344.
- GAMARRA, L. F., PAVON, L. F., MARTI, L. C., PONTUSCHKA, W. M., MAMANI, J. B., COSTA-FILHO, A. J., ... AMARO Jr, E. (2008). Quantitative ferromagnetic resonance analysis of CD133 stem cells labeled with iron oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(20), 204150.
- GOTARDO, R. A. M. **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferroicos Magnetoelétricos**. Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física. 156, 2011.
- Griffiths. *Eletrodinâmica*, 3a Edição, Pearson Edition, São Paulo (2011); • John R. Reitz, Frederick J. ISBN, 8576058863, 9788576058861. 402 pg.
- GUARÍN, M. E. B. **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em compostos multiferroicos do tipo $\text{Yb}_{1-x}\text{TbxMnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1)**. Trabalho de tese apresentado ao Programa da Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutora em Física. 137, 2013.
- GUERRA, W., ALVEZ, F. E., SILVA, K. C. C. Elemento químico: Bismuto. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*. Vol. 33, N° 3 , AGOSTO 2011.
- H. ANWARA, H., AKHTAR, H., ASLAMA, M. U., AMINB, N. et. al. Structural phase evolution and dielectric response in (BiFeO_3) multiferroic oxide. *Journal of Ovonic Research* Vol. 14, No. 2, 2018, p. 93 - 100.
- Halliday, David, 1916-2010, *Fundamentos de física*, volume 4 : óptica e física moderna / David Halliday , Robert Resnick , Jearl Walker ; tradução Ronaldo Sérgio de Biasil - 10. ed. - Rio de Janeiro : LTC, 2016.
- HASAN, M., ISLAM, M. F., MAHBUB, R., HOSSAIN, M. S., HAKIM, M. A. (2016). A soft chemical route to the synthesis of BiFeO_3 nanoparticles with enhanced magnetization. *Materials Research Bulletin*, 73, 179–186.

- HE, X., JIN, K., GUO, H., GE, C. (2016). Evolution of the electronic and lattice structure with carrier injection in BiFeO₃. *Physical Review B*, 93(17).
- HILL, N. A. (2000). Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694–6709.
- JAFFARI, Z. H., LAM, S. M., SIN, J. C., MOHAMED, A. R. (2019). Constructing magnetic Pt-loaded BiFeO₃ nanocomposite for boosted visible light photocatalytic and antibacterial activities. *Environmental Science and Pollution Research*.
- JIANG, Q., NAN, C., WANG, Y., LIU, Y., SHEN, Z. (2007). Synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of Electroceramics*, 21(1-4), 690–693.
- JUNIOR, L. S. **Estudo do Aproximado Quasicristal Al₅Co₂ via Difração de Fótons Excitados por Raios X**. Dissertação apresentada à Banca Examinadora como exigência parcial para obtenção do título de MESTRE em Física pela Universidade Federal do Paraná. 79, 2022.
- KHAKHOMOV S.A. et al. (2019) Synthesis of BiFeO₃-Powders by Sol-Gel Process. In: Laukaitis G. (eds) *Recent Advances in Technology Research and Education*. INTER-ACADEMIA 2018. *Lecture Notes in Networks and Systems*, vol 53. Springer, Cham.
- KHOMSKII, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2.
- KIM, J. K., KIM, S. S., KIM, W.-J. (2005). Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 59(29-30), 4006–4009.
- KITTEL, C. *Physical Review Journals*, 73, 1948.
- KUBEL, F., SCHMID, H. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 46(6), 698–702.
- LANDAU, L. LIFSHITZ, E. *Phys. Z. Sowjetunion*, 8, 153, 1935.
- LIU, Y., GUO, H., ZHANG, Y., TANG, W., CHENG, X., LI, W. (2018). Heterogeneous activation of peroxydisulfate by sillenite Bi₂₅FeO₄₀: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 343, 128–137.
- LOPES, A. M. L., ARAÚJO, J. P., FERDOV, S. (2014). Room temperature synthesis of Bi₂₅FeO₃₉ and hydrothermal kinetic relations between sillenite- and distorted perovskite-type bismuth ferrites. *Dalton Trans.*, 43(48), 18010–18016.
- LOYARTE, R. G., GANS, R. *Annalen der Physik*, 64, 209-249 e 250-252, 1921.
- LUCENA, G. L., SOUZA, J. J. N., MAIA, A. S., SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G. (2013). New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. *Cerâmica*, 59(350), 249–253.

- LUIZ, F. C. L. **Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas.** Tese apresentada ao programa de pós graduação em Física da PUC-Rio para obtenção do título de Doutor em Física. 148, 2009.
- LUTH, H. (2001). Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Advanced Texts in Physics.
- LUZ, J. Z. **Citotoxicidade de nanopartículas de bismuto (BiNPs) na linhagem de macrófagos murinos Raw 264.7.** Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. 47, 2019.
- MAHESH, R., SAGAR, E., VENUGOPAL, R. P. (2018). First-Principles Study on Optical and Thermodynamic Behaviour of Multiferroic BiFeO₃ Using LSDA+ U and TB-mBJ Methods. Journal of Electronic Materials.
- MAJID, F., MIRZA, S. T., RIAZ, S., NASEEM, S. (2015). Sol-Gel Synthesis of BiFeO₃ Nanoparticles. Materials Today: Proceedings, 2(10), 5293–5297.
- MALMROS, G., THOMAS, J. O. (1977). Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. Journal of Applied Crystallography, 10(1), 7–11.
- MARIN, E. P. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações.** Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. 73, 2013.
- MOULDER, J. F., Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD (1992) Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota
- MUNEESWARAN, M., JEGATHEESAN, P., GOPIRAMAN, M., KIM, I.-S., GIRIDHARAN, N. V. (2013). Structural, optical, and multiferroic properties of single phased BiFeO₃. Applied Physics A, 114(3), 853–859.
- MUNIZ, F. T. L. **Análise da equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. 101, 2017.
- NEVES, P. C. P., FREITAS, D. V. BAPTISTA, L. A. Eixo quinário: um elemento de simetria presente em moléculas e quasi-cristais - um experimento didático em cristalografia. Quim. Nova, Vol. 33, No. 9, 1977-1979, 2010.
- NOVOTNY, E. H. Técnicas de Ressonância Magnética Aplicadas no Estudo da Matéria Orgânica do Solo. NUNES, R. R. RECURSO SOLO PROPRIEDADES E USOS. São Carlos, SP: Editora cubo, 2015.p.313-369.

