

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**RELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE SÍNTESE DE PRECURSORES
PARTICULADOS FERROICOS E A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
MAGNETOELÉTRICOS TEXTURADOS**

RAFAEL RODRIGO GAROFALO PARANHOS

**SÃO CARLOS-SP
2015**

RAFAEL RODRIGO GAROFALO PARANHOS

**RELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE SÍNTESE DE PRECURSORES
PARTICULADOS FERROICOS E A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
MAGNETOELÉTRICOS TEXTURADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Física como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título de doutor em Física.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ducinei Garcia

**SÃO CARLOS
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P223r Paranhos, Rafael Rodrigo Garofalo
Relação entre os métodos de síntese de precursores
particulados ferroicos e a obtenção de compósitos
magnetoelétricos texturados / Rafael Rodrigo
Garofalo Paranhos. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
145 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Compósito magnetoelétrico. 2. Acoplamento ME
self-bias. 3. Texturização. 4. Orientação
preferencial. 5. Propriedades magnéticas. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rafael Rodrigo Garofalo Paranhos, realizada em 04/09/2015:

Prof. Dra. Ducinei Garcia
UFSCar

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
UFSCar

Prof. Dr. Cláudio José Magon
IFSC/USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
UFSCar

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese ao meu filho, Felipe Oliveira Paranhos

AGRADECIMENTOS

A Deus;

aos meus pais, por todo o apoio recebido, e porque sem eles não conseguiria alcançar meus objetivos;

à professora Dr.^a Ducinei Garcia, por sua orientação;

à professora Dr.^a Menka Jain, pela orientação e pelo acolhimento durante o período de estágio no exterior, na Universidade de Connecticut (UConn);

aos Professores Dr. José Antonio Eiras e Dr. Fábio Luis Zabotto, pelas valiosas discussões;

ao grupo de cristalografia da USP de São Carlos, especialmente à professora Yvonne P. Mascarenhas, pela permissão de uso do laboratório de difração de raio X, e ao técnico Sr. José Lopes da Rocha pelo apoio na realização dos ensaios;

ao Professor Dr. Adilson Ap. J. Oliveira e ao Msc Korllvary R. C. P. Jimenez, pela realização das medidas magnetostrictivas;

aos técnicos Francisco José Picon, pelo auxílio técnico no desenvolvimento do trabalho, e Natália Aparecida Zanardi, pela paciência e auxílio na obtenção de micrografias eletrônicas de varredura;

aos Técnicos da UConn: Dr. Jack Gromek (X-ray Lab); Gary Lavigne (GCMS Lab); Dr.^a. Laura Pinatti (Thermal Analysis Lab); Dr Lichun Zhang (SEM Lab), pelo apoio e auxílio;

ao Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr. e ao técnico Vitor A. do Sacramento, pelas medidas e treinamento na técnica EBSD de microscopia realizadas no LCE-DeMA-Ufscar;

aos amigos e colegas do Grupo de Materiais ferrosos – André, Diego, Flávia, Flávio e

ao Programa de Pós-graduação em Física da Ufscar pelo apoio financeiro com a cessão da bolsa de doutorado Capes e ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior pelo apoio financeiro durante o estágio de doutoramento na Universidade de Connecticut, EUA.

*“A verdadeira motivação vem de realização, desenvolvimento pessoal,
satisfação no trabalho e reconhecimento. ”*

Frederick Herzberg

RESUMO

Realizaram-se estudos de síntese e de caracterização das propriedades físicas do sistema compósito $67,5(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) + 32,5(\text{PbTiO}_3)$, ou simplesmente PMN-PT, como fase ferroelétrica, e da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ou BaM, como fase magnética. A escolha dessas fases baseou-se nas propriedades excepcionais que ambas apresentam. A perovskita complexa PMN-PT, tanto na forma monocristalina como policristalina, apresenta soluções sólidas com os maiores coeficientes piezoelétricos conhecidos, particularmente as de composição na região do contorno morfotrópico de fases, como é o caso da 32,5% mol de PT. A fase BaM, ou hexaferrita de bário, apresenta relativamente alta anisotropia de propriedades magnéticas devido à sua estrutura cristalográfica hexagonal (refletida em partículas que crescem em formato não equiaxial) e fácil magnetização ao longo do eixo cristalográfico-*c*. O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção e a caracterização de compósitos magnetoelétricos (volumétricos ou como nanoestruturas bidimensionais) texturados de PMN-PT/BaM, explorando-se as características quasi-piezomagnéticas e a anisotropia microestrutural/cristalográfica/magnética da fase BaM. Com uma proporção molar de 80/20 entre a fase ferroelétrica e a magnética, foram utilizadas diferentes rotas de síntese e de processamento de materiais para a produção de compósitos com conectividade 0-3, quando no caso de corpos cerâmicos volumétricos; ou 0-3 e 2-2, quando no caso de filmes finos. Os métodos Pechini, sol-gel, de coprecipitação e de reação no estado sólido foram utilizadas na síntese dos pós e/ou soluções; o método de sinterização assistida por pressão, para a densificação dos corpos volumétricos, e a técnica “*spin-coating*”, para a deposição dos filmes. As caracterizações físicas, elétricas, magnéticas e magnetoelétricas buscaram evidenciar a influência das propriedades da fase BaM nas diferentes configurações de compósitos. De forma prospectiva e ainda não exaustiva, foram avaliadas as relações entre os parâmetros experimentais das diversas rotas de síntese (com maior foco na fase hexaferrita de bário) e a produção de compósitos cerâmicos do sistema PMN-PT/BaM. Encontrou-se que as características finais dos materiais preparados, em especial o comportamento histerético do coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético aplicado, foram altamente susceptíveis às variações da morfologia, tamanho e orientação dos grãos da hexaferrita de bário, que, por sua vez, dependem das rotas de síntese e de sinterização aplicadas.

Palavras-chave: Compósito magnetoelétrico. Acoplamento ME *self-bias*. Texturização. Orientação preferencial. Propriedades magnéticas. Propriedades ferroelétricas.

ABSTRACT

This study analyses the relationships between synthesis routes and physical properties of the composite system $67.5(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) + 32.5(\text{PbTiO}_3)$, or simply PMN-PT, as ferroelectric phase and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, or BaM, as magnetic phase. The choice of phases was based on the exceptional properties that both PMN-PT and BaM possess: solid solutions of the complex perovskite PMN-PT in both monocrystalline and polycrystalline forms, particularly those whose composition lies within the region of morphotropic boundary phases, have the largest known piezoelectric coefficients. BaM, or barium hexaferrite, presents relatively high property anisotropy due to its hexagonal crystal structure (expressed in particles that grow in non-equiaxed format) and easy magnetization along the c-crystallographic axis. Thus, the main objective of this work was to obtain and characterize magnetoelectric composites (either volumetric or as two-dimensional nanostructures) textured from PMN-PT/BaM, by exploiting the quasi-piezomagnetic characteristics and the microstructural, crystallographic and magnetic anisotropy of the BaM phase. With a molar ratio of 80/20 between the ferroelectric and magnetic phases, different routes of synthesis and processing were used for the production of three-dimensional ceramic composites with 0-3 connectivity, or thin films with 0-3 and 2-2 connectivity. The Pechini, sol-gel, co-precipitation, and solid state reaction techniques were applied for the synthesis of powders and/or solutions; the pressure-assisted sintering method was used for the densification of three-dimensional bodies; and the spin-coating technique was employed for the deposition of films. Physical, electrical, magnetic and magnetoelectric characterizations were performed in order to clarify the influence of the BaM phase upon composites of different configurations. In a prospective yet not exhaustive manner, relations were assessed among the experimental parameters of the various synthesis routes (with greater focus on the barium hexaferrite phase) and the production of ceramic composites of PMN-PT/BaM system. It was found that the final characteristics of the prepared materials, particularly the hysteresis behavior of the magnetoelectric coefficient as a function of applied magnetic field, were highly susceptible to variations in the morphology, size and orientation of barium hexaferrite grains, which, in turn, depended on the synthesis and sintering routes applied.

Keywords: Magnetoelectric composite. Self-bias coupling. Texture. Preferred orientation. Magnetic properties. ferroelectric properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE HECKMAN ILUSTRANDO AS RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES FERROICAS COMUMENTE PRESENTES EM MATERIAIS MULTIFERROICOS.....	28
FIGURA 2 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO ILUSTRANDO COMPARATIVAMENTE O COMPORTAMENTO DA DEPENDÊNCIA DO H DC BIAS PARA MATERIAIS MAGNETOELÉTRICOS COMPÓSITOS CONVENCIONAIS E DO TIPO <i>SELF-BIAS</i> ...	32
FIGURA 3 – DESENHO REPRESENTATIVO DOS MECANISMOS DE GERAÇÃO DO EFEITO ME DEVIDO AO COMPORTAMENTO MAGNETOSTRICTIVO. (A) MAGNETOSTRICTIÇÃO HISTERÉTICA E (B) MAGNETOSTRICTIÇÃO “NORMAL”	33
FIGURA 4 – (A) ILUSTRAÇÃO DA PARTE REAL E IMAGINÁRIA DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA; (B) ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES CONTRIBUIÇÕES PARA A POLARIZAÇÃO ELÉTRICA EM UM MATERIAL DIELÉTRICO	34
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO LAÇO DE HISTERESE DE UM MATERIAL FERROELÉTRICO DISPLACIVO	35
FIGURA 6 – DESENHO REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA DO PMN-PT	36
FIGURA 7 – DIAGRAMA DE FASE PARA AS ESTRUTURAS CRYSTALOGRAFICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PT NO SISTEMA (1-x) PMN- (x) PT	37
FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DOS MOMENTOS DE DIPOLOS DOS <i>SPINS</i> PARA: (1) DIAMAGNETISMO; (2) PARAMAGNETISMO; (3) FERROMAGNETISMO; (4) ANTIFERROMAGNETISMO; (5) FERRIMAGNETISMO.....	39
FIGURA 9 – ILUSTRAÇÃO DO LAÇO DE HISTERESE FERROMAGNÉTICA ONDE A E D SÃO A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO; B E E SÃO A MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE E C E F SÃO OS CAMPOS COERCITIVOS	41
FIGURA 10 – DESENHO ILUSTRATIVO DO EFEITO MAGNETOSTRICTIVO.....	42
FIGURA 11 – (A) DESENHO ILUSTRATIVO DO FORMATO DAS PARTÍCULAS ESPERADO PARA A HEXAFERRITA DE BÁRIO DO TIPO M. (B) MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO DO GRÃO DE BAM.....	43
FIGURA 12 – DESENHO ESQUEMÁTICO PARA A ESTRUTURA A HEXAFERRITA DE BÁRIO (BaFe ₁₂ O ₁₉)	43
FIGURA 13 – DIAGRAMA DE FASE PARA O SISTEMA BaO-Fe ₂ O ₃	44
FIGURA 14 – FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA FASE FERROELÉTRICA PMN-PT PELO MÉTODO DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	51
FIGURA 15 – FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA FASE FERRIMAGNÉTICA BAM PELO MÉTODO DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	53
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO PMN-PT PELO MÉTODO QUÍMICO SOL-GEL	55
FIGURA 17 – ILUSTRAÇÃO DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE PRECURSORES NO MÉTODO DE PECHINI – (A) REAÇÃO DE QUELAÇÃO E (B) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	56
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE BAM PELO MÉTODO QUÍMICO PECHINI... 57	57
FIGURA 19 – FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO SE SÍNTESE DE NANO PARTÍCULAS DE BAM PELO MÉTODO QUÍMICO DE COPRECIPITAÇÃO	60
FIGURA 20 – DESENHO ILUSTRATIVO DA CONECTIVIDADE 0-3 ENTRE AS FASES PRECURSORAS	61
FIGURA 21 – DESENHO ILUSTRATIVO DO PROCEDIMENTO ADOTADO PARA O CONTROLE DA PERDA DE PBO DURANTE A SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	62
FIGURA 22 – DESENHO ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO ASSISTIDO POR PRESSÃO UNIAXIAL POR FORJAMENTO A QUENTE.....	62
FIGURA 23 – CURVA DE CONTRAÇÃO LINEAR RELATIVA E TAXA DE CONTRAÇÃO RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CORPO CERÂMICO A VERDE DE BAM.....	64
FIGURA 24 – CURVA DE CONTRAÇÃO LINEAR RELATIVA E TAXA DE CONTRAÇÃO RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AMOSTRA A VERDE DO COMPÓSITO PMN-PT/BAM	65

FIGURA 25 – DESENHO ILUSTRATIVO DO PROCEDIMENTO DE CORTES PARA A ANÁLISE DAS PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS E FÍSICAS - (A) CORTE CUJO VETOR NORMAL, INDICADO PELA SETA VERMELHA, ESTÁ PERPENDICULAR AO EIXO DE PRESSÃO APLICADA; (B) CORTE CUJO VETOR NORMAL, INDICADO PELA SETA VERMELHA, ESTÁ PARALELO AO EIXO DE PRESSÃO APLICADA	67
FIGURA 26 – DESENHO ILUSTRATIVO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS PELO MÉTODO DE <i>SPIN COATING</i>	68
FIGURA 27 – DESENHO ILUSTRATIVO DO FILME DE CONECTIVIDADE 2-2 DEPOSITADO SOB O SUBSTRATO Si/PT (111).....	68
FIGURA 28 – DESENHO ILUSTRATIVO DO FILME DE CONECTIVIDADE 0-3 DEPOSITADO SOB O SUBSTRATO Si/PT (111).....	69
FIGURA 29 – DESENHO ILUSTRATIVO DA METODOLOGIA DE DUAS PONTAS PARA O LEVANTAMENTO DA CURVA DE I X V DAS AMOSTRAS	71
FIGURA 30 – DESENHO ILUSTRATIVO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA A AQUISIÇÃO DAS MEDIDAS DIELÉTRICAS	73
FIGURA 31 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O PÓ CALCINADO DE PMN-PT OBTIDO PELO MÉTODO DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	76
FIGURA 32 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DO PÓ DE PMN-PT CALCINADO OBTIDO PELO MÉTODO DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	76
FIGURA 33 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIO-X EM TRÊS DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO PARA ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE PARA BAM OBTIDA PELO MÉTODO DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	78
FIGURA 34 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DO PÓ DE BAM CALCINADO A 1200°C/4H.....	79
FIGURA 35 – ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS PARA O PÓ PRECURSOR DE BAM OBTIDO PELO MÉTODO DE PECHINI E TRATADO TERMICAMENTE A 200°C/4H.....	81
FIGURA 36 – ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS PARA O PÓ PRECURSOR DE BAM OBTIDO PELO MÉTODO DE PECHINI E TRATADO TERMICAMENTE A 450°C/4H.....	82
FIGURA 37 – PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O ESTUDO DE MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE NO ESTÁGIO DE PRÉ-CALCINAÇÃO	83
FIGURA 38 – PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE PARA O ESTÁGIO DE CALCINAÇÃO PARA AS AMOSTRAS BAM-1 E BAM-2 CALCINADAS À TEMPERATURA DE 750°C/3H E 1200°C/3H	85
FIGURA 39 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE NO ESTÁGIO DE CALCINAÇÃO DA AMOSTRA BAM-2	86
FIGURA 40 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS PARA A AMOSTRA BAM-2 CALCINADO A 1200°C/3H.....	87
FIGURA 41 – ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS PARA O PÓ PRECURSOR DE BAM OBTIDO PELO MÉTODO DE PECHINI COM PH8 E TRATADO TERMICAMENTE A 200°C/4H	88
FIGURA 42 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE NO ESTÁGIO DE PRÉ-CALCINAÇÃO E CALCINAÇÃO DA AMOSTRA BAM_PEC_PH8.....	89
FIGURA 43 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS PARA A AMOSTRA BAM_PEC_PH8 CALCINADO A 850°C/3H.....	89
FIGURA 44 – ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS PARA O PÓ PRECURSOR DE BAM OBTIDO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	91
FIGURA 45 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIO-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, DAS AMOSTRAS BAM_CoPREC. (A) AMOSTRA AS WASHED À TEMPERATURA AMBIENTE; (B) AMOSTRA CALCINADA A 750°C/3H	91
FIGURA 46 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS PARA A AMOSTRA BAM_CO-PREC CALCINADO A 750°C/3H.....	92

FIGURA 47 – CURVA DO CICLO DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AS AMOSTRAS EM PÓ. (A) BAM_RES; (B) BAM_PEC_PH2; (C) BAM_PEC_PH8; (D) BAM_COPREC.	94
FIGURA 48 – PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. (A) BAM_RES; (B) BAM_PEC_PH2; (C) BAM_PEC_PH8; (D) BAM_COPREC.	97
FIGURA 49 – CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC (EXTRAÍDA DA PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. (A) BAM_RES; (B) BAM_PEC_PH2; (C) BAM_PEC_PH8; (D) BAM_COPREC.	99
FIGURA 50 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA AS AMOSTRAS DE FILMES FINOS COMPÓSITOS.	102
FIGURA 51 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NO MODO DE ELÉTRONS RETRO ESPALHADOS PARA OS FILMES: (A) CONECTIVIDADE 2-2; (B) CONECTIVIDADE 0-3.	103
FIGURA 52 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, À TEMPERATURA AMBIENTE, DA AMOSTRA VOLUMÉTRICA DE PMN-PT SINTERIZADA CONVENCIONALMENTE.	104
FIGURA 53 – CICLO DE POLARIZAÇÃO ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO, À TEMPERATURA AMBIENTE, A UMA FREQUÊNCIA DE 10HZ PARA A AMOSTRA VOLUMÉTRICA DE PMN-PT.	105
FIGURA 54 – CURVA DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA REAL E IMAGINÁRIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA FREQUÊNCIA PARA A AMOSTRA VOLUMÉTRICA DE PMN-PT.	106
FIGURA 55 – PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA OS CORTES PARALELO E PERPENDICULAR DAS AMOSTRAS DE BAM_RES FORJADAS A QUENTE E SINTERIZADAS CONVENCIONALMENTE.	108
FIGURA 56 – DESENHO ILUSTRATIVO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL OBTIDA A PARTIR DOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO APLICADOS. (A) MORFOLOGIA DE UM ÚNICO GRÃO HEXAGONAL, DESTACANDO OS EIXOS CRISTALOGRAFICOS; (B) REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS GRÃOS DE BAM NO CORTE PARALELO.	109
FIGURA 57 – CURVAS DO CICLO DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA OS CORTES PARALELO E PERPENDICULAR DAS AMOSTRAS MONOFÁSICAS DE BAM. (A) BAM-CONV-//; (B) BAM-CONV-⊥; (C) BAM-FQ-//; (D) BAM-FQ-⊥.	110
FIGURA 58 – PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. (A) BAM-FQ-//; (B) BAM-FQ-⊥; (C) BAM-CONV-//; (D) BAM-CONV-⊥.	112
FIGURA 59 – DESENHO REPRESENTATIVO DO COMPORTAMENTO DA PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA MATERIAIS COM ESTRUTURA CRISTALOGRAFICA HEXAGONAL.	113
FIGURA 60 – CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC (EXTRAÍDA DA PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO. (A) BAM-FQ-//; (B) BAM-FQ-⊥; (C) BAM-CONV-//; (D) BAM-CONV-⊥.	114
FIGURA 61 – (A E B) CURVA DE MAGNETIZAÇÃO; (C E D) CURVA DE MAGNETOSTRICÇÃO E (E F) CURVA DA PRIMEIRA DERIVADA DA MAGNETOSTRICÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO A AMOSTRAS PARA O CORTE PARALELO E PERPENDICULAR DA AMOSTRA DE BAM FORJADA A QUENTE.	117
FIGURA 62 – PERFIS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PARA OS CORTES PARALELO (LINHA SÓLIDA CINZA) E PERPENDICULAR (LINHA SÓLIDA PRETA) PARA OS COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS. (A) COMP_FQ_1200°C/0,5H; (B) COMP_FQ_1100°C/0,5H; (C) COMP_FQ_1000°C/0,5H; (D) COMP_CONV_1100°C/3H.	119
FIGURA 63 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM MODO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS DAS SUPERFÍCIES FRATURADA (FACE PERPENDICULAR) DOS COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS. (A E B) COMP_CONV_1100°C/3H; (C E D) COMP_FQ_1000°C/0,5H; (E E F) COMP_FQ_1100°C/0,5H; (G E H) COMP_FQ_1000°C/0,5H.	121
FIGURA 64 – CICLO DE POLARIZAÇÃO ELÉTRICA VERSUS CAMPO ELÉTRICO APLICADO, À TEMPERATURA AMBIENTE, A 10HZ, PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H.	125
FIGURA 65 – CURVA DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA REAL E IMAGINÁRIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA FREQUÊNCIA PARA A AMOSTRA VOLUMÉTRICA DE COMP_FQ_1000°C/0,5H.	126

FIGURA 66 – CURVA DE MAGNETIZAÇÃO VERSUS CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, NORMALIZADO PELA PORCENTAGEM DE VOLUME DA FASE BAM INSERIDO NO COMPÓSITO PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H. (A) CORTE PARALELO; (B) CORTE PERPENDICULAR.	127
FIGURA 67 – PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, NORMALIZADO PELA PORCENTAGEM DE VOLUME DA FASE BAM INSERIDO NO COMPÓSITO PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H. (A) CORTE PARALELO; (B) CORTE PERPENDICULAR.	128
FIGURA 68 – CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC (EXTRAÍDA DA PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H(A) CORTE PARALELO; (B) CORTE PERPENDICULAR.	130
FIGURA 69 – (A) CURVA DE MAGNETIZAÇÃO; (B) CURVA DE MAGNETOSTRICÇÃO E (C) CURVA DA PRIMEIRA DERIVADA DA MAGNETOSTRICÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H NO CORTE PARALELO.....	132
FIGURA 70 – CURVA DO COEFICIENTE DE VOLTAGEM MAGNETOELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, À TEMPERATURA AMBIENTE, COM CAMPO MAGNÉTICO AC DE 50e A 1kHz.....	134

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA AS AMOSTRAS DE BAM EM PÓ SINTETIZADOS PELAS QUATRO ROTAS PROPOSTAS.....	95
TABELA 2 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, EXTRAÍDAS DA PRIMEIRA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AS AMOSTRAS DE BAM EM PÓ SINTETIZADAS PELAS QUATRO ROTAS PROPOSTAS.....	98
TABELA 3 – PONTOS REPRESENTATIVOS DOS PICOS DA CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AMOSTRAS EM PÓ DE BAM OBTIDAS PELAS QUATRO ROTAS DE SÍNTESE PROPOSTA.....	100
TABELA 4 – PONTOS REPRESENTATIVOS DOS PICOS DA CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA AS AMOSTRAS VOLUMÉTRICAS MONOFÁSICAS DE BAM SINTERIZADAS CONVENCIONALMENTE E FORJADAS A QUENTE NOS CORTES PARALELO E PERPENDICULAR. .	115
TABELA 5 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, DAS AMOSTRAS VOLUMÉTRICAS MONOFÁSICAS SINTERIZADAS CONVENCIONALMENTE E FORJADAS A QUENTE PARA OS CORTES PARALELO E PERPENDICULAR.....	116
TABELA 6 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA O ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO REALIZADO NAS AMOSTRAS COMPÓSITAS	123
TABELA 8 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H.....	129
TABELA 8 – PONTOS REPRESENTATIVOS DOS PICOS DA CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H NOS CORTES PARALELO E PERPENDICULAR.....	130
TABELA 9 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE MAGNETOELÉTRICO, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H NO CORTE PARALELO.....	134

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CARACTERÍSTICAS DOS PRECURSORES ÓXIDOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE PÓS DE PMN-PT PELO MÉTODO DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO E SEUS RESPECTIVOS TRATAMENTOS PRÉVIOS À SÍNTESE	49
QUADRO 2 – LISTA DE PRECURSORES ÓXIDOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE BAM	52
QUADRO 3 – LISTA DE PRECURSORES UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DO PMN-PT PELO MÉTODO SOL-GEL	54
QUADRO 4 – LISTA DE PRECURSORES UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DA BAM PELO MÉTODO PECHINI	56
QUADRO 5 – LISTA DE PRECURSORES UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DA BAM PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	59
QUADRO 6 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA A AMOSTRA VOLUMÉTRICA MONOFÁSICA DE PMN-PT	106
QUADRO 7 – SUMARIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, À TEMPERATURA AMBIENTE, PARA A AMOSTRA COMP_FQ_1000°C/0,5H	126

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
2.1	Materiais multiferroicos	27
2.1.1	<i>Acoplamento magnetoelétrico</i>	29
2.1.2	<i>Materiais Compósitos</i>	29
2.1.3	<i>Comportamento self-bias em materiais compósitos</i>	31
2.2	Propriedades ferroicas	33
2.2.1	<i>Materiais dielétricos</i>	33
2.2.1.1.	<u>Fase ferroelétrica – PMN-PT</u>	34
2.2.2	<i>Materiais magnéticos</i>	37
2.2.2.1.	<u>Fase Ferrimagnética – BaM</u>	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Escolha de materiais e métodos	47
3.2	Síntese dos materiais	47
3.3	Método: misturas de óxidos	48
3.3.1	<i>Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo</i>	48
3.3.2	<i>Hexaferrita de bário</i>	52
3.4	Método: sol-gel	53
3.4.1	<i>Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo</i>	54
3.5	Método: Precursores poliméricos modificados (método Pechini)	55
3.5.1	<i>Hexaferrita de bário sob condição de pH ácido</i>	56
3.5.2	<i>Hexaferrita de bário sob condição de pH básico</i>	58
3.6	Método: Coprecipitação	58
3.6.1	<i>Hexaferrita de bário</i>	59
3.7	Processamento cerâmico dos materiais	60
3.7.1	<i>Conformação dos corpos a verde</i>	60
3.7.2	<i>Sinterização dos corpos a verde</i>	61
3.7.2.1.	<u>Método de sinterização: convencional</u>	61
3.7.2.2.	<u>Método de sinterização: forjamento a quente assistido por pressão uniaxial</u>	62
3.7.2.3.	<u>PMN-PT</u>	62
3.7.2.4.	<u>BaM</u>	63
3.7.2.5.	<u>Compósito magnetoelétrico</u>	65
3.8	Cortes e preparação das amostras	66

3.9	Deposição de filmes finos	67
3.10	Técnicas de caracterização	69
3.10.1	<i>Análises térmicas</i>	69
3.10.2	<i>Difratometria de raio-X</i>	70
3.10.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	70
3.10.4	<i>Densidade</i>	71
3.10.5	<i>Resistividade elétrica</i>	71
3.10.6	<i>Caracterização dielétrica</i>	72
3.10.7	<i>Caracterização ferroelétrica</i>	73
3.10.8	<i>Caracterização das propriedades magnéticas e magnetostrictivas</i>	73
3.10.9	<i>Caracterização das propriedades magnetoelétricas</i>	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	Síntese dos pós	75
4.1.1	<i>PMN-PT – Reação no estado sólido</i>	75
4.1.2	<i>Hexaferrita de bário – Reação no estado sólido</i>	77
4.1.3	<i>Hexaferrita de bário – rotas químicas</i>	79
4.1.4	<i>Hexaferrita de bário – Método Pechini com pH2</i>	80
4.1.5	<i>Hexaferrita de bário – Método Pechini com pH8</i>	87
4.1.6	<i>Hexaferrita de bário – Método de Coprecipitação</i>	90
4.1.6.1.	<u>Propriedades magnéticas dos pós de BaM</u>	93
4.2	Caracterização dos filmes finos e amostras volumétricas	101
4.2.1	<i>Filmes finos compósitos</i>	101
4.2.2	<i>Análise das amostras volumétricas das fases individuais</i>	103
4.2.2.1.	<u>Amostra volumétrica de PMN-PT</u>	104
4.2.2.2.	<u>Amostra volumétrica de BaM</u>	106
4.2.2.3.	<u>Amostra volumétrica do compósito</u>	118
4.2.2.4.	<u>Compósito FQ – 1000°C</u>	124
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	135
6	TRABALHOS FUTUROS	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1 INTRODUÇÃO

Materiais multiferroicos são caracterizados por apresentarem simultaneamente duas ou mais ordens ferroicas, como ferroelétrica, (anti-)ferro/ferrimagnética e ferroelástica. Tais materiais têm despertado grande interesse devido a seu grande potencial para aplicações como: sensores, transdutores, dispositivos de memória e geração de energia. Contudo, apenas a coexistência dessas ordens não é suficiente para as aplicações tecnológicas, se faz necessária uma forte interação de acoplamento entre elas. Dentre os materiais multiferroicos, destacam-se aqueles que possuem a coexistência e acoplamento das ordens de carga e de spin denominados materiais magnetoelétricos. Existem dois tipos de acoplamento: o intrínseco, no qual os ordenamentos estão presentes em uma única fase, e o extrínseco, no qual cada ordenamento ferroico ou mais de um ordenamento estão presentes em fases distintas.

Os materiais intrínsecos podem ser divididos segundo os mecanismos de origem do acoplamento magnetoelétrico (ME) em duas classes: I e II. Os de classe I são aqueles em que os ordenamentos de carga e de spin são gerados de forma independente e distinta. Os de classe II, por sua vez, são aqueles em que o ordenamento de carga surge devido ao ordenamento de spin. Esse tipo de acoplamento apresenta, idealmente, uma resposta histerética, ou seja, um efeito de memória da polarização (magnetização) em função dos campos magnéticos (elétricos) aplicados. Os mecanismos microscópicos para a geração do acoplamento ME intrínseco são: (a) anisotropia de um único íon, em que ocorre a distorção dos íons em relação aos seus ligantes devido à aplicação de um campo elétrico; (b) interação de super-troca simétrica, em que a movimentação dos íons altera as interações de trocas magnéticas; (c) interação antissimétrica de super-troca (contribuição de Dzyaloshinskii-Moriya), em que a inclinação dos spins altera a simetria, e (d) interações dipolares, em que o movimento de íons que carregam um momento magnético altera o campo dipolar e conseqüentemente a anisotropia magnética.

Em materiais compósitos, o acoplamento magnetoelétrico é de natureza extrínseca e, portanto, mecanicamente assistido. Nesse tipo de acoplamento, a interação entre os ordenamentos de carga e magnético dependem do acoplamento do ordenamento elástico entre as fases constituintes. Fatores que influenciam nesse acoplamento são: (a) comportamento elástico das fases constituintes eletrostrictivos/piezoelétricos e magnetostrictivos/piezomagnéticos; (b) conectividade entre as fases; (c) morfologia e comportamento de interface entre os grãos; (d) estrutura cristalográfica e (e) propriedades anisotrópicas. Assim, uma maior compreensão dos mecanismos envolvidos para a obtenção do

comportamento do acoplamento ME em materiais compósitos exige o aprofundamento dos estudos da síntese e do processamento.

Dentre os materiais compósitos, destacam-se aqueles que apresentam um comportamento do tipo *self-bias* para o coeficiente de voltagem do acoplamento magnetoelétrico. Esse comportamento é caracterizado por apresentar valores não nulos do coeficiente magnetoelétrico sob um campo magnético AC sem a necessidade de aplicação de um campo magnético DC. Desde sua descoberta, em 2001, o acoplamento magnetoelétrico do tipo *self-bias* vem despertado grande interesse, principalmente pela possibilidade de miniaturização de componentes eletrônicos e aplicações na Medicina. Esse comportamento pode ser classificado, baseando-se em seus mecanismos de funcionamento, em cinco diferentes categorias, das quais destaca-se o mecanismo a partir do comportamento histerético da magnetostricção. Saliente-se que os relatos na literatura da ocorrência desse comportamento concentram-se em materiais volumétricos e bi-dimensionais, nano-estruturados ou não e com conectividade 2-2. Tal conectividade facilitaria a geração desse comportamento devido, principalmente, ao controle das propriedades a partir da síntese e do processamento cerâmico.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é a investigação da influência das propriedades magnetostrictivas/piezomagnéticas no comportamento magnetoelétrico em materiais compósitos considerando questões como: conectividade, morfologia, propriedades anisotrópicas e a geração do comportamento do tipo *self-bias* devido ao comportamento magnetostrictivo da fase magnética. Para a realização de tal estudo, propõem-se a síntese e a caracterização de compósitos volumétricos magnetoelétricos particulados com conectividade 0-3 e em nanoestruturas bi-dimensionais com conectividade 2-2 e 0-3, com proporção molar 80:20. A fase ferroelétrica escolhida foi o niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo 67,5 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) + 32,5 (PbTiO_3) (PMN-PT), cuja estequiometria encontra-se no contorno morfotrópico de fases, região onde as propriedades piezoelétricas estão maximizadas. A fase magnética escolhida foi a hexaferrita de bário, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM), a qual apresenta propriedades anisotrópicas devido, principalmente, ao seu hábito de crescimento de grão e estrutura cristalina, além de ser interessante do ponto de vista de suas propriedades magnetostrictivas.

A presente tese estrutura-se da seguinte maneira: na seção 2, apresentam-se os conceitos básicos referentes às propriedades multifuncionais dos materiais compósitos e as características dielétricas e magnéticas das fases escolhidas. Na seção 3, apresentam-se os procedimentos experimentais adotados para a síntese e processamento dos materiais propostos e as técnicas

experimentais utilizadas para as caracterizações: estruturais, microestruturais, dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas. Na seção 4, apresentam-se os resultados obtidos e se discute a influência dos métodos de síntese e processamento nas propriedades físicas de interesse, em especial o comportamento do tipo *self-bias*. Na seção 5, apresentam-se as considerações finais sobre os resultados obtidos. E por fim, na seção 6, as atividades futuras surgidas de questionamentos levantados no trabalho realizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento do acoplamento magnetoelétrico em materiais multiferroicos compósitos, em especial o comportamento do tipo *self-bias*.

2.1 Materiais multiferroicos

Podemos definir materiais multiferroicos como sendo aqueles que apresentam dois ou mais ordenamentos ferroicos em sua constituição. Esses ordenamentos possuem uma ou mais regiões com possíveis estados de orientação, chamados de domínios, por exemplo, os domínios magnéticos [1]. A orientação líquida de tais domínios pode ser modificada por ação de uma força/campo externos, como um campo magnético (H), campo elétrico (E) e tensão mecânica (X). Os três ordenamentos ferroicos primários são ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Tais estados de ordenamento são definidos pela presença de variáveis intensivas espontâneas ao sistema: magnetização (M_0), polarização (P_0) e deformação (χ_0). [2]

Considerando um sistema em que as três ordens ferroicas primárias estejam envolvidas, o equilíbrio termodinâmico de um domínio é determinado pela energia livre de Gibbs, que tem sua forma diferencial [3, 4]

$$dG = dU - SdT - \chi_{ij}dX_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i \quad \text{Equação 1}$$

Os índices tensoriais ij referem-se ao sistema cartesiano de coordenadas e variam $i,j=1, 2, 3$. É possível induzir ao sistema o aparecimento de magnetização, polarização e deformação a partir da aplicação de campos externos, assim as variáveis extensivas e intensivas são relacionadas através de coeficientes de acoplamento que dependem diretamente da simetria cristalográfica de cada material.

$$x_{ij} = x_0 + s_{ijkl}X_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k \quad \text{Equação 2}$$

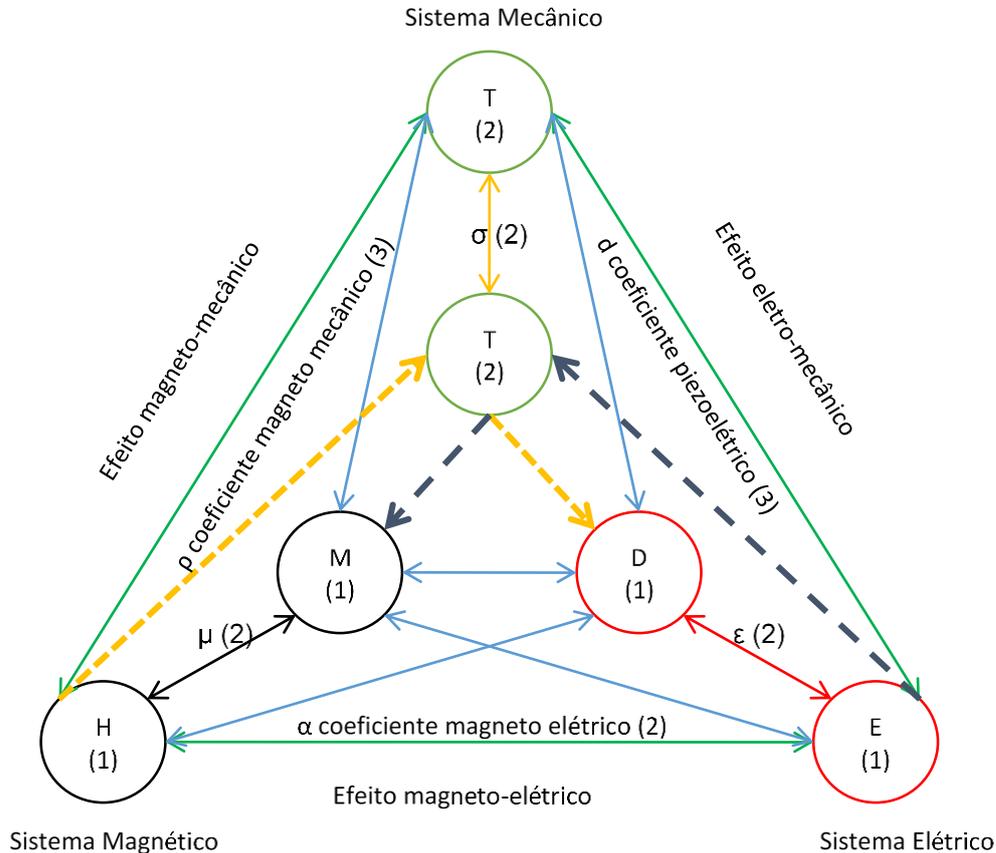
$$P_{ij} = P_0 + \chi_{ij}^E E_j + d_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ij}H_j \quad \text{Equação 3}$$

$$M_{ij} = M_0 + \chi_{ij}^M H_j + Q_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ji}E_j \quad \text{Equação 4}$$

Os parâmetros são: x_0 , P_0 , M_0 , deformação, polarização elétrica e magnetização espontânea; os termos, χ_{ij}^M , são os tensores das constantes elásticas e a susceptibilidade elétrica e magnética, respectivamente; d_{kij} , d_{ijk} , Q_{ijk} , Q_{kij} são os coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos e, por fim, α_{ij} , α_{ji} são os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico. A figura 1 representa um diagrama dos ordenamentos ferroico possíveis, tanto os ordenamentos

primários quanto a possibilidade de interação entre eles gerando o comportamento multiferroico magnetoelétrico [5, 6]

Figura 1 – Diagrama de Heckman ilustrando as relações entre as propriedades ferroicas comumente presentes em materiais multiferroicos



Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de [5].

Analisando a Figura 1, podemos observar que existem, ao menos, duas possibilidades de ocorrer o acoplamento magnetoelétrico – a primeira possibilidade é o acoplamento intrínseco, indicado na figura pelas setas azul claro, que ocorre em materiais de fase única, ou em materiais compósitos em que uma das fases seja multiferroica. Já o acoplamento magnetoelétrico extrínseco, que ocorre, comumente, em materiais multifuncionais compósitos, está indicado pelas setas tracejadas em roxo, para o acoplamento direto, e pelas setas tracejadas azul escuro, para o acoplamento indireto.

2.1.1 Acoplamento magnetoelétrico

A descoberta do efeito magnetoelétrico data de 1888, quando Röntgen pesquisou a magnetização de um dielétrico por meio da sua movimentação em um campo elétrico externo. Já em 1894, P. Curie discutiu o efeito magnetoelétrico através de elementos de simetria em materiais de fase única, conhecidos como materiais multiferroicos intrínsecos (MFI). [3] Os primeiros estudos sobre o acoplamento magnetoelétrico datam dos anos 1960, quando houve um grande número de trabalhos publicados sobre os materiais MFI, especialmente devido à grande possibilidade de aplicação tecnológica. Nessa fase inicial, cerca de 80 compostos foram largamente estudados, dentre os quais o Cr_2O_3 se destaca pelo seu pioneirismo e grande utilização. Contudo, em 1970, os estudos logo foram abandonados devido, principalmente, à observação de um baixo coeficiente do acoplamento ME. Em meados da primeira década do século XXI, estudos do acoplamento magnetoelétrico ressurgem, principalmente com o estudo de novos materiais, denominados multiferroicos compósitos (MFC) ou multiferroicos extrínsecos, propostos por van Suchtelen em 1972. Nesses materiais o acoplamento ME ocorre indiretamente, principalmente devido ao acoplamento mecânico entre as fases constituintes piezoelétrica e magnetostrictiva, as quais não apresentam o acoplamento ME separadamente.

O efeito ME intrínseco é típico de materiais monofásicos, cuja resposta é governada pela relação (equação 8); nesse caso o efeito magnetoelétrico terá uma maior resposta para materiais ferroelétrico e/ou ferromagnéticos. [5] [7] [8] [9]

$$\alpha_{ij} \leq 4\pi\sqrt{\chi_e\chi_m} \text{ (cgs)} \quad \text{Equação 5}$$

A seguir apresentam-se detalhes sobre o comportamento magnetoelétrico em materiais compósitos

2.1.2 Materiais Compósitos

Define-se materiais compósitos como sendo sistemas heteroestruturados constituídos de dois ou mais macro-constituintes, denominados de fase, que sejam preferencialmente insolúveis entre si [2]. Tais fases diferenciam-se entre si em composição química e/ou estrutura. Os compósitos, em geral, são classificados segundo sua conectividade, ou seja, de acordo como as fases constituintes se distribuem ao longo do compósito. Os estudos teóricos destes compósitos se iniciaram em 1972 com van Suchtelen e van den Boomgard em materiais de duas fases. O acoplamento magnetoelétrico nos compósitos depende diretamente do seu tipo de conectividade, pois, como o acoplamento magnetoelétrico é mecanicamente assistido, as

diferentes conectividades apresentam diferentes tipos de interface entre os grãos podendo maximizar ou minimizar os efeitos desejados.

