

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO
COMPOSTO MULTIFERRÓICO
MAGNETOELÉTRICO BiFeO_3
VIA MÉTODO SOL-GEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PAULO VITOR SOCHODOLAK

GUARAPUAVA-PR

2009

PAULO VITOR SOCHODOLAK

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO
COMPOSTO MULTIFERRÓICO MAGNETOELÉTRICO BiFeO₃
VIA MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em química, área de concentração em química inorgânica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2009

*Primeiramente a Deus por estar
presente em todos os momentos de minha vida.*

*A minha família, especialmente aos meus pais
Vitor Sochodolak e Leila Nunes Sochodolak
pelo apoio e amor incondicional.*

*A minha namorada Aline Viomar pelo amor,
compreensão, carinho e pelos seus sábios conselhos
e incondicional apoio para superar os momentos difíceis.*

DEDICO.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais, Vitor e Leila e irmãos, Rodrigo e Michel pelo carinho, amor, compreensão e apoio em todas as etapas de minha vida.

A minha namorada Aline por sua estar presente me apoiando em mais esta etapa de minha vida.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica, por estar sempre presente, pelo oportunidade de orientação, amizade, confiança e paciência no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Fauze Jacó Anaissi pelo apoio e pela ajuda nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, do Departamento de Física/UEM e ao doutorando Valdirei Fernandes de Freitas, pela contribuição nas medidas de DRX, TG/DTA e MEV deste trabalho.

A professora Dr^a Tânia T. Tominaga pelo uso do Laboratório de Física Aplicada.

Ao aluno de iniciação científica Alan Bartoski, pelo auxílio nos refinamentos de DRX deste trabalho.

Aos meus amigos de república no período em que morei em Guarapuava, Fernando, João Paulo e Guilherme, pela amizade, companheirismo e convivência.

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

Ao programa de pós-graduação em química da UNICENTRO pela oportunidade que me deu de cursar o mestrado

A todos vocês os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Resumo	Vi
Abstract	Vii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. Materiais ferromagnéticos	4
3.2. Materiais ferroelétricos	5
3.3. Materiais ferríticos e multiferríticos	6
3.4. BiFeO ₃	7
3.5. Processo sol-gel.....	10
3.5.1. Hidrólise e condensação.....	11
3.5.2. Gelatinização.....	12
3.5.3. Secagem.....	13
3.6. Métodos de caracterização de materiais.....	15
3.6.1. Difração de raios X (DRX).....	15
3.6.1.1. Intensidade do feixe difratado.....	17
3.6.2. O método de refinamento de Rietveld.....	17
3.6.3. Análise Térmica (TG/DTA/DSC).....	18
3.6.3.1. Instrumentos.....	19
3.6.3.2. Balança.....	19
3.6.3.3. Forno.....	20
3.6.3.4. Controle do instrumental/ Manejo de dados.....	20
3.6.3.5. Calibração do equipamento.....	20
3.6.3.6. Curvas termogravimétricas.....	20
3.6.3.7. Análise térmica diferencial (DTA).....	21
3.6.3.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	22
3.6.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	22
4. Materiais e Métodos	25
4.1. Materiais	25
4.2. Métodos de preparação.....	25
4.3. Caracterização.....	27
4.3.1. Difração de raios X (DRX).....	27
4.3.2. Análise Térmica (TG/DTA/DSC).....	27
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
5. Resultados e Discussão	28
5.1. Análise dos precursores	28
5.2. Análises térmicas (TG/DTA/DSC).....	28
5.3. Difração de raios X (DRX) das amostras.....	32
5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	42
6. Conclusões	51
7. Perspectivas Futuras	53
8. Referências Bibliográficas	54
9. Trabalhos apresentados	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