- ONAL, F., MAKSUTOGLU, M., ZARBALI, M., MIKAILZADE, F. (2019). Magnetization and magnetic resonance in sol-gel derived polycrystalline BiFeO₃ film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 477 (2019) 92–98.
- PARK, J.-G., LE, M. D., JEONG, J., LEE, S. (2014). Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(43), 433202.
- PARVEZ, M., HAQUE, E., AKTER, M. FERDOUS, H. (2020). Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles by Modified Pechini Sol-Gel Method. *International Journal of Science and Engineering Investigations (IJSEI)*, 9(101), 35-38.
- PAULA, G. P. **Formulação de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. 102, 2011.
- PEÑARANDA, D. F. S. **Preparação e caracterização de matrizes nanoparticuladas na base de óxido de zinco e polímeros biodegradáveis para a liberação controlada de antimicrobianos**. Tese apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química. 126, 2017.
- QUAN, Z., HU, H., XU, S., LIU, W., FANG, G., LI, M., ZHAO, X. (2008). Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48(3), 261–266.
- RAMESH, R., SPALDIN, N. A. (2007). Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials*, 6(1), 21–29.
- RIBEIRO, E. S., FRANCISCO, M. S. P., GUSHIKEM, J. E. (2003). Princípios básicos de XAS e XPS. *Rev. Chemkeys N. 2* FEV.
- RIETVELD, H. M. (2014). The Rietveld method. *Physica Scripta*, 89(9), 098002.
- RODRIGUES, H. O. **Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do compósito cerâmico (BaFe₁₂O₁₉)_x - (BiFeO₃)_{1-x} e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e microondas**. Tese apresentado ao Programa de pós graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. 192, 2014.
- SANTOS, R. L. P., RIBEIRO, P. C., VIEIRA, D. A., SANTOS, P. T. A., SASAKI, J. M. COSTA, A. C. F. M. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos - ISSN 1809-8797 - v.6.3* (2011) 145–150.
- SATAR, A., ADNAN, N. S. R., LEE, H. L., HALL, S. R., KOBAYASHI, T., KASSIM, M. H., MOHD KAUS, N. H. (2019). Facile green synthesis of yttrium-doped BiFeO₃ with highly efficient photocatalytic degradation towards methylene blue. *Ceramics International*. 45, 15964–15973.

- SHAMPO, M. A., KYLE, R. A. (2002). Dorothy Hodgkin—1964 Nobel Laureate for Work on Vitamin B12. *Mayo Clinic Proceedings*, 77(5), 403.
- SILVA, T. P., RAUBACH, C. W., ULLMANN, M. A., CARREÑO, N. L. V., CAVA, S., GONÇALVES, M. R. F., NUNES, M. R. (2011). Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. *Cerâmica*, 57(341), 115–121.
- SRIVASTAV, S. K., S. GAJBHIYE, N. (2012). Low Temperature Synthesis, Structural, Optical and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11), 3678–3682.
- TAHA, G. M., RASHED, M. N., EL-SADEK, M. S., MOGHAZY, M. A. (2019). Effect of Preheating Temperature on Synthesis of Pure BiFeO₃ via Sol–Gel Method. *Nanopages*, 1–11.
- TAHIR, M., MAJID, F., RIAZ, S. NASEEM, S. (2016). Size Dependent Ferromagnetism in Bismuth Iron Oxide Nanoparticles for Magnetoelectric Applications.
- TOBY, B. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(1), 67–70. doi:10.1154/1.2179804
- ULBRICH, K. F. **Síntese e Caracterização de um Novo Telureto de Ferro Nanocristalino Produzido por Mecanoquímica**. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de doutora em física. 107, 2021.
- WANG, D., WANG, M., LIU, F., CUI, Y., ZHAO, Q., SUN, H., ... CAO, M. (2015). Sol–gel synthesis of Nd-doped BiFeO₃ multiferroic and its characterization. *Ceramics International*, 41(7), 8768–8772.
- WARD, D. A., KO, E. I. (1995). Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 34(2), 421–433.
- WU, H., XUE, P., LU, Y., ZHU, X. (2018). Microstructural, optical and magnetic characterizations of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized via a sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 471–477.
- Young, Hugh D. Física IV: Sears e Zemansky: ótica e física moderna/Hugh D. Young, Roger A. Freedman; colaborador A. Lewis Ford; tradução Daniel Vieira ; revisão técnica Adir Moysés Luiz. – 14. ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.
- YOUNG, L., CAO, M., WANG, D., YUAN, J. (2015). High-efficiency and dynamic stable electromagnetic wave attenuation for La doped bismuth ferrite at elevated temperature and gigahertz frequency. *RSC Advances*, 5(94), 77184–77191.
- ZAVOISKII, J. E. K. *Physics*. USSR 10, 197, 1946.