Materiais compósitos podem apresentar simultaneamente as características de cada fase constituinte e/ou características da interação entre as fases. No composto bifásico temos três possíveis interações: (a) efeito soma, caracterizado pela conversão de um estímulo X em uma resposta Y, levando em consideração as frações de cada fase, matematicamente, $Y = f_1x_1 + f_2x_2$. Um exemplo desse efeito é a densidade nos compósitos. (b) Efeito combinação – é caracterizado quando a resposta de um determinado estímulo no compósito ultrapassa os valores da resposta esperados para cada fase em separado. E, por fim, o (c) efeito produto: é quando a fase 1 apresenta resposta Y a um estímulo X e a fase 2 apresenta uma resposta Z para um estímulo Y – um exemplo é o efeito magnetoelétrico.

Sabendo que o acoplamento magnetoelétrico nos materiais compósitos depende diretamente do acoplamento mecânico entre as fases constituintes e que, ao se tratar de compósitos, temos que levar em consideração as interações entre as diferentes propriedades das fases constituintes, os parâmetros que devem ser controlados para que haja a maximização do efeito magnetoelétrico são: (a) minimizar a porosidade do compósito; (b) controlar a difusão entre as fases constituintes e (c) preservar o equilíbrio químico entre as fases constituintes.

Como mencionado anteriormente, nesses materiais o acoplamento mecânico entre as fases constituintes é o principal fator responsável pelo efeito ME, de tal forma que podemos descrever o acoplamento, de uma forma geral, por:

$$ME_H = \frac{\text{Magnético}}{\text{mecânico}} X \frac{\text{mecânico}}{\text{Elétrico}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\alpha_{ME} = k_c q e \quad \text{Equação 7}$$

onde k_c ($0 < k_c < 1$) é um fator de acoplamento entre as fases consecutivas e q e e são os coeficientes piezomagnético e piezoelétrico respectivamente.

O acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos é tido como uma propriedade produto de interação entre as fases. No caso estudado neste trabalho, a propriedade piezoelétrica de uma das fases está acoplada às propriedades magnetostrictivas (piezomagnéticas) da fase magnética, sendo que com a aplicação de um estímulo externo magnético se obtém a conversão dessa energia em um sinal elétrico (considerando $k_c = 1$). Van den Boomgard [10] propôs um modelo simples para a descrição desse efeito, que assume as seguintes condições: (a) constante dielétrica da fase piezoelétrica é muito maior que a da fase

magnética escolhida; (b) os módulos de Young de ambas as fases são iguais e (c) existe um perfeito acoplamento entre as fases. Esse modelo está assim descrito:

$$\left(\frac{dE}{dH}\right)_{compósito} = \left(\frac{\partial x}{\partial H} X \frac{\partial E}{\partial x}\right)_{compósito} = m_{vol} \left(\frac{\partial x}{\partial H}\right)_{magnético} X \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{dielétrico} \quad \text{Equação 8}$$

Ryu e colaboradores [11] propuseram uma modificação nesse modelo assumindo que:

$$dE = dE_3 = g_{33} dT_3 \quad \text{Equação 9}$$

$$dx = \frac{dT_3}{c_{33}} \quad \text{Equação 10}$$

Resultando em:

$$\left(\frac{dE}{dH}\right)_{compósito} = m_{vol} \left(\frac{\partial x}{\partial H}\right)_{magnético} X (1 - m_{vol})(g_{33} c_{33})_{dielétrico} \quad \text{Equação 11}$$

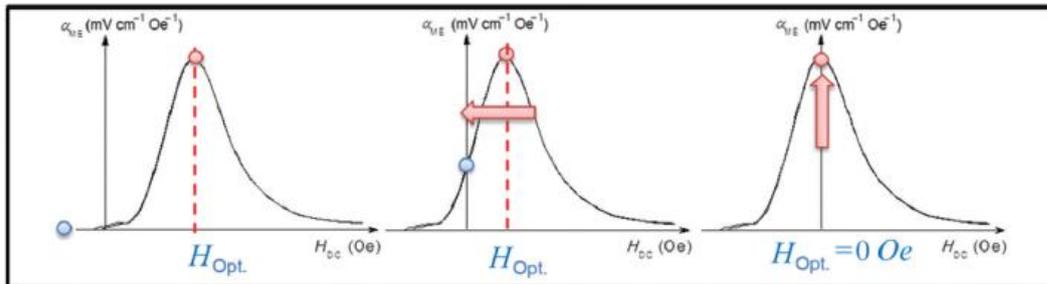
Assim, nota-se que o acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos está diretamente relacionado com as propriedades intrínsecas das fases constituintes, em especial da efetividade do acoplamento elástico entre as fases e das propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas (piezomagnéticas). Para o acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos convencionais, os esforços se concentram em produzir materiais com alto coeficiente magnetoelétrico de voltagem. Para tal, as figuras de mérito são: (a) altos coeficientes magnetostrictivos e piezoelétricos e (b) bom acoplamento mecânico (k_c próximo de 1). Para alcançar esse objetivo, investiu-se principalmente nas mais diversas combinações entre as fases constituintes, suas conectividades e dimensionalidade.

2.1.3 Comportamento self-bias em materiais compósitos

Na seção anterior, apresentaram-se as condições de obtenção e caracterização do comportamento do coeficiente magnetoelétrico para materiais compósitos classificados como convencionais. Nesta seção, será apresentado o desenvolvimento dos materiais magnetoelétricos compósitos com comportamento do tipo *self-bias*, destacando a dependência desse comportamento à resposta da fase magnetostrictivas/piezomagnéticas quando submetida a um campo magnético. De uma forma geral, sob um campo magnético AC constante, o coeficiente magnetoelétrico responde com um pico de máxima intensidade, o qual varia em função do campo magnético DC. Essa dependência surge devido ao comportamento do coeficiente magnetostrictivo em função do campo magnético aplicado. Assim, a otimização do

coeficiente magnetoelétrico depende a otimização do coeficiente magnetostrictivo em função do campo magnético DC aplicado. A Figura 2 ilustra a situação descrita.

Figura 2 – Diagrama esquemático ilustrando comparativamente o comportamento da dependência do H de bias para materiais magnetoelétricos compósitos convencionais e do tipo *self-bias*



Fonte: Adaptado de [12].

Reporta-se a busca da redução do campo magnético DC bias a partir da otimização: (a) da conectividade entre fases; (b) da composição química; (c) da geometria da fase magnetostrictiva. Os resultados apontam uma variação de 6,8kOe a 5Oe [13] devido ao controle dessas características. Contudo, as aplicações tecnológicas que buscavam pela miniaturização de dispositivos eletrônicos continuavam dependentes da aplicação de um campo magnético DC. Para contornar essa dependência, surgem compósitos com comportamento do tipo *self-bias*.

O comportamento *self-bias* em materiais compósitos foi observado pela primeira vez por Srinivasan 2002 et al. [14]. Adicionalmente um comportamento histerético e um α_{ME} remanente em função H_{DC} bias foram observadas em amostras laminadas de LSMO-PZT obtidas pelo método *co-fired*. Já em 2010, Mandal et al. demonstraram que um degrade composicional na fase ferrita em uma estrutura laminar com PZT produziu um coeficiente ME não nulo a campo magnético 0. Yang et al. desenvolveram um método no qual é possível gerar um coeficiente ME não nulo em compósitos laminados convencionais a partir da alteração dos modos vibracionais derivadas de modificações nos terminais de contato elétrico.

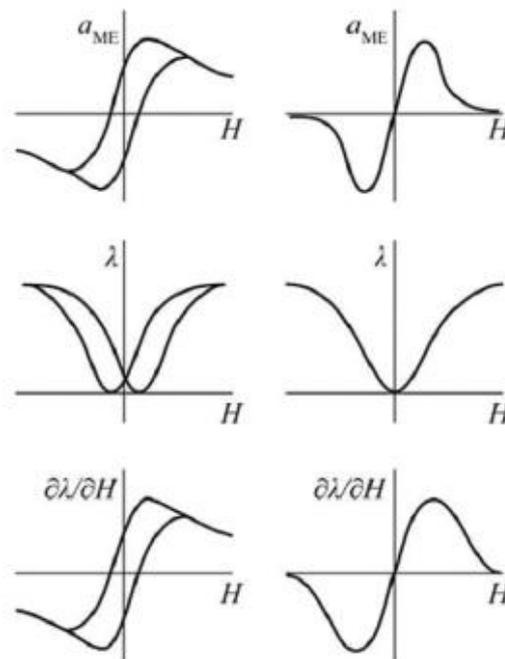
A primeira observação do efeito *self-bias* em materiais compósitos convencionais foi realizada por Yuan et al. [15] em seus estudos com compósito laminar de duas camadas de Ni/PZT. Nesse estudo, destaca-se o entendimento fundamental da influência da estrutura dos domínios magnéticos e do campo de desmagnetização para o efeito *self-bias* em materiais magnetoelétricos. A resposta desse comportamento pode estar relacionada com a natureza da fase magnética, e, assim, com o controle dos campos de desmagnetização e a distribuição de fluxo magnético na fase.

A resposta do acoplamento magnetoelétrico considerando o acoplamento elástico entre duas fases constituintes pode ser representada em função de fatores intrínsecos como [16]:

$$\alpha_{ME} = q \times \left| \frac{d}{\epsilon \times s} \right| \quad \text{Equação 12}$$

onde: q é o coeficiente piezomagnético da fase magnetostrictiva, d constante piezoeétrica, ϵ constante dielétrica, e s coeficiente compliance, sendo que os parâmetros da fase piezoeétrica são independentes do campo magnético aplicado, tem-se que o comportamento do coeficiente magnetoelétrico é diretamente proporcional ao coeficiente piezomagnético e ao coeficiente elástico de acoplamento entre as fases. A Figura 3 ilustra essa dependência

Figura 3 – Desenho representativo dos mecanismos de geração do efeito ME devido ao comportamento magnetostrictivo. (a) magnetostricção histerética e (b) magnetostricção “normal”



Fonte: Adaptado de [12].

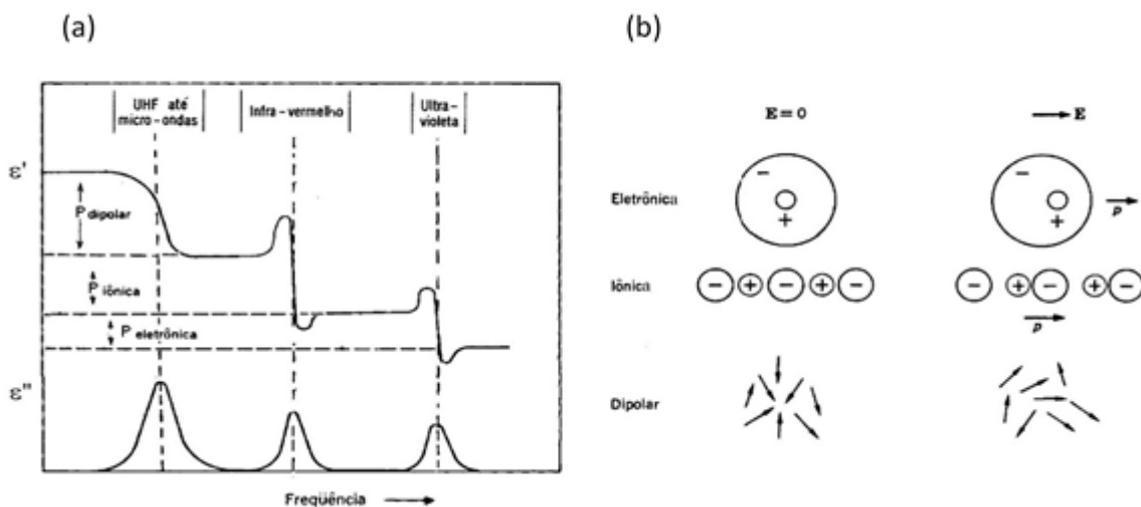
2.2 Propriedades ferroicas

2.2.1 Materiais dielétricos

Materiais dielétricos são definidos como materiais cujas cargas são reorganizadas quando expostos a um campo elétrico externo, de modo a neutralizar a presença do campo no seu interior. Esse realinhamento de cargas resulta na indução de polarização elétrica. [17] [18].

Existem três contribuições fundamentais à polarização, são elas: (a) eletrônica (P_e), (b) iônica ou atômica (P_a) e (c) reorientação dipolar (P_d) [19]. A polarização eletrônica ocorre devido ao movimento relativo da nuvem eletrônica nos átomos em relação ao núcleo. A contribuição iônica ocorre em consequência do deslocamento relativo entre íons na rede cristalina. Já a polarização dipolar ocorre devido à reorientação dos dipolos elétricos permanentes no material [1, 20]. A Figura 4 representa de forma esquematizada cada contribuição.

Figura 4 – (a) Ilustração da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da frequência; (b) Ilustração das diferentes contribuições para a polarização elétrica em um material dielétrico



Fonte: Adaptado de [1].

2.2.1.1. Fase ferroelétrica – PMN-PT

O fenômeno da ferroeletricidade foi descoberto em 1921, quando J Valasek estudava as propriedades do efeito piezoelétrico, no sal de Rochelle [21]. Contudo, apenas com o descobrimento do BaTiO_3 , em 1945, notou-se um crescimento na pesquisa científica desse tipo de materiais. Entre 1945 e 1980, destaca-se o desenvolvimento de materiais piezoelétricos como o titanato zirconato de chumbo (PZT) e materiais relaxores como o niobato de magnésio e mhumbo. [22].

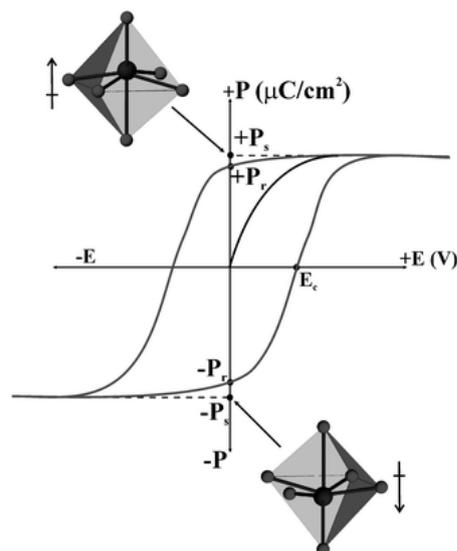
Materiais ferroelétricos pertencem às 10 classes cristalinas que não possuem centro de simetria (assimétricas); adicionalmente possuem um único eixo polar e, conseqüentemente, uma polarização elétrica espontânea em um dado intervalo de temperatura, que essa pode ser chaveada, ou seja, pode ocorrer a mudança de direção pela aplicação de um campo elétrico externo. Assim, as duas características básicas que identificam os materiais ferroelétricos são:

(a) a presença da polarização espontânea e (b) a possibilidade de chaveamento com a aplicação de um campo externo.

A propriedade que caracteriza os materiais como sendo ferroelétricos é a histerese ferroelétrica. Na Figura 5 está representada uma curva de histerese de um material ferroelétrico (com destaque na ilustração); a orientação dos dipolos incluídos. Partindo de um campo elétrico nulo e aumentando o campo na direção positiva, temos um aumento da polarização devido ao movimento das paredes de domínios a campos mais baixos, seguido da rotação dos dipolos em campos mais altos. Dessa forma, o material atinge seu estado saturado, em que todos os dipolos estão alinhados com o campo aplicado. O valor do campo necessário para essa saturação é denominado campo de saturação. Reduzindo o campo aplicado de volta a zero, vemos que a polarização volta por um outro caminho, o ramo superior do laço de histerese e, efetivamente, passa a apresentar um valor finito mesmo para campo elétrico zero: essa é a chamada polarização remanescente, ou seja, mantemos um estado polarizado sem a aplicação de um campo elétrico. Agora, invertendo a polaridade do campo elétrico, pode-se observar que a polarização vai diminuindo até atingir o valor zero – esse ponto é denominado de campo coercitivo.

Até agora exploramos o ramo superior do laço de histerese. A propriedade do ramo inferior é idêntica ao ramo superior, diferenciando-se apenas na polaridade do campo elétrico e na direção de orientação dos dipolos elétricos.

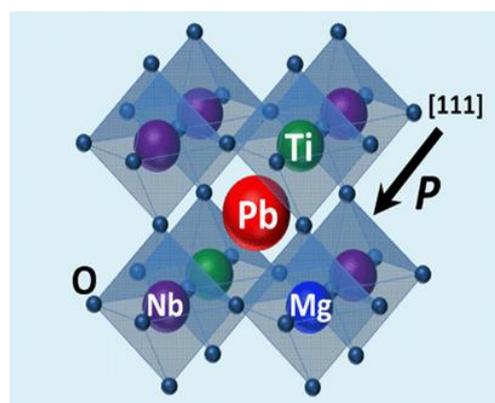
Figura 5 – Ilustração do laço de histerese de um material ferroelétrico displacivo



Em destaque a direção da polarização elétrica em função da distorção da rede.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados em quatro grupos estruturais: (a) grupo tungstênio-bronze; (b) grupo do octaedro de Oxigênio (perovskita); (c) grupo pirocloro e (d) grupo de estrutura de camadas de Bismuto. Dos grupos apresentados, o de octaedro de Oxigênio, ou grupo de perovskita (ABO_3), e o de perovskita complexa ($AB_xB_yO_3$) têm destaque econômico, sendo os mais produzidos mundialmente, devido principalmente a seu baixo custo de produção [24]. Investigações em materiais ferroelétricos com estrutura perovskita complexa foram iniciadas por Smolenskii, em meados de 1950, objetivando, principalmente, o desenvolvimento de cerâmicas que apresentam a piezoelectricidade. O PMN-PT é constituído de uma solução sólida de duas estruturas cristalográficas bem definidas $PbTiO_3$, perovskita e $Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ perovskita complexa (Figura 6). A estrutura cristalográfica ideal para essa composição química do tipo perovskita é cúbica de face centrada. A estrutura química, que é a perovskita complexa, desse sistema permite uma grande variedade de ocupação para os cátions A, os quais ocupam os vértices da estrutura cúbica, enquanto os cátions B ocupam a posição intersticial, conforme ilustrado. Contudo, é comum a ocorrência de distorções na rede cúbica que resultam na diferença relativa entre os tamanhos dos raios dos cátions. Em geral as distorções levam uma estrutura cúbica para uma estrutura ortorrômbica. Estruturas perovskitas complexas contêm dois cátions no sítio B. A ocupação desses cátions pode ser ordenada ou aleatória. Em geral, a fórmula química para as estruturas perovskita complexas são do tipo $(AB_xB_y)O_3$, onde os cátions devem cumprir a condição de $x+y=1$.

Figura 6 – Desenho representativo da estrutura cristalográfica do PMN-PT

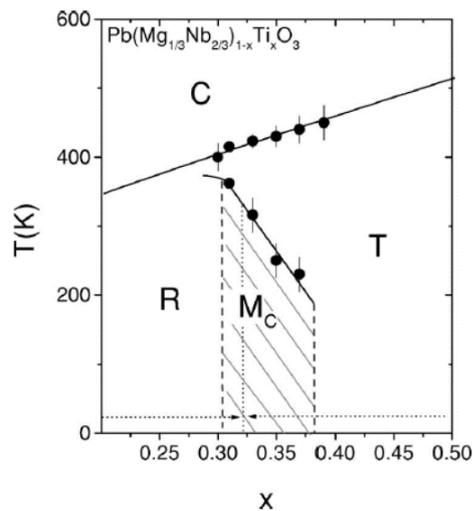


Fonte: Adaptado de [25]

A Figura 7 mostra o diagrama de fase para o PMN-PT. O contorno de fase morfotrópico, indicado como MC na figura, para esse sistema encontra-se para concentrações molares entre 31% e 37% de $PbTiO_3$. Assim, para que ocorra o deslocamento da temperatura de transição de fase entre a fase não-centro simétrica (romboédrica/ tetragonal) para centro-simétrico (cúbica)

para mais altas temperaturas, deve-se aumentar a concentração de PT. Assim, a escolha da proporção molar 32,5% PbTiO_3 buscou garantir a maximização dos coeficientes piezoelétricos. Nessa região, o PMN-PT apresenta valores maximizados para as suas propriedades eletromecânicas. Segundo Lente et al., valores da constante dielétrica ϵ_{33} variam entre 2600 e 3020 para as simetrias tetragonal e romboédrica, respectivamente [24].

Figura 7 – Diagrama de fase para as estruturas cristalográficas em função da concentração de PT no sistema (1-x) PMN- (x) PT



Fonte: Adaptado de [21].

2.2.2 Materiais magnéticos

As propriedades magnéticas dos materiais são originadas, essencialmente, devido ao movimento orbital e de *spin* dos elétrons [25]. Os materiais magnéticos podem ser classificados em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [26]

Materiais diamagnéticos não apresentam um momento magnético externo espontaneamente. Contudo, com a aplicação de um campo magnético externo, um momento magnético induzido é gerado. Consequentemente gera-se um campo magnético interno com polaridade oposta ao campo externo aplicado. O diamagnetismo é resultado do movimento orbital dos elétrons que circulam ao redor do núcleo. O bloqueamento (geração de campo magnético de polaridade oposta) é resultado de correntes elétricas induzidas por esses elétrons devido à aplicação do campo magnético externo. Não há a geração espontânea de momento magnético pois os orbitais atômicos estão completamente preenchidos por elétrons de *spin* antiparalelos. Uma vez removido o campo magnético externo, as propriedades magnéticas são

removidas. Ouro e prata são exemplos desses materiais. A Figura 8(1) apresenta uma ilustração dos momentos magnéticos sem a aplicação do campo magnético externo.

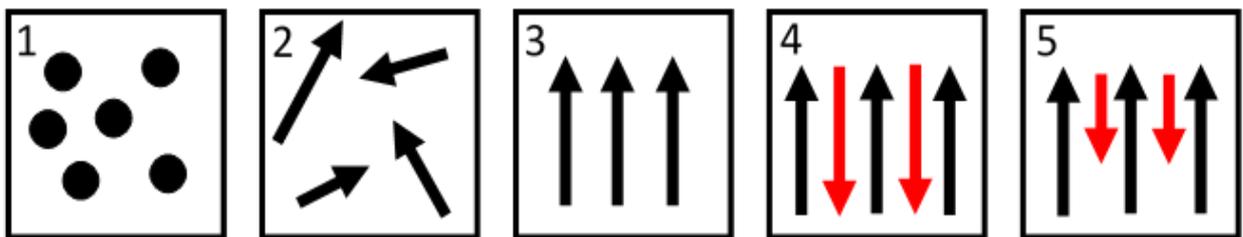
O paramagnetismo é observado em materiais cujas camadas contêm átomos desemparelhados. É uma forma fraca de magnetismo, o qual apresenta uma resposta positiva quando submetido à aplicação de um campo magnético externo devido ao alinhamento dos momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados na direção do campo magnético aplicado. Assim como os materiais diamagnéticos, uma vez retirado o campo externo, as propriedades magnéticas não são mantidas, retornando ao seu estado inicial. titânio e tântalo são exemplos desses materiais. A Figura 8(2) apresenta uma ilustração dos momentos magnéticos para o caso paramagnético.

O ferromagnetismo é expresso a partir da existência de um ordenamento espontâneo dos momentos magnéticos, gerados a partir das interações de troca existentes nos momentos magnéticos individuais. Esses materiais apresentam uma grande interação magnética e são capazes de reter suas propriedades magnéticas, mesmo após a retirada do campo magnético externo. As propriedades magnéticas observadas são devidas à presença de domínios magnéticos, nos quais um grande número de momentos atômicos está alinhado paralelamente. Quando um material ferromagnético está em seu estado desmagnetizado, esses domínios estão aleatoriamente orientados ao longo do espécimen e a magnetização líquida aparece nula. Quando aplicado um campo magnético externo, ocorre o alinhamento desses domínios produzindo uma forte resposta magnética. ferro e níquel são exemplos desses materiais. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie, os materiais ferromagnéticos se comportam como paramagnéticos. A Figura 8(3) apresenta o comportamento dos momentos magnéticos sem a aplicação de um campo magnético externo.

O antiferromagnetismo é uma forma de ordenamento magnético que ocorre quando os momentos atômicos estão alinhados antiparalelamente entre si. Isso faz com que o momento magnético líquido seja nulo. Materiais antiferromagnéticos são compostos de duas subcamadas magnéticas alinhadas dispostas em direções opostas gerando assim um momento magnético líquido nulo. Materiais antiferromagnéticos transitam para a fase paramagnética quando expostos a uma determinada temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel. O manganês é um exemplo de material antiferromagnético. A Figura 8(4) representa os momentos magnéticos sem a aplicação do campo magnético, setas vermelhas e pretas representam as subcamadas 1 e 2 respectivamente.

O ferrimagnetismo, similar ao antiferromagnetismo, é um fenômeno em que duas subcamadas de momentos magnéticos atômicos estão alinhadas e em direções opostas. Contudo, devido à diferença nas intensidades dos momentos magnéticos de cada subcamada, o momento magnético total gerado é não nulo, ocasionando um comportamento similar ao ferromagnetismo. A Figura 8(5) representa os momentos magnéticos sem a aplicação do campo magnético externo. As setas vermelhas e pretas representam as duas subcamadas. Deve-se notar a diferença de intensidades do momento magnético entre as subcamadas, gerando um comportamento similar ao ferromagnetismo

Figura 8 – Ilustração dos momentos de dipolos dos *spins* para: (1) diamagnetismo; (2) paramagnetismo; (3) ferromagnetismo; (4) antiferromagnetismo; (5) ferrimagnetismo



Fonte: Elaborado pelo autor.

A hexaferrita de bário é classificada como um material ferrimagnético. Portanto, dar-se-á ênfase às propriedades provenientes desse tipo de ordenamento. Os ordenamentos ferromagnético e ferrimagnético em materiais são decorrentes de uma interação de longo alcance entre momentos magnéticos de elementos na rede cristalina [27]. Esse ordenamento é observado quando os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos estão abaixo de suas temperaturas críticas, temperatura de Curie e temperatura de Néel, respectivamente. Semelhante aos materiais ferroelétricos, os materiais ferromagnéticos apresentam estruturas de domínios, que também são decorrentes da minimização da energia de Gibbs durante a formação de fase em uma determinada temperatura.

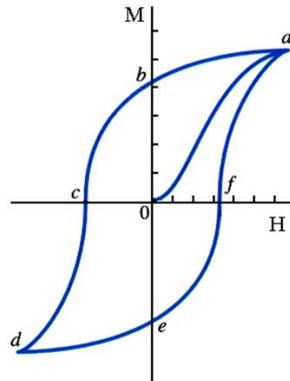
Os domínios magnéticos são regiões onde os momentos magnéticos atômicos estão alinhados em uma mesma direção, caracterizando assim um estado de saturação de magnetização. Os domínios magnéticos se formam como uma resposta à minimização da energia magnetostática do sistema, criando conjuntamente regiões de transição entre os domínios, chamadas de paredes de domínio, ou paredes de Bloch. Assim, domínios vizinhos são separados por essas paredes, dentro das quais a magnetização muda de direção gradualmente. Em geral, os domínios apresentam tamanho microscópico, em amostras polícristalinas, cada grão pode conter um ou mais domínios. A presença de paredes de domínios e

sua mobilidade, seja reversível ou irreversível, são diretamente relacionadas com o comportamento histerético nos processos de magnetização

Quando se avalia o processo de magnetização em função do campo magnético externo, para materiais ferro/ferrimagnéticos, observa-se um comportamento não linear do tipo histerético. Esse comportamento tem explicações baseadas nos conceitos de domínios magnéticos. Partindo de um estado completamente desmagnetizado, no qual os domínios magnéticos estão randomicamente orientados, o campo magnético líquido é nulo. Ao se aplicar um pequeno campo magnético externo (H), surge uma magnetização (M) líquida, devido ao crescimento dos domínios magnéticos que possuem direção paralela ao campo magnético aplicado. Assim, a pequenos valores de H , os domínios magnéticos com orientação próximas a H aumentam de tamanho até que todos os demais domínios se reorganizem de maneira favorável para o alinhamento na mesma direção. Uma vez tendo essa condição favorável, a intensidades maiores que H , os momentos magnéticos rotacionam e começam a se alinhar na direção do campo magnético externo. Quando todos os momentos magnéticos se alinham em direção ao campo magnético externo, atinge-se a condição de saturação de magnetização (M_s).

Ao se retirar o campo magnético externo, voltando à condição inicial de $H=0$, devido a processos residuais a magnetização não retorna a zero, estabilizando num ponto conhecido como campo de magnetização remanente (M_r). Para que a magnetização retorne a zero, é necessária a aplicação de um campo magnético inverso ao aplicado inicialmente, conhecido como campo coercitivo. Aplicando um campo magnético oscilante, os materiais ferromagnéticos apresentam atraso de fase entre o campo aplicado e a mudança da magnetização devido à reorientação dos momentos de dipolos magnéticos. Novamente esse fenômeno é caracterizado por uma curva de histerese (Figura 9), muito similar à curva de histerese ferroelétrica, em que temos a magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo magnético coercitivo.

Figura 9 – Ilustração do laço de histerese ferromagnética onde a e d são a magnetização de saturação; b e e são a magnetização remanescente e c e f são os campos coercitivos



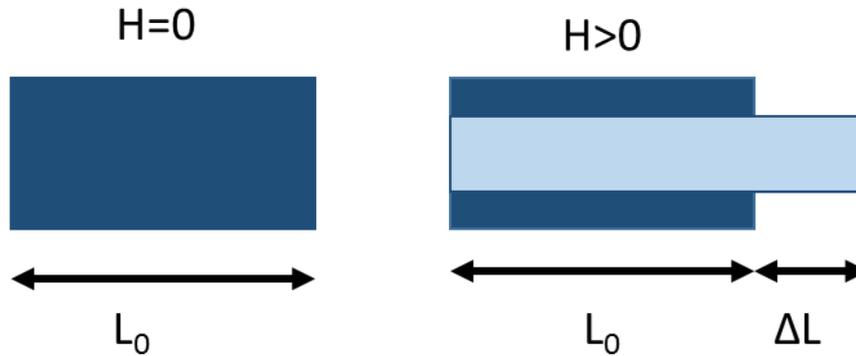
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma das propriedades que merece destaque nos materiais ferromagnéticos é a magnetostricção. Quando um material é submetido a um campo magnético externo e suas dimensões são alteradas, tal efeito é definido como magnetostricção. O efeito foi descoberto em 1842 por Joule, que demonstrou um aumento no comprimento de uma barra de ferro magnetizada na presença de um campo magnético externo fraco, a fração de deformação causada pelo campo é similar ao caso piezoelétrico e é definida matematicamente como: [25]

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Equação 13}$$

$$d_m = \frac{d\lambda}{dH} \quad \text{Equação 14}$$

A magnetostricção, ilustrada na Figura 10, pode ser observada em todas as substâncias puras. Contudo, mesmo em substâncias que possuem grande magnetismo, o efeito é pequeno, da ordem de 10^{-5} . A deformação causada pelo efeito magnetostrictivo tem comportamento comparável à deformação devido ao efeito térmico.

Figura 10 – Desenho ilustrativo do efeito magnetostrictivo

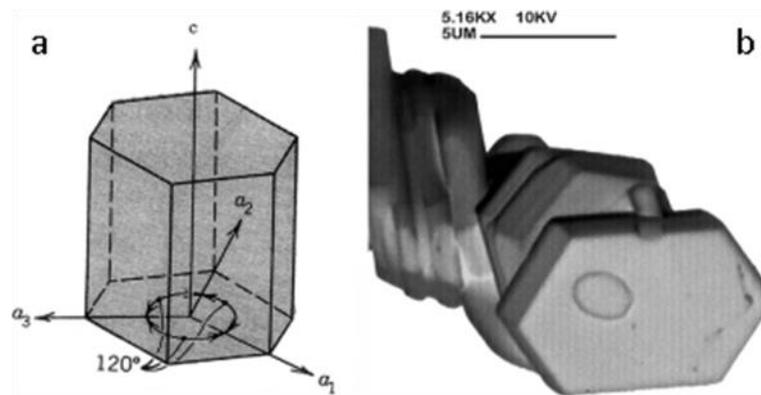
Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.2.1. Fase Ferrimagnética – BaM

Amplamente estudada desde a década de 1950, a hexaferrita de bário $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ apresenta-se como um importante material magnético para a indústria de armazenamento de dados. Seus grãos possuem formato de plaquetas hexagonais, como representado na Figura 11(b), com o eixo de fácil magnetização coincidente com a direção c cristalográfica, o que torna interessantes os estudos das propriedades anisotrópicas e a busca da texturização nos corpos cerâmicos. [28]

A hexaferrita de bário do tipo M (BaM) pertence ao grupo cristalográfico da magnetoplumbita e ao grupo espacial $P63 / mnc$. É um material ferrimagnético duro tradicional e usado como magneto permanente. Um aumento do interesse por esse material foi relatado nos últimos anos, principalmente devido a suas excelentes propriedades magnéticas [28]. Suas características são temperatura Curie elevada, até 720 K [29], grande magnetização remanescente relativa, em torno de 40 emu / g, o campo magnético coercitivo elevado até 0,5 T, dependendo do tamanho de grão [30]. A direção do eixo de anisotropia magnetocristalina é coincidente com a direção do eixo de magnetização fácil, que por sua vez está orientada ao longo do eixo cristalográfico- c . Essas propriedades permitem uma grande área de aplicação para BaM como dispositivo eletrônico, alta densidade de mídia de gravação magnética, filtros de micro-ondas e materiais compostos multiferroicos.

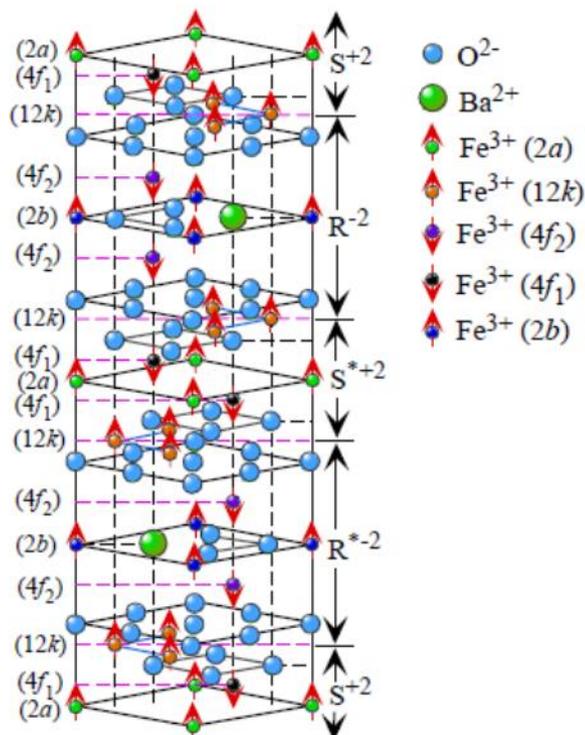
Figura 11 – (a) Desenho ilustrativo do formato das partículas esperado para a hexaferrita de bário do tipo M. (b) Micrografia de transmissão do grão de BaM



Fonte: Adaptado de [34].

A seguir apresenta-se, na Figura 12, um desenho esquemático para a célula unitária da BaM. As setas representam a direção de polarização dos *spins*. Os sítios octaédricos estão representados por 2a, 12k e 4f₂, o sítio 4f₁ é tetraédrico, 2b é piramidal, apresentando um momento magnético total de 20μ_B. As subunidades, do tipo spinélio R e S, têm como fórmula química R = (Ba²⁺Fe³⁺₆O²⁻₁₁)²⁻ e S = (Fe³⁺₆O²⁻₈)²⁺.

Figura 12 – Desenho esquemático para a estrutura a hexaferrita de bário (BaFe₁₂O₁₉)

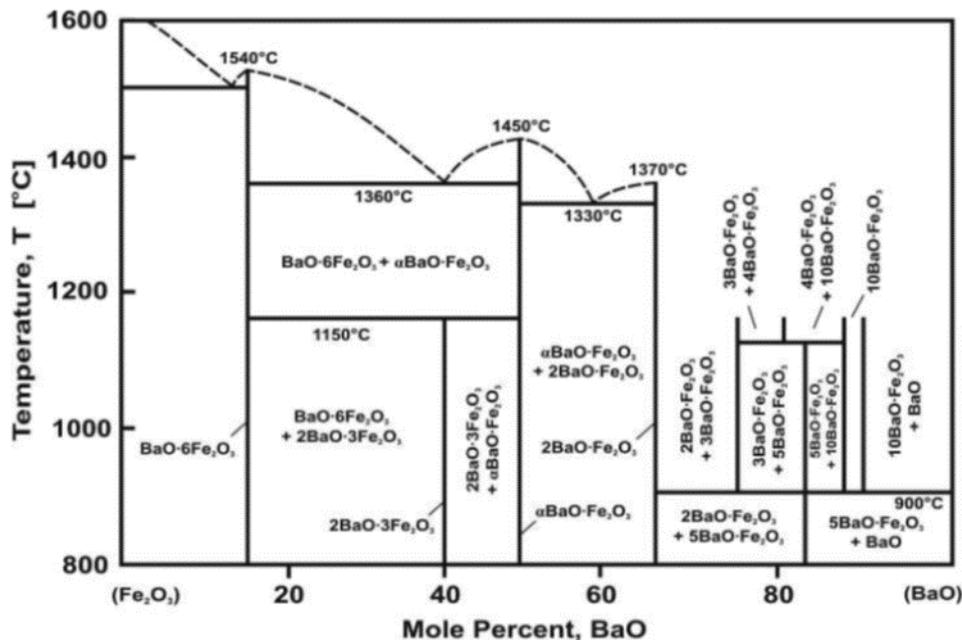


O símbolo * indica uma rotação de 180°.

Fonte: Adaptado de [37].

Encontra-se na literatura o material $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizado por diversas rotas, desde a reação de estado sólido, cujo diagrama de fase está apresentado na Figura 13, para o sistema $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [31, 32]; até rotas químicas, como o método Pechini. As diferentes rotas de síntese apresentam diferenças significativas para as propriedades magnéticas, em especial aquelas dependentes de propriedades granulares, por exemplo, coercitividade.

Figura 13 – Diagrama de fase para o sistema $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$



Fonte: Adaptado de [40].

Para a obtenção a partir da reação no estado sólido, observa-se a necessidade de relativas altas temperaturas de calcinação para este sistema: quando se objetiva a produção de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, para temperaturas acima de 800°C observa-se a coexistência de três fases dessa mistura, $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. A solução sólida $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ transforma-se em $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ na proporção molar de 18,2: 81,81 a 1350°C , e ainda um aumento na temperatura de fusão para aproximadamente 1600°C .

Além disso, informações incompatíveis podem ser levantadas a partir da pesquisa bibliográfica realizada. Por exemplo, ao se aplicar o método de sol-gel [33] é apontado como condição necessária para a formação de uma única fase de BaM que a razão molar entre os íons de Fe/Ba seja não estequiométrica, com valores entre 10,5 para 11,6 evitando assim a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como fase espúria [34]. Já no método de Pechini observou-se uma forte influência na proporção molar entre o íon metálico e o ácido cítrico (utilizado como agente de coordenação primário). Além disso, o tratamento de pré-calcinação, com temperaturas de aproximadamente

450°C, foi destacado como passo crucial para a eliminação dos materiais orgânicos e a formação das fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e BaFe_2O_4 , reduzindo, assim, a temperatura de calcinação e, conseqüentemente, o tamanho de grão. [35, 36]

Devido a suas propriedades anisotrópicas, encontram-se relatos sobre os procedimentos experimentais de conformação e de sinterização, ambos buscando a obtenção de corpos cerâmicos texturizados, ou seja, a concordância entre a orientação cristalográfica e o eixo de fácil magnetização, otimizando, assim, tais propriedades. A texturização desse material foi obtida com sucesso pela aplicação de um campo magnético durante a conformação a frio, e o spark plasma sintering.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A escolha dos processos de síntese dos materiais e de processamento utilizados no presente estudo possuía objetivos distintos e foi guiada pela especificidade da rota e pelas características das amostras desejadas para cada etapa do trabalho desenvolvido. A síntese pela reação no estado sólido objetivou produção dos compósitos volumétricos magnetoelétricos e foi realizada no GMF-DF Ufscar-BR. Já a síntese por rotas químicas que objetivou a deposição de filmes finos foi realizada no JAFM-IMS-UConn-USA. As rotas de processamento cerâmico foram a sinterização convencional e o forjamento a quente com pressão uniaxial. Já para a deposição dos filmes finos, utilizou-se a técnica de *spin coating*. Em todas as técnicas buscou-se a obtenção de amostras texturadas e com orientação cristalográfica preferencial. Os procedimentos experimentais aplicados objetivaram a caracterização das propriedades estruturais, microestruturais e físicas que evidenciassem o comportamento *self-bias* para o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico.

3.1 Escolha de materiais e métodos

A escolha dos materiais, métodos de processamento, dimensionalidade e conectividade propostos neste estudo objetivou a obtenção e caracterização do comportamento do tipo *self-bias* para o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. A hexaferrita de bário do tipo M (BaM) foi escolhida, principalmente, devido à sua propriedade magnética dura, que possibilita um comportamento magnetostrictivo próximo ao piezomagnetismo. Já o niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo (PMN-PT) foram escolhidos principalmente por fator de acoplamento mecânico. Os métodos de síntese e sinterização objetivaram a obtenção de amostras volumétricas que pronunciassem as propriedades de interesse; assim como a dimensionalidade e conectividade.