pH.	Potencial hidrogênionico
DRX	Difração de raios X
TG	Termogravimetria
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
T_N	Temperatura de Néel
T_c	Temperatura de Curie
SN_2	Substituição nucleofílica bi-molecular
h, k, l	Índices de Miller
λ	Comprimento de onda
d	Distância interplanar
ICDD	International Centre for Diffraction Data
MO	Microscópio óptico
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
eV	Elétron volts
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Orientação paramagnética, b) orientação ferromagnético, c) orientação antiferromagnético, d) orientação ferrimagnética.....	5
Figura 2. Deslocamento dos átomos na cela unitária de um material ferroelétrico do tipo ABO_3	6
Figura 3. Relação entre materiais ferríticos e multiferríticos.....	7
Figura 4. (a) Estrutura de uma Perovskita cúbica do tipo ABO_3 e (b) Estrutura do $BiFeO_3$	8
Figura 5. Diagrama de fases para o sistema $Bi_2O_3-Fe_2O_3$	10
Figura 6. Esquema de transição sol-gel: a) formação de gel particulado; b) formação de gel polimérico.....	13
Figura 7. Sequência de secagem de alguns géis pelo processo sol-gel.....	14
Figura 8. Representação da difração de raios X por dois planos atômicos paralelos separados por uma distância d	16
Figura 9. Representação da difração de raios X utilizando o conceito de esfera de Ewald. Conhecido também como difração de dois feixes: incidente e primário	16
Figura 10. Curva termogravimétrica usualmente obtida em uma análise de TG.....	21
Figura 11. Esquema das possíveis interações existentes entre um feixe de elétrons que incide em uma amostra.....	23
Figura 12. Esquema do princípio de funcionamento do MEV	24
Figura 13. Procedimento experimental para preparação e caracterização do $BiFeO_3$	26
Figura 14. Curva de perda de massa (TG) dos nitratos precursores a) nitrato de bismuto e b) nitrato de ferro. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$	28
Figura 15. Curvas de TG/DTA da amostra 1. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$	29
Figura 16. Curvas de TG/DSC, 1ª corrida, da amostra 4. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$	30
Figura 17. Curvas de DSC, 2ª corrida, da amostra 4. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$	31
Figura 18. Curvas de TG/DSC, 1ª corrida, da amostra 4. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$	31
Figura 19. Curvas de DSC, 2ª corrida, da amostra 4. A taxa de aquecimento utilizada foi	

de 10° C/min.....	32
Figura 20. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com NaOH e calcinada á 600°C por 2 horas. A identificação das fases foi obtida usando-se o método de LeBail.....	33
Figura 21. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com KOH e calcinada á 600°C por 2 horas. A identificação das fases foi obtida usando-se o método....	35
Figura 22. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com KOH e calcinada á 700°C por 2 horas. A identificação das fases foi obtida usando-se o método de LeBail.....	36
Figura 23. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com NH ₄ OH e calcinada á 700°C por 1 hora. A identificação das fases foi obtida usando-se o método de LeBail.....	38
Figura 24. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com NH ₄ OH e pré-aquecida á 350°C por 1 hora e posteriormente calcinada á 700°C por 1 hora. A identificação das fases foi obtida usando-se o método de LeBail.....	39
Figura 25. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com NH ₄ OH , utilizando-se 5 mol% a mais de bismuto e calcinada á 700°C por 1 hora. A identificação das fases foi obtida usando-se o método de LeBail.....	40
Figura 26. Difratoograma de raios X para amostra BiFeO ₃ preparada com NH ₄ OH , utilizando-se 5 mol% a mais de ferro e calcinada á 700°C por 1 hora. a) refinamento utilizando-se como referência o grupo espacial R3c, b) refinamento utilizando-se como grupo espacial Cc.....	41
Figura 27. Estruturas propostas para o BiFeO ₃ a) R3c b) Cc.....	43
Figura 28. Imagens obtidas por MEV da amostra 2 em a)3000 X (barra de 5 µm) e b) 10000 X (barra de 1 µm) c) diagrama de EDS da amostra 2.....	44
Figura 29. Imagens obtidas por MEV da amostra 3 em a)3000 X (barra de 5 µm) e b) 10000 X (barra de 1 µm) c) diagrama de EDS da amostra 3.....	45
Figura 30. Imagens obtidas por MEV da amostra 4 em a) 5000 X (barra de 2 µm) e b) 10000 X (barra de 1 µm) c) diagrama de EDS da amostra 4.....	46
Figura 31. Imagens obtidas por MEV da amostra 5 em a) 5000 X (barra de 2 µm) e b) 10000 X (barra de 1 µm) c) diagrama de EDS da amostra 5.....	47
Figura 32. Imagens obtidas por MEV da amostra 6 em a) 5000 X (barra de 2 µm) e b)	

10000 X (barra de 1 μm) c) diagrama de EDS da amostra 6.....	48
Figura 33. Imagens obtidas por MEV da amostra 7 em a) 5000 X (barra de 2 μm) e b)	
10000 X (barra de 1 μm) c) diagrama de EDS da amostra 7.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 1, obtidas através do método de Lebail.....	34
Tabela 2. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 2, obtidas através do método de Lebail.	35
Tabela 3. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 3, obtidas através do método de Lebail.	36
Tabela 4. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 4, obtidas através do método de Lebail.	38
Tabela 5. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 5, obtidas através do método de Lebail.	39
Tabela 6. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 6, obtidas através do método de Lebail.	40
Tabela 7. Dados estruturais das fases encontradas na amostra 7, obtidas através do método de Lebail.	42
Tabela 8. Dados de análise de EDS para as amostras.....	50