3.2 Síntese dos materiais

As fases escolhidas para a prospecção de materiais compósitos magnetoelétricos foram a fase ferroelétrica PMN-PT e a fase ferrimagnética BaM. Neste trabalho foram aplicadas as seguintes técnicas de síntese: (a) para a produção de pós cerâmicos e corpos volumétricos, optou-se pela rota mecânica de mistura de óxidos (reação no estado sólido) e (b) para a produção de filmes finos escolheram-se os métodos químicos aquosos sol-gel, Pechini e de coprecipitação. Detalhes sobre os materiais e suas sínteses apresentam-se nas subseções a seguir.

3.3 Método: misturas de óxidos

O método de mistura de óxidos, também conhecido como rota convencional e/ou reação no estado sólido, é um dos métodos mais simples, econômicos e de alta produtividade para a produção de materiais cerâmicos [37]. Quantidades estequiométricas dos óxidos, ou de sais disponíveis (como nitratos e carbonatos), são homogeneizadas em meio seco ou úmido, na presença de cilindros/bolas de moagem (geralmente de zircônia/alumina), dentro de frascos (geralmente, plásticos ou cerâmicos) em rotação e/ou em vibração. Após a homogeneização, o pó é submetido a um tratamento térmico, conhecido como calcinação, o qual consiste em aquecer o pó até uma determinada temperatura que seja baixa o suficiente para controlar a volatilização dos óxidos precursores e alta o suficiente para promover a interdifusão dos cátions, e, conseqüentemente, obter a formação de fase desejada.

3.3.1 *Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo*

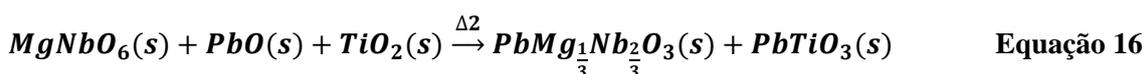
A síntese de pós da fase PMN-PT por reação no estado sólido (PMN-PT_RES), pelo método da columbita [38], foi escolhida para essa fase na produção de corpos volumétricos compósitos magnetoelétricos 0-3. Isso se justifica principalmente pelo fato de o método columbita: (a) resultar em material monofásico e com estrutura perovskita estável; (b) ser bem conhecido e discutido tanto na literatura como em nosso grupo de pesquisa (GMF); (c) ter relativo baixo custo; (d) ser reprodutível para relativamente grandes quantidades de pó e (e) gerar pós sinterizáveis que permitem o processamento de cerâmicas densas e com as propriedades esperadas. Da experiência anterior da equipe do GMF no desenvolvimento de materiais a base de PMN-PT, alguns procedimentos de tratamento dos precursores óxidos devem ser levados em consideração [38] [39]. Assim, para a síntese dos pós de PMN-PT, adotaram-se os tratamentos térmicos já estabelecidos, como descritos no Quadro 1

Quadro 1 – Características dos precursores óxidos utilizados na preparação de pós de PMN-PT pelo método de reação de estado sólido e seus respectivos tratamentos prévios à síntese

Precursor	Fórmula química	Fabricante/ Pureza (%)	Tratamento prévio
Óxido de chumbo	PbO (s)	Aldrich/99,9+	650°C/3h mais Moagem por 2h (200rpm)
Óxido de magnésio	MgO (s)	Synth/ 99	1100°C/3h
Óxido de nióbio	Nb ₂ O ₅ (s)	Alfa Easer/ 99,9	650°C/3h
Óxido de titânio	TiO ₂ (s)	Aldrich/ 99,9+	1100°C/3h

Fonte: Elaborado pelo autor.

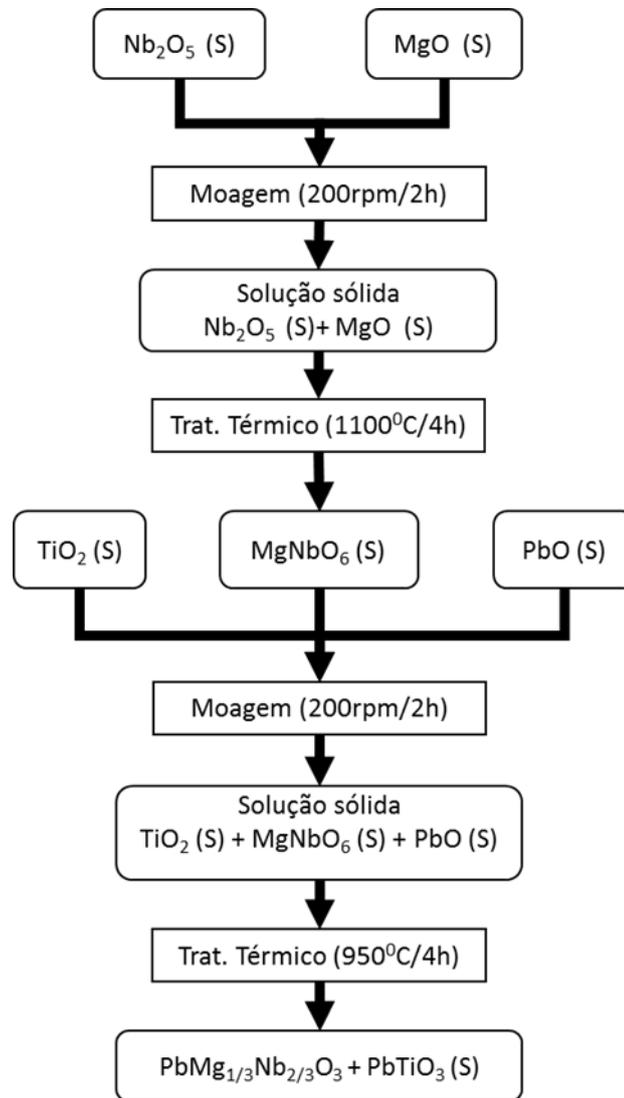
Como discutido na seção 2.2.1.1, os problemas de reprodutibilidade, formação de fase espúria e heterogeneidade química que aparecem na síntese de pós de PMN, embora minimizados com a adição de titanato de chumbo, são mais bem contornados ao se utilizar o Método da Columbita [38], que consiste na obtenção prévia da fase columbita de MgNbO₆, a partir da calcinação da mistura dos óxidos MgO e Nb₂O₅. Uma vez obtida a fase MgNbO₆, uma nova mistura é realizada. Adicionando-se o óxido de chumbo para a calcinação e formação da fase final de niobato de magnésio e chumbo. No caso do PMN-PT, além de PbO, é acrescentado também o óxido de titânio nas proporções estequiométricas desejadas. As reações químicas que descrevem o processo estão representadas pelas equações 15 e 16.



Neste trabalho, a fase columbita foi obtida misturando-se estequiometricamente os óxidos MgO e Nb₂O₅ (tratados como descrito no Quadro 1). A mistura se deu em moinho de bolas, com rotação axial, em frascos de polietileno, contendo cilindros de Zircônia (diam 9,65mm e Alt 9,65mm) e álcool isopropílico, por quatro horas, a 220rpm. Após a mistura, o pó foi seco em estufa a vácuo e submetido a tratamento térmico de 1100°C, por 4h, para a calcinação. Da experiência prática do GMF, a reação completa dos precursores, resultando em MgNbO₆ monofásico, é garantida quando o procedimento de calcinação é repetido pelo menos mais uma vez. Assim, nesse caso, foram realizadas duas calcinações. Uma vez obtida a fase MgNbO₆, uma nova mistura foi realizada, adicionando-se a esse precursor o óxido de chumbo na fase litargírio, e o óxido de titânio na fase rutilo (conforme Quadro 1), seguindo proporções para a fórmula estequiométrica nominal (1-x) PMN-xPT, com x=0,325.

Como discutido na seção 2.2.1.1, a solução sólida 67,5% de PMN e 32,5% de PT, encontra-se no contorno morfotrópico de fases desse sistema perovskita pseudo-binário, em que se espera maximização dos coeficientes piezoelétricos. Ela foi a escolhida para a fase ferroelétrica, visando-se benefícios ao desempenho do acoplamento magnetoelétrico (se existente) nos compósitos formados com a fase magnética. A mistura dos óxidos foi realizada em moinho de bolas, com cilindros de zircônia (diam 9,65mm e Alt 9,65mm), por duas horas, a 200rpm, utilizando álcool isopropílico. Após secagem em estufa, a mistura foi calcinada a 950°C, por quatro horas. A Figura 14 apresenta o fluxograma representativo do procedimento adotado.

Figura 14 – Fluxograma ilustrativo do processo de síntese da fase ferroelétrica PMN-PT pelo método de reação no estado sólido



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pós de PMN-PT foram caracterizados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, para análise de fase e morfologia/tamanho das partículas. Corpos cerâmicos desses pós foram conformados por prensagem uniaxial e isostática a frio para estudos de dilatometria, visando a avaliação qualitativa dos estágios de sinterização e consequente análise de otimização para as temperaturas de sinterização para a fase ferroelétrica. A partir daí, os pós compactados foram sinterizados para a caracterização das propriedades individuais (estruturais, microestruturais e elétricas) da fase ferroelétrica. Foram ainda utilizados os pós de PMN-PT calcinados para a obtenção de compósitos, com a fase magnética, na forma volumétrica e conectividade 0-3. Os detalhes do processamento dos corpos cerâmicos e dos

protocolos aplicados nas técnicas de caracterização de pós estão descritos em seções mais adiante.

3.3.2 Hexaferrita de bário

A síntese de pós da fase ferrimagnética BaM por reação no estado sólido foi escolhida para a utilização dessa fase na produção de amostras magnetoelétricas volumétricas com conectividade 0-3. A escolha desse processo se justifica pelos seguintes fatos: (a) ser de relativo baixo custo para grandes quantidades de pós e (b) gerar pós sinterizáveis que permitem o processamento de cerâmicas densas. Igualmente à produção de PMN-PT, os precursores utilizados para a síntese foram submetidos a tratamentos prévios que estão representados no Quadro 2. Para a Hematita (α -Fe₂O₃), o tratamento objetivou a retirada de excesso de água, possivelmente agregada durante o armazenamento. Já para o carbonato de bário (BaCO₃), aplicou-se o tratamento térmico para a produção de um novo material, o óxido de bário (BaO), que possui maior reatividade, facilitando assim a geração do produto final desejado. As equações que representam o tratamento térmico aplicado e as reações envolvidas para a formação de fase estão representados nas equações a seguir.



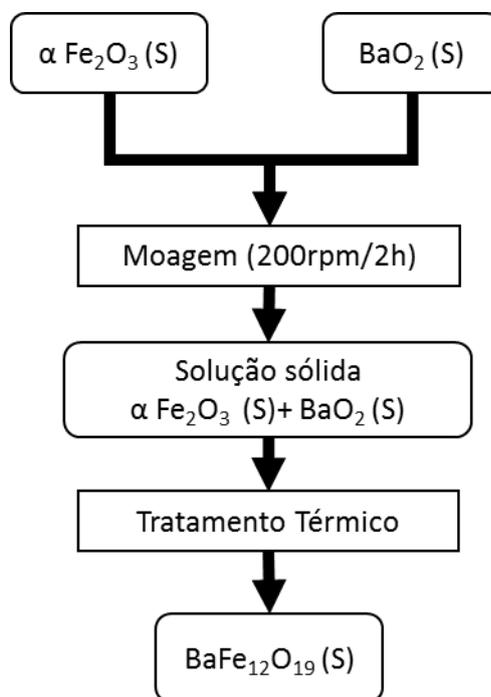
A fase BaM foi obtida a partir da mistura dos óxidos de ferro (α -Fe₂O₃) e bário (BaO), seguindo a proporção estequiométrica nominal de Fe/Ba=12. A homogeneização foi realizada em moinho de bolas, com rotação axial, utilizando cilindros de Zircônia (diam 9,65mm e Alt 9,65mm) imersos em álcool isopropílico, a 200rpm por duas horas. Após a homogeneização, o pó foi seco em uma estufa a vácuo e submetido a um estudo de formação de fase e de propriedades microestruturais. Para esse estudo foi fixado o tempo de quatro horas, variou-se a temperatura de calcinação entre 1000°C e 1200°C com passo de 100°C. Esse procedimento está representado pelo fluxograma ilustrativo na Figura 15.

Quadro 2 – Lista de precursores óxidos utilizados na fabricação de BaM

Precursor	Fórmula química	Fabricante/ Pureza (%)	Tratamento prévio
Carbonato de bário	BaCO ₃ (s)	Alfa Aeser	850°C/3h ($\Delta 1$)
Óxido de ferro	α -Fe ₂ O ₃ (s)	Alfa Aeser	350°C/3h ($\Delta 2$)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Fluxograma ilustrativo do processo de síntese da fase ferrimagnética BaM pelo método de reação no estado sólido



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pós de BaM foram caracterizados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, para análise de fase e morfologia/tamanho das partículas. Corpos cerâmicos desses pós foram conformados por prensagem uniaxial e isostática a frio para estudos de dilatometria, visando a avaliação qualitativa dos estágios de sinterização e consequente análise de otimização para as temperaturas de sinterização para a fase ferrimagnética. A partir daí, os pós compactados foram sinterizados pelo método convencional e pelo método de forjamento a quente (descrito na seção 3.7.2) para a caracterização das propriedades individuais estruturais, microestruturais, magnéticas e anisotrópicas. Os detalhes do processamento dos corpos cerâmicos e dos protocolos aplicados nas técnicas de caracterização de pós estão descritos em seções mais adiante.

3.4 Método: sol-gel

O método químico sol-gel parte de precursores iônicos aquosos em que as partículas cristalinas são obtidas por reações de polimerização baseadas na hidrólise e condensação dos precursores [37]. As temperaturas utilizadas para o processo de formação de fase, em geral, são mais baixas que as temperaturas observadas para a reação no estado sólido, contudo, a

condição de temperatura ideal para a síntese da fase desejada é altamente dependente dos precursores utilizados, solventes e controle de pH [40].

3.4.1 Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo

A síntese da PMN-PT pelo método de sol-gel foi proposta para a fabricação de filmes finos compósitos com conectividade 0-3 e 2-2. Os materiais precursores utilizados para a síntese encontram-se no Quadro 3.

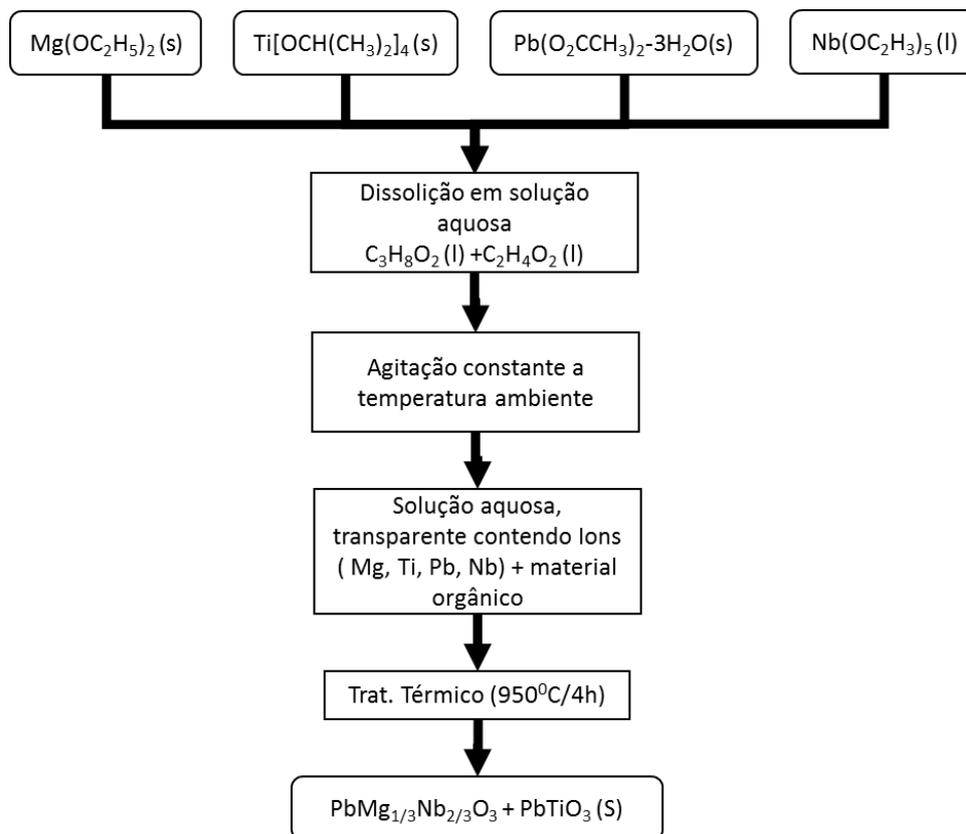
Quadro 3 – Lista de precursores utilizados para a fabricação do PMN-PT pelo método sol-gel

Precursor	Fórmula química	Fabricante/ Pureza
2-Metoxyethanol	$C_3H_8O_2$ (l)	Alfa Aesar / 99,9%
Ácido acético (Glacial)	$C_2H_4O_2$ (l)	Alfa Aesar / 99%
Etóxido de magnésio	$Mg(OC_2H_5)_2$ (s)	Alfa Aesar / 99,9%
Isopropóxido de titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (s)	Alfa Aesar / 99,995%
Acetato de chumbo	$Pb(O_2CCH_3)_2 \cdot 3H_2O$ (s)	Alfa Aesar / 99,995%
Etóxido de nióbio	$Nb(OC_2H_5)_5$ (l)	Alfa Aesar / 99,99%

Fonte: Elaborado pelo autor.

O procedimento aplicado para a obtenção da solução está apresentado na Figura 16. Dissolveram-se todos precursores metálicos em uma solução contendo 2-methoxyethanol e ácido acético na proporção molar 50/50. Esse procedimento foi realizado em uma *glove box*, equipamento que consiste em uma câmara selada hermeticamente com duas luvas para acesso ao interior.

Figura 16 – Fluxograma ilustrativo do processo de síntese do PMN-PT pelo método químico sol-gel



Fonte: Elaborado pelo autor.

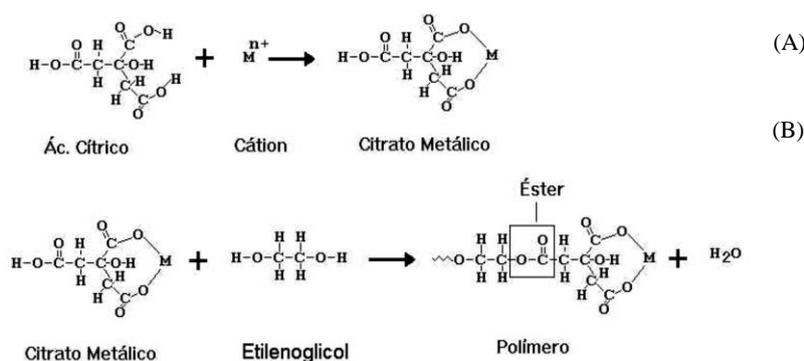
Tal equipamento é utilizado quando se faz necessário o controle de atmosfera e de contaminação. Durante todo o procedimento utilizou-se gás argônio para o controle atmosférico devido à reatividade dos precursores utilizados, em especial o etóxido de magnésio. Após a mistura, obteve-se uma solução translúcida, com concentração molar de 0,2 mols, a qual foi filtrada em filtros de papel com poros de 0,5µm.

3.5 Método: Precursores poliméricos modificados (método Pechini)

A ideia fundamental do método Pechini é obter uma resina polimérica que contenha moléculas cujos cátions estejam agregados e uniformemente distribuídos. Assim, é fundamental obter a correta estequiometria do precursor polimérico contendo os íons dos metais que vão formar o composto desejado. O método Pechini consiste na quelação dos íons metálicos dos reagentes por meio de agente quelador orgânico e ácidos polihidroxicarboxílicos. Em geral utiliza-se ácido cítrico, porém substituições são possíveis. A adição de um ácido forte, como o ácido nítrico, aumenta a concentração de íons H^{2+} e facilita a formação desses quelatos. Tal adição é possível devido à possibilidade de variação de pH durante o processo. [41, 42]

Após a quelação, adiciona-se um poliálcool, em geral, etileno glicol, com a intenção de estabilizar as ligações dos quelatos por meio da reação de poliesterificação. Após esse processo, passamos à eliminação do excesso de água e obtemos um gel com o produto desejado. A evaporação da água conduz ao controle da viscosidade da resina polimérica obtida. Nesse ponto, se submete a resina a seguidos tratamentos térmicos com a finalidade de quebrar a cadeia polimérica, eliminar o material orgânico e a formação da fase desejada e do pó final. A Figura 17 ilustra o processo químico ocorrido durante a quelação e a formação da resina polimérica.

Figura 17 – Ilustração das reações de formação de precursores no método de Pechini – (A) reação de quelação e (B) reação de esterificação



Fonte: Adaptado de [41].

3.5.1 Hexaferrita de bário sob condição de pH ácido

Para a fase ferrimagnética BaM, a rota química escolhida foi o método dos citratos, conhecido também como método Pechini. Os precursores utilizados estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4 – Lista de precursores utilizados para a fabricação da BaM pelo método Pechini

Precursor	Fórmula química	Fabricante / Pureza (%)
Nitrato de bário	Ba (NO ₃) ₂ (s)	Alfa Aesar / 99,95%
Nitrato de ferro Nonahidratado	Fe (NO ₃) ₃ •9H ₂ O (s)	Alfa Aesar / 99,999%
Ácido cítrico monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ •H ₂ O (s)	Alfa Aesar / 99,9%
Etileno glicol	C ₂ H ₆ O ₂ (l)	Alfa Aesar / 99,9%
Água deionizada	H ₂ O (l)	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

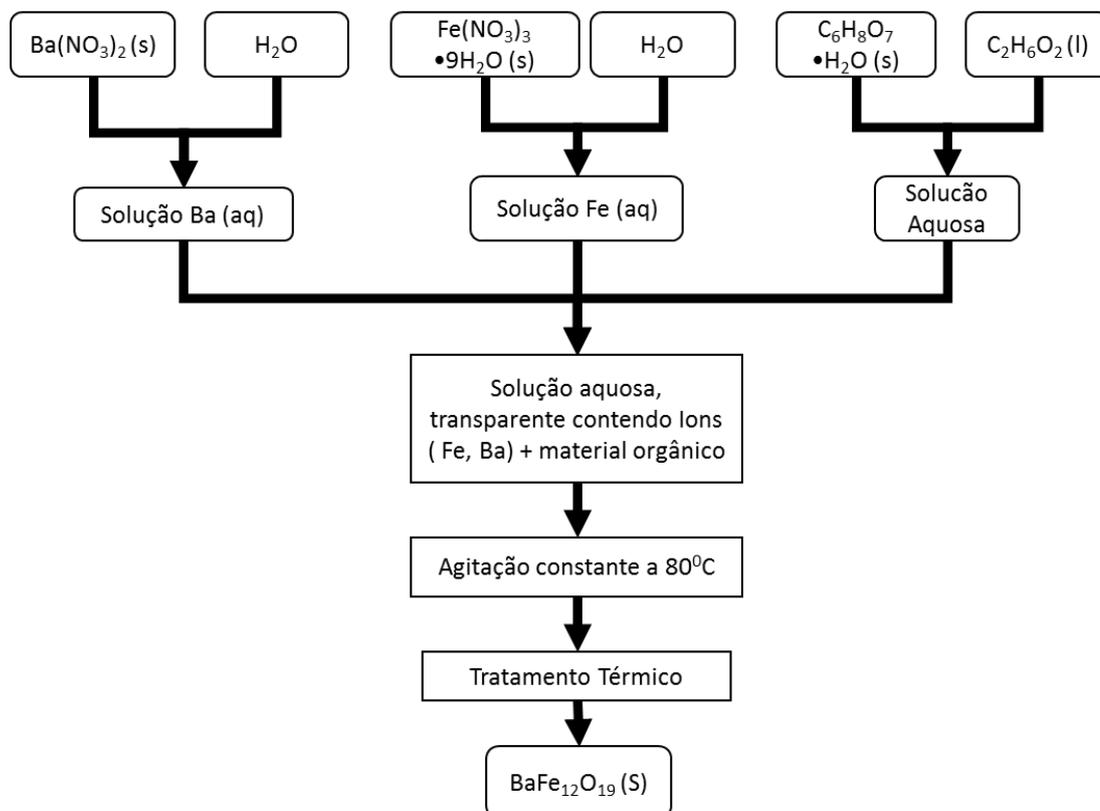
Nesse método, as soluções foram produzidas a partir de nitratos de bário e ferro dissolvidos em água deionizada. Ácido cítrico foi utilizado como agente quelador e etileno

glicol como agente esterificante, obtendo soluções homogêneas, translúcidas, com boa contração molar e viscosidade. A Figura 18 representa o processo de síntese aplicado.

A temperatura de 80°C e a agitação magnética de 300rpm foram mantidas constantes durante todo o procedimento. Assim, inicia-se com a dissolução dos nitratos precursores em água deionizada, reação de hidrólise, até obtenção de uma solução translúcida com ambos materiais. Em um Becker separado, dissolveu-se ácido cítrico em etileno glicol na proporção molar de AC: EG = 1:4. Após a obtenção de ambas as soluções translúcidas, foram misturadas e mantidas sob constante agitação.

Para a fabricação de filmes finos, a solução foi colocada em estufa durante quatro horas a 60°C para eliminação de água, lentamente, promovendo o aumento da concentração molar e da viscosidade da solução final, o que influencia positivamente na uniformidade e na espessura dos filmes finos produzidos, pois, na deposição por *spin coating*, a presença de água na solução prejudica a qualidade do filme devido: (a) à tensão superficialm dificultando a deposição do filme, e (b) ao baixo ponto de ebulição, provocando poros.

Figura 18 – Fluxograma ilustrativo do processo de síntese de BaM pelo método químico Pechini



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nessa solução, foi aplicada uma série de estudos térmicos, estruturais e microestruturais que objetivavam um melhor entendimento sobre os mecanismos de síntese e formação de fase. Os resultados dessa análise estão apresentados na seção 4.1.6.

3.5.2 *Hexaferrita de bário sob condição de pH básico*

A neutralização do pH da solução de hexaferrita de bário foi proposta com o objetivo de diminuir a temperatura de formação da fase desejada e controlar a morfologia dos grãos – em geral, controle de tamanho. Fez-se um estudo de formação de fases também para os pós oriundos dessa solução.

Nesta seção apresentam-se os procedimentos aplicados para a obtenção de BaM pelo método Pechini com a neutralização do pH, utilizando hidróxido de Amônio como agente neutralizador, devido seu básico. A neutralização do pH da solução foi proposta com o objetivo de diminuir a temperatura de formação de fase e, conseqüentemente, o tamanho de grão, pois ocorre o aumento da ativação devido ao aumento do pH para uma região de pH básico [43].

Os reagentes utilizados e o procedimento de síntese da solução aquosa foram rigorosamente idênticos aos descritos na seção anterior, diferindo apenas pela adição do hidróxido de Amônio, no procedimento final da agitação. O pH foi mensurado a partir de fitas universais indicadoras de pH, com uma precisão de 0,5 pontos.

Para a discussão dos mecanismos de formação de fase e morfologia para essa solução, aplica-se o mesmo procedimento que o utilizado na solução com pH 2 – inicia-se com a análise térmica de termogravimetria e DSC. Para uma visualização mais abrangente das reações envolvidas em todo o processo térmico, e dada a importância prévia da temperatura de pré-calcinação, aplica-se a análise térmica na amostra pré-calcinada a 200 °C.

3.6 **Método: Coprecipitação**

A coprecipitação é o método químico aquoso que busca promover simultaneamente reações de nucleação, crescimento e aglomeração. [40]. É a contaminação de um precipitado por substâncias que são solúveis a um meio solvente [44]. O método de coprecipitação para a síntese de materiais foi proposto inicialmente por Rao e Bakare em 1973. Essa técnica consiste na preparação de uma solução aquosa contendo todos os reagentes que, ao interagirem, dão origem a um composto sólido que precipitará, cuja separação é possível por meios convencionais, como lavagem e centrifugação [45]. A aplicação desse método resulta em

partículas relativamente pequenas e possibilita um maior controle quanto à morfologia e à homogeneidade dos pós obtidos [46].

3.6.1 Hexaferrita de bário

A aplicação do método de síntese de coprecipitação, no caso deste trabalho, objetivou a produção de nano partículas de BaM para a preparação de filmes finos compósitos do sistema PMN-PT/BaM com conectividade 0-3. No Quadro 5 estão listados os precursores utilizados.

Quadro 5 – Lista de precursores utilizados para a fabricação da BaM pelo método de coprecipitação

Precursor	Fórmula química	Fabricante/ Pureza (%)
Cloreto de bário di-hidratado	BaCl ₂ •2H ₂ O (s)	Alfa Aesar / 99,9%
Cloreto de ferro hexahidratado	FeCl ₃ •6H ₂ O (s)	Alfa Aesar / 99,9%
Ácido clorídrico	HCl (10% em vol.) (l)	Alfa Aesar / 99,9%
Hidróxido de Sódio	NaOH (s)	Alfa Aesar / 98%
Água deionizada	H ₂ O	Alfa Aesar / 99,9%

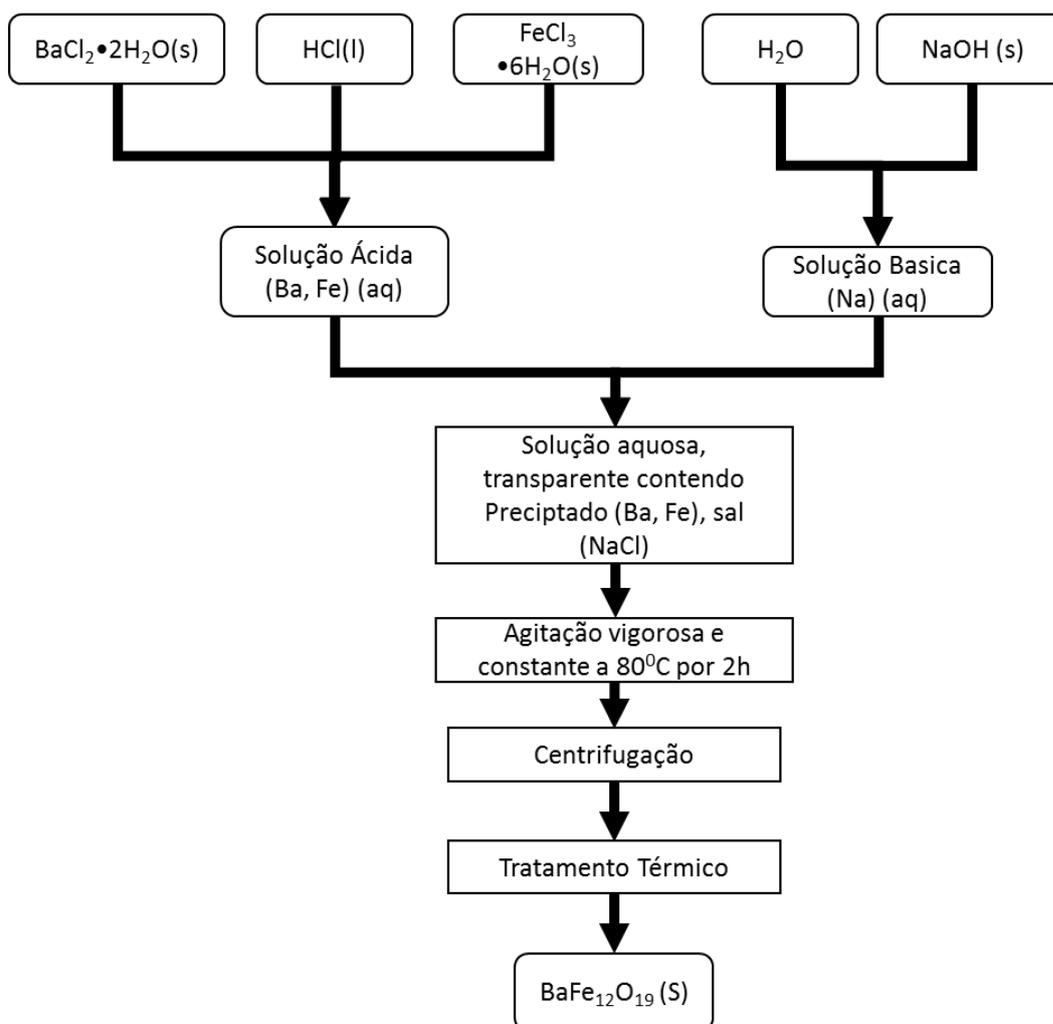
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a produção da BaM pelo método de coprecipitação, partiu-se da dissolução de NaOH em água deionizada, a 80°C e sob constante agitação, resultando em uma solução básica forte com concentração molar de 1,5Mols e com pH 12. Separadamente, uma solução ácida forte foi produzida a partir da dissolução dos cloretos de bário e ferro em ácido clorídrico, a 80°C. Essa mistura permaneceu sob agitação constante até a obtenção de uma solução translúcida e com pH 2. Obtidas ambas as soluções, manteve-se a solução de NaOH sob vigorosa agitação, aproximadamente 800rpm, e aquecida a 80°C. Então, gotejou-se a solução ácida na solução básica. A reação de precipitação ocorre instantaneamente, formando partículas vermelho-escuro na solução de NaOH translúcida. Uma vez terminado o procedimento, a solução foi mantida nas mesmas condições de agitação e temperatura por duas horas, que garantiram a uniformidade de ocorrência da reação química desejada. Depois desse período, a solução foi resfriada e mantida em repouso para a decantação das partículas.

Uma vez decantada, aplicou-se um procedimento para a separação das nanopartículas obtidas dos resíduos de NaOH e de NaCl, reagentes e produtos formados na reação anterior e que neste procedimento são considerados como indesejáveis. O procedimento escolhido foi o enxague por centrifugação, o qual consistia em adicionar e misturar água deionizada ao “lodo/lama” de BaM decantado inicialmente e centrifugar a 5000rpm por 5min. Tal

procedimento foi repetido por cinco vezes. Após a lavagem, o pó foi seco em estufa durante 48 horas a 60°C. O pó resultante foi submetido à caracterização das propriedades térmicas, estruturais, microestruturais e magnéticas. O procedimento está representado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma ilustrativo do processo de síntese de nano partículas de BaM pelo método químico de coprecipitação



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 Processamento cerâmico dos materiais

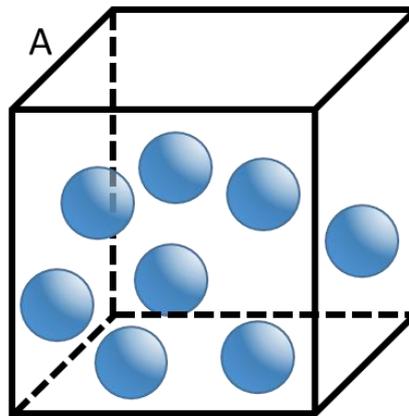
3.7.1 Conformação dos corpos a verde

Para a conformação a frio dos corpos a verde, foi aplicada a seguinte técnica: ao pó calcinado foi adicionando Polivinil Butirol (PVB) na proporção 3% da massa diluído em acetona PA. Após esse procedimento, o pó úmido foi colocado em molde de aço de 10mm de diâmetro para a conformação da pastilha em prensa uniaxial, aplicando uma pressão de aproximadamente 2,5MPa. Após a conformação da pastilha foi aplicada uma pressão isostática

com pressão de 1,2MPa, finalizando com o tratamento térmico de 650°C por três horas a 1°C/min para eliminação do elemento ligante (PVB).

Obtido o pó precursor das fases puras, passamos a outra etapa que consiste em misturar os pós nas devidas proporções. A conectividade escolhida para a conformação das amostras foi a particulada (0-3), ou seja, uma fase primária dominante; nesse caso, a fase dielétrica, e uma fase secundária esparsa em forma de pontos, neste trabalho, a fase magnética. A Figura 20 representa a conformação particulada.

Figura 20 – Desenho ilustrativo da conectividade 0-3 entre as fases precursoras



Fonte: Adaptado de [80].

A proporções, em massa molar, escolhidas foram de 20/80 da fase magnética e da fase elétrica respectivamente. Essa proporção foi definida devido às propriedades condutivas da fase magnética, BaM.

3.7.2 Sinterização dos corpos a verde

3.7.2.1. Método de sinterização: convencional

O método convencional para a sinterização é um processo térmico no qual a reação de densificação ocorre em uma única etapa de tratamento [47, 48]. Tal processo é apontado como eficaz pois oferece relativa rapidez e baixas temperaturas de sinterização [38]. Contudo, podem-se apontar algumas dificuldades associadas a esse procedimento, como: taxas de densificação reduzidas; não reprodutibilidade do processo e variação na composição química do produto final [38]. A Figura 21 mostra a desenho ilustrativo do procedimento adotado durante a sinterização pela rota convencional. A simulação de um sistema fechado, utilizando um cadinho de alumina, auxilia no controle atmosférico e conseqüentemente na volatilização dos precursores.

Figura 21 – Desenho ilustrativo do procedimento adotado para o controle da perda de PbO durante a sinterização convencional

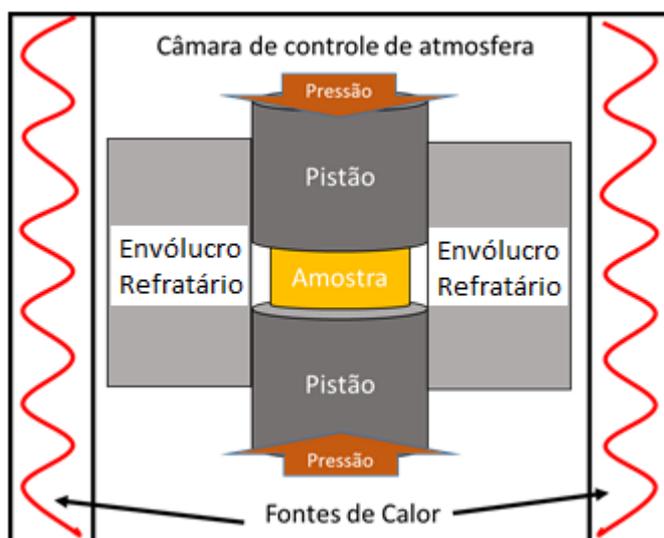


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7.2.2. Método de sinterização: forjamento a quente assistido por pressão uniaxial

O processo de sinterização assistido por pressão consiste na aplicação de uma força durante o aquecimento da amostra a verde, o que permite a aceleração da densificação. Nesse processo a pressão aplicada produz um maior contato entre os grãos, gerando pontos de estresses que influenciam diretamente no rearranjo das partículas, auxiliando na eliminação da porosidade. O equipamento utilizado foi a prensa a quente Thermal Technology, modelo HP22-0614-SC. A Figura 22 apresenta o desenho ilustrativo do procedimento aplicado durante a sinterização assistida por pressão uniaxial.

Figura 22 – Desenho ilustrativo do processo de sinterização assistido por pressão uniaxial por forjamento a quente



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7.2.3. PMN-PT

A sinterização que objetivou a densificação dos corpos a verde foi realizada pela rota convencional. As condições do tratamento térmico foram de 1250°C por três horas. O controle da atmosfera é importante para a redução da volatilização do PbO, pois esse efeito ocasiona,

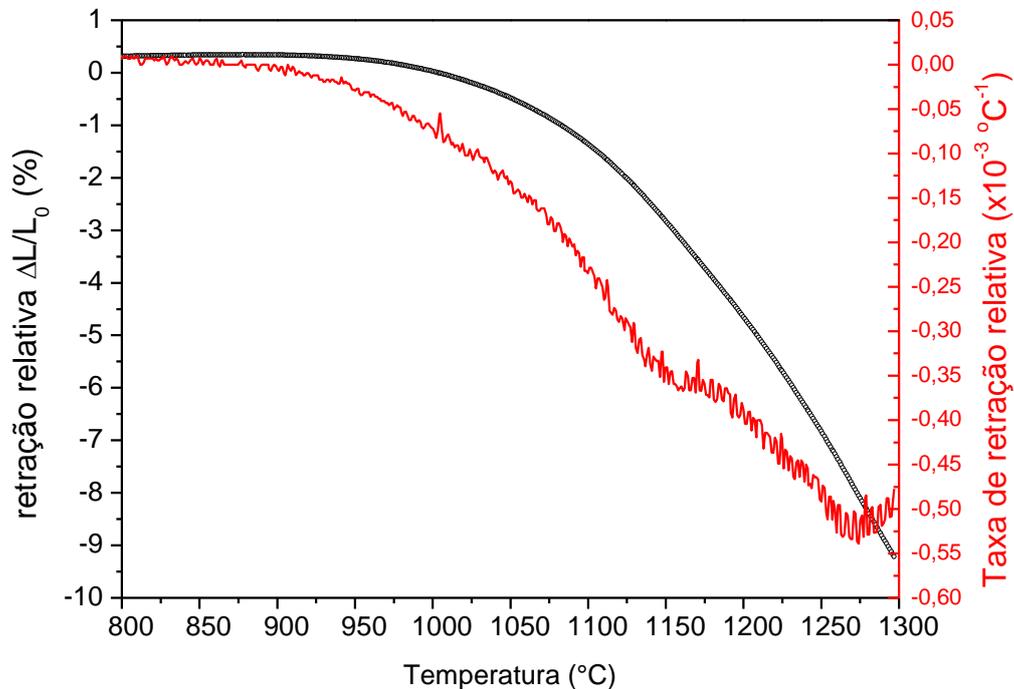
principalmente, a perda de estabilização da fase perovskita nos corpos cerâmicos, afetando assim as propriedades dielétricas. Buscou-se a minimização da volatilização de PbO por meio da seguinte montagem experimental: em uma placa de alumina, o corpo cerâmico a verde é colocado sobre um pó de “sacrifício” de PZ+Z ($\text{PbZrO}_3 + 10\%$ de ZrO_2 em massa), coberto com cadinho de alumina e selado com uma liga de PZ+Z diluído em álcool polivinílico.

3.7.2.4. BaM

A literatura estudada reporta a possibilidade de obtenção de amostras texturadas para a BaM a partir de diversas rotas de sinterização [28]. Nesta pesquisa escolheram-se duas rotas para o estudo da obtenção de textura nas amostras da BaM: a rota de sinterização convencional e a assistida por pressão uniaxial.

As escolhas das temperaturas de sinterização para as duas técnicas aplicadas foram baseadas nos resultados de curva de contração linear do corpo a verde de BaM. A rotina de temperatura aplicada foi temperatura ambiente até 1350°C , temperatura limite do sistema, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 23 apresenta a curva de contração linear e a taxa de contração linear para o corpo cerâmico a verde de BaM. A temperatura de máxima contração linear ocorre aproximadamente em 1275°C , indicada a partir do ponto de inflexão da curva de taxa de retração linear. Assim, essa temperatura foi tomada como base para a escolha da temperatura de sinterização.

Figura 23 – Curva de contração linear relativa e taxa de contração relativa em função da temperatura para o corpo cerâmico a verde de BaM



Linha contínua preta – Curva de contração linear relativa
 Linha contínua vermelha – Taxa de contração relativa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a aplicação do método convencional, escolhe-se trabalhar no estágio final do processo de sinterização, em que se espera a máxima densificação e diminuição dos poros. Assim, a temperatura escolhida foi de 1330°C, sendo esta superior à temperatura de máxima contração; contudo, por ser tratar, geralmente, de uma temperatura alta, pode favorecer a ocorrência de processos deletérios, como a volatilização de precursores, deteriorando as propriedades físicas.

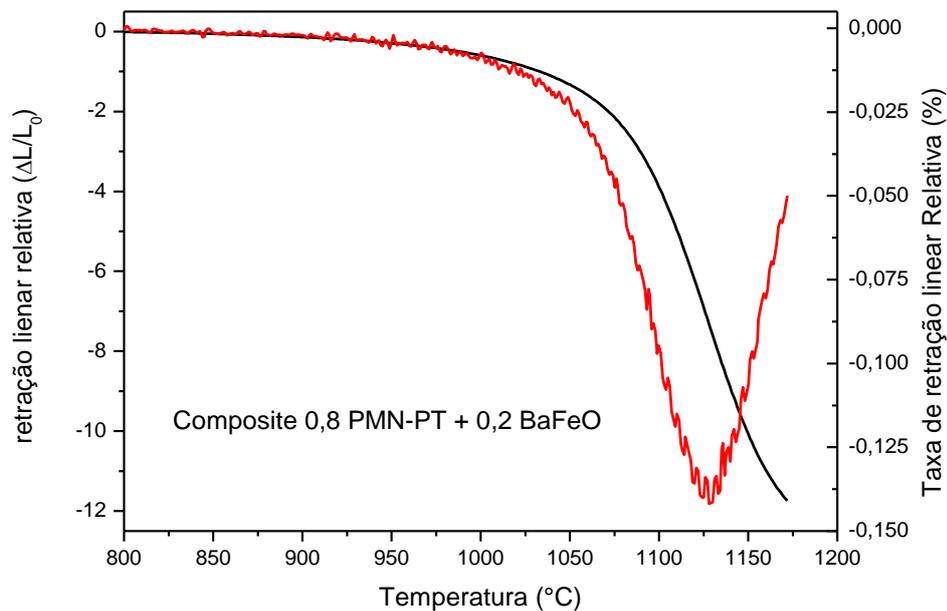
Já para a aplicação do método de forjamento a quente, escolhe-se trabalhar no estágio intermediário de sinterização, à temperatura de 1200°C. Nesse estágio, espera-se uma maior quantidade de poros e, conseqüentemente, menores valores de densificação relativa. Contudo, devido à pressão uniaxial aplicada, espera-se contornar as dificuldades na densificação. Com a redução da temperatura, em comparação ao estágio final, espera-se que os processos deletérios sejam minimizados, obtendo assim melhores resultados de densificação quando comparados com aqueles obtidos pelo método convencional. O estudo dos processos de sinterização permite, ainda, extrair importantes informações sobre a texturização das amostras volumétricas,

ou seja, espera-se que as propriedades anisotrópicas inerentes aos grãos de hexaferrita de bário ganhem projeções macroscópicas através do alinhamento dos eixos em questão.

3.7.2.5. Compósito magnetoelétrico

Após a conformação, aplica-se um estudo dos processos de sinterização. Duas rotas diferentes foram aplicadas: a primeira sinterização, convencional, e a segunda, a prensagem a quente, buscando identificar vantagens e desvantagens inerentes à temperatura e ao processo escolhido. As condições para o estudo das temperaturas de sinterização estão baseadas na curva dilatométrica, realizada na amostra a verde do compósito (Figura 24). Analisando a taxa de retração linear relativa, é possível determinar a temperatura de máxima retração, 1125°C, para esse sistema. A partir dessa informação e baseando-se no modelo de estágio de sinterização, escolhem-se as temperaturas para o estudo de sinterização.

Figura 24 – Curva de contração linear relativa e taxa de contração relativa em função da temperatura para amostra a verde do compósito PMN-PT/BaM



Linha contínua preta – Curva de contração linear relativa
Linha contínua vermelha – Taxa de contração relativa

Fonte: Elaborado pelo autor.

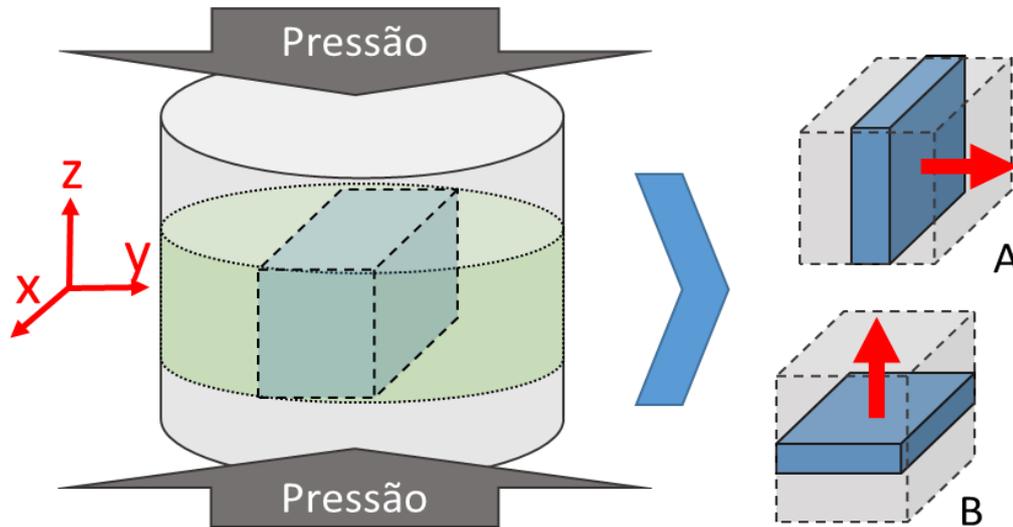
Para a amostra sinterizada, convencionalmente utiliza-se a condição de 1100°C/3h, estágio intermediário dos processos de sinterização. Aplica-se o controle da atmosfera, conforme descrito na seção 3.7.2, para minimizar os efeitos de volatilização de PbO. Já para as amostras forjadas a quente, as temperaturas escolhidas para o estudo de sinterização são:

1000°C/0.5h; 1100°C/0.5h; 1200°C/0.5h, processos inicial, intermediário e final dos estágios de sinterização, com atmosfera positiva de O₂ de aproximadamente 25kPa a 900°C, a fim de obter a texturização das amostras compósitos.

3.8 Cortes e preparação das amostras

A Figura 25 ilustra o procedimento aplicado para os cortes nas amostras volumétricas sinterizadas de BaM e dos compósitos. Os cortes foram propostos para auxiliarem na avaliação da obtenção de amostras texturadas. O procedimento aplicado foi: primeiro, recortou-se a região central dos corpos cerâmicos, pois nessa região garante-se uma maior uniformidade na distribuição de grãos, causada por uma maior uniformidade nos processos de condução térmica durante o aquecimento (processo de sinterização). Em seguida, recortaram-se duas peças: a primeira, denominada perpendicular, e a segunda, denominada paralelo. Essas peças estão representadas pelas letras A e B, na Figura 25, respectivamente. Tal nomenclatura foi tomada, provisoriamente, para a indicação da orientação dos cortes realizados em relação ao eixo de pressão uniaxial aplicado durante a conformação a frio e forjamento a quente uniaxial. As setas vermelhas indicam o vetor normal da maior face da peça recortada. Assim, a peça denominada paralela é aquela cujo vetor normal da face está paralelamente orientado na direção de aplicação da pressão e, conseqüentemente, a amostra denominada perpendicular é aquela cujo vetor normal da face está perpendicularmente orientado na direção de aplicação da pressão.

Figura 25 – Desenho ilustrativo do procedimento de cortes para a análise das propriedades cristalográficas e físicas - (A) corte cujo vetor normal, indicado pela seta vermelha, está perpendicular ao eixo de pressão aplicada; (B) corte cujo vetor normal, indicado pela seta vermelha, está paralelo ao eixo de pressão aplicada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a obtenção das peças descritas, aplicou-se o seguinte procedimento para o prosseguimento das caracterizações físicas: as peças foram recortadas em formato retangular com as dimensões de 3mm x 4mm x 1mm, determinadas pela caracterização das propriedades elétricas, que exigem a simulação de um capacitor ideal dada pela proporção entre a área onde são feitos os contatos elétricos e a espessura da amostra. Essa proporção deve ser de 9:1 ou superior. Os contatos elétricos foram feitos utilizando tinta prata com cura a 590°C.

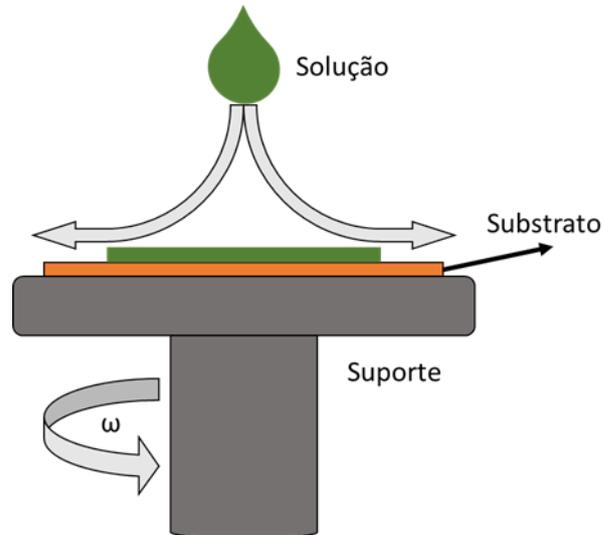
3.9 Deposição de filmes finos

O processo de *spin coating* consiste no gotejamento de uma solução, polimérica ou não, na região axial de um determinado substrato acoplado a um eixo rotatório que gira com uma determinada velocidade angular. A deposição do filme depende da força centrípeta que atua em todo o volume da solução, além de depender da sua viscosidade. O equipamento utilizado neste trabalho foi um *spin coater* da Chemat Technology. A Figura 26 apresenta esquematicamente esse processo de deposição. Para conectividades 0-3 e 2-2, neste trabalho as soluções foram depositadas a 4000 rpm, por 20s em filmes de Si/Pt com corte [111]; o tratamento térmico aplicado foi de 450°C/5 min e pirolisado a 800°C/1h.

Para os filmes dos compósitos com conectividade 2-2, foram depositadas quatro camadas, sendo a primeira de BaM, seguida por duas camadas consecutivas de PMN-PT, e a última, de BaM. Já para os filmes de conectividade 0-3, com proporção molar de 80:20, as

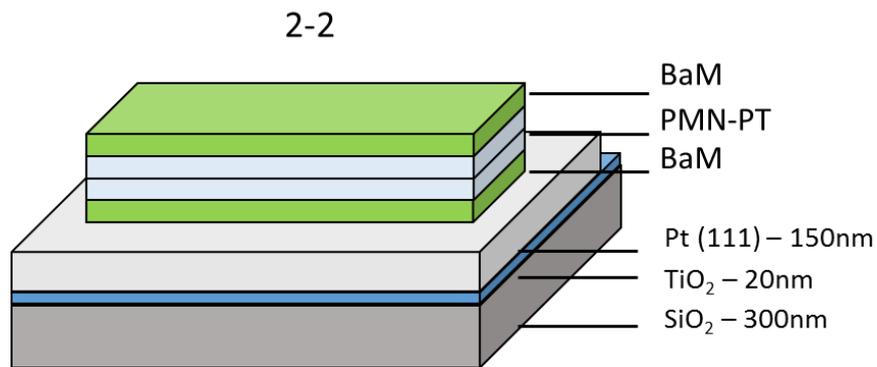
nano-partículas BaM, produzidas pelo método de coprecipitação, foram adicionadas à solução de PMN-PT e agitadas em um banho ultrassônico, que se manteve contínuo em todo o processo de deposição dos filmes em substrato de Si/Pt. A Figura 27 e a Figura 28 apresentam desenhos esquemáticos para a estrutura da deposição dos filmes finos.

Figura 26 – Desenho ilustrativo do aparato experimental utilizado para o processo de deposição de filmes finos pelo método de *spin coating*



Fonte: Elaborado pelo autor.

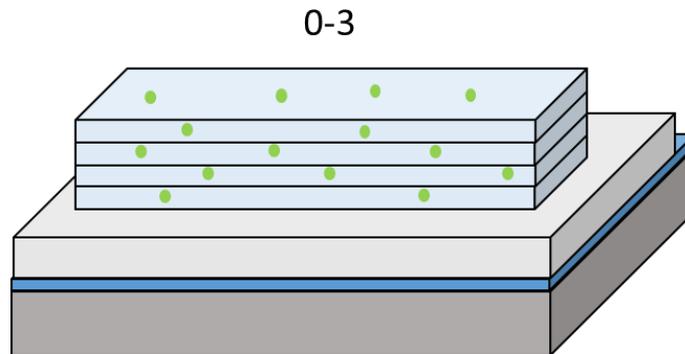
Figura 27 – Desenho ilustrativo do filme de conectividade 2-2 depositado sob o substrato Si/Pt (111)



Em detalhe, as camadas do substrato e do filme escolhido

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Desenho ilustrativo do filme de conectividade 0-3 depositado sob o substrato Si/Pt (111)



Em detalhe, as camadas do substrato e do filme escolhido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.10 Técnicas de caracterização

As técnicas e os procedimentos experimentais utilizados para a caracterização e a análise das propriedades estruturais, microestruturais, elétricas, magnéticas e magnetoelétricas estão apresentados nesta seção. A produção dos materiais ocorreu em dois grupos de pesquisa: no Grupo de Materiais ferromagnéticos (GMF), do DF, Ufscar; e no JAFM-IMS-UConn-USA, onde o autor realizou estágio financiado pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior da Ufscar (com bolsa Capes).

3.10.1 Análises térmicas

Neste trabalho, foram aplicadas três diferentes técnicas de análise térmica: calorimetria de varredura diferencial (ou, em inglês, *Differential Scanning Calorimetry*, DSC); termogravimetria (ou, em inglês, *Thermogravimetry*, TG) e dilatometria (já explorada nas seções anteriores, para a medida da variação dimensional, no caso linear, do material).

A combinação dos resultados das técnicas DSC e TG pode permitir uma avaliação qualitativa e quantitativa das reações e transformações físico-químicas ocorridas no sistema, possibilitando estudos dos mecanismos da formação de fase, determinação das energias entálpicas e de seus processos, avaliações da volatilização de precursores, análises de degradação dos materiais etc. As análises térmicas foram realizadas em um sistema simultâneo de análises térmicas Netzsch (STA 409 ET) e um dilatômetro Netzsch (402 EP), ambos do GMF, no DF-Ufscar, e em um SDT Q600 da TA instruments, no IMS, da Uconn.

3.10.2 Difractometria de raio-X

A difratometria de raios X foi utilizada para a análise da formação das fases constituintes e caracterização dos parâmetros estruturais de pós, de corpos volumétricos sinterizados e de filmes finos. A rotina básica aplicada para a obtenção dos perfis de difração de raios X (DRX) foi varredura contínua, com ângulos variando de 10° a 80° e velocidade de 2°/min. Para a identificação das fases e indexação dos picos, foram utilizadas fichas-padrão PDF dos precursores e dos materiais desejados. Para a realização dessa etapa, contou-se com o apoio do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP), que permitiu a utilização do difratômetro Rigaku, de anodo rotatório, com radiação CuK α . Também se utilizou o equipamento Bruker D8 Advanced, com radiação CuK α , do IMS, na UConn.

Para uma análise semiquantitativa da porcentagem de cada fase, no caso de perfis de DRX com múltiplas fases, utilizou-se a seguinte relação [49]:

$$\%Fase = \frac{I}{1 + \sum_0^n I^i} \quad \text{Equação 19}$$

onde I é intensidade do pico de maior contagem da fase, I^i é a intensidade do pico de maior contagem de cada uma das fases presentes, e n é a quantidade de fases identificadas no perfil de difratometria.

A orientação preferencial de amostras volumétricas foi analisada a partir do cálculo do fator de Lotgering, ou FL [50] [51]. Esse fator sai da relação entre as intensidades dos picos de DRX, $I(hkl)^{preferencial}$, identificadores de uma orientação preferencial, e as intensidades desses picos, $I_0(hkl)^{preferencial}$, obtidas em DRX de amostra do mesmo material, sem orientação preferencial definida, como de amostra do pó:

$$FL = \frac{p - p_0}{1 - p_0}; \quad \text{Equação 20}$$

$$p = \frac{\sum I(hkl)^{preferencial}}{\sum I(hkl)}; \quad \text{Equação 21}$$

$$p_0 = \frac{\sum I_0(hkl)^{preferencial}}{\sum I_0(hkl)} \quad \text{Equação 22}$$

3.10.3 Microscopia eletrônica de varredura

O objetivo principal da utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a verificação da distribuição de tamanho e geometria de partículas ou grãos assim como o nível

de porosidade das amostras. Essa análise foi realizada utilizando-se um equipamento da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV do DF-Ufscar e um de maior resolução, também da marca JEOL, modelo JSM 6335 F, do IMS-UConn.

3.10.4 Densidade

O método de empuxo foi aplicado para as medidas de densidade aparente dos corpos cerâmicos volumétricos, cujo valor é calculado a partir da seguinte relação [52].

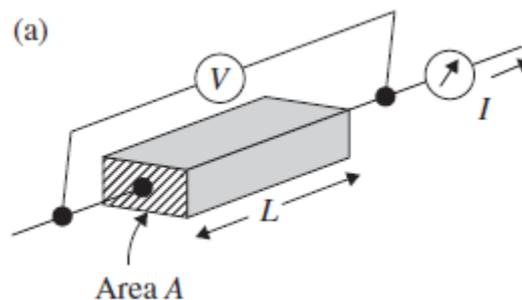
$$\rho = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) \rho_l \quad \text{Equação 23}$$

onde m_c é a massa do corpo; m_{ap} é a massa do corpo quando imerso no líquido (no caso, água); e ρ_l é a densidade do líquido de imersão.

3.10.5 Resistividade elétrica

A técnica aplicada para as medidas de resistividade elétrica foi a de dois pontos, que se constitui em levantar uma curva corrente elétrica versus voltagem (I X V) entre os terminais das amostras, como representado na Figura 29. [2]

Figura 29 – Desenho ilustrativo da metodologia de duas pontas para o levantamento da curva de I x V das amostras



Fonte: Adaptado de [2].

No caso de resposta ôhmica, considerou-se que a resistividade elétrica pode ser obtida por

$$\rho = \frac{VA}{Id} \quad \text{Equação 24}$$

onde V é a tensão na amostra; A , a área das faces com eletrodos; I , a corrente elétrica que percorre a amostra; e d , a espessura.

O equipamento utilizado para as medidas foi um eletrômetro da marca Keithley, modelo 617.

3.10.6 Caracterização dielétrica

A aquisição de dados para a obtenção dos valores da permissividade elétrica, tanto real como imaginária, foi em frequências entre 100 Hz e 3 MHz, com temperatura variando entre 25°C e 550°C, e taxa de subida e descida de 2°C/min. Utilizou-se um analisador de impedâncias HP, modelo 4194a, interfaceado a um sistema de controle automático de coleta de dados (Figura 30).

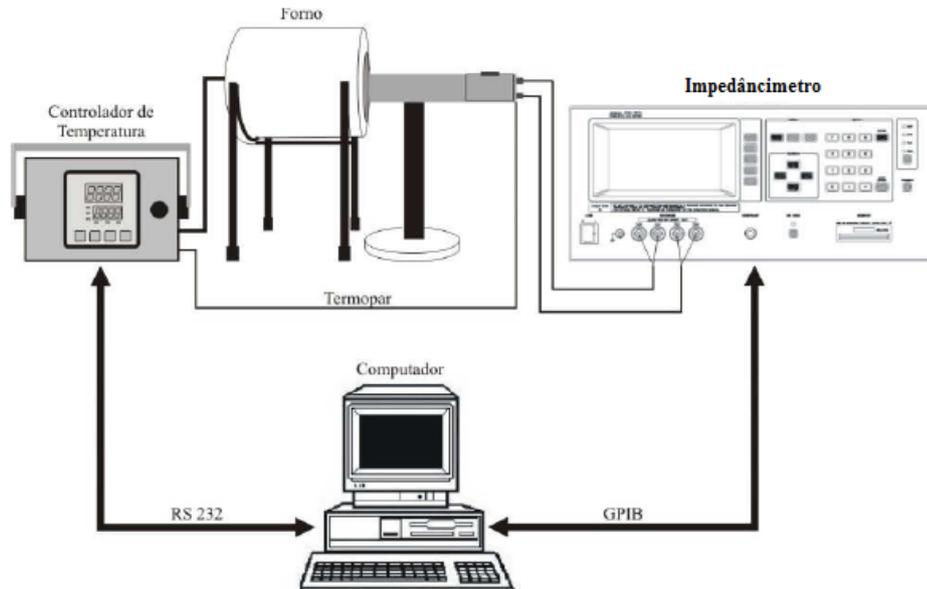
Considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas planas, de área infinita, pode-se calcular a parte real e imaginária da permissividade elétrica pelas relações:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \text{Equação 25}$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad \text{Equação 26}$$

onde d é a espessura da amostra; A é a área das faces com eletrodos; ω , a frequência de excitação; G , a condutância; e B , a susceptância tal que a admitância do circuito seja $Y=G+iB$.

Figura 30 – Desenho ilustrativo da montagem experimental utilizada para a aquisição das medidas dielétricas



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.10.7 Caracterização ferroelétrica

Para a caracterização dos ciclos de polarização versus campo elétrico, aplicou-se um campo elétrico AC com frequências que variaram entre 100 mHz até 40Hz, em temperatura ambiente. O circuito utilizado para a aquisição de dados foi do tipo Sawyer-Tower.

3.10.8 Caracterização das propriedades magnéticas e magnetostrictivas

As propriedades magnéticas foram caracterizadas a partir das curvas de magnetização versus campo magnético a temperatura ambiente. Os dados foram coletados em um sistema PPMS da Quantum Design, do IMS, na UConn.

As medidas magnetostrictivas foram realizadas em sistema desenvolvido no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM), no DF-Ufscar. Trata-se de uma célula capacitiva [53], cuja capacitância altera-se com a variação dimensional da amostra que está submetida a um campo magnético externo. As medidas foram realizadas com a colaboração do doutorando Korllvary R. C. P. Jimenez

3.10.9 Caracterização das propriedades magnetoelétricas

As medidas do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico foram realizadas em aparato experimental do GMF, do DF-Ufscar, desenvolvido por Fábio L. Zabotto, durante seu trabalho de doutoramento, sob a orientação da Prof. Ducinei Garcia. A técnica aplicada baseia-se no

método dinâmico e consiste na aplicação de um campo magnético AC, de amplitude fixa, sobreposto a um campo magnético *bias* (DC). A resposta aferida é a tensão induzida pela amostra. Supondo que essa voltagem induzida na amostra dependa apenas do campo magnético externo aplicado, tem-se que:

$$V \propto (\textit{constante} + \alpha H + \beta H \cdot H + \dots) \quad \text{Equação 27}$$

onde α é o coeficiente magnetoelétrico linear; β , o coeficiente magnetoelétrico quadrático, e H é a intensidade do campo magnético, resultante da superposição do campo estático e do campo oscilante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações aplicadas e a discussão desses resultados. O objetivo principal desta seção é descrever, caracterizar e avaliar o comportamento do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico nos compósitos volumétricos e filmes finos produzidos, além de avaliar a influência dos métodos de síntese e processamento no referido comportamento.

4.1 Síntese dos pós

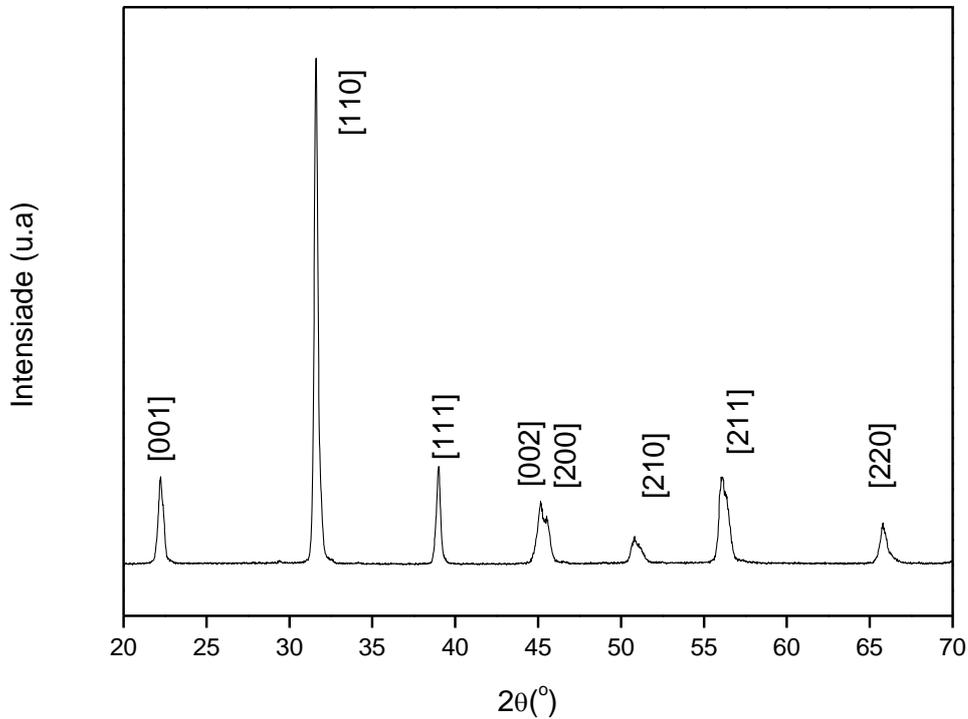
Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações aplicadas aos pós obtidos de ambas as fases. O principal objetivo desta seção é apresentar as caracterizações que levam a uma classificação de qualidade para o prosseguimento para a etapa de conformação e processamento das amostras magnetoelétricas, seja na forma volumétrica, seja na forma de filmes finos. O pó de PMN-PT foi caracterizado e classificado segundo suas propriedades estruturais e microestruturais. Já os pós de hexaferrita de bário, obtidos pelas rotas de reação no estado sólido, sol-gel, Pechini (com pH2 e pH8) e coprecipitação foram submetidos a uma avaliação dos mecanismos de formação de fase, caracterização estrutural, microestrutural e magnética.

4.1.1 PMN-PT – Reação no estado sólido

Os resultados apresentados nesta seção referem-se ao PMN-PT produzido pela reação no estado sólido (método Columbita), descrito em detalhes na seção 3.3.1, ou simplesmente PMN-PT_RES. Buscou-se com esses resultados caracterizar e avaliar as propriedades físicas da fase ferroelétrica, garantindo as propriedades dielétricas e ferroelétricas desejadas.

O perfil de difração de raios X (DRX), à temperatura ambiente, para o pó de PMN-PT_RES calcinado a 900°C/4h está representado na Figura 31. Pode-se observar apenas picos referentes à fase desejada. A indexação foi baseada na ficha cristalográfica PDF #39-1007. Na Figura 32 apresentam-se imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observa-se, qualitativamente, a uniformidade na morfologia das partículas, cujo tamanho médio está na faixa micrométrica.

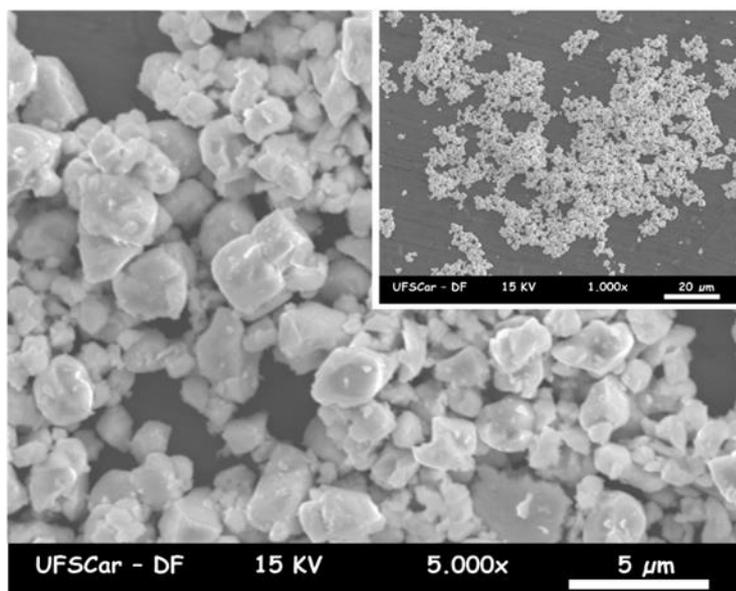
Figura 31 – Perfil de difração de raio-X, à temperatura ambiente, para o pó calcinado de PMN-PT obtido pelo método de reação no estado sólido



A indexação dos picos a partir dos índices de Miller foi realizada baseada na ficha cristalográfica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 – Micrografia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários do pó de PMN-PT calcinado obtido pelo método de reação no estado sólido



Fonte: Registrado pelo autor.

Os resultados apresentados sugerem que a produção do pó de PMN-PT pelo método de reação no estado sólido apresenta qualidade suficiente para o prosseguimento dos estudos, pois não foi possível a observação de formação de fases indesejadas e a morfologia observada não apresentou aglomerados de partículas, o que indicaria processos de sinterização precoces. Assim, o pó obtido permite a mistura com a fase magnética para a fabricação dos compósitos volumétricos.

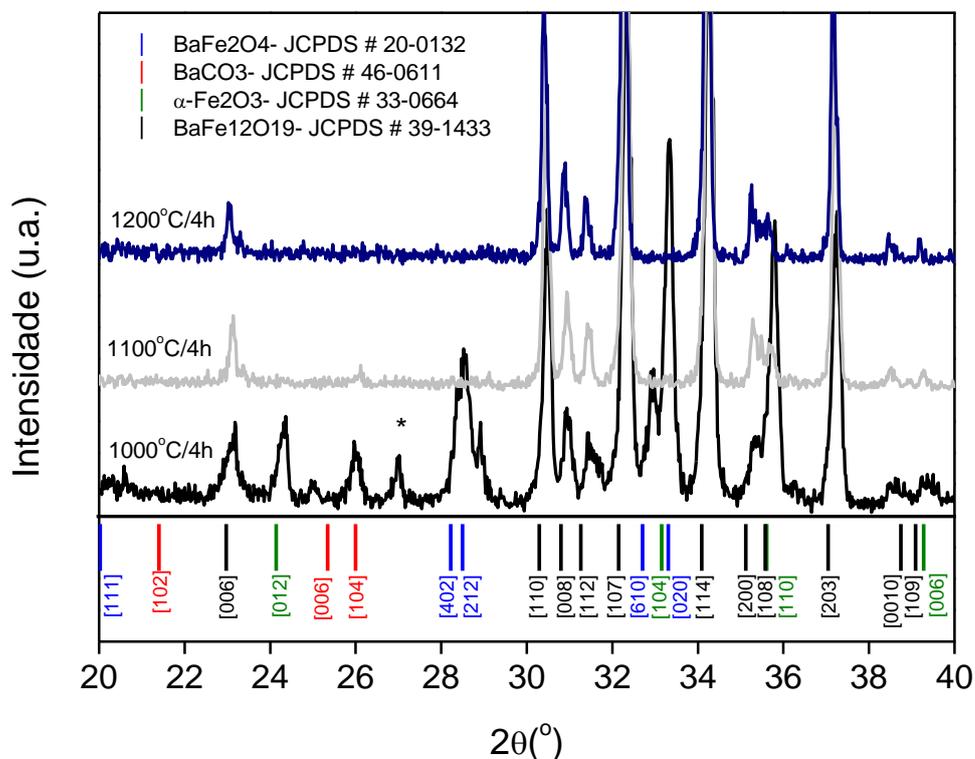
4.1.2 Hexaferrita de bário – Reação no estado sólido

A Figura 33 apresenta os perfis de DRX dos pós de hexaferrita de bário calcinados em três diferentes temperaturas. Os pós foram preparados pelo método de reação no estado sólido. O estudo para a determinação dos mecanismos de formação de fase baseou-se em uma análise semi-quantitativa da quantidade de fase presente nos perfis de DRX. Detalhes dessa técnica estão descritos na seção 3.10.2. Os resultados sugerem que apenas a calcinação em temperatura tão alta quanto 1200°C/4h produz a fase BaM sem a presença de fases espúrias. Ainda se observaram nos perfis de DRX dos pós calcinados a 1000°C e a 1100°C picos das fases intermediárias BaCO₃, BaFe₂O₄ e α-Fe₂O₃ (traços vermelho, azul e verde, respectivamente). As equações das reações químicas, não-balanceadas, que representam a evolução de formação da fase BaM_RES são propostas como:



onde 1000°C < Δ1 < 1200 °C e Δ2 ~ 1200°C.

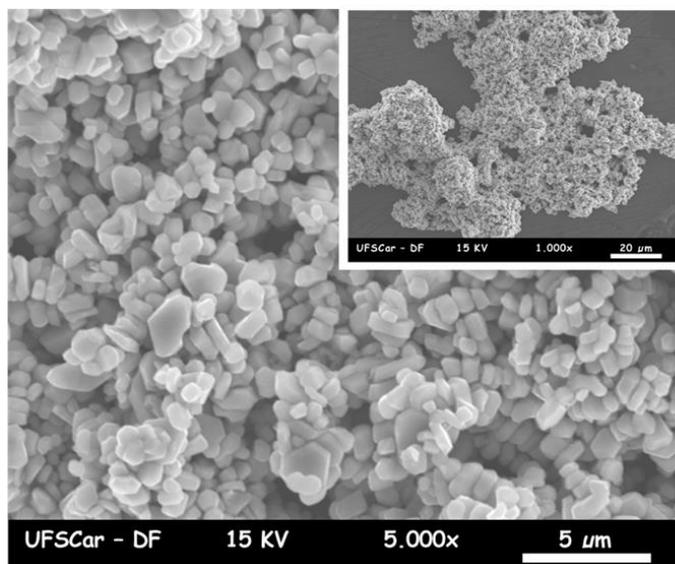
Figura 33 – Perfis de difratometria de raio-X em três diferentes temperaturas de calcinação para estudo dos mecanismos de formação de fase para BaM obtida pelo método de reação no estado sólido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34 apresentam-se as micrografias eletrônicas dos pós de BaM_RES, calcinados a 1200°C/4h. Observa-se, qualitativamente, a uniformidade na morfologia das partículas em formato de plaquetas hexagonais, cujo tamanho médio está na faixa micrométrica [28]. Também se percebeu a aglomeração de partículas (na imagem do detalhe), que se manteve mesmo após a tentativa de dispersão em banho ultrassônico.

Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários do pó de BaM calcinado a 1200°C/4h



Fonte: Registrado pelo autor.

Os resultados obtidos nesta sessão apontam algumas conclusões parciais importantes. Primeiro, que, para a formação de BaM sem fase espúria detectável, é necessária a aplicação de uma temperatura de calcinação relativamente alta (1200°C), resultado este de acordo com os diagramas de formação de fase para o sistema BaO-Fe₂O₃. Ainda, ao se aplicar essa temperatura, ocorreram importantes modificações sobre a morfologia das partículas: (a) formação de partículas micrométricas e no formato de plaquetas hexagonais e (b) a aglomeração destas partículas formando um sinterizado poroso. Conforme apresentado pela curva dilatométrica (Figura 23), tal temperatura está na região do estágio final de sinterização, em que os processos de empescossamento e aglomeração de grão são privilegiados. Outro fator que possibilita a observação desses aglomerados é devido às propriedades magnéticas (à temperatura ambiente), como a de magnetização permanente da fase BaM, provocando forças atrativas entre polos opostos e a aglomeração mesmo após o procedimento dispersivo aplicado. Assim, tais conjuntos de fatores contribuíram para que o procedimento de dispersão se tornasse inócuo, acarretando consequências para o procedimento de sinterização das amostras volumétricas.

4.1.3 Hexaferrita de bário – rotas químicas

Encontra-se reportada na literatura uma certa divergência em relação aos mecanismos de formação de fase para a BaFe₁₂O₁₉ pelos mais diversos métodos químicos. No método Pechini, alguns autores apontam que as temperaturas na região de pré-calcinação (entre

temperatura ambiente e 500°C) garantiriam apenas a queima e eliminação de material orgânico provenientes dos materiais utilizados na síntese da solução [35] [33] [54] [34]. Por outro lado, há autores que apontam que a formação de fase da BaFe_2O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [28] [35], na mesma região de temperatura, é imprescindível para a formação da fase desejada. Tais divergências incentivaram o estudo dos mecanismos de formação de fase para a hexaferrita de bário apresentada neste trabalho, com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre a influência das seguintes condições sobre a formação fase de BaM e suas características morfológicas: (a) método químico aplicado; (b) tipo de precursores utilizados e (c) influência do fator de pH.

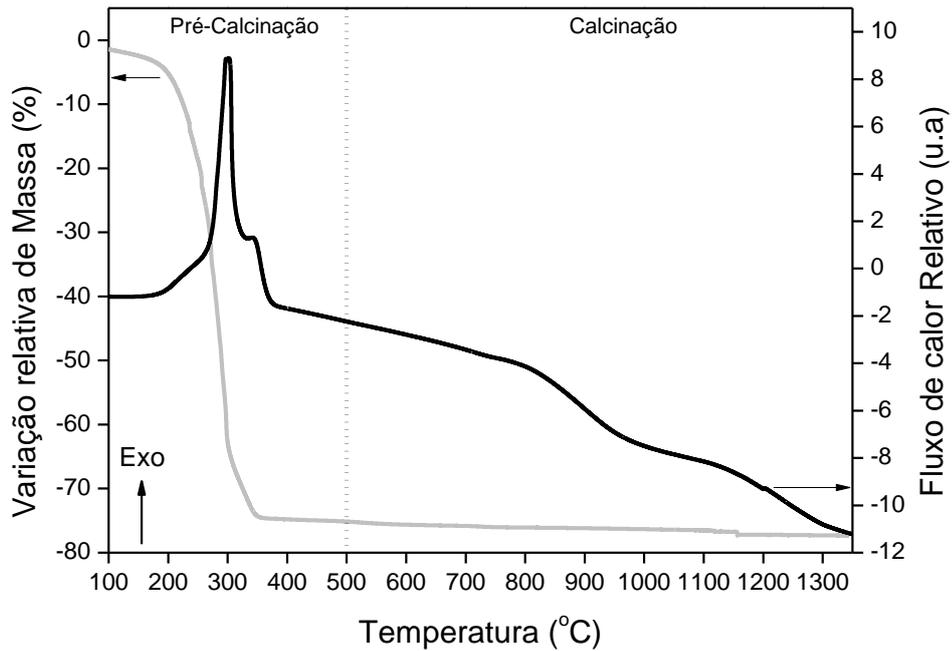
4.1.4 Hexaferrita de bário – Método Pechini com pH2

Para o estudo dos mecanismos de formação de fase e determinação de uma temperatura que otimizasse o processo de calcinação para o pó de BaM obtido pelo método Pechini com pH 2 (BaM_pH2), aplicaram-se simultaneamente duas técnicas de análise térmica, a saber: termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. Baseando-se nesta análise, propõem-se dois estágios de temperaturas de interesse para o estudo da formação de fase. O primeiro estágio, chamado de pré-calcinação, que compreende o intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente até 500°C. E o segundo estágio, chamado de calcinação, que se encontra no intervalo de temperatura entre 500°C e 1300°C. Para este estudo duas amostras foram preparadas. Na primeira, doravante chamada de BaM-1, a solução foi seca a 200°C/4h sob uma placa de aquecimento e na segunda, a solução foi novamente seca a 200°C/4h e logo após submetida a tratamento térmico de 450°C/4h. Ambos os tratamentos se encontram na região denominada de pré-calcinação permitindo assim a avaliação da importância desta região para a formação de fase na região de calcinação.

A Figura 35 apresenta as curvas das análises térmicas aplicadas para a amostra BaM-1. Na primeira região (pré-calcinação), observou-se na curva termogravimétrica (linha sólida cinza) uma grande perda de massa, em torno de 75%. Já na curva DSC (linha sólida preta) na mesma região de interesse, observou-se a ocorrência de duas reações exotérmicas a partir de dois picos, o primeiro encontra-se em 295°C e o segundo em 335°C. A existência desses picos sugere a ocorrência de reações de formação de fase. As análises térmicas para a amostra BaM-2 estão apresentadas na Figura 36. Na região de pré-calcinação, observou-se na curva termogravimétrica (linha sólida cinza) uma pequena redução na massa do sistema, em torno de 2,5%. Adicionalmente, na curva DSC (linha sólida preta), nenhum pico exotérmico pôde ser observado indicando que nenhuma reação química ocorreu. Por fim, a Figura 37 apresenta os

perfis de DRX, à temperatura ambiente, das amostras BaM-1 e BaM-2. Para a amostra BaM-1, observa-se perfil típico de um material amorfo, ou seja, sem estrutura cristalográfica definida. Já para a amostra BaM-2, pelos picos observados, identificam-se duas fases distintas, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e BaCO_3 .

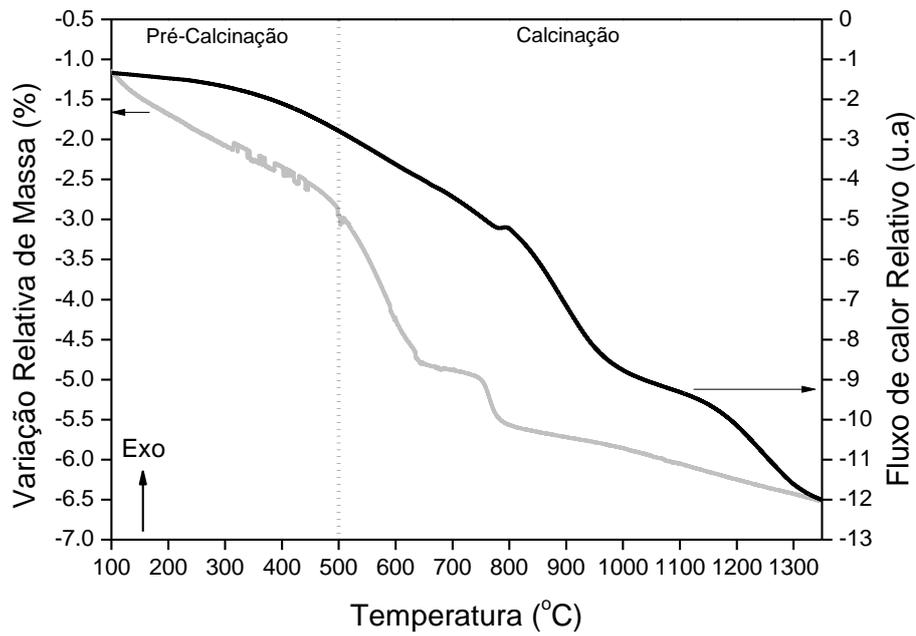
Figura 35 – Análises térmicas simultâneas para o pó precursor de BaM obtido pelo método de Pechini e tratado termicamente a 200°C/4h



Linha sólida preta – Curva DSC
 Linha sólida cinza – Curva termogravimétrica

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 – Análises térmicas simultâneas para o pó precursor de BaM obtido pelo método de Pechini e tratado termicamente a 450°C/4h

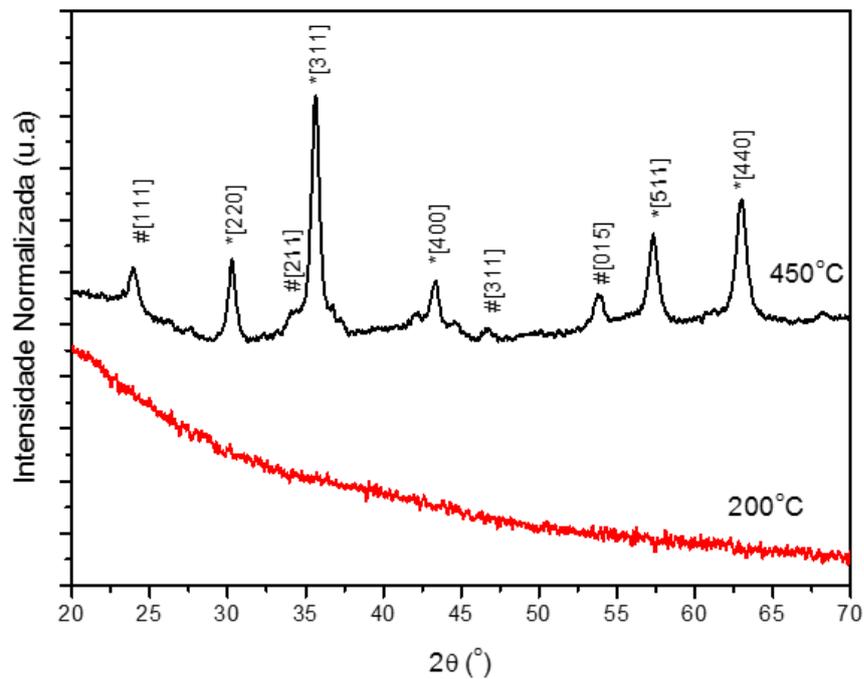


Linha sólida preta – Curva DSC

Linha sólida cinza - Curva termogravimétrica

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 – Perfis de difração de raio-X, à temperatura ambiente, para o estudo de mecanismos de formação de fase no estágio de pré-calcinação



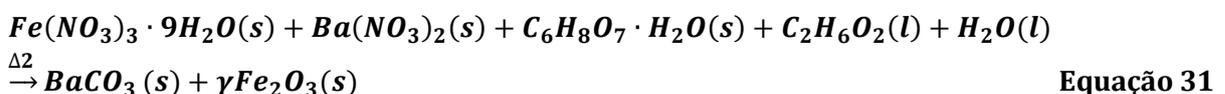
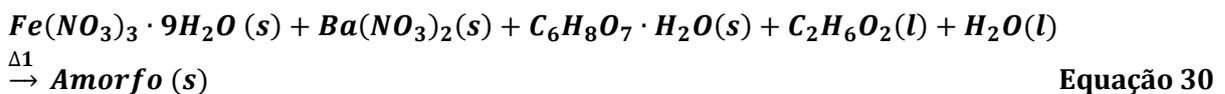
Linha sólida preta – Amostra pré-calcinada a 450oC/4h

Linha sólida vermelha – amostra pré-calcinada a 200oC/4h

A indexação dos índices de Miller foram realizadas a partir da comparação direta das fichas cristalográficas PDF # 39-1346 para γ -Fe₂O₃ (símbolo *) e # 45-1471 para o BaCO₃(símbolo #).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Combinando-se os resultados das análises térmicas com os perfis de DRX, pode-se esboçar algumas conclusões parciais para os tratamentos térmicos aplicados na região de pré-calcinação. Primeiramente, ao se analisar as curvas termogravimétricas, conclui-se que a queima de material orgânico ocorre apenas a temperaturas acima de 200°C. Contudo, ao se analisarem as curvas de DSC e os perfis de DRX, vê-se que para a BaM-1 não há formação de fases cristalinas, sendo que o contrário acontece com a BaM-2. Assim, as equações para as reações químicas, não balanceadas, envolvidas no processo de pré-calcinação do BaM (Pec-pH2), são propostas para o BaM-1 e BaM-2 respectivamente:

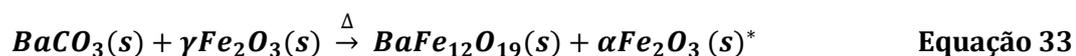
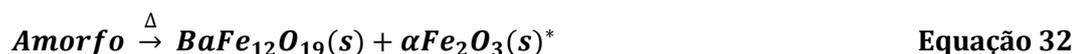


onde $\Delta 1 \sim 200^\circ C$ e $\Delta 2 \sim 450^\circ C$.

Ainda analisando as curvas de DSC, a observação dos picos exotérmicos para a curva BaM-1, em 295°C e 335°C, e a identificação da fase a partir da técnica de DRX, sugerem o possível relacionamento e identificação da temperatura de formação de cada fase precursora. Zhang et al. [55] associam a temperatura de 294°C e 302°C para a formação da fase γ -Fe₂O₃ quando utilizadas atmosferas redutora (H₂: Ar) e oxidante (O₂), respectivamente. Tal observação sugere que o pico a 295°C pode ser identificado como referente à formação de γ -Fe₂O₃ na solução proposta, e que o fluxo de ar aplicado atua como uma atmosfera redutora. Esse resultado induz a correlacionar o pico exotérmico a 335°C com a formação do BaCO₃.

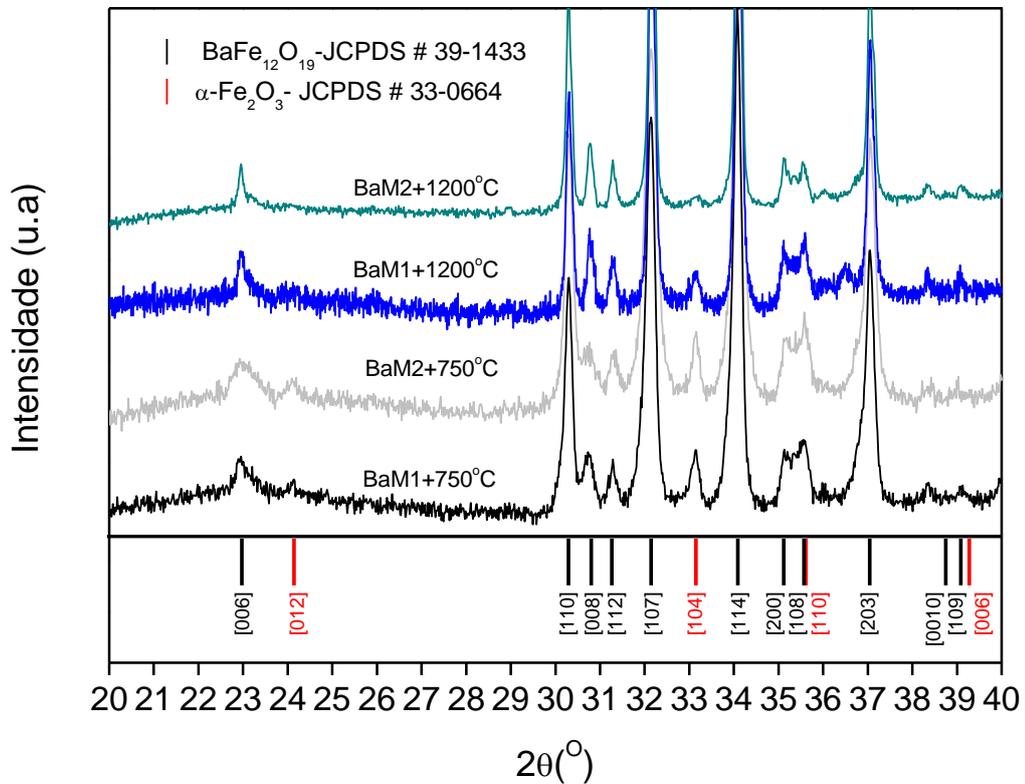
Prosseguindo com o estudo dos mecanismos de formação de fase, passa-se a analisar a região de calcinação. Para amostras BaM-1 (Figura 38), na curva termogravimétrica observa-se uma saturação na perda de massa. Já para a curva DSC, observam-se dois ombros, que caracterizam transições do tipo *glass*. Para a amostra BaM-2, a curva termogravimétrica apresentou um ombro entre 600°C e 800°C. Já na curva DSC, observam-se novamente duas transições do tipo *glass* e um pequeno pico exotérmico em torno de 750°C, sugerindo assim a formação da fase desejada BaM. Ainda, a observação dessas transições serviu como base para a determinação da temperatura ótima para a calcinação.

A Figura 38 apresenta os perfis de DRX, para as amostras BaM-1 e BaM-2 à temperatura ambiente, para calcinação à temperatura de 750°C/3h e 1200°C/3h. A partir da análise semi-quantitativa de percentagem das fases constituintes, foi possível observar que, para o caso do material BaM-1, a quantidade da fase α -Fe₂O₃ reduz-se de 12% para 4% em calcinação a 1200°C. Já no caso do BaM-2, a fase α -Fe₂O₃ apresenta-se praticamente eliminada a 1200°C, partindo dos mesmos 12% quando calcinado a 750°C. Confrontando esses resultados com os obtidos no estudo de pré-calcinação, pode-se inferir que a formação das fases γ -Fe₂O₃ e BaCO₃ possuem direta influência sobre a cinética de formação de fase final nesse sistema, favorecendo menores energias de formação e a eliminação da fase α -Fe₂O₃. As equações das reações químicas, não balanceadas, podem ser propostas, para o caso BaM-1 e BaM-2, como



onde $\Delta \sim 750^\circ\text{C}$ e $\sim 1200^\circ\text{C}$.

Figura 38 – Perfis de difração de raio-X, à temperatura ambiente, para o estudo dos mecanismos de formação de fase para o estágio de calcinação para as amostras BaM-1 e BaM-2 calcinadas à temperatura de 750°C/3h e 1200°C/3h



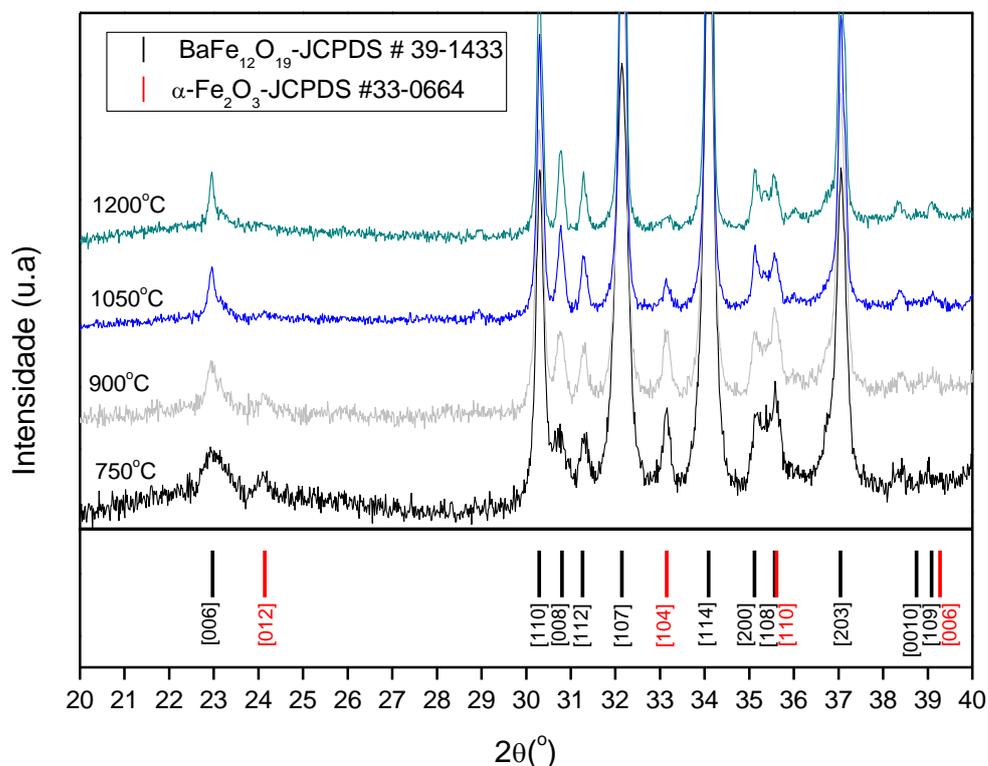
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com esses resultados, decidiu-se aprofundar no estudo dos mecanismos de calcinação para a amostra BaM-2. Assim, aplicam-se as seguintes temperaturas de calcinação: 750°C, 900°C, 1050°C e 1200°. A Figura 39 apresenta os perfis de DRX para as temperaturas propostas. Com os resultados certifica-se que a eliminação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é linear e que as equações das reações químicas, não balanceadas, são:



onde $750^{\circ}\text{C} < \Delta 1 < 1200^{\circ}\text{C}$ e $\Delta 2 \sim 1200^{\circ}\text{C}$.

Figura 39 – Perfis de difratometria de raio-X, à temperatura ambiente, para o estudo dos mecanismos de formação de fase no estágio de calcinação da amostra BaM-2

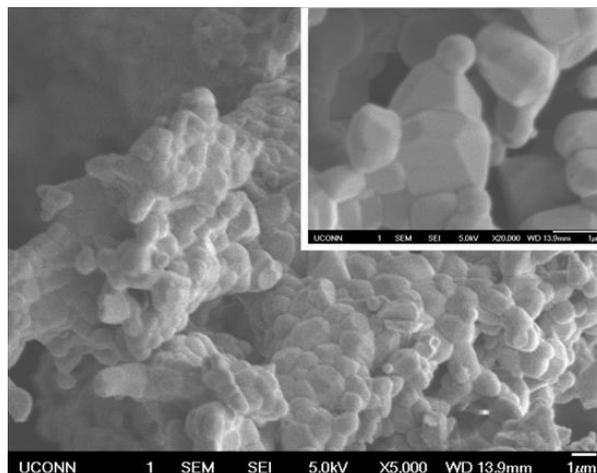


A indexação dos índices de Miller foi obtida a partir da comparação direta entre as fichas cristalográficas PDF # 33-0664 e # 39-1433.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 apresenta a micrografia eletrônica de varredura do pó BaM-2, calcinado a 1200°C, pois foi o único a apresentar a eliminação da fase indesejada. É possível observar nesta imagem, qualitativamente, a morfologia das partículas como plaquetas hexagonais, contudo com arestas mais arredondadas. O tamanho das partículas se encontra na faixa micrométrica.

Figura 40 – Micrografia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários para a amostra BaM-2 calcinado a 1200°C/3h



Fonte: Registrado pelo autor.

4.1.5 Hexaferrita de bário – Método Pechini com pH8

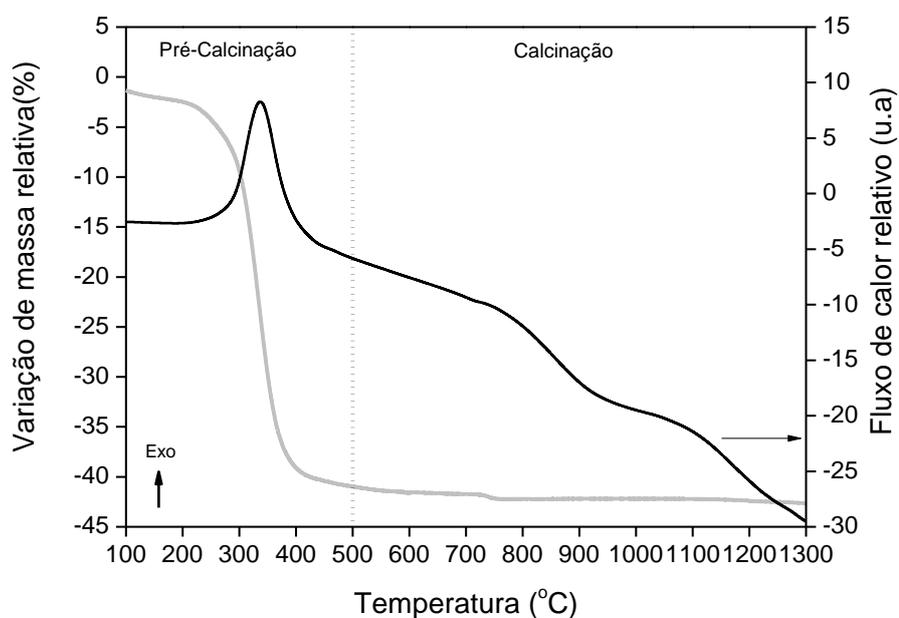
Na Figura 41, observam-se os resultados das análises térmicas obtidas para a solução preparada pelo método Pechini, com controle de pH 8, e pré-aquecida a 200°C, doravante denominada BaM_Pec_pH8. Na região de pré-calcinação foi possível observar, para a curva termogravimétrica, uma grande perda de massa (aproximadamente 45%). Já para a curva DSC, um único pico indicando a ocorrência de uma reação exotérmica de formação de fase. Na região de calcinação, observaram-se a saturação da perda de massa e duas transições do tipo *glass*.

Podem-se notar algumas similaridades dessa curva quando comparada com os resultados mostrados na Figura 36 para a BaM-1. Ambas as amostras apresentaram reações exotérmicas a uma temperatura de aproximadamente 337°C. Conforme já apontado nos resultados anteriores, essas reações estão relacionadas à formação das fases intermediárias precursoras necessárias para a formação da fase BaM. Tais resultados sugerem que há a necessidade de realizar, novamente, um tratamento de pré-calcinação a aproximadamente 450°C, que garantiria, além da eliminação do material orgânico, a formação dessas fases precursoras.

Ao se analisar o perfil de DRX, apresentado na Figura 42, é possível observar que na pré-calcinação a 200°C (linha sólida cinza) não ocorre a formação de fases precursoras, corroborando os resultados previamente apresentados. Quando a amostra é pré-calcinada a 450°C e calcinada a 850°C (linha sólida preta), não foi possível observar a formação de fases espúrias. Comparando as temperaturas de calcinação entre as amostras BaM_pec_pH2 e

BaM_pec_pH8, conclui-se que a formação da fase BaM é favorecida pela síntese em condição de pH básico.

Figura 41 – Análises térmicas simultâneas para o pó precursor de BaM obtido pelo método de Pechini com pH8 e tratado termicamente a 200°C/4h

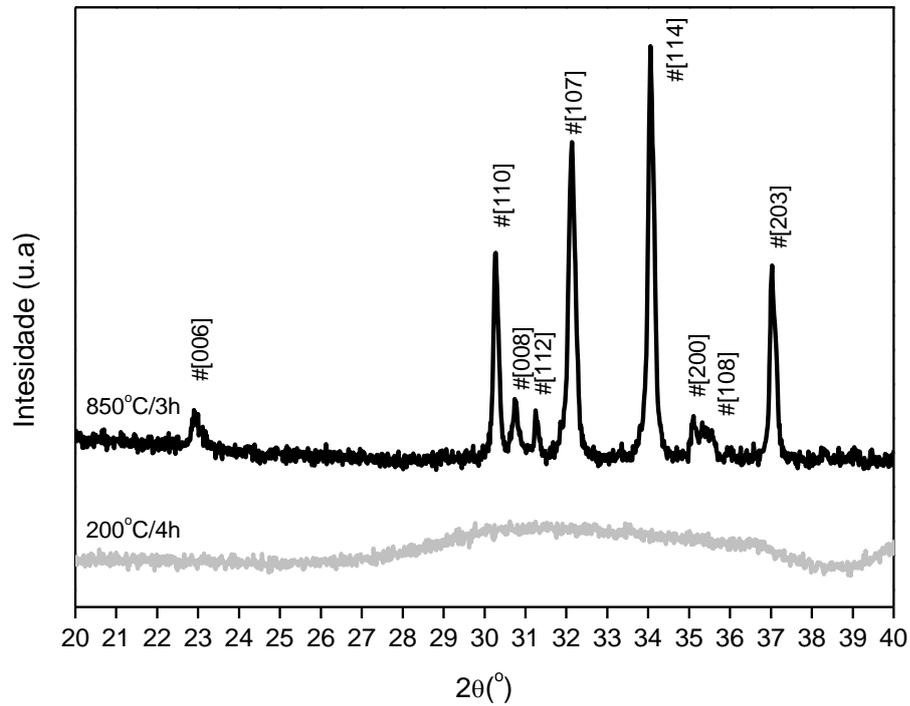


Linha sólida preta representa a curva DSC e linha sólida cinza representa a curva termogravimétrica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se analisar a morfologia para o pó obtido da amostra BaM_pec_pH8 a partir da micrografia eletrônica apresentada na Figura 43, observou-se uma grande redução no tamanho das partículas chegando à escala nanométrica. Adicionalmente, não foi possível reconhecimento de partículas com formato de plaquetas hexagonais.

Figura 42 – Perfis de difratometria de raio-X, à temperatura ambiente, para o estudo dos mecanismos de formação de fase no estágio de pré-calcinação e calcinação da amostra BaM_pec_pH8



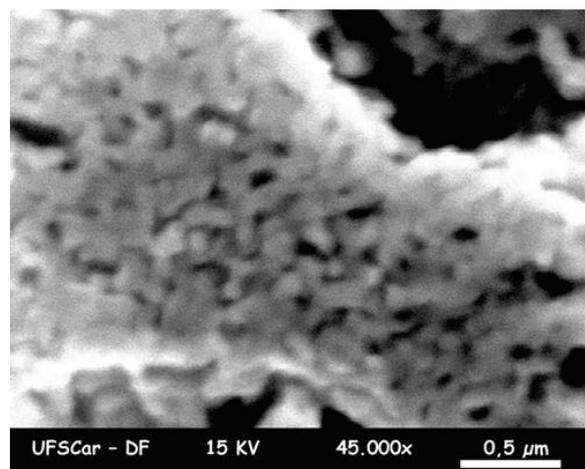
Linha sólida cinza – Estágio de pré-calcinação

Linha sólida preta – Estágio de calcinação

A indexação dos índices de Miller foi obtida a partir da comparação direta entre as fichas cristalográficas PDF # 39-1433.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 – Micrografia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários para a amostra BaM_pec_pH8 calcinado a 850°C/3h

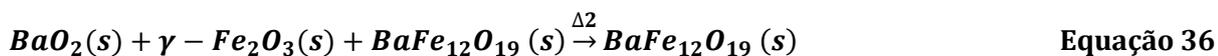
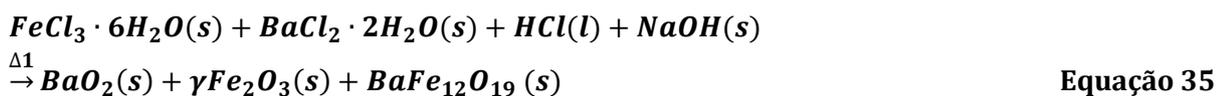


Fonte: Registrado pelo autor.

4.1.6 Hexaferrita de bário – Método de Coprecipitação

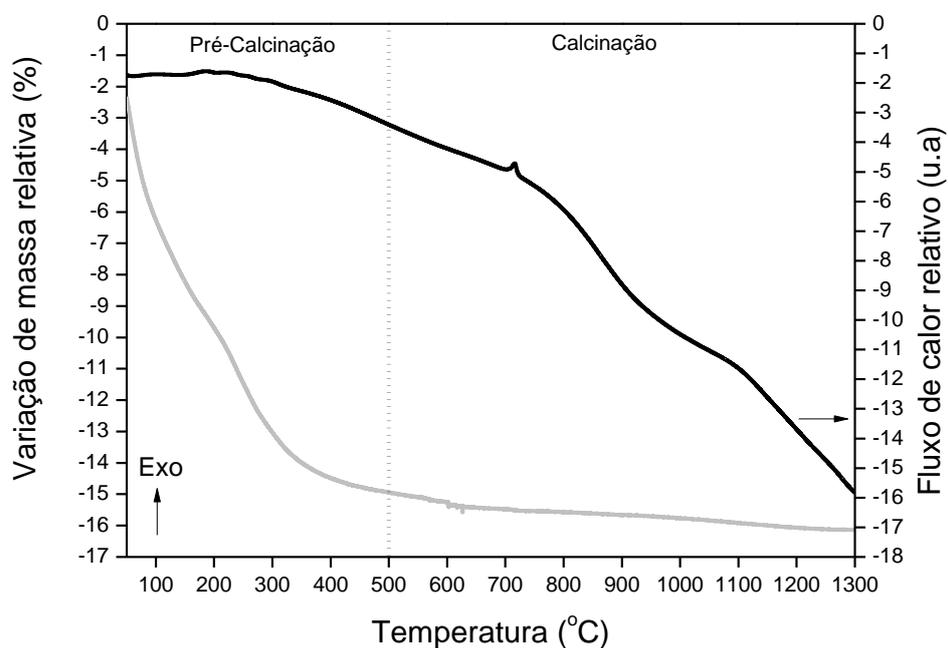
A Figura 44 apresenta os resultados para as análises térmicas da BaM, sintetizada pelo método de coprecipitação, doravante denominado BaM_CoPrec. Vale lembrar que esse método objetivou a obtenção de nano partículas de BaM e que se realizaram as análises térmicas com o pó obtido à temperatura ambiente. Na região de pré-calcinação, a curva termogravimétrica apresentou uma perda de massa relativamente pequena (~16%) quando comparada com resultados anteriores. Na curva DSC, não foi possível a observação de nenhum pico representante de reações exotérmicas, indicando assim que a formação dos precursores já ocorreu. Já na região de calcinação, a curva termogravimétrica aponta, novamente, seu estágio de saturação. Na curva de fluxo de calor é possível, em aproximadamente 715°C, observar um pequeno pico exotérmico, sugerindo reação de formação da fase BaM a essa temperatura. Além se serem observadas, novamente, as transições do tipo *glass*.

A Figura 45 apresenta os perfis de DRX para as amostras de BaM_CoPrec à temperatura ambiente (gráfico à esquerda) e calcinada a 750°C/3h (gráfico à direita). Para a amostra à temperatura ambiente, o perfil observado é de um material parcialmente cristalizado, em que é possível identificar as fases BaFe₂O₄, BaO e γ -Fe₂O₃; enquanto que, quando calcinado a 750°C, identificam-se apenas os picos da fase BaM. Nesse caso, as equações para as reações químicas não balanceadas de formação para a fase BaM, a partir da síntese por coprecipitação, podem ser propostas como:



onde $\Delta 1$ é a temperatura ambiente e $\Delta 2 \sim 750^\circ\text{C}$.

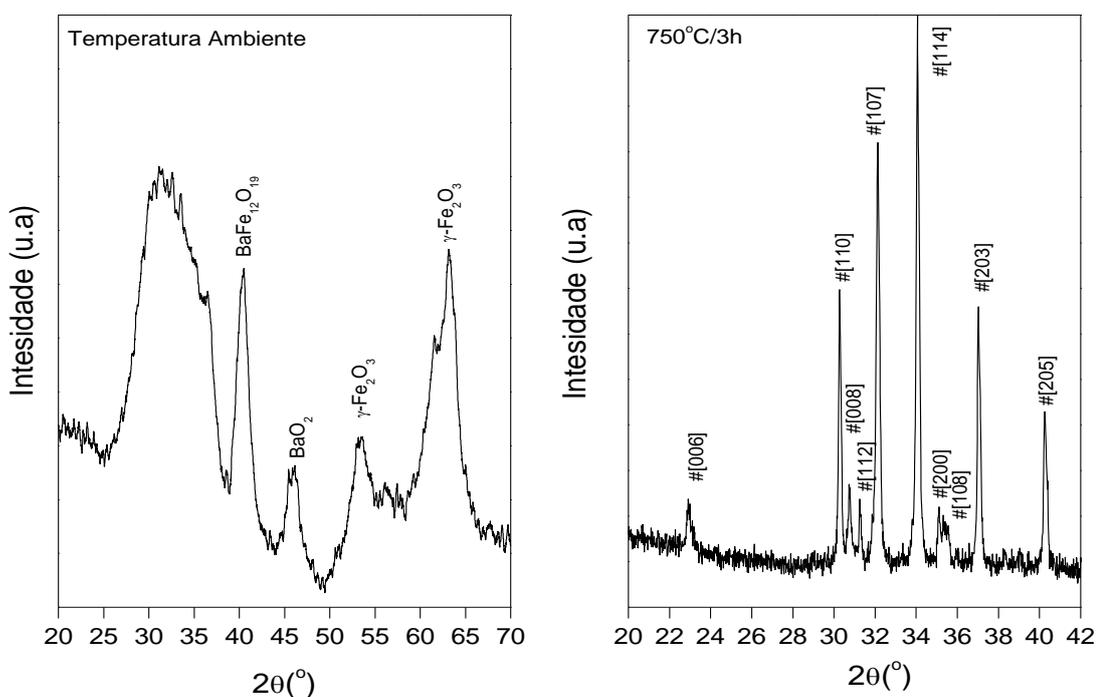
Figura 44 – Análises térmicas simultâneas para o pó precursor de BaM obtido pelo método de coprecipitação à temperatura ambiente



Linha sólida preta – Curva DSC
 Linha sólida cinza – Curva termogravimétrica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Perfis de difratometria de raio-X, à temperatura ambiente, das amostras BaM_CoPrec. (a) amostra *as washed* à temperatura ambiente; (b) amostra calcinada a 750°C/3h

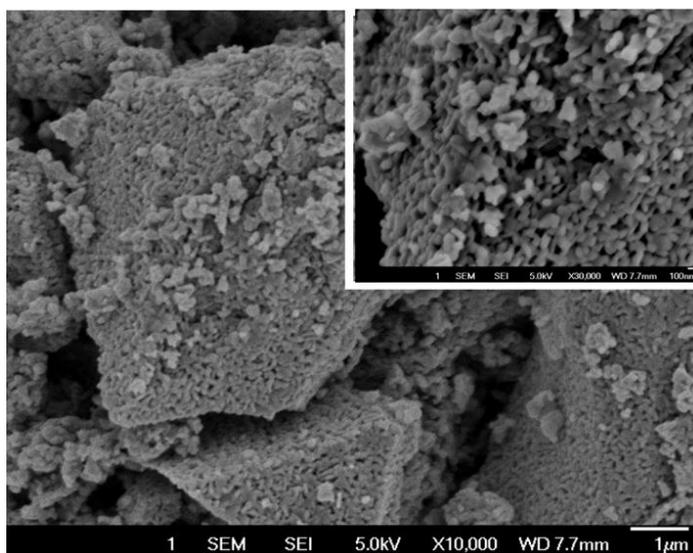


A indexação dos índices de Miller baseou-se nas fichas cristalográficas PDF # 39-1433.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46 apresenta a imagem obtida por MEV do pó de BaM_CoPrec calcinado a 750°C/3h. Pode-se observar uma morfologia acicular das partículas com tamanho na faixa nanométrica. Ressalta-se a aglomeração dessas partículas.

Figura 46 – Micrografia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários para a amostra BaM_Co-Prec calcinado a 750°C/3h



Fonte: Registrado pelo autor.

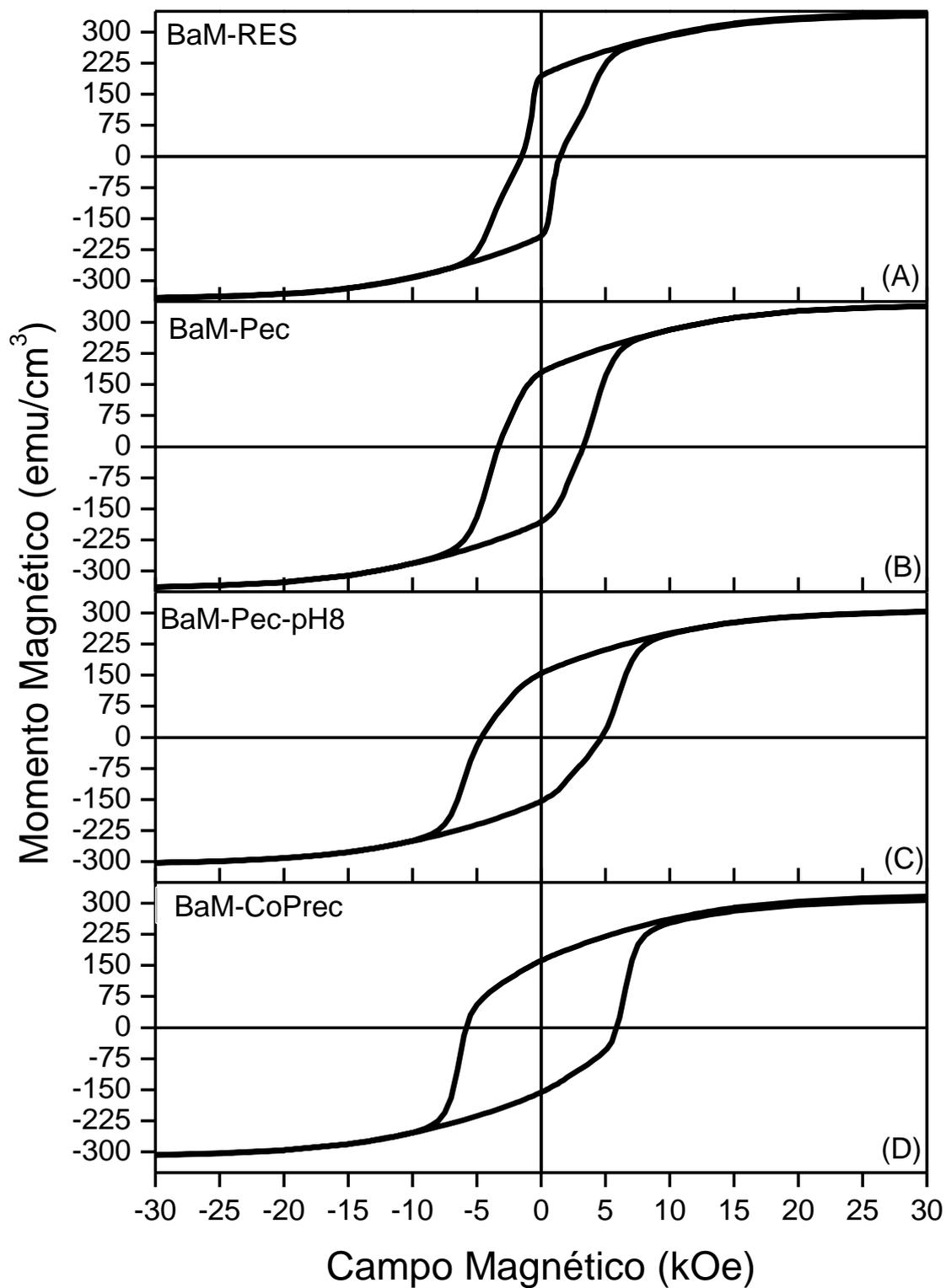
Os resultados apresentados até o presente momento nos permitem propor algumas conclusões parciais. Primeiramente, os resultados obtidos para a caracterização do pó de PMN-PT encontram-se dentro do esperado, segundo a expertise do grupo GMF [38]. Em segundo lugar, pôde-se analisar os mecanismos de formação de fase, a partir da análise térmica, dos perfis de DRX e das micrografias realizadas. Para a fase BaM_RES observa-se: uma alta temperatura de calcinação [56], partículas com morfologia bem definida de plaquetas hexagonais e na escala micrométrica. Já para as rotas químicas aplicadas neste trabalho, observa-se que a formação dos precursores BaFe_2O_4 , BaCO_3 , BaO_2 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no estágio de pré calcinação é um passo importante para a posterior formação de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [35] [34] [57]. Pela análise térmica realizada, observa-se que a reação de formação de BaM ocorre em um intervalo de temperatura em torno de 700°C a 900 °C para todas as rotas [58]. Já quanto ao controle do pH e, conseqüentemente, o controle de ativação dos íons H^+ e OH^- na solução aquosa, foi possível verificar a influência na rota de síntese nas características morfológicas das partículas de BaM. Observou-se que, com o aumento de pH, a temperatura final de calcinação diminui, conseqüentemente, diminuindo o tamanho de partícula e alterando sua morfologia [59, 60]. Assim, questionamentos surgem desses resultados prévios: qual a influência dessas

alterações microestruturais nas propriedades magnéticas? E, posteriormente, uma vez a hexaferrita sendo fase constituinte do composto, qual é a influência sobre o acoplamento ME?

4.1.6.1. Propriedades magnéticas dos pós de BaM

Nesta seção são apresentadas as propriedades magnéticas dos pós de BaM obtidos pelas diferentes rotas de síntese. A caracterização foi realizada a partir da medida de magnetização versus campo magnético aplicado (curva M versus H), à temperatura ambiente, conforme descrito na seção 3.10.8. Na Figura 47, apresenta-se o ciclo completo para a curva M contra H. O primeiro quarto de ciclo foi excluído propositalmente, para uma discussão posterior mais detalhada. A partir dessa curva, podem-se extrair importantes informações dos processos de magnetização e do comportamento histerético dos pós de BaM, que era esperado por ser um material ferrimagnético do tipo duro. A curva MxH para o pó BaM_RES revelou-se como uma histerese do tipo “gravata”, diferentemente das observadas nos outros três pós. Para o pó BaM_Pec_pH2, o campo magnético coercitivo, de 3,3kOe, é ligeiramente maior que o obtido para a amostra BaM_RES, lembrando que ambos apresentam partículas com tamanhos médios semelhantes na ordem micrométrica (gerados pelas relativamente altas temperaturas de calcinação, necessárias para a reação completa de formação da fase da hexaferrita). Para o BaM_Pec_pH8, o campo coercitivo é de aproximadamente 4,7kOe e, para o BaM_CoPrec, aproximadamente 5,9kOe. Ou seja, tendo em vista os resultados expostos nas seções anteriores, percebe-se que o aumento do campo coercitivo acompanha a redução de tamanho médio de partículas desses pós. Para finalizar, calcula-se o fator de quadratura (M_s/M_r) para os pós obtidos, valor que serve como referência para uma análise comparativa da anisotropia magnética e a texturização. Neste caso, os resultados, não são dependentes apenas do tamanho médio de grão, mas também da sua morfologia, e os valores observados são comparativamente próximos. Os resultados dessa análise estão resumidos na Tabela 1.

Figura 47 – Curva do ciclo de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras em pó. (A) BaM_Res; (B) BaM_Pec_pH2; (C) BaM_Pec_pH8; (D) BaM_CoPrec.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 – Sumarização das propriedades magnéticas, à temperatura ambiente, para as amostras de BaM em pó sintetizados pelas quatro rotas propostas

Propriedade (a 25°C)	Rota de Síntese			
	BaM_Res	BaM_Pec	BaM_Pec_pH8	BaM-CoPrec
Campo Magnético Coercitivo (kOe)	1,5	3,4	4,7	5,9
Magnetização de Saturação (emu/cm³)	350	340	320	300
Magnetização Remanente (emu/ cm³)	195	180	150	160
Fator de Quadratura (Ms/Mr)	0,55	0,53	0,46	0,53

Fonte: Elaborado pelo autor.

Juntamente com a aquisição do ciclo completo da magnetização em função do campo magnético, retira-se a primeira curva de magnetização, a qual foi analisada separadamente para uma maior facilidade e detalhamento dos resultados obtidos. A Figura 48 apresenta a primeira curva de magnetização, em que os pontos experimentais foram interpolados para um aumento na confiabilidade no cálculo da susceptibilidade magnética em função do campo magnético externo representado na Figura 49.

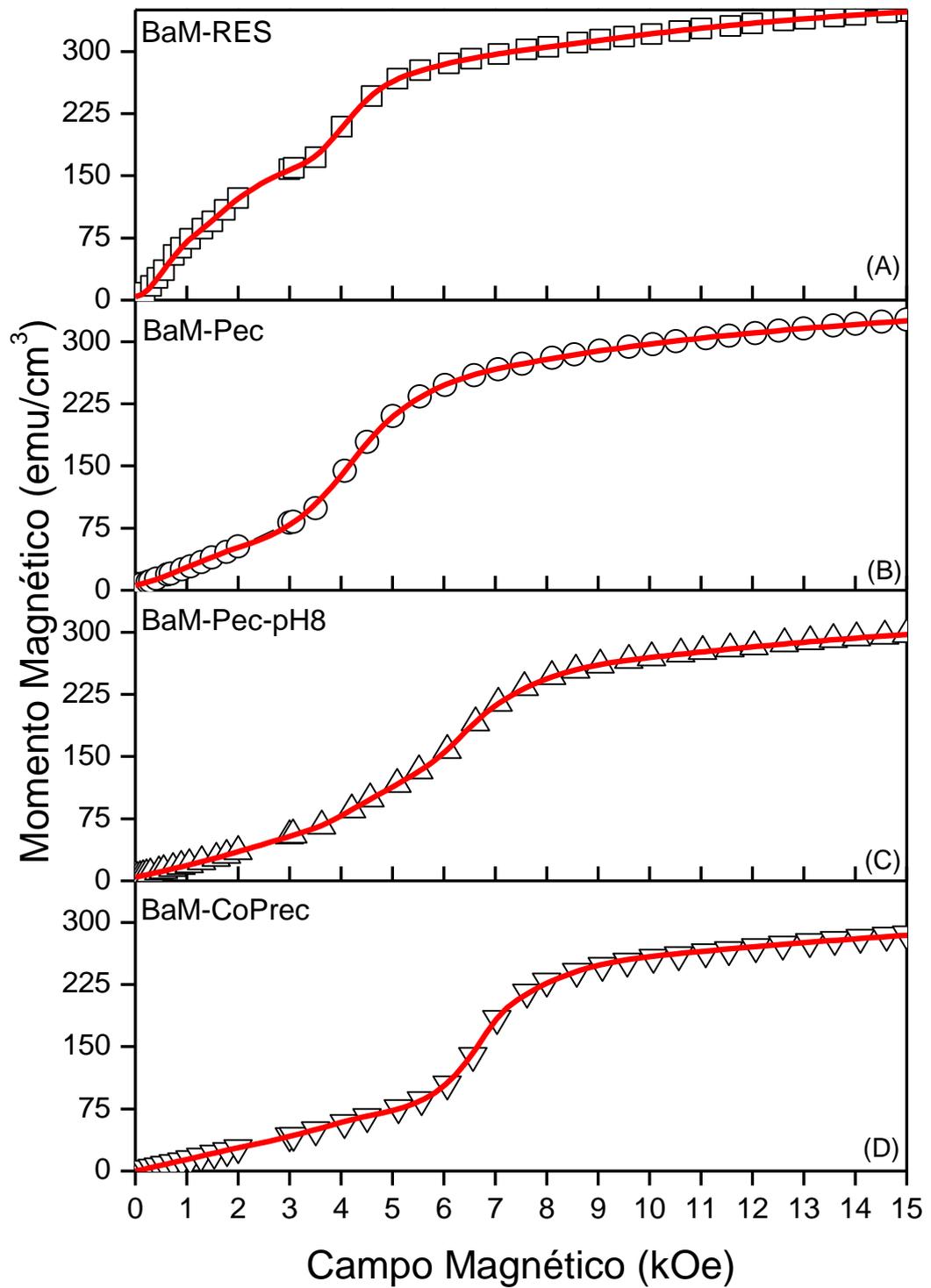
A primeira análise é do comportamento geral da curva de primeira magnetização. Para o pó BaM_RES, Figura 48(A), foi observado o comportamento do tipo nucleação, caracterizado por uma orientação dos domínios magnéticos a baixos campos aplicados. Já para as demais rotas, Figura 48 (B-D), o comportamento observado foi identificado como sendo o do tipo ancoramento, no qual existe um campo mínimo para que haja uma livre orientação dos domínios magnéticos na amostra, conhecido como campo de ancoramento. Esse comportamento está novamente relacionado ao tamanho médio de grão [61, 62]. Os valores para o campo de ancoramento estão descritos na tabela 2

Ainda, observa-se um ponto de inflexão, exatamente no mesmo valor de campo magnético em que foi observada a região anômala, na amostra BaM_RES, que determina a forma de “gravata”. Ao analisar essa região, com base na teoria do micromagnetismo, essa inflexão ocorre para um valor de magnetização em que ocorre uma rotação e reorientação das paredes de domínios, denominados *Barkhausen jumps*. Esse estágio caracteriza como um processo irreversível, em que a parede de domínio movimenta-se erroneamente através da amostra, o que elimina uma condição favorável de orientação de domínios [26] [25]. Na

literatura, a ocorrência dessa anomalia está reportada [63], e tal comportamento está justificado como sendo devido à morfologia acicular (formato de agulhas) das partículas. A morfologia altera-se com a variação da concentração de ácido cítrico. Tal sugestão é parcialmente suportada pelos resultados obtidos, já que não foi possível observar partículas de formato circular, mas sim com formato de plaquetas hexagonais para os pós obtidos pelo método Pechini. Contudo, pelo fato de não se tratar de partículas circulares em ambos os casos, infere-se que esse efeito se correlaciona com a anisotropia morfológica e cristalográfica da BaM.

Adicionalmente, avaliou-se a energia de anisotropia magnética, a partir da curva do primeiro quarto de ciclo de $M \times H$ (Figura 48). A partir dela foi possível inferir a direção da magnetização média, que permite uma avaliação do grau de orientação preferencial e textura. Os valores para o campo magnético de ancoramento, a energia de anisotropia e os ângulos calculados estão apresentados na Tabela 2. Analisando comparativamente esses dados, pode-se concluir que a criação e o aumento no campo de ancoramento estão relacionados com a diminuição do tamanho de partículas. Por outro lado, a diminuição da energia de anisotropia e, conseqüentemente, do ângulo de orientação da magnetização, condiz com o observado quanto à morfologia das partículas, verificando-se que a formação de plaquetas hexagonais, na amostra BaM (RES), contribuiu para a orientação cristalográfica, magnética e estrutural, mesmo quando na forma de pó.

Figura 48 – Primeira curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. (A) BaM_Res; (B) BaM_Pec_pH2; (C) BaM_Pec_pH8; (D) BaM_CoPrec



Linha sólida vermelha – ajuste realizado pelo método de interpolação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Sumarização das propriedades magnéticas, à temperatura ambiente, extraídas da primeira curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de BaM em pó sintetizadas pelas quatro rotas propostas

Propriedade (a 25°C)	Rota de Síntese			
	BaM_RES	BaM_Pec	BaM_Pec_pH8	BaM-Coprec
Campo Magnético de ancoramento (kOe)	Não há	3,0	3,6	6,1
Energia de anisotropia (E_A) (10^6erg/cm^3)	3,4	2,04	2,06	2,25
Ângulo de orientação ($^\circ$)	48	52	51	54

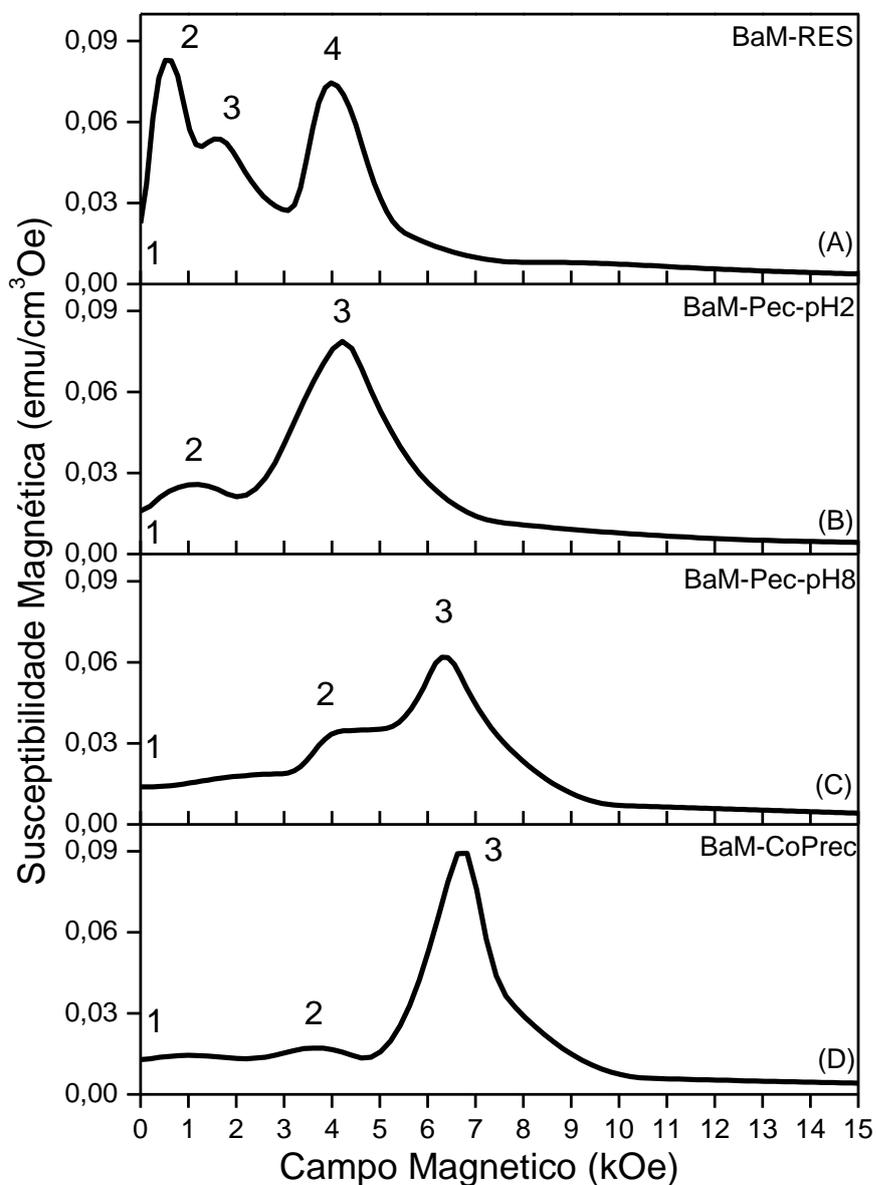
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 49 representa a susceptibilidade magnética DC em função do campo magnético aplicado calculado a partir da curva ajustada. Devem-se destacar nas curvas observadas alguns pontos de interesse, como os valores do campo magnético de ocorrência desses picos, valores absolutos, e a quantidade de picos observados em cada rota de síntese, pois a partir dessas informações pode-se inferir importantes características baseando-se, novamente, na dinâmica de paredes de domínios magnéticos, ocorridos durante o processo de magnetização.

Como vimos, por definição, a susceptibilidade magnética é a capacidade de resposta de um dado material de se magnetizar em função do campo magnético externo aplicado [26]. Ao se determinarem os valores para o campo magnético externo, correspondentes aos valores de máximo locais para a susceptibilidade, observa-se uma maior facilidade na dinâmica de domínios. Os valores máximos observados para cada rota de síntese estão de acordo com o campo coercitivo e com o campo de ancoramento previamente observados, pois, uma vez vencida a barreira do ancoramento, a resposta magnética devido à excitação de um campo magnético externo deve aumentar, chegando ao estado saturado. Entre outros motivos, como a anisotropia magnética, esse resultado depende diretamente da estrutura de domínio em cada rota de síntese, pois, quanto menor o grão, menor a quantidade de domínios magnéticos, até o ponto crítico de ser monodomínio, e quanto menos domínios em um grão, é necessária uma maior energia magnética para orientá-los, o que justificaria os maiores valores dos campos coercitivos e menores valores para os campos de saturação [26].

Na curva de susceptibilidade magnética DC podem-se observar quatro pontos de interesse. O primeiro ponto é a susceptibilidade a campo zero, já os outros três picos correspondem a pontos de máximos e mínimos locais. Os valores de campo magnético e de susceptibilidade estão apresentados na Tabela 3.

Figura 49 – Curva de susceptibilidade magnética DC (extraída da primeira curva de magnetização) em função do campo magnético aplicado. (A) BaM_Res; (B) BaM_Pec_pH2; (C) BaM_Pec_pH8; (D) BaM_CoPrec



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro ponto interessante é a existência de mais de um ponto de inflexão nas curvas de susceptibilidade. Esses pontos sugerem a presença de mais de um comportamento magnético ocorrendo simultaneamente. Analisando novamente a anomalia apresentada na Figura 48 (A) e Figura 49 (A) e tendo em mente a diferença morfológica entre as partículas obtidas, os resultados sugerem a existência de uma influência do método de síntese, em estruturas intrínsecas ao grão, como os domínios magnéticos. Uma possível explicação para a observação desse comportamento é a presença de partículas de BaM com morfologia hexagonal,

favorecendo a anisotropia cristalográfica, cuja orientação, na direção do eixo C, coincide com o eixo de fácil magnetização, gerando assim uma orientação preferencial no grão. Contudo, por se tratar de pó calcinado e não conformado, esses grãos possuem orientação aleatória, causando a anomalia observada.

Tabela 3 – Pontos representativos dos picos da curva de susceptibilidade magnética DC em função do campo magnético aplicado para amostras em pó de BaM obtidas pelas quatro rotas de síntese proposta

Amostras	Pontos	Campo Magnético (kOe)	Susceptibilidade (emu/Oe.cm ³)
BaM-RES	1	0,0	0,02
	2	0,6	0,08
	3	1,5	0,05
	4	4,0	0,08
BaM-Pec	1	0,0	0,02
	2	1,0	0,03
	3	4,2	0,08
BaM-Pec-pH8	1	0,0	0,02
	2	4,0	0,03
	3	6,4	0,06
BaM-CoPrec	1	0,0	0,01
	2	3,6	0,02
	3	6,6	0,09

Fonte: Elaborada pelo autor.

A caracterização das propriedades anisotrópicas e a orientação preferencial também podem ser extraídas da curva de magnetização. Iniciando pela energia de anisotropia, tal grandeza é representada pela equação 39, que pode ser representada graficamente pela área delimitada entre a curva de magnetização e o eixo de magnetização [19] [26].

$$E_A = \int_0^{M_s} H dM \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right) \quad \text{Equação 37}$$

O valor extraído para a energia de anisotropia magnética é $1,9 \cdot 10^6$ erg/cm³, utilizando a equação da energia de anisotropia.

$$E_A = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + \dots \quad \text{Equação 38}$$

sendo K1 a única constante de anisotropia de BaM devido à sua anisotropia cristalográfica. Valores entre $3,25$ e $3,3 \cdot 10^6$ erg/cm³ foram reportados na literatura [64]. Adicionalmente, apontam-se variações no valor obtido através da técnica aplicada para a medida [65] [66].

Manipulando algebricamente a equação 40, desprezando os termos de maior ordem para a hexaferrita, e considerando $K_0 = 0$, é possível determinar o ângulo de orientação do eixo de magnetização ‘real’ em relação ao eixo de fácil magnetização.

$$\theta = \text{sen}^{-1} \left(\sqrt{\frac{E_A}{K_1}} \right) \quad \text{Equação 39}$$

Assim, a partir dos valores obtidos experimentalmente, para a energia de anisotropia e para a constante de anisotropia K_1 , calcula-se o valor de, aproximadamente, 48° entre o eixo de magnetização e a magnetização efetiva da amostra. Considerando que os grãos de hexaferrita possuem uma orientação preferencial intrínseca para o eixo de fácil magnetização, e que para o pó estes grãos estão aleatoriamente distribuídos, segundo a sua orientação, valores de ângulo diretores em torno de 45° são esperados para essa condição.

Baseando-se nos resultados desta seção, pode-se concluir, parcialmente, que o método de síntese escolhido possui grande influência sobre as propriedades magnéticas das amostras. Ao se realizar uma comparação cruzada com os resultados obtidos e descritos nas seções 4.1.2 até 4.1.6, pode-se inferir que a condição da morfologia alcançada – grãos relativamente grandes e hexagonais – contribui para a observação de propriedades anisotrópicas e textura durante o procedimento de medida das propriedades magnéticas, mesmo em forma de pó.

4.2 Caracterização dos filmes finos e amostras volumétricas

Nesta seção serão apresentados resultados e discussões sobre a síntese da fase ferroelétrica e ferrimagnética utilizados para a fabricação de compósitos volumétricos magnetoelétricos. Para as amostras volumétricas, focou-se na produção a partir da reação no estado sólido; já para a deposição de filmes finos, pelo método de *spin coating*. As soluções químicas produzidas buscavam as melhores condições de deposição e da conectividade escolhida para os filmes finos compósitos.

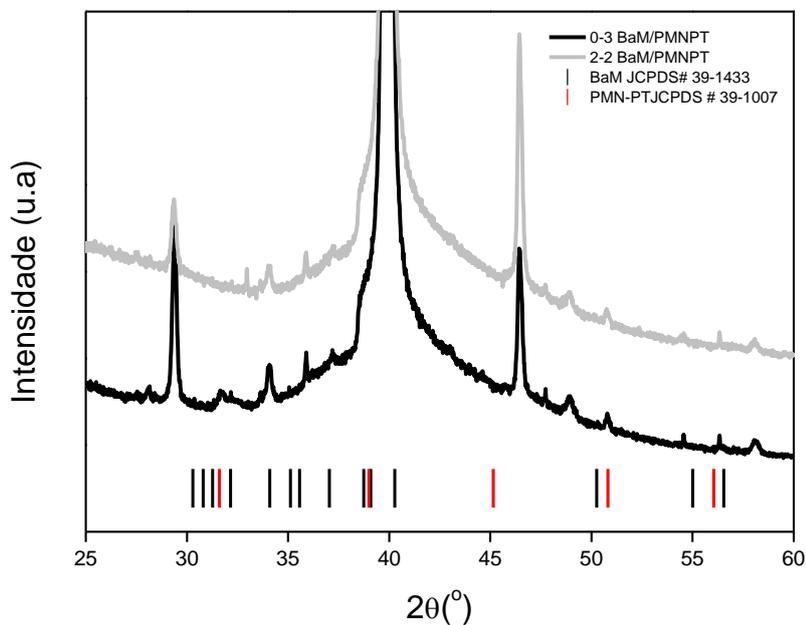
Assim, a otimização dos processos de fabricação caracteriza-se como um loop de tomada de decisão entre o material desejado, substrato escolhido, condições de temperatura, adequação da solução para a cristalização do material e finalmente das propriedades físicas de interesse.

4.2.1 Filmes finos compósitos

Na Figura 50 são apresentados os perfis de DRX para os filmes depositados com conectividade 0-3, linha sólida preta, e para os filmes depositados com conectividade 2-2, linha

sólida cinza. Detalhes sobre a deposição dos filmes finos estão descritos na seção 3.9. É possível observar os picos pertencentes às fases BaM e PMN-PT, mesmo no caso da configuração 2-2, garantindo a formação das fases desejadas quando o filme é submetido ao tratamento térmico a 800°C. Contudo, o pico próximo a 29° indica a possível formação de fase pirocloro, a base de niobato de chumbo, usualmente encontrada na preparação do material PMN-PT por rotas químicas. A formação desta fase pirocloro é a responsável pelas perdas das propriedades dielétricas do PMN-PT [23]. Assim, a observação dessa fase nos perfis de DRX se apresenta altamente preocupante para a manutenção das propriedades desejadas.

Figura 50 – Perfis de difratometria de raio-X, à temperatura ambiente, para as amostras de filmes finos compósitos



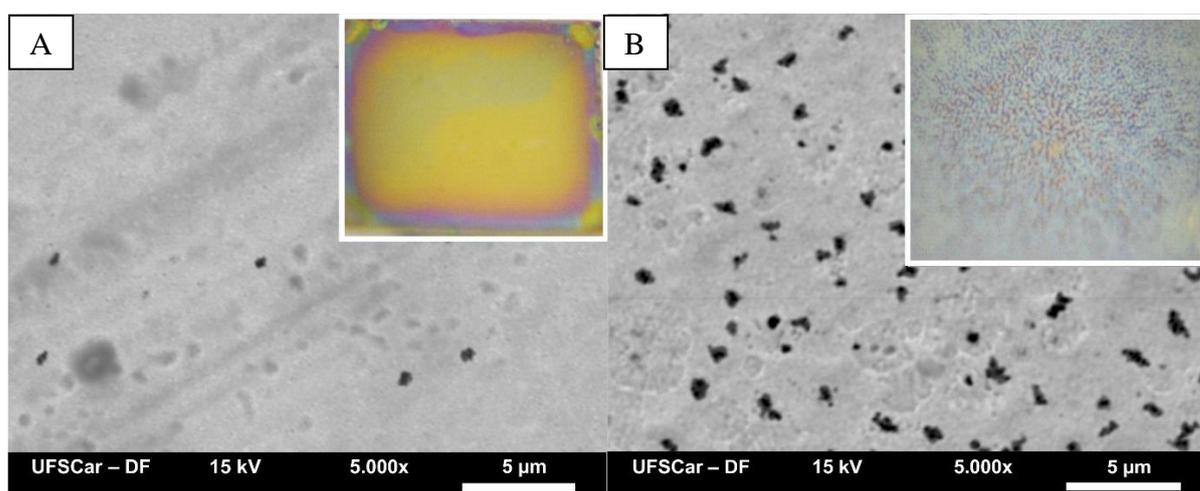
Linha sólida preta – Filme com conectividade 0-3
Linha sólida cinza – Filme com conectividade 2-2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 51, apresentam-se as micrografias eletrônicas de varredura, no modo de elétrons retroespalhados das superfícies dos filmes de PMN-PT/BaM, depositados com conectividade 2-2 e 0-3. Já o filme com conectividade 0-3 mostra aglomerados de nano partículas de BaM na superfície do filme; igualmente ao efeito observado para a aglomeração de partículas de BaM, o qual sugere que tal aglomeração é devida a propriedades magnéticas. Ainda é possível se observar, na micrografia da Figura 52(B), a presença de poros com tamanho aproximado de 1 μ m. Em ambos os filmes, é possível observar regiões que parecem com depressões, indicando que o tratamento térmico, em especial para a queima de material

orgânico, ocorreu muito rápido, corroborando com a não uniformidade da superfície dos filmes. Adicionalmente, nota-se uma possível interdifusão entre as fases, destacada pelos contrastes de cinza nas micrografias de ambos os filmes. Ao se utilizar o substrato de Si/Pt no corte [111], objetivou-se o crescimento orientado dos grãos de hexaferrita, mimetizando resultados encontrados em [67, 68], já que nesse corte o substrato apresenta parâmetros de rede hexagonais. Contudo, com a observação dos resultados de DRX, observou-se a não obtenção de orientação preferencial, resultado que sugere que o “mismatch” entre os parâmetros de rede entre a fase PMN-PT e BaM em ambos os filmes depositados causou esta perda de orientação [69], já que foi observada em trabalhos complementares (não apresentados neste texto) a possibilidade de obter filmes finos orientados para a fase BaM [68]. Testes de condutividade foram aplicados em ambos os filmes e os resultados apontam para uma alta condutividade, tanto para medidas realizadas para a transmissão entre o eletrodo inferior e a superfície do filme, quanto para dois pontos na superfície dos filmes. Vários ajustes ainda necessitam ser realizados para a obtenção de compósitos com qualidade microestrutural, tal a torná-los caracterizáveis e funcionais, principalmente do ponto de vista das propriedades multiferroicas magnetoelétricas. Concluiu-se, portanto, não dar prosseguimento à avaliação das características desses filmes.

Figura 51 – Micrografia eletrônica de varredura no modo de elétrons retro espalhados para os filmes: (A) conectividade 2-2; (B) conectividade 0-3



Fonte: Registrado pelo autor.

4.2.2 Análise das amostras volumétricas das fases individuais

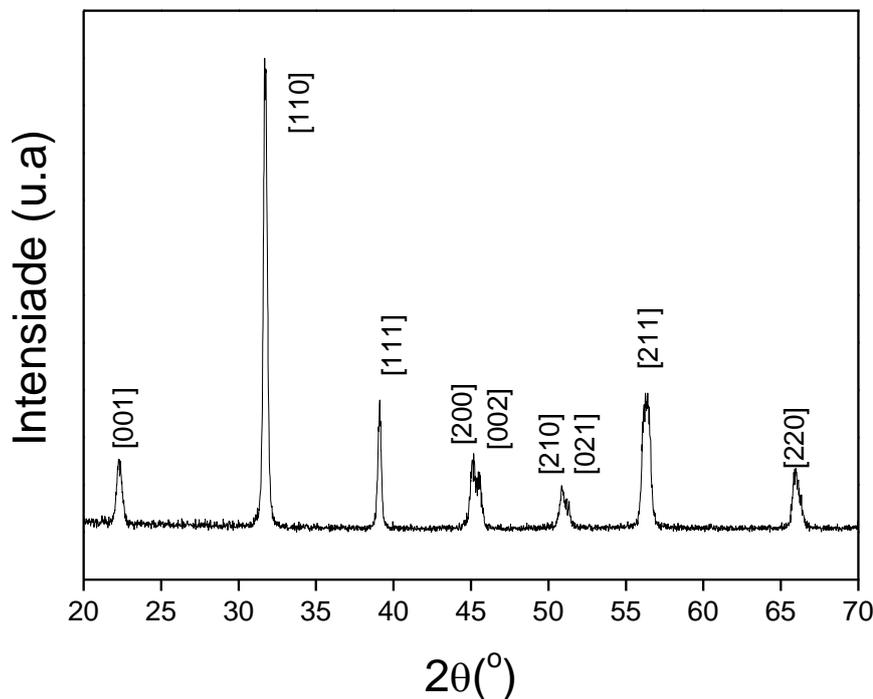
Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das amostras volumétricas das fases ferroelétrica e da ferrimagnética. A análise buscou avaliar a influência das rotas de síntese

e o processamento aplicado. Adicionalmente classificaram-se as propriedades físicas de interesse para a obtenção do acoplamento magnetoelétrico. Ainda esta seção apresenta os subsídios para a tomada de decisão de quais métodos e parâmetros de processamento deveriam ser adotados para a preparação dos compósitos magnetoelétricos.

4.2.2.1. Amostra volumétrica de PMN-PT

A Figura 52 apresenta o perfil de DRX, à temperatura ambiente, para a amostra volumétrica de PMN-PT sinterizada convencionalmente. Comparando-se esse perfil com o apresentado para o DRX do pó calcinado (Figura 31) nota-se a manutenção da fase com estrutura perovskita para o PMN-PT_RES. Assim, aplicam-se as caracterizações das propriedades físicas nessa amostra. A densidade aparente relativa mensurada foi de 96%. Já a resistividade elétrica, à temperatura ambiente, foi de $2 \times 10^{10} \Omega \cdot m$, que é compatível com aquela esperada para esses materiais [39].

Figura 52 – Perfil de difração de raio-X, à temperatura ambiente, da amostra volumétrica de PMN-PT sinterizada convencionalmente



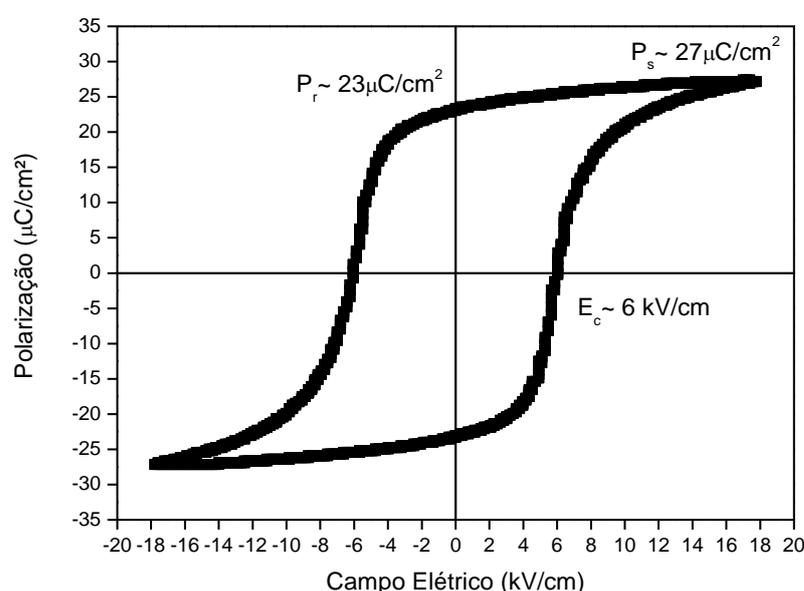
Indexação pelos índices de Miller.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O ciclo de polarização em função do campo elétrico, à temperatura ambiente, a 10Hz para a amostra cerâmica de PMN-PT, está apresentada na Figura 53. Observa-se nesse ciclo o

comportamento reportado na literatura. Os valores obtidos para a polarização remanente, a polarização de saturação e o campo elétrico coercitivo estão apresentados no Quadro 6. Tais valores são ligeiramente menores que os encontrados na literatura [39, 70]. O processo de histerese no ciclo P vs E é resultado do gasto de energia necessário para orientar a polarização na direção do campo elétrico, e está diretamente relacionado à mobilidade dos domínios ferroelétricos [2].

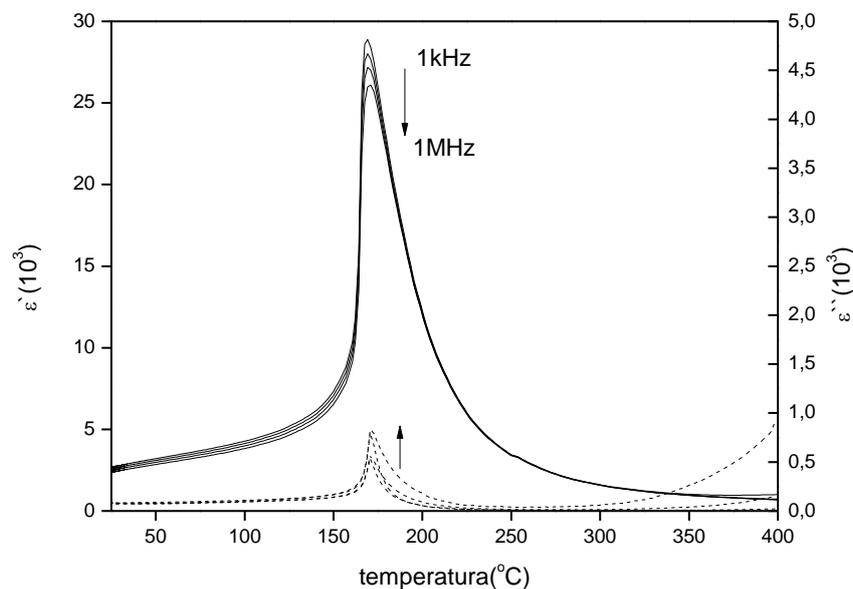
Figura 53 – Ciclo de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado, à temperatura ambiente, a uma frequência de 10Hz para a amostra volumétrica de PMN-PT



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 54 apresenta o comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura para frequências entre 1kHz e 1MHz. A curva da permissividade elétrica apresenta um máximo em aproximadamente 169°C , com valor de permissividade elétrica relativa de aproximadamente 29000, valores estes próximos a temperaturas previstas para essa composição no diagrama de fases desse sistema [71]. Também foi possível observar a presença de dispersão desses valores, bem como aumento da temperatura de máxima permissividade em função da frequência. Tal comportamento é típico de relaxores e esperado para a composição [21]. Ressalta-se que à temperatura ambiente, e a 1kHz, esse material apresenta valores para a permissividade elétrica relativa de aproximadamente 2500 e com perdas dielétricas (ϵ''/ϵ') próximas a 0,03 [71, 72]. No Quadro 6 resumem-se as propriedades desse material.

Figura 54 – Curva da permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência para a amostra volumétrica de PMN-PT



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 6 – Sumarização das propriedades físicas, à temperatura ambiente, para a amostra volumétrica monofásica de PMN-PT

Propriedade (a 25°C)	PMN-PT (Convencional)
Densidade relativa	96%
Resistividade DC	$2 \times 10^{10} \Omega.m$
Permissividade relativa (parte real)	$2,8 \times 10^3$
Permissividade relativa (parte imaginária)	70
Campo coercitivo	6 kV/cm
Polarização remanente	$23 \mu C/cm^2$
Polarização saturação	$27 \mu C/cm^2$

Fonte: Elaborado pelo autor.

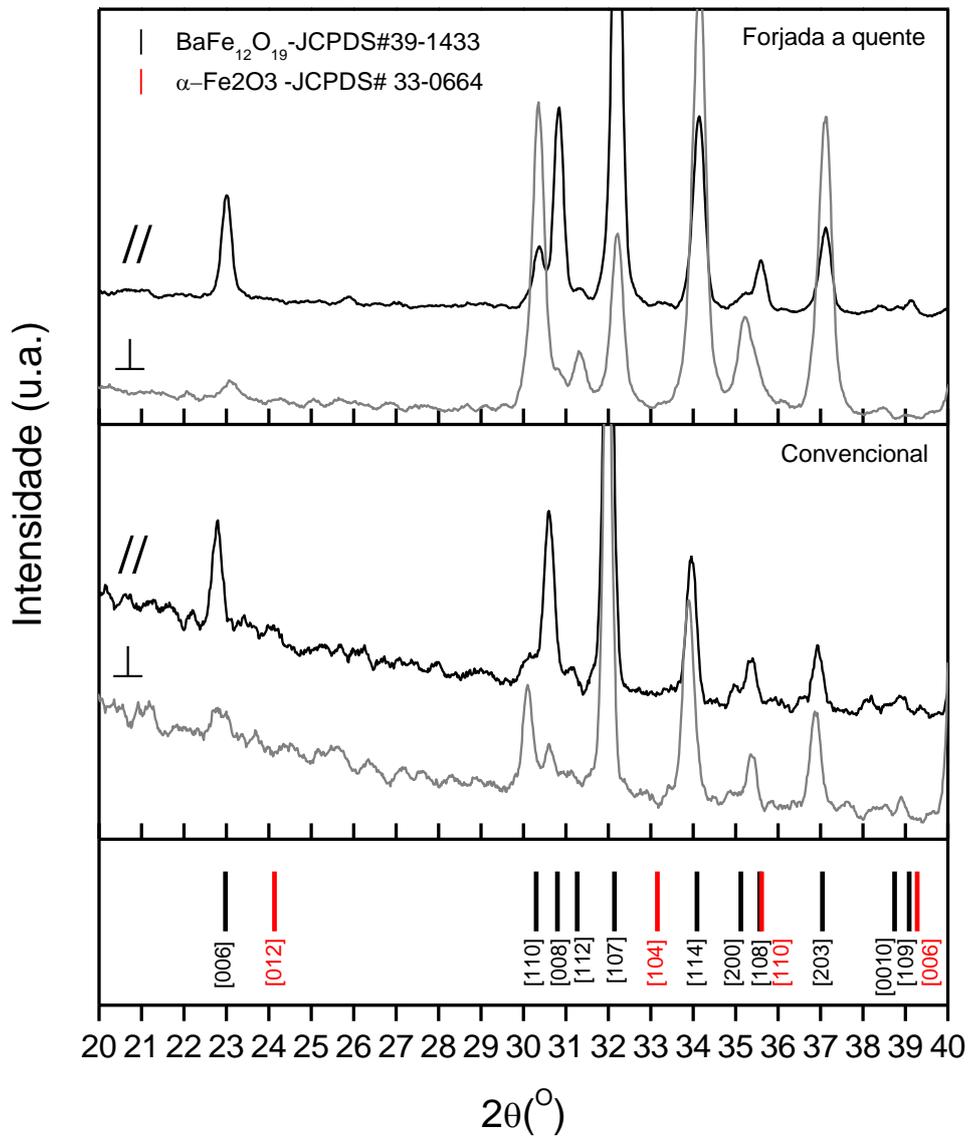
4.2.2.2. Amostra volumétrica de BaM

A aplicação das rotas de síntese e de sinterização objetivou, principalmente, a obtenção de amostras volumétricas texturizadas. Assim, baseando-se nos resultados obtidos anteriormente, escolheram-se as amostras por BaM_Res devido principalmente à sua morfologia. Buscando obter uma maior homogeneidade na distribuição das partículas e contornar a situação de sinterização causada devido à alta temperatura de calcinação utilizada, aplicou-se uma moagem uniaxial em moinho de bolas. Para a obtenção dessas amostras aplicaram-se duas técnicas de sinterização aos pós compactados de BaM_RES prensados uniaxialmente a frio: a rota convencional e a rota de forjamento a quente (ou sinterização

assistida por pressão) descritas na seção 3.7. Para a análise da textura de ambas as rotas de sinterização, realizou-se a caracterização das propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas nos dois cortes propostos a saber: perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel). Tais cortes estão relacionados com os eixos de prensagem a quente e a frio conforme descrito na seção 3.8.

A Figura 55 apresenta os padrões de difração de raios X para ambos os cortes realizados nas amostras sinterizadas convencionalmente, doravante chamadas de BaM-Conv- \parallel e BaM-Conv- \perp , e nas amostras forjadas a quente, doravante chamadas de BaM-FQ- \parallel e BaM-FQ- \perp . A partir da comparação desses perfis com o perfil de DRX, obtido para o pó calcinado a 1200°C/4h (Figura 33), observam-se indícios de obtenção de textura em ambas as rotas de sinterização escolhidas. Essa textura é observada pelas variações na intensidade normalizada dos picos pertencentes aos planos da família {001} e da família {hh0}, dependendo do corte analisado. Avaliando primeiramente o material sinterizado convencionalmente, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos da família {001} e um aumento na intensidade dos picos pertencente à família {hh0}, para o corte perpendicular (BaM-Conv- \perp). Já para o corte paralelo (BaM-Conv- \parallel), há uma inversão dessa relação, ou seja, um aumento na intensidade dos picos da família {001} e diminuição das intensidades da família {hh0}, o que sugere orientação preferencial dos grãos de hexaferrita de bário durante o processo de conformação e sinterização. Essa orientação foi, provavelmente, originada no procedimento de prensagem uniaxial a frio quando se realizava a conformação dos corpos cerâmicos. Realizando a mesma análise para os cortes das amostras forjadas a quente, obtém-se resultado similar. Mais uma vez, temos uma intensificação dos picos pertencentes à família {001} no corte paralelo (BaM-FQ- \parallel) e uma intensificação nos picos pertencentes à família {hh0} para o corte perpendicular (BaM-FQ- \perp). Comparando as intensidades relativas para os picos das famílias analisadas, observou-se uma maior diferença ($I_{\{001\}}^{\text{FQ}} - I_{\{001\}}^{\text{CONV}}$) para a amostra forjada a quente do que as amostras sinterizadas convencionalmente. Assim, os resultados sugerem que o processo de sinterização assistido por pressão auxiliou na manutenção da orientação preferencial dos grãos de BaM, favorecendo a orientação preferencial dos grãos de BaM, e que tal orientação se iniciou durante o processo de conformação a frio dos corpos cerâmicos.

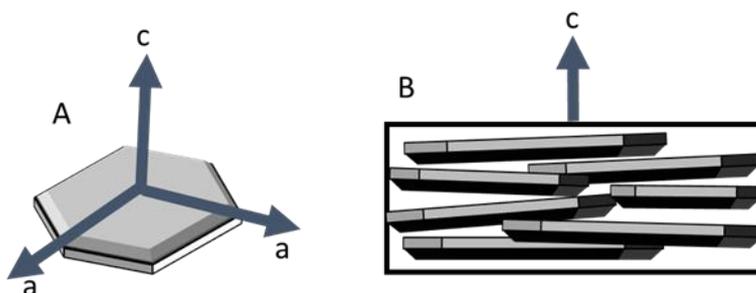
Figura 55 – Perfis de difração de raio-X para os cortes paralelo e perpendicular das amostras de BaM_Res forjadas a quente e sinterizadas convencionalmente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Baseando-se na discussão apresentada, pôde-se concluir parcialmente que a anisotropia cristalográfica, inerente às partículas de BaM (e cujo eixo de fácil magnetização é o eixo cristalográfico-*c*), foi reproduzida na escala macroscópica e/ou microestrutural, segundo as representações indicadas na Figura 56. Assim, para o eixo denominado paralelo, temos uma orientação dos eixos de prensagem, eixo cristalográfico-*c* e o eixo de fácil magnetização em uma mesma direção.

Figura 56 – Desenho ilustrativo da orientação preferencial obtida a partir dos processos de sinterização aplicados. (A) morfologia de um único grão hexagonal, destacando os eixos cristalográficos; (B) representação do comportamento dos grãos de BaM no corte paralelo

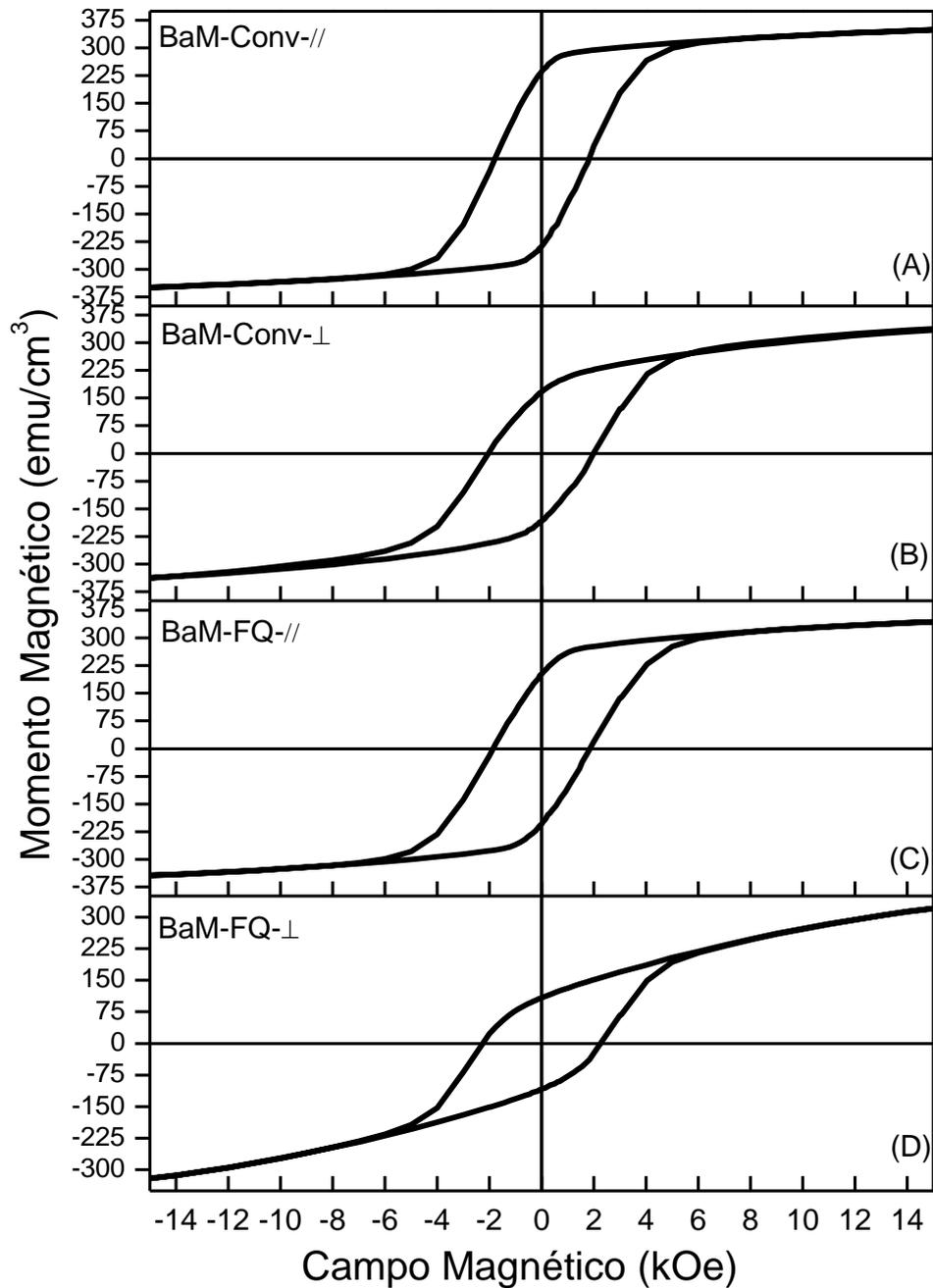


Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez obtidas amostras cujos grãos possuem uma orientação preferencial em relação ao eixo de fácil magnetização; e para uma análise da dependência das propriedades físicas de interesse em função dessa orientação, aplicaram-se nos cortes propostos as seguintes caracterizações.

Para a análise das propriedades magnéticas das amostras obtidas pelas duas diferentes rotas de sinterização, é necessário relembrar as propriedades obtidas para o pó de BaM_RES apresentadas na seção 4.1.6.1. A Figura 58 apresenta a curva M contra H, normalizados pelo volume, para os cortes paralelo e perpendicular, realizados na amostra forjada a quente e sinterizada convencionalmente. Foi possível observar uma diferença no comportamento do ciclo de histerese para os diferentes cortes. Para ambas as rotas de sinterização, o corte paralelo apresentou um aumento nos valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e do fator de quadratura, quando comparados com os valores obtidos para o corte perpendicular. Contudo, observou-se que o valor de campo coercitivo é relativamente menor para o corte paralelo. Tal resultado está de acordo com o esperado, pois o campo coercitivo é uma grandeza inversamente proporcional à magnetização de saturação [26, 73].

Figura 57 – Curvas do ciclo de magnetização em função do campo magnético aplicado, à temperatura ambiente, para os cortes paralelo e perpendicular das amostras monofásicas de BaM. (A) BaM-Conv-//; (B) BaM-Conv- \perp ; (C) BaM-FQ-//; (D) BaM-FQ- \perp .



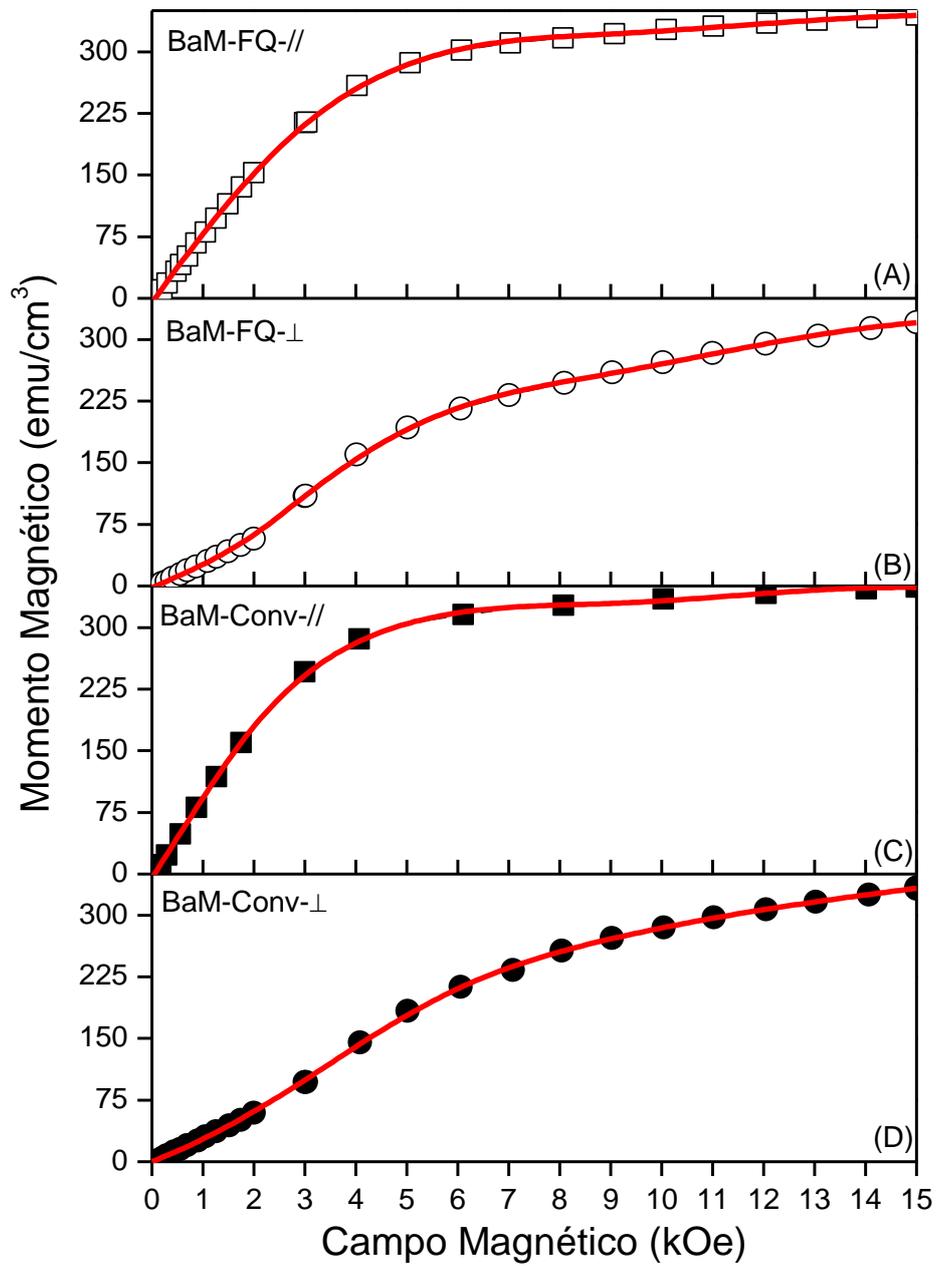
Fonte: Elaborado pelo autor.

Outros parâmetros podem ser analisados a partir do ciclo de magnetização em função do campo magnético, que caracterizam as propriedades anisotrópicas obtidas através do processo de sinterização. A seguir, a Figura 59 e a Figura 60 apresentam as curvas de magnetização e as curvas de susceptibilidade magnética DC em função do campo magnético para o corte perpendicular e paralelo respectivamente.

Analisando a Figura 59, a primeira curva de magnetização, observou-se claramente uma diferença de comportamento entre os dois cortes aplicados. Essas diferenças foram observadas em ambos os métodos de sinterização aplicados. O corte paralelo apresentou um comportamento típico de nucleação, em que os domínios magnéticos e suas paredes estão livres para a movimentação. Assim, com a aplicação de relativos baixos campos magnéticos, há uma grande orientação desses domínios. Já para o corte perpendicular, o comportamento apresentado é o do tipo ancoramento, em que a relativos baixos campos magnéticos, os domínios magnéticos e suas paredes não estão livres para se mover/rotacionar. Nesse tipo de comportamento, se faz necessário o alcance de um valor mínimo de campo magnético externo, denominado campo de ancoramento, para que os domínios magnéticos estejam livres para se movimentar e rotacionar. Observando a curva experimental, esse valor é de aproximadamente 2,0kOe, para ambas as rotas de sinterização. A observação da dependência do comportamento da primeira curva de magnetização em relação à orientação preferencial obtida está de acordo com resultados descritos na literatura [74], com destaque para materiais monocristalinos, nos quais a orientação preferencial é mais facilmente observada.

Uma importante característica relacionada às propriedades anisotrópicas são as constantes de anisotropia. Para o caso da BaM, apenas uma constante é calculada – K_1 [19], que pode ser obtida a partir do campo magnético de anisotropia, definido como sendo o campo onde as curvas de magnetização de ambos os cortes se interceptam (Figura 60). Assim, realizando uma regressão linear para os campos de saturação, é possível determinar esse ponto, a partir da relação estabelecida entre essas grandezas da qual se obtém um valor para K_1 de $3,4 \times 10^{-6}$ erg/cm³. Na literatura, encontram-se valores entre $3,25 \times 10^{-6}$ erg/cm³ até $3,30 \times 10^{-6}$ erg/cm³ [64]. A diferença observada está entre 5 % a 3% do valor obtido experimentalmente, o que pode ser considerado uma pequena variação, já que a dependência no valor absoluto para a constante de anisotropia em relação ao método empregado também é reportada na literatura [26].

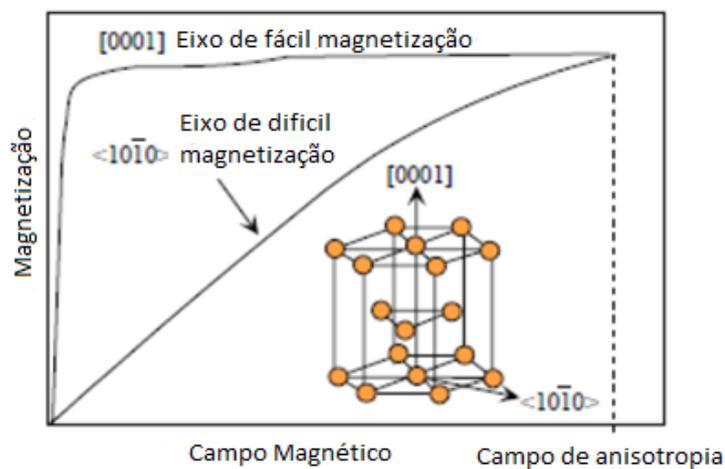
Figura 58 – Primeira curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. (A) BaM-FQ-//; (B) BaM-FQ- \perp ; (C) BaM-Conv-//; (D) BaM-Conv- \perp .



Linha sólida vermelha – ajuste realizado pelo método de interpolação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

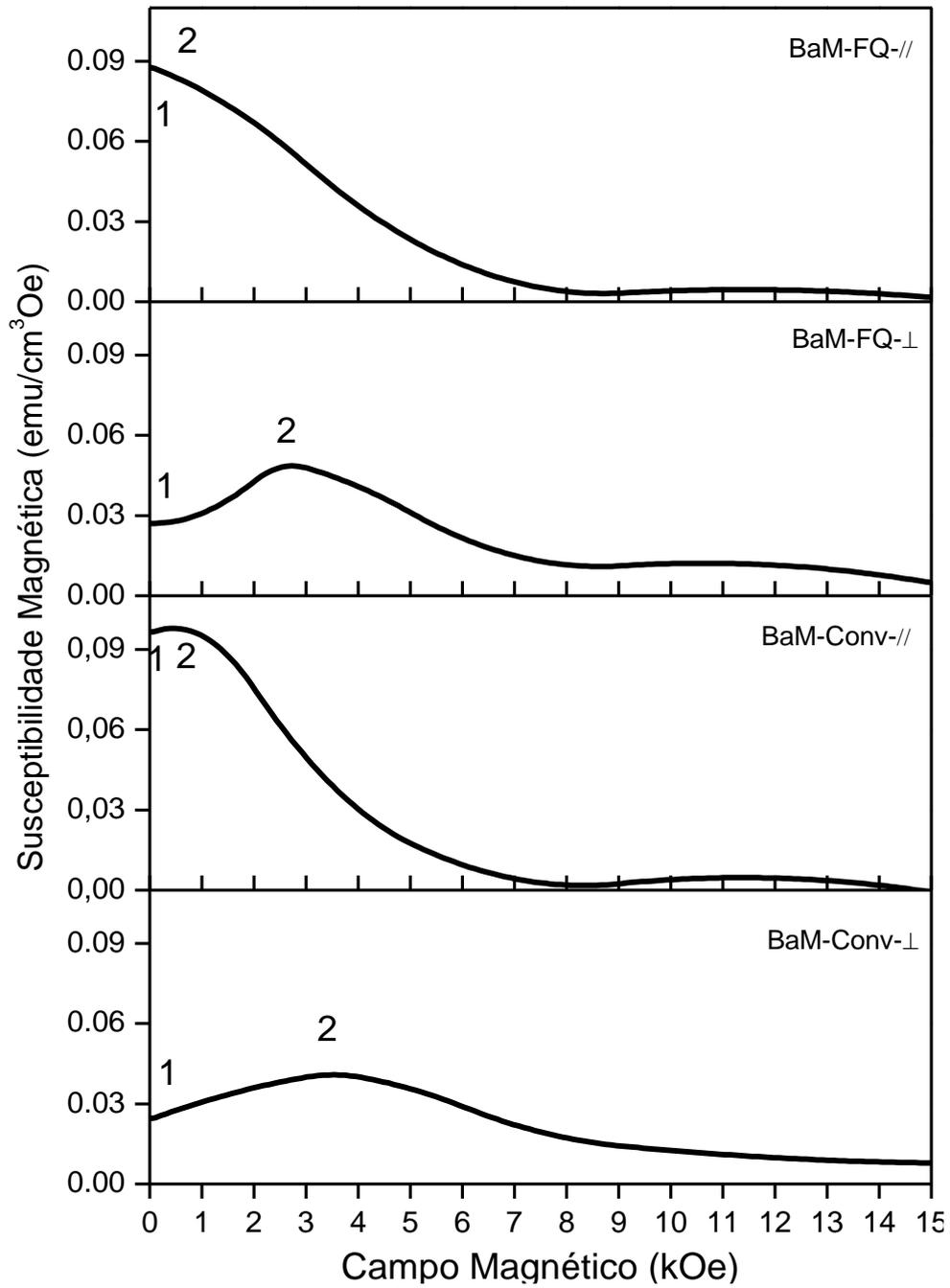
Figura 59 – Desenho representativo do comportamento da primeira curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para materiais com estrutura cristalográfica hexagonal



Fonte: Adaptado de [82].

A seguir, analisou-se a curva de susceptibilidade magnética em função do campo magnético externo para os cortes paralelo e perpendicular para as amostras, forjada a quente e sinterizada convencionalmente. As famílias de picos cristalográficos observados anteriormente, importantes para a discussão da orientação preferencial, estão indicados na Figura 59. Destaca-se a dependência do comportamento da primeira curva de magnetização em função dessa orientação.

Figura 60 – Curva de susceptibilidade magnética DC (extraída da primeira curva de magnetização) em função do campo magnético aplicado. (A) BaM-FQ-//; (B) BaM-FQ- \perp ; (C) BaM-Conv-//; (D) BaM-Conv- \perp



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Pontos representativos dos picos da curva de susceptibilidade magnética DC em função do campo magnético aplicado para as amostras volumétricas monofásicas de BaM sinterizadas convencionalmente e forjadas a quente nos cortes paralelo e perpendicular

Amostras	Corte	Ponto	Campo Magnético (kOe)	Susceptibilidade (emu/Oe.cm³)
Forjado a quente	Paralelo	1	0	0,090
	Perpendicular	1	0	0,030
		2	2,6	0,050
Sinterização convencional	Paralelo	1	0	0,095
		2	0,5	0,100
	Perpendicular	1	0	0,025
		2	3,5	0,040

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as curvas de histerese para o pó e para a amostra forjada a quente e sinterizada convencionalmente, nota-se claramente a eliminação da anomalia observada para a amostra BaM_RES, sugerindo um melhor comportamento para os mecanismos de orientação de domínios magnéticos. Esse comportamento pode ser explicado pela orientação preferencial conseguido nas amostras sinterizadas, pois a primeira curva de magnetização das amostras sinterizadas apresenta para os cortes paralelos um comportamento do tipo nucleação e, para os cortes perpendiculares, comportamento do tipo de ancoramento, sugerindo que o ponto anômalo observado para a amostra em pó é uma influência direta dos dois processos simultaneamente. Por fim, os resultados extraídos da curva de susceptibilidade magnética em função do campo magnético corroboram com a sugestão anterior, pois para as amostras sinterizadas por ambas as rotas, observa-se que o ponto de máxima susceptibilidade varia conforme a orientação preferencial obtida por meio dos cortes, e que as posições desses picos coincidem com os valores observados na curva de susceptibilidade magnética para o pó de BaM.

Essa análise cruzada dos dados obtidos conduz a uma conclusão parcial de que o processo de calcinação e a formação de grãos de tamanho relativamente grande e de morfologia e plaquetas hexagonais bem definidas produzem a anomalia observada, sendo essa uma contribuição das duas orientações preferenciais gerada cristalograficamente no grão da hexaferrita. A Tabela 5 apresenta uma sumarização dos dados obtidos até agora.

Tabela 5 – Sumarização das propriedades físicas, à temperatura ambiente, das amostras volumétricas monofásicas sinterizadas convencionalmente e forjadas a quente para os cortes paralelo e perpendicular

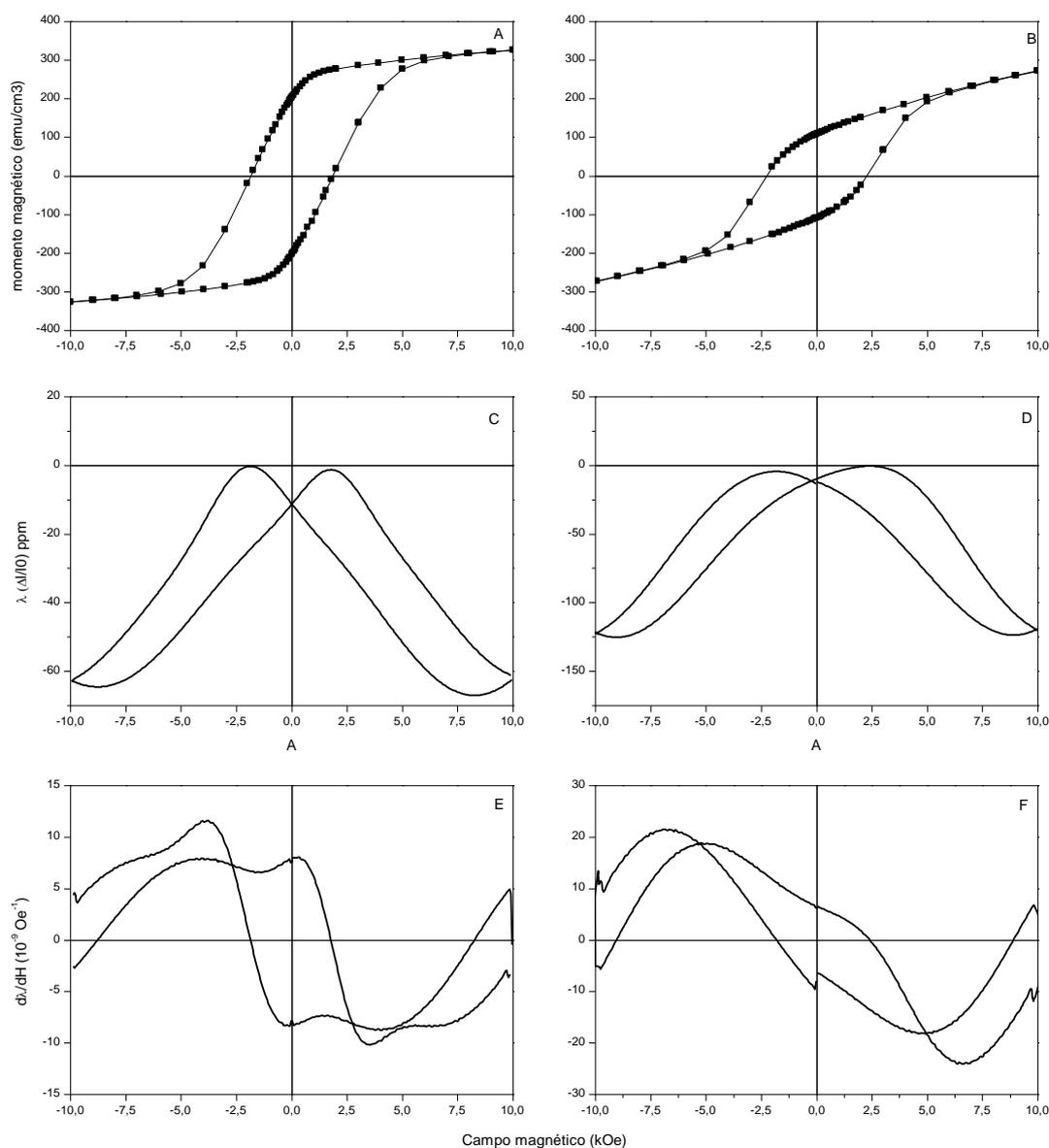
Propriedade (a 25°C)	Amostras				
	BaM-Conv-//	BaM-Conv-⊥	BaM-FQ-//	BaM-FQ-⊥	BaM-RES
Densidade relativa (%)	~94		~97		--
Resistividade elétrica (Ω.m)	~3x10 ⁸	~3,5x10 ⁵	~3x10 ⁸	~1x10 ⁴	--
Susceptibilidade máxima $\chi_{\text{máx}}$ (emu/ Oe.cm ³)	0,095	0,040	0,09	0,050	0,082
Fator de anisotropia elétrica $\rho (//) / \rho (\perp)$	~10 ³		~10 ⁴		--
Fator de quadratura (Mr / Ms)	~0,65	0,5	~0,6	~0,3	~0,55
Campo coercitivo (kOe)	1,8	2,0	1,9	2,2	1,5
Magnetização de saturação (emu/cm ³)	335	320	340	315	350
Magnetização remanente (emu/cm ³)	222	160	195	110	195
Energia de anisotropia (E _A) (erg/cm ³)	6,34. 10 ⁵	1,14.10 ⁶	7,5. 10 ⁵	1,5.10 ⁶	3,4
Ângulo de orientação	25 °	35°	28 °	41°	48
Fator de anisotropia magnética Mr (//) / Mr (⊥)	~1,4		~2		--

Fonte: Elaborada pelo autor.

A seguir apresenta-se a curva de magnetostricção em função do campo magnético (Figura 61). Avaliou-se apenas a amostra forjada a quente, pois foi a que apresentou o maior fator de anisotropia magnética. Novamente, observaram-se claramente dois comportamentos distintos para os dois cortes realizados. Para o corte paralelo, observa-se um comportamento histerético, sem anomalias, na região de aplicação de campo magnético. Observa-se, ainda, uma boa proximidade entre os valores absolutos obtidos e os valores encontrados na literatura [75] [65]. Já para o corte perpendicular, os valores obtidos para $\lambda_{\text{máx}}$ não condizem com os observados na literatura – o valor esperado seria metade do caso paralelo [75]. O comportamento histerético para as propriedades mecânicas, observado para ambos os cortes, está relacionado com o alto campo coercitivo característico de ser um material ferrimagnético duro, o que leva a uma resposta piezomagnética nas regiões onde as variações relativas de comprimento são lineares ao campo magnético externo.

Ao se aplicar a primeira derivada na curva de magnetostricção, observa-se um comportamento histerético para ambos os cortes. E, conforme discutido anteriormente, o comportamento magnetoelétrico é dirigido pelas propriedades magnetostrictivas da fase magnética. Portanto, a partir dos resultados obtidos, espera-se um comportamento do tipo *self-bias* e histerético para o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico em compósitos que utilizem a hexaferrita de bário como fase magnética.

Figura 61 – (A e B) Curva de magnetização; (C e D) Curva de magnetostricção e (E F) Curva da primeira derivada da magnetostricção em função do campo magnético aplicado a amostras para



o corte paralelo e perpendicular da amostra de BaM forjada a quente

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.3. Amostra volumétrica do compósito

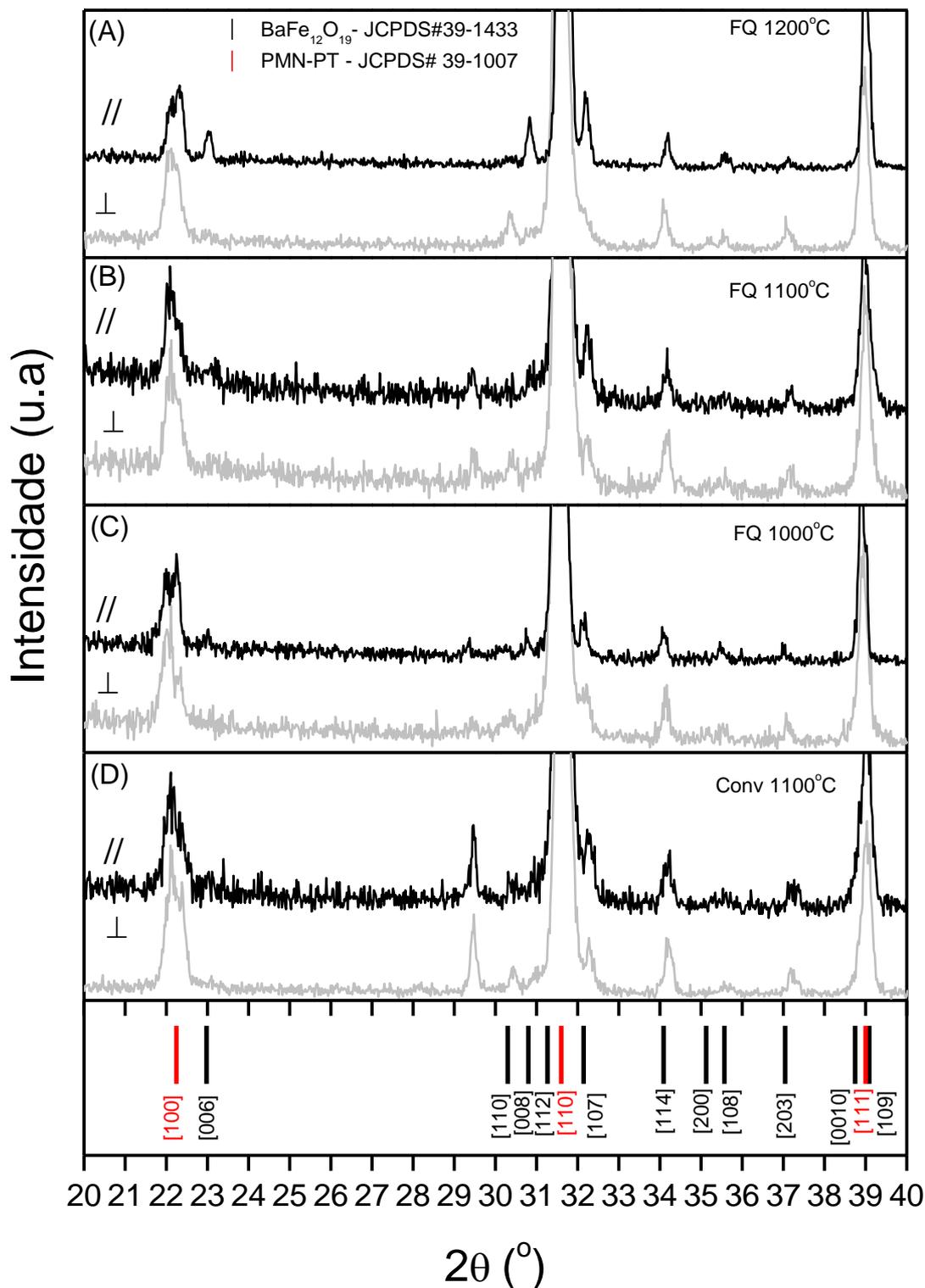
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações aplicadas nas amostras volumétricas do compósito de 0,8PMN-PT-0,2BaM, obtidas pelo método de reação no estado sólido sinterizadas convencionalmente e forjadas a quente. Na sequência, discutem-se as propriedades estruturais, microestruturais, elétricas, magnéticas e magnetoelétricas dos compósitos volumétricos.

Na Figura 62, encontram-se os perfis de DRX para os cortes paralelo e perpendicular dos compósitos sinterizados convencionalmente, a 1100°C/3h, com atmosfera positiva de PbO, e para os compósitos forjados a quente tratados termicamente a três em diferentes temperaturas. As fases foram identificadas e indexadas pelas fichas cristalográficas PDF # 39-1433 para a BaM e # 39-1007 para o PMN-PT. Em todos os perfis se observou a presença dos picos identificadores das duas fases precursoras, sugerindo a ocorrência da manutenção e integridade das fases constituintes.

Com a amostra sinterizada convencionalmente – Figura 62(D) – não foi possível a observação de uma orientação preferencial em qualquer um dos dois cortes a partir da técnica aplicada. Tal resultado sugere que, quando os grãos de BaM estão imersos em outro material, não foi possível alcançar uma orientação preferencial sem o auxílio de técnicas de sinterização que promovam tal orientação, como o forjamento a quente. Ainda, nos perfis de DRX do compósito convencional a 1100°C/3h, um pico extra, em $2\theta = 29,4^\circ$, pode indicar a presença de fase espúria proveniente da fase PMN-PT.

Analisando os perfis de DRX para as amostras compósitas forjadas a quente, observou-se, novamente, a formação de ambas as fases constituintes, nas quais, contudo, não foi possível a detecção de fases espúrias. Em todas as condições de temperatura de sinterização aplicadas, foi possível obter algum grau de textura da fase BaM, indicados principalmente pelas intensidades normalizadas dos picos [006] e [008] que são mais intensos no corte paralelo, enquanto que o pico [110] é o mais intenso no corte perpendicular. Este resultado é similar ao encontrado para as amostras volumétricas de BaM, indicando, assim, a texturização da fase ferrimagnética no compósito quando este é forjado a quente. Observa-se, ainda, um aumento na intensidade dos picos da fase BaM com o aumento da temperatura de sinterização. Tal fato sugere que ocorre um aumento da área superficial dos grãos de BaM, contribuindo para o aumento da detecção da fase a partir da técnica de DRX, já que se espera que a proporção molar da fase BaM nos compósitos se mantenha constante a 20% do total do compósito.

Figura 62 – Perfis de difratometria de raio X para os cortes paralelo (linha sólida cinza) e perpendicular (linha sólida preta) para os compósitos magnetoelétricos. (A) Comp_FQ_1200°C/0,5h; (B) Comp_FQ_1100°C/0,5h; (C) Comp_FQ_1000°C/0,5h; (D) Comp_Conv_1100°C/3h



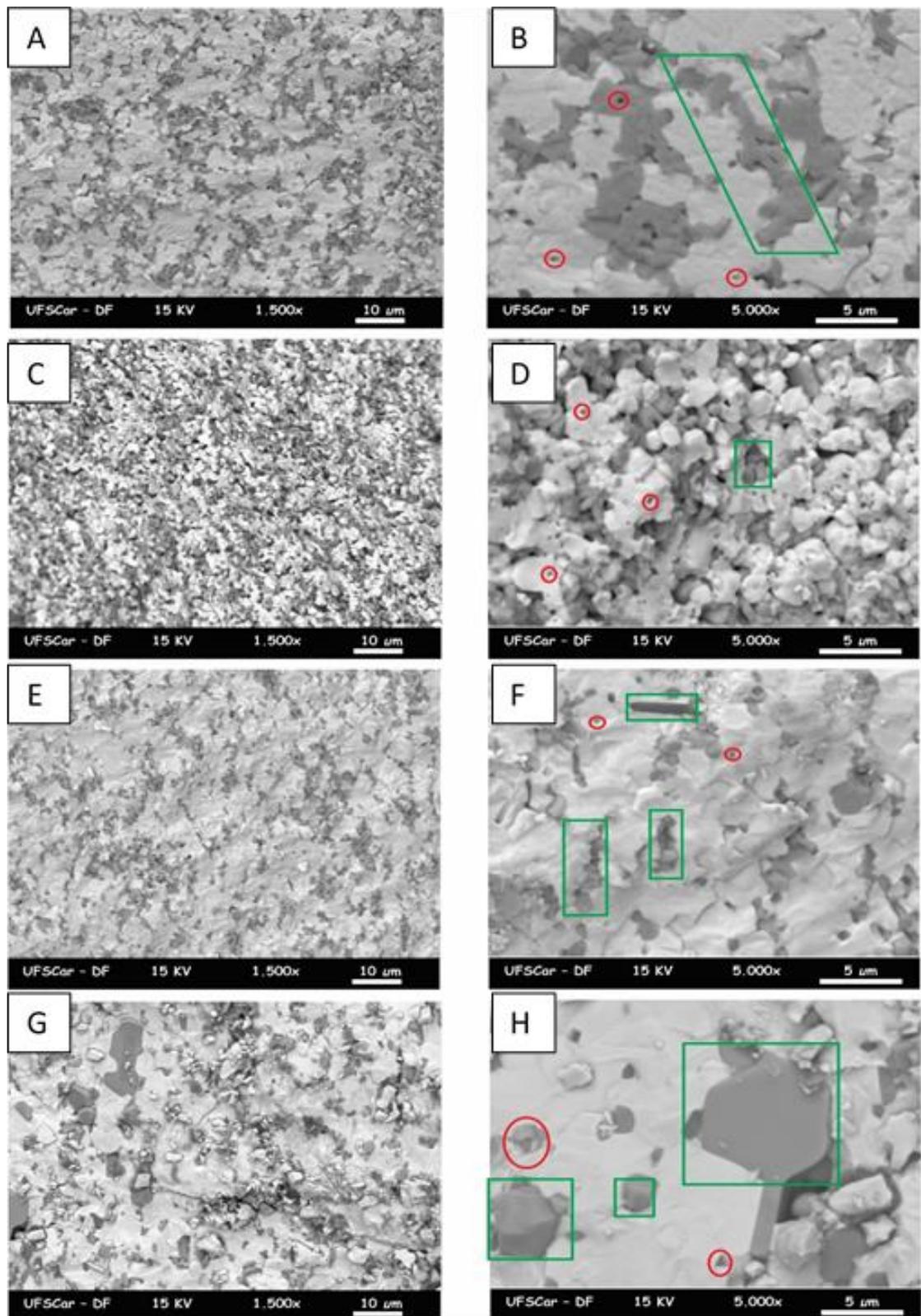
As fases constituintes foram indexadas a partir das fichas PDF# 39-1433 (BaM) e # 39-1007 (PMN-PT).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 63, apresentam-se as micrografias dos compósitos obtidos pelas duas técnicas de sinterização. A análise realizada destaca o comportamento dos grãos de BaM imersos na matriz PMN-PT, indicados pelo retângulo verde. Adicionalmente, os círculos vermelhos nas imagens indicam poros ou pontos de fase espúria nas fases observadas.

A Figura 63(A e B) apresenta o compósito sinterizado convencionalmente a 1100°C/3h. Pôde-se observar aglomerados de BaM que possuem um tamanho de aproximadamente 13µm, que sugere duas possibilidades: a primeira, que o processo de moagem para a mistura das fases não foi suficiente para a distribuição uniforme dos grãos de BaM; e a segunda, que as propriedades magnéticas dos grãos de BaM, à temperatura ambiente, provocam esta aglomeração. Nessa imagem, não foi possível a observação da fase pirocloro, a qual esperava-se que apresentasse uma tonalidade de cinza intermediária entre as fases constituintes. Adicionalmente, não se observou uma interdifusão entre as fases. Na Figura 63(C e D) observou-se, novamente, uma região de aglomeração de grãos de BaM e que estes mantêm a morfologia das partículas do pó precursor. O tamanho estimado para esse aglomerado é de 3µm. Já os poros observados nessa amostra têm diâmetro estimado de aproximadamente 0,3 µm. Pôde-se notar uma concentração maior desses poros na fase PMN-PT. A Figura 63(E e F) apresenta o compósito forjado a quente a 1100°C/0,5h, em que foi possível observar a integridade entre as fases e a aglomeração dos grãos de hexaferrita; contudo, há uma diminuição no tamanho de grãos observados. Ainda se observaram aglomerados de BaM em forma de bastonetes de aproximadamente 4µm, indicados pelo retângulo verde, e que, comparativamente com as demais amostras, estão mais espaçados uns dos outros, contribuindo para a diminuição da condutividade devido à percolação da fase BaM. Já os poros possuem diâmetro da ordem de 0,3µm. Por fim, a Figura 63(G e H) apresenta as imagens do compósito forjado a quente a 1200°C/0,5h, em que foi possível observar a integridade entre as fases e a aglomeração dos grãos de hexaferrita. Contudo, a observação de grãos com tamanho de aproximadamente 8 µm sugere um comportamento anômalo para a fase BaM. Os grãos observados apresentaram morfologia de plaqueta hexagonais mais acentuados, quando comparados com as demais rotas de sinterização. Há, ainda, uma acentuada diminuição na quantidade de poros observados.

Figura 63 – Microscopia eletrônica de varredura em modo de elétrons retroespalhados das superfícies fraturada (face perpendicular) dos compósitos magnetoelétricos. (A e B) Comp_Conv_1100°C/3h; (C e D) Comp_FQ_1000°C/0,5h; (E e F) Comp_FQ_1100°C/0,5h; (G e H) Comp_FQ_1000°C/0,5h



Coluna à esquerda – aumento de 1500x, e coluna à direita, aumento de 5000x.

Fonte: Registrado pelo autor.

Adicionalmente, aplicou-se a análise da densidade relativa e resistividade elétrica à temperatura ambiente, tendo em mente a busca da análise da influência da texturização nas propriedades físicas nos compósitos observados na técnica de DRX. Aplicaram-se a mesma metodologia de análise e nomenclatura dos cortes realizados para BaM descritos anteriormente. Os resultados obtidos nessa análise estão sumarizados na Tabela 6. A amostra sinterizada convencionalmente apresenta uma densidade relativa de 94% e a resistividade elétrica na ordem de $10^5 \Omega \cdot m$. Assim, podemos classificá-la como condutora [40]. Essa baixa resistividade pode ser explicada pelo alinhamento e distribuição dos aglomerados de grãos de BaM, que facilitariam a percolação da corrente elétrica e, conseqüentemente, as propriedades elétricas seriam deterioradas. O fator de anisotropia elétrica ($\rho_{//}/\rho_{\perp}$) para essa amostra foi de aproximadamente 1. Portanto, pode-se classificar sua grandeza como sendo isotrópica.

Na amostra forjada a quente a $1000^{\circ}C/0,5h$, a densidade relativa mensurada foi de, aproximadamente, 90%. Para os resultados da resistividade elétrica, foi possível observar uma diferença entre os cortes aplicados – os valores obtidos são de: $10^8 \Omega \cdot m$ e de $10^7 \Omega \cdot m$ para os cortes paralelo e perpendicular respectivamente, caracterizando essa amostra como condutora para o corte perpendicular e como semicondutora para o corte paralelo. Ainda pôde-se calcular um fator de anisotropia ($\rho_{//}/\rho_{\perp}$) de aproximadamente 10. Tais resultados corroboram com a obtenção de um certo grau de orientação preferencial sugeridos pelos perfis de DRX. Para a amostra forjada a quente a $1100^{\circ}C/0,5h$, foi observada uma densidade relativa de 95% e a análise da resistividade mostra um resultado na ordem de $10^6 \Omega \cdot m$ em ambas as direções, caracterizando esse material como condutor. Obteve-se um fator de anisotropia ($\rho_{//}/\rho_{\perp}$) de aproximadamente 7. Ao se analisarem as propriedades físicas para a amostra forjada a quente a $1200^{\circ}C/0,5h$, obtém-se uma densidade relativa de 96%, o maior valor observado sob as condições aplicadas. Contudo, a resistividade elétrica à temperatura ambiente é da ordem de $10^3 \Omega \cdot m$, que representa uma condição condutora, com um fator de anisotropia ($\rho_{//}/\rho_{\perp}$) de aproximadamente 2.

Tabela 6 – Sumarização das propriedades físicas, à temperatura ambiente, para o estudo de sinterização realizado nas amostras compósitas

Rota e condição de sinterização	Corte	Densidade relativa (%)	Resistividade elétrica Ωm (a 25°C)
Convencional 1100°C/3h	Paralelo	94	$\sim 1,5 \cdot 10^5$
	Perpendicular		$\sim 1,0 \cdot 10^5$
Forjada a quente 1000°C/0.5h	Paralelo	90	$\sim 1,9 \cdot 10^8$
	Perpendicular		$\sim 3,3 \cdot 10^7$
Forjada a quente 1100°C/0.5h	Paralelo	95	$\sim 7,2 \cdot 10^6$
	Perpendicular		$\sim 1,0 \cdot 10^6$
Forjada a quente 1200°C/0.5h	Paralelo	96	$\sim 5,0 \cdot 10^3$
	Perpendicular		$\sim 2,3 \cdot 10^3$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Realizando uma análise cruzada entre os resultados obtidos para a caracterização estrutural, microestrutural e de resistividade elétrica para as rotas de sinterização aplicadas, podem-se apontar algumas discussões e conclusões parciais que influenciam diretamente a continuidade do estudo proposto.

Para a amostra sinterizada convencionalmente, não foi possível a observação de uma orientação preferencial dos grãos de BaM imersos na matriz de PMN-PT. Ainda se observou um comportamento condutivo em ambos os cortes. Assim, esta amostra foi descartada para o prosseguimento dos estudos do comportamento ME. Para as amostras forjadas a quente, observou-se que, com o aumento na temperatura, dois comportamentos foram obtidos. O primeiro deles é o aumento da densidade relativa, com valores crescentes entre 90% a 96%, o que é esperado devido aos mecanismos de sinterização de empescoamento e sinterização [47] envolvidos no processo de forjamento a quente escolhido. Adicionalmente, observou-se que a aglomeração de grãos de BaM provocou sua fusão, culminando na morfologia anômala dos grãos quando calcinados a 1200°C/0,5h. Pode-se relacionar esse fenômeno com os processos de sinterização (“indesejáveis”) ocorridos durante a fase de calcinação e com a ineficiência do procedimento de dispersão das partículas aplicado. A condição de aglomeramento desses grãos corrobora, diretamente, com o decréscimo acentuado da resistividade elétrica medida, pois, com o aumento da temperatura de sinterização, os valores para a resistividade elétrica variam da ordem de $10^8 \Omega\text{.m}$ para $10^3 \Omega\text{.m}$. Assim, pode-se concluir que toda essa dinâmica gerou como consequência deletéria a diminuição da resistividade elétrica, principalmente pelo aumento do tamanho de grãos e devido aos aglomerados obtidos na fase de calcinação, que facilitaram a condução de corrente elétrica por meio da percolação dos grãos. Portanto, para o prosseguimento dos estudos que buscam a caracterização do comportamento do coeficiente do

acoplamento magnetoelétrico, escolhe-se a amostra prensada a quente a $1000^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$, que apresentou, em conjunto, as melhores condições de obtenção do acoplamento [70].

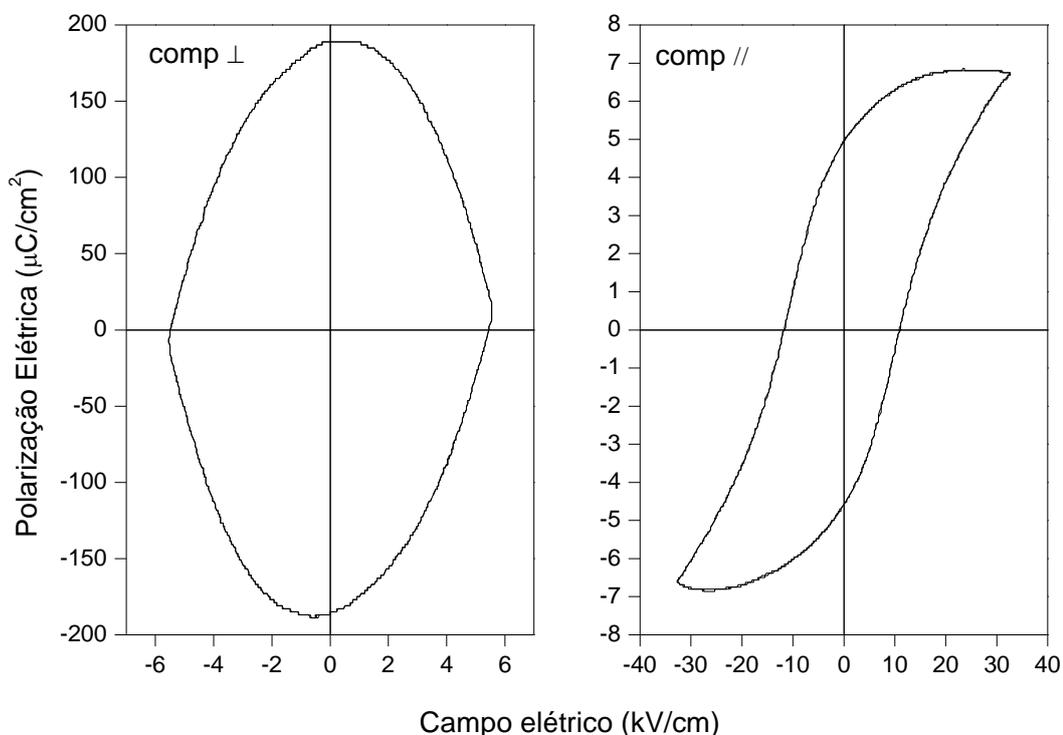
4.2.2.4. Compósito FQ – 1000°C

Devido ao processo de degradação sofrido nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas das amostras, o prosseguimento do estudo proposto foi possível apenas com a amostra sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$. Assim, aplicaram-se as seguintes caracterizações das propriedades: dielétrica, ferroelétrica, magnética e magnetoelétrica.

A Figura 64 apresenta o comportamento de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado a uma frequência de 10Hz para os cortes paralelo e perpendicular. Em ambos os cortes, foi possível a observação de um comportamento condutivo indicado pela forma de “limão” no corte perpendicular – Figura 64(à esquerda) – e um comportamento abaulado na região de saturação do campo elétrico no corte paralelo – Figura 64(à direita). Em ambos os cortes, os valores observados são irreais para as características ferroelétricas analisadas. Contudo, ele é indicativo do grau de influência da condutividade elétrica AC nesses cortes. Assim, conclui-se que apenas o comportamento do corte perpendicular impede qualquer tentativa de obtenção e estudo das propriedades dielétricas e conseqüentemente magnetoelétricas. Portanto, essa amostra será descartada para o prosseguimento dos estudos. O comportamento condutivo observado é conseqüência direta da contribuição da condutividade da fase BaM no compósito, a qual apresenta um valor de permissividade elétrica menor que a fase ferroelétrica, alterando assim o comportamento do campo elétrico local [22]

Figura 64 – Ciclo de polarização elétrica versus campo elétrico aplicado, à temperatura ambiente, a 10Hz, para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h

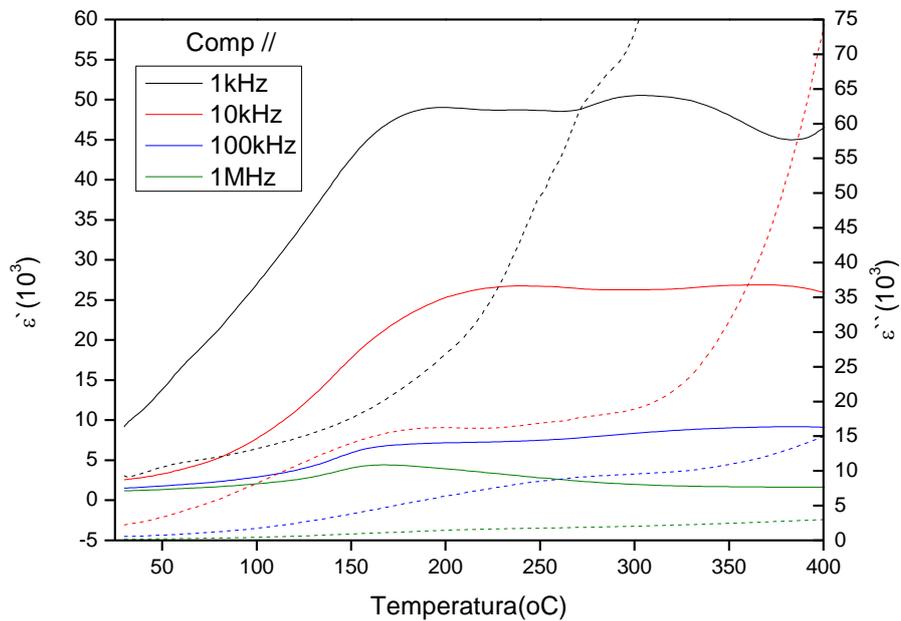
Gráfico à esquerda – corte perpendicular, e gráfico à direita – corte paralelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 65 apresenta o comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa para o corte paralelo do compósito FQ-1000°C. O procedimento adotado foi similar ao aplicado na mesma análise para a amostra de PMN-PT. Assim, a comparação entre os resultados obtidos fica facilitada. Diferentemente do resultado obtido para o PMN-PT, observa-se claramente uma grande variação no comportamento da permissividade elétrica em função da frequência aplicada. Os valores das propriedades extraídos dessa análise estão representados no Quadro 7.

Figura 65 – Curva da permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência para a amostra volumétrica de Comp_FQ_1000°C/0,5h



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 7 – Sumarização das propriedades físicas, à temperatura ambiente, para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h

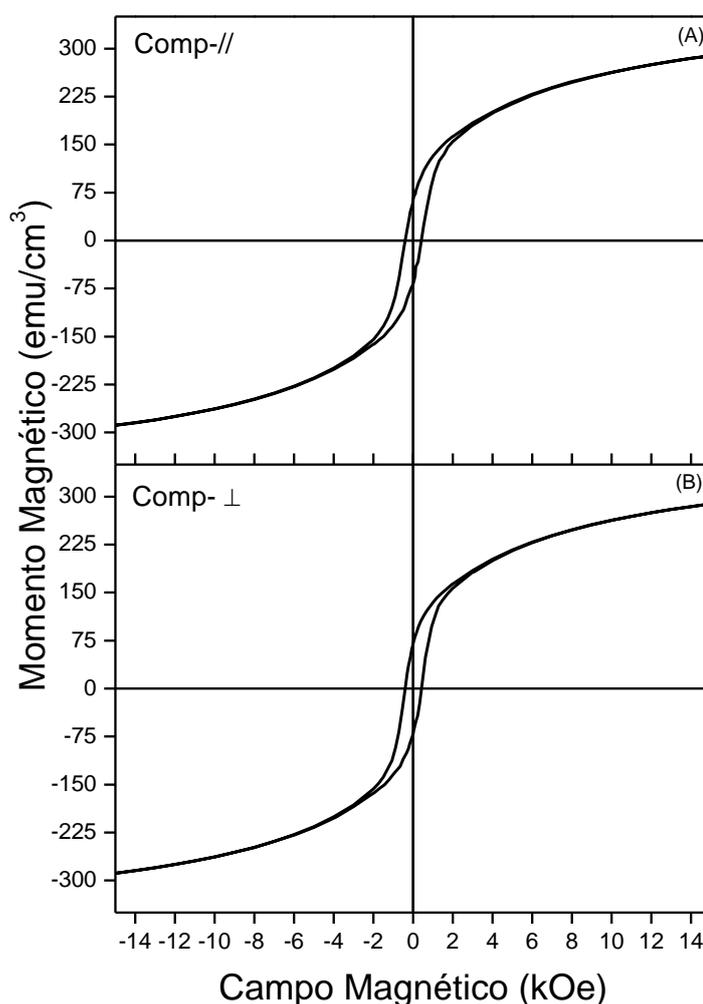
Propriedade (a 25°C)	Compósito 1000°C/0,5h forjado a quente
Densidade relativa	94%
Resistividade DC	$\sim 2 \times 10^8 \Omega \cdot m$
Permissividade relativa (parte real)	$\sim 47 \times 10^3$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 66 apresenta a curva de magnetização versus o campo magnético para ambos os cortes da amostra prensada a quente a 1000°C/0,5h. A normalização da magnetização foi realizada em função do volume, respeitando a proporção proposta de 20% de massa molar da fase BaM inserida na matriz. Primeiramente, não é possível observar um comportamento texturado em relação à direção do campo aplicado, sugerindo que não foi possível obter uma orientação preferencial nas propriedades magnéticas, já obtidas anteriormente nas amostras da fase pura. Quando comparamos os resultados obtidos entre as curvas de magnetização das amostras de BaM forjadas a quente, nota-se, claramente, uma grande diminuição nos valores dos campos coercitivos e para a magnetização remanente; por outro lado, a magnetização de saturação reduz numa intensidade menor. Este resultado sugere, ainda, que essa ação deletéria é devida à imersão e à dispersão dos grãos de BaM na matriz não-magnética, perdendo a

interação de curto alcance entre os grãos vizinhos à BaM. Portanto, esse resultado se torna inconclusivo quando analisamos as propriedades magnéticas anisotrópicas texturadas neste compósito. Contudo, vale ressaltar que outras propriedades, como os perfis de DRX e a resistividade elétrica, apresentaram um comportamento anisotrópico. A Tabela 7 apresenta os valores resultantes da análise realizada.

Figura 66 – Curva de magnetização versus campo magnético aplicado, normalizado pela porcentagem de volume da fase BaM inserido no compósito para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h. (A) Corte paralelo; (B) corte perpendicular.

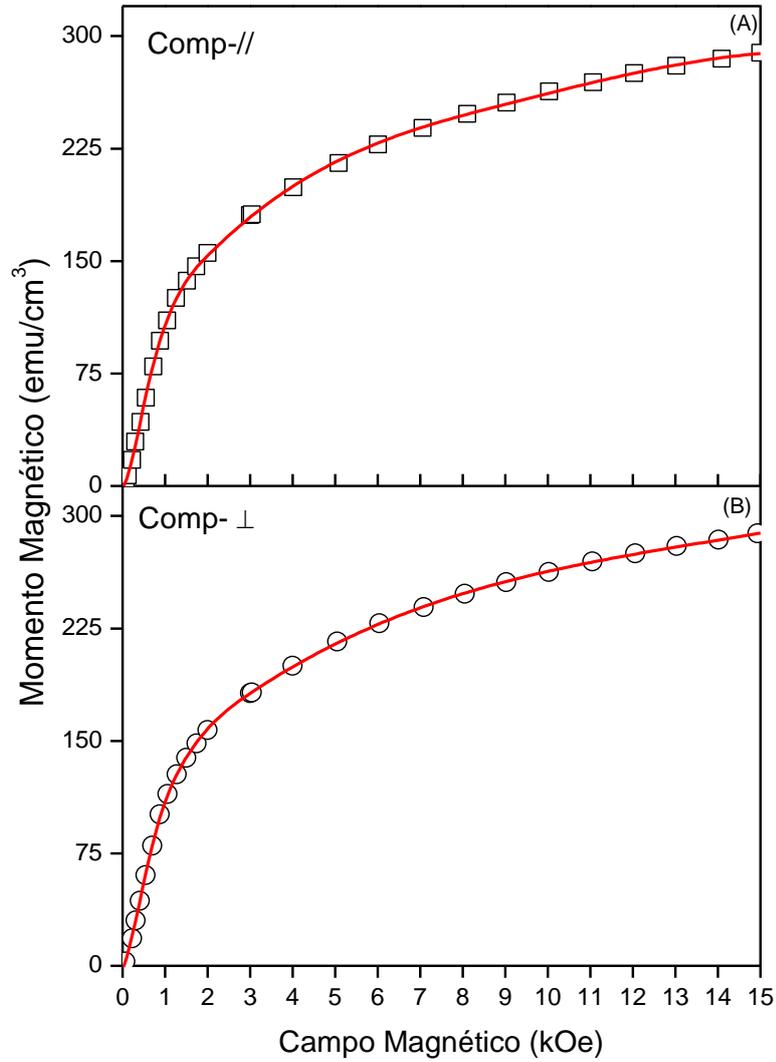


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 66 apresenta a primeira curva de magnetização para ambos os cortes do compósito. Para ambas as direções, o comportamento observado aproxima-se do tipo nucleação para a movimentação e orientação das paredes de domínio. Assim, comparando, novamente, com os resultados obtidos para a BaM forjada a quente, não é possível observar propriedades

magnéticas anisotrópicas para o compósito. A Tabela 7 apresenta a sumarização dos resultados obtidos a partir da análise magnética.

Figura 67 – Primeira curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, normalizado pela porcentagem de volume da fase BaM inserido no compósito para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h. (A) Corte paralelo; (B) corte perpendicular.



Fonte: Elaborado pelo autor.

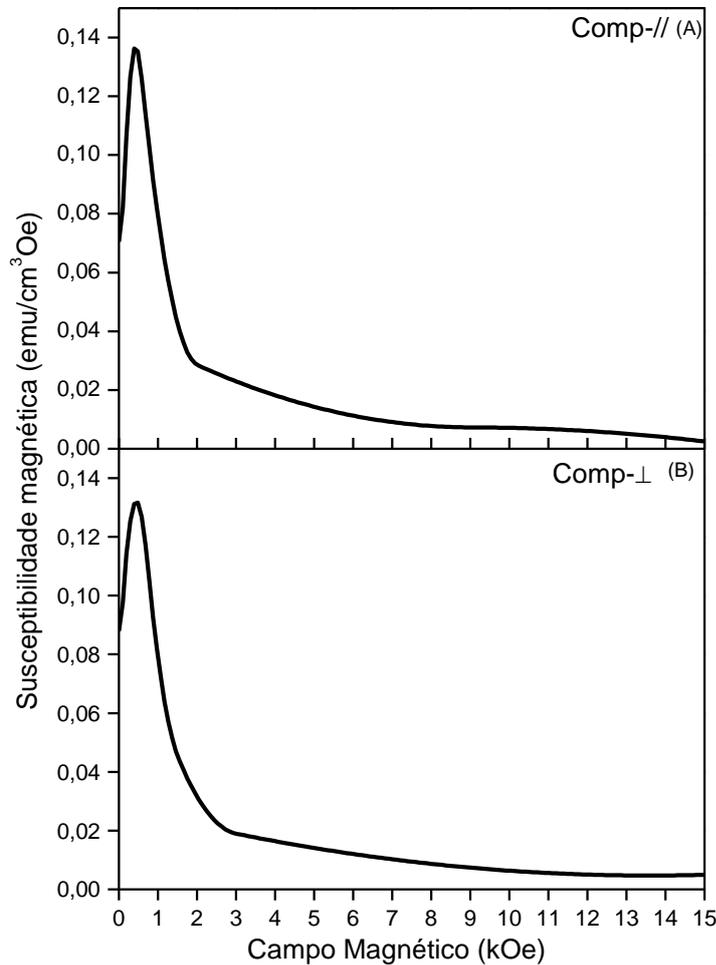
Tabela 7 – Sumarização das propriedades magnéticas, à temperatura ambiente, para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h

Propriedade (a 25°C)	Compósito 1000°C/0,5h forjado a quente	
	Paralelo	Perpendicular
Corte		
Campo coercitivo	0,45 (kOe)	0,42 (kOe)
Magnetização de saturação	285 emu/cm ³	285 emu/cm ³
Magnetização remanente	64 emu/cm ³	67 emu/cm ³
Susceptibilidade ($\chi_{\text{máx}}$)	0,135 (a 0,5kOe)	0,132 (a 0,5kOe)
Susceptibilidade ($\chi_{\text{mín}}$)	0,07 (a 0 kOe)	0,09 (a 0 kOe)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A última análise magnética aplicada foi a susceptibilidade magnética em função do campo magnético – Figura 68 –, a qual apresenta um comportamento que corrobora os resultados já apresentados para a amostra compósito, relacionados com o tamanho e morfologia dos grãos de BaM. Observou-se apenas um pico para a máxima susceptibilidade, próximo ao campo magnético coercitivo calculado, contudo, ao comparar os valores obtidos para o máximo da susceptibilidade magnética do compósito em ambos os cortes, com os resultados obtidos para a BaM-FQ-// e BaM-FQ- \perp , observou-se um aumento de 150% e 260%, respectivamente. Esse resultado sugere que os grãos da matriz PMN-PT exercem pressão sobre os grãos de BaM. Adicionalmente, com a aplicação de um campo magnético externo, ocorre o efeito da magnetostricção nos grãos de ferrita. Os grãos de PMN-PT impedem essa deformação, causando stress e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas podem ser alteradas. A Tabela 8 apresenta os pontos para ambos os cortes.

Figura 68 – Curva de susceptibilidade magnética DC (extraída da primeira curva de magnetização) em função do campo magnético aplicado para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h(A) Corte paralelo; (B) Corte perpendicular.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Pontos representativos dos picos da curva de susceptibilidade magnética DC em função do campo magnético aplicado para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h nos cortes paralelo e perpendicular

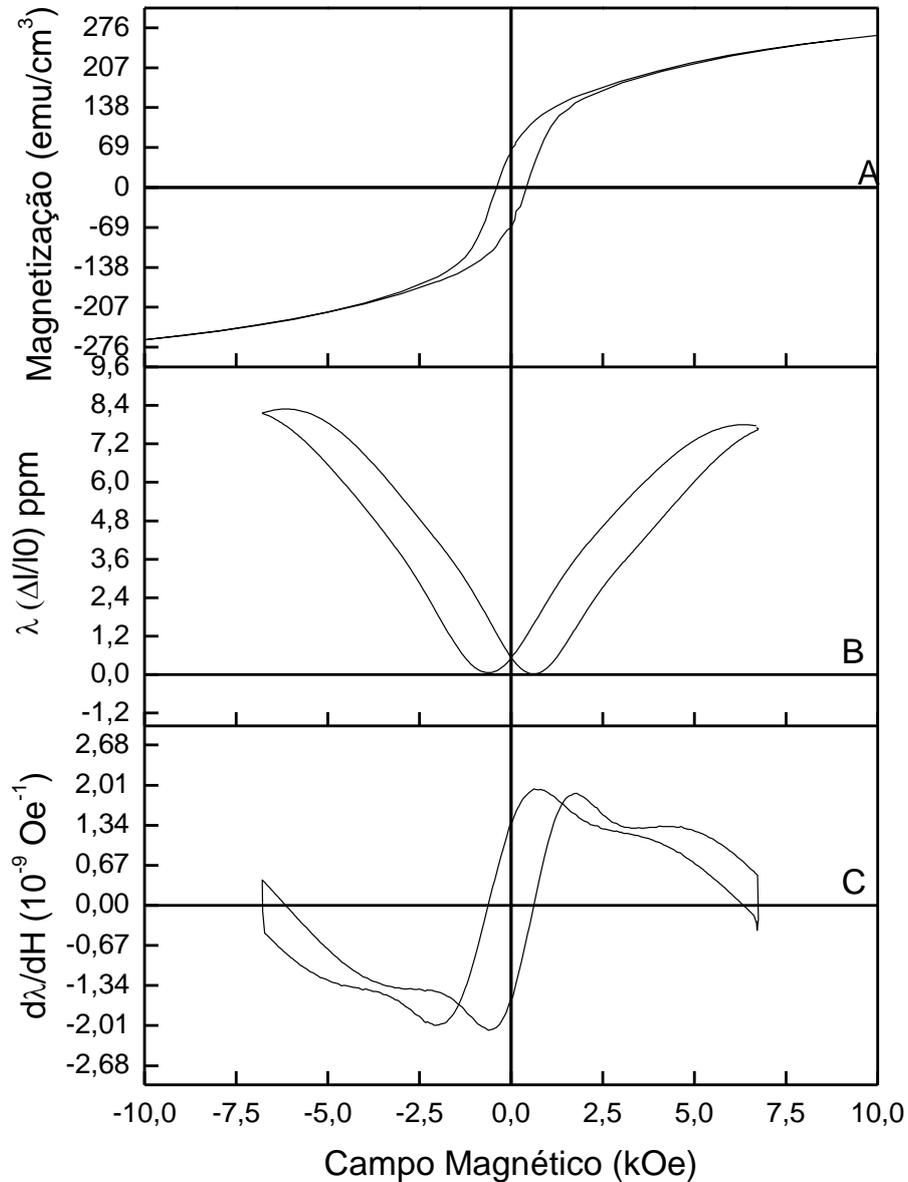
Corte	Ponto	Campo Magnético (kOe)	Susceptibilidade
Paralelo	1	0,0	0,070
	2	0,4	0,136
Perpendicular	1	0	0,090
	4	0,5	0,132

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 69 apresenta a magnetostricção em função do campo magnético para o corte paralelo do compósito. Essa medida foi realizada apenas nesse corte, pois no corte perpendicular a amostra não resistiu ao stress mecânico causado, quebrando em pequenos pedaços na borda da amostra utilizada, motivo pelo qual não é possível garantir que trincas nas

amostras não tenham ocorrido, inutilizando assim a amostra como um todo. A quebra da amostra pode se justificar de duas maneiras, (a) a aparato experimental utilizado aplicou pressão excessiva sobre a mostra, quebrando-a, e (b), conforme observado na Figura 69, a direção perpendicular para a BaM FQ apresentou valores totais de dilatação, muito superiores, quando comparados com o corte paralelo da mesma amostra. Assim, ao se misturar no compósito, e tendo em mente que os grãos de PMN-PT dificultam a mobilidade dos grãos de hexaferrita, observou-se a quebra dessa amostra. Comparando diretamente com as propriedades obtidas para as amostras BaM-FQ, nota-se, novamente, um comportamento histerético para a magnetostricção nesse corte. Ainda se observa que não foi possível atingir o estado de saturação, comportamento próximo ao observado para a amostra BaM-FQ-//.

Figura 69 – (A) Curva de magnetização; (B) Curva de magnetostricção e (C) Curva da primeira derivada da magnetostricção em função do campo magnético aplicado para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h no corte paralelo



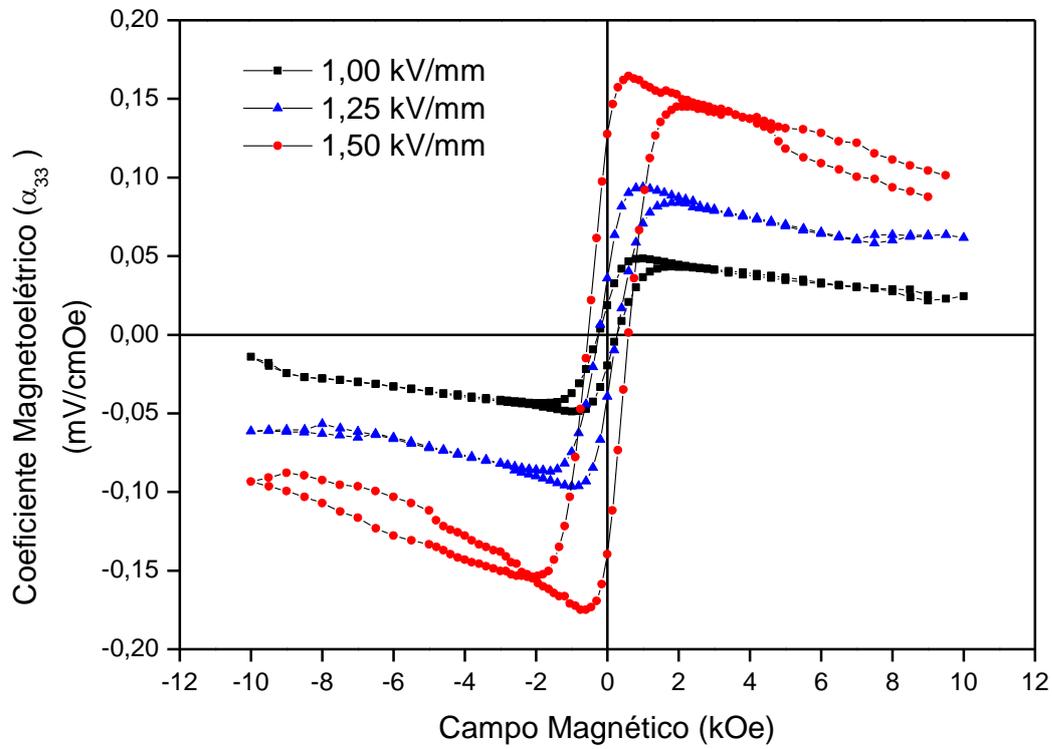
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas caracterizações anteriores, o material compósito obtido, a 1000°C/0,5h, apresentou características ferroelétricas e ferromagnéticas, à temperatura ambiente, o que o caracteriza como material multiferroico (extrínseco). O comportamento do coeficiente de voltagem induzida, α_{33}^{ME} , em função do campo magnético externo está representado na Figura 70. Observa-se nessa curva um comportamento histerético, sem apresentar um valor máximo para α_{33}^{ME} , conforme observado em [76] [77] [78], além de apresentar um valor não nulo para o α_{33}^{ME} quando o campo magnético externo vai a zero, condição de remanência para o coeficiente magnetoelétrico. Esse comportamento histerético está relacionado com o comportamento

piezomagnético observado na Figura 70, uma característica proveniente da fase BaM (Figura 61), confirmando a influência direta dessas propriedades nas características magnetoelétricas do compósito.

Três diferentes condições de polarização elétrica DC foram aplicadas, determinadas a partir do valor de campo elétrico coercitivo extraído de aproximadamente 1,15kV/mm, a partir da curva de polarização elétrica versus campo elétrico para o corte paralelo. O campo elétrico coercitivo representa a energia necessária para o alinhamento dos domínios ferroelétricos na direção do campo aplicado. Assim, escolheram-se os valores de 1,0kV/mm, 1,25kV/mm e 1,50kV/mm para este estudo, os quais representam as regiões onde o campo elétrico está abaixo, em torno de, e acima do valor mínimo para essa orientação. A Tabela 9 apresenta os valores observados para o α^{ME}_{33} , nessas condições. O resultado observado traz três pontos de discussão para o comportamento magnetoelétrico. O primeiro é o aumento linear do valor máximo do coeficiente magnetoelétrico com o aumento do campo elétrico DC para polarização – observou-se que quanto maior o campo elétrico DC aplicado, maior o estado de orientação de domínios ferroelétricos e, conseqüentemente, maior a resposta piezoelétrica. Como o coeficiente ME depende diretamente das propriedades elásticas de ambas as fases, a maximização dessa grandeza tende à maximização do coeficiente ME. [70]. O segundo ponto de discussão refere-se à análise do campo magnético coercitivo observado no coeficiente magnetoelétrico – é possível observar um aumento de aproximadamente 45% nos valores em função do campo de polarização aplicado. Esse resultado sugere uma influência das propriedades piezoelétricas, as quais dependem do estado de polarização da amostra [22], no campo magnético coercitivo, é influenciado por um possível stress aplicado [27]. Já a terceira região de interesse está representada para campos acima de 2,0kOe, em que se encontra a região de saturação para o coeficiente ME, valor próximo ao encontrado para a região de saturação magnética no compósito. Na região delimitada entre 2,0kOe e o máximo campo magnético aplicado, se observa um comportamento anômalo para altos campos magnéticos em função do campo de polarização elétrica. Nessa região espera-se uma orientação macroscópica dos domínios magnéticos e dos domínios ferroelétricos (devido ao estado de polarização). Assim, o comportamento esperado está representado na curva obtida para polarização elétrica de 1,0kV/mm. Avaliando o comportamento, nota-se que a anomalia se intensifica com o aumento do estado de polarização, corroborando com a ideia de uma interação mútua entre os grãos de BaM e PMN-PT e suas propriedades elásticas; contudo, neste caso distorcendo o estado saturado de ambas as fases.

Figura 70 – Curva do coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético aplicado, à temperatura ambiente, com campo magnético AC de 5Oe a 1kHz



Com variação do campo elétrico de polarização.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Sumarização das propriedades do comportamento do coeficiente magnetoelétrico, à temperatura ambiente, para a amostra Comp_FQ_1000°C/0,5h no corte paralelo

Condição de polarização kV/mm	α^{ME}_{33} (mV/cmOe)	H^{ME}_c (kOe)	α^{ME}_{33} remanente (mV/cmOe)
1,00	$\pm 0,05$	$\pm 0,25$	0,02
1,25	$\pm 0,09$	$\pm 0,25$	0,04
1,50	$\pm 0,16$	$\pm 0,55$	0,13

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho propôs-se o estudo da síntese, processamento e caracterização das propriedades físicas de materiais compósitos cerâmicos volumétricos e nanoestruturas bidimensionais do sistema PMN-PT/ BaM na proporção 80/20 (ferroelétrico/ferromagnético). Escolheu-se este sistema devido às propriedades magnéticas anisotrópicas intrínsecas à estrutura cristalográfica da BaM, a qual apresenta reflexos diretos em suas propriedades magnetostrictivas, que geram condições para a obtenção do acoplamento magnetoelétrico do tipo *self-bias*.

A fase ferroelétrica foi sintetizada a partir do método de reação no estado sólido para as amostras volumétricas e pelo método sol-gel para a deposição em filmes finos. Já as rotas de síntese aplicadas neste trabalho para a produção de BaM foram: a reação no estado sólido, método Pechini e coprecipitação, através das quais observou-se uma variação significativa nos parâmetros estruturais e microestruturais das partículas obtidas. Conforme os resultados discutidos, os parâmetros estruturais possuem uma influência direta no comportamento magnético, em especial, no campo magnético coercitivo e no comportamento da susceptibilidade. Portanto, a orientação preferencial está relacionada intrinsecamente com a estrutura cristalográfica e tem influência direta no comportamento microscópico dos domínios magnéticos.

Não se obteve sucesso na deposição dos filmes finos compósitos utilizando a técnica de *spin coating*, para ambas as conectividades propostas. Assim, é possível concluir que o protocolo proposto para a deposição e síntese das soluções não foi adequado para contornar os problemas encontrados. Tais problemas podem ser sumarizados em: formação de fase pirocloro; crescimento anômalo dos grãos; falta de uniformidade de ambas as fases do filme, devido às altas temperaturas empregadas, à velocidade de rotação e à viscosidade da solução, e o desemparelhamento entre os parâmetros de rede cristalográficos do substrato escolhido e da camada depositada, e ou entre subcamadas depositadas.

Portanto, fez-se necessário um aprofundamento do estudo do processamento cerâmico, ou seja, das rotas de síntese aplicadas, buscando o controle das propriedades estruturais e morfológicas, em especial, formato e tamanho dos grãos, a partir da escolha dos procedimentos de conformação, e por fim, um estudo dos processos de sinterização. Com aplicação dos métodos de sinterização, convencional e o forjamento a quente (prensagem uniaxial a quente) nos corpos volumétricos cerâmicos aplicados, obteve-se uma orientação preferencial e, conseqüentemente, a texturização dos corpos cerâmicos de BaM e do compósito

magnetoelétrico. A texturização cristalográfica obtida a partir dos métodos de sinterização aplicados, identificada principalmente pelo fator de anisotropia elétrica DC e pelo fator de anisotropia magnética, gerou propriedades macroscópicas que influenciaram diretamente nas propriedades magnetoelétricas das amostras compósitas volumétricas. As propriedades elétricas anisotrópicas agiram como fator deletério, especialmente para o corte perpendicular, o qual apresentou características metálicas altamente condutivas, impedindo a ativação das propriedades dielétricas e, conseqüentemente, impedindo a obtenção do acoplamento magnetoelétrico.

Os resultados apontam para a maximização dessas propriedades para a amostra compósita sinterizada a 1000°C/0,5h no corte paralelo. Tal amostra permitiu a investigação das características de cada fase para o acoplamento magnetoelétrico do tipo *self-bias*, em especial a característica de ferrimagnetismo “duro”, cujo fator de quadratura magnética próximo de 1 e relativos altos campos coercitivos auxiliam na obtenção da textura e da orientação preferencial em relação ao eixo de fácil magnetização, permitindo, assim, a observação da orientação dessa magnetização em relação ao vetor de polarização elétrica resultante dos processos de polarização DC.

6 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados e conclusões obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho geraram questionamentos e as seguintes proposições para a continuidade da pesquisa:

a) Investigar a dependência dos processos de síntese e sinterização nas propriedades morfológicas da fase ferrimagnética BaM e sua influência nas propriedades anisotrópicas magnéticas.

b) Investigar os processos de conformação, de deposição e de sinterização que maximizem a texturização e, conseqüentemente, as propriedades anisotrópicas magnéticas e propriedades magnetoelétricas nos compósitos.

c) Investigar os processos de obtenção de soluções químicas aquosa, e procedimentos de deposição em substratos, para ambas as fases ferroelétrica ferrimagnética, que maximizem as propriedades físicas desses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 4. ed. New York-London: John Wiley & Sons, 1971.
- [2] NEWNHAM, R. E. *Properties of materials*. New York: Oxford University Press, 2005.
- [3] FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, i. 8, p. R123 - R152, 21 abr. 2005.
- [4] SMOLENSKII, G.; CHUPS, I. ferroelectromagnetics. *Sov. Phys. USP*, v. 25, n. 7, p. 415-448, 1982.
- [5] EERENSTIEN, W.; MATHUR, N.; SCOTT J. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
- [6] HILL, N. A. What are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 03 jun.2000.
- [7] MITSEK, A.; SMOLENSKII, G. Thermodynamic Theory of Piezoferrromagnetism. *Soviet Physics-Solid State*, v. 4, n. 12, p. 3581-3592, 1962.
- [8] RIVERA, J. P. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-)ferroics. *Eur. Phys. J. B* v. 71, p. 299-313, 2009.
- [9] RIVERA, J. P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite. *ferroelectrics*, n. 161, v. 1, p. 165-180, 1994.
- [10] BOOMGARD, J. V. D.; RUN, A. M. J. G. V.; SUCHTELEN, J. V. Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites. *ferroelectrics*, v. 10, p. 295, 1976.
- [11] RYU, J.; PRIYA, S.; UCHINO, K.; KIM, H. E. Magnetolectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, v. 8, p. 107-119, 2002.
- [12] ZHOU, Y.; MAURYA, D.; YAN, Y.; SRINIVASAN, G.; QUANDT, E.; PRIYA S. Self-biased magnetoelectric composites: an overview and future perspectives. *Energy Harvesting and Systems* , aop, 2015.
- [13] SRINIVASAN, G. Magnetolectric composites. *Annual Review of Materials Research*, v. 40, p. 153-178, 2010.
- [14] SRINIVASAN G.; RASMUSSEN E. T.; LEVIN B. J.; HAYES R. Magnetolectric effects in bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides. *Physical Review B*, n. 65, 2002.

- [15] YUAN F. T.; LIN J. K.; YAO Y. D.; LEE S. F. Exchanged Bias in Spin Glass(FeAu)/NiFe Thin films. *Applied Physics Letter*, v. 96, 2010.
- [16] YAN Y. K.; ZHOU Y.; PRIYA S. Giant Self-Biased Magnetoelectric Coupling in Co-fired Textured Layered Composites. *Applied Physics Letters*, v. 102, 2013.
- [17] REITZ, J.; MILFORD F.; CHRISTY R. W. *Foundation of Electromagnetic Theory*. 4. ed. Addison-Wesley, 1993.
- [18] KITTEL, C. *Introduction of solid state physics*. 4. ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1953.
- [19] CULLITY B. D.; GRAHAM C. D. *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [20] GERRA, J. S. *Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*. 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [21] MATHIAS, B. T. ferroelectricity. *Journal of Applied Physics*, v. 38, p. 928-930, 1967.
- [22] JAFFE B.; COOK W. R.; JAFFE H. *Piezoelectric ceramics*. London -UK: Academic Press, 1971.
- [23] OK, K. M.; CHIA, E. O.; HALASYAMANI, P. S. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chem. Soc. Rev.*, n. 35, p. 710-717, 2006.
- [24] HAERTLING, G. H. ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [25] ALPAY, S. P.; MANTESE, J.; TROILER-MCKINSTRY; ZHANG, Q.; WHATMORE, R. W. Next-generation electrocaloric and pyrocaloric materials for solid-state electrothermal interconversion. In: PAIELLA, G. "Next-generation electrocaloric and pyrocaloric materials for solid-state electrothermal interconversion" to be featured in December 2014 MRS Bulletin. EUA: UConn | University of Connecticut. *School of Engineering*. Materials Science and Engineering, 2014.
- [26] LENTE, M. H.; ZANIN, A. L.; VASILJEVIC, J.; SANTOS I. A. dos; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Temperature coefficient of piezoelectric constants in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. *Ceramics*, v. 7, p. 369-372, 2004.
- [27] CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to magnetic material*, 2. ed. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2009.
- [28] COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. New York: Cambridge University Press, 2010.

- [29] FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao magnetismo dos materiais*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [30] PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 1191-1334, 2012.
- [31] BARATTO, C.; LOTTICI, P. P.; BERSANI, D.; ANTONIOLI, G.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A. Sol-Gel preparation of alpha-Fe₂O₃ thin films: Structural characterization by XAFS and Raman. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 13, p. 667-671, 1998.
- [32] HIEN, N. T. M.; HAN, K.; CHEN, X.-B.; SUR, J. C.; YANG, I.-S. Raman scattering studies of spin-waves in hexagonal BaFe₁₂O₁₉. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, p. 2020-2024, 2012.
- [33] VAN HOOK, H. J. Thermal Stability of Barium Ferrite (BaFe₁₂O₁₉). *Journal of The American Ceramic Society*, v. 47, i. 11, p. 579-581, 1964.
- [34] GOTO, Y.; TAKADA, T. Phase diagram of the system BaO