RESUMO

Paulo Vitor Sochodolak. Preparação e caracterização do composto multiferrítico magnetoelétrico BiFeO_3 via método sol-gel

Os materiais multiferríticos são definidos como uma classe específica de materiais que apresentam pelo menos duas das seguintes características tomadas em conjunto: uma magnetização espontânea, que pode ser reorientada através da aplicação de um campo magnético externo; uma polarização espontânea, que pode ser reorientada através da aplicação de um campo elétrico externo; e uma deformação elástica espontânea, que pode ser reorientada através da aplicação de uma tensão mecânica externa. Dentre estes materiais destaca-se o BiFeO_3 (que possui um dos maiores efeitos entre os magnetoelétricos conhecidos).. Grãos nanométricos deste material são desejáveis em uma rota de preparação deste composto. Entre as várias técnicas alternativas existentes, a química sol-gel é uma técnica capaz de obter materiais com alto grau de pureza e partículas em escala nanométricas. Neste trabalho o pó de BiFeO_3 foi obtido via método sol-gel utilizando-se diferentes hidróxidos como: NaOH, KOH e NH_4OH . O gel obtido foi seco em estufa por 24 horas a 100 °C para posteriores tratamentos térmicos em 600 e 700 °C em tempos de calcinação que variam de 1 a 2 horas. O material foi analisado através de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As temperaturas de tratamento térmico, bem como as temperaturas de Néel (T_N) e de Curie (T_C) foram determinadas via análises térmicas. As medidas de difração de raios X, refinadas via método de LeBail, mostraram, além da fase desejada BiFeO_3 , a presença de fases espúrias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Uma exceção foi amostra produzida via NH_4OH e com um excesso de 5 mol% de átomos de ferro, que apresentou apenas a fase BiFeO_3 . O refinamento estrutural apontou também a possibilidade de o BiFeO_3 possuir uma estrutura monoclínica ao invés da romboedral. As medidas de microscopia (MEV) e de EDS mostraram que as amostras produzidas com KOH como agentes complexantes, apresentaram resíduos de K na sua estrutura.

Palavras-Chave: materiais cerâmicos, magnetoelétricos, BiFeO_3 , sol-gel

ABSTRACT

Paulo Vitor Sochodolak. Preparation and characterization of the BiFeO₃ multiferroic magnetoelectric compound synthesized by sol-gel method.

The multiferroics materials are defined as a specific class of materials that present at least two of the following characteristics: a spontaneous magnetization, that can be reoriented through the application of a external magnetic field; a spontaneous polarization, that can be reoriented through the application of a external electric field; and a spontaneous elastic deformation, that can be reoriented through the application of a external mechanic tension. Amongst these materials the BiFeO₃ is distinguished (its have one of the highest effect among the known magnetoelectrics compounds). Nanosized grains are desirable in a preparation route of this compound. Among the several existing alternative techniques, the sol-gel chemistry is one technique capable to get materials with high degree of pureness and nanosized particles. In this work the BiFeO₃ powders were obtained by sol-gel method using different hydroxides as: NaOH, KOH and NH₄OH. The obtained gel was dried in a stove for 24 hours in 100 °C for posterior heat treatments in 600 and 700 °C with calcination times that varies of 1 until 2 hours. The obtained material was analyzed through X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis(TG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The temperatures of heat treatments, as well as the Neél (T_N) and Curie (T_C) temperatures, were determined by the thermal analyses. The X-rays diffraction patterns, that were refined using the LeBail method, had shown, beyond the BiFeO₃ phase of, the presence of spurious phases (Bi₂Fe₄O₉ and Bi₂₅FeO₄₀). As an exception, the 5 mol% excess of iron atoms sample produced with NH₄OH had presented only the BiFeO₃ phase. The structural refinement also pointed the possibility of the BiFeO₃ to have a monoclinical structure instead of the rhombohedral structure. The microscopy (SEM) and EDS measurements had shown that the samples produced with KOH as complexing agent, had presented residues of K in its structures.

Keywords: ceramic materials, magnetoelectrics, BiFeO₃, sol-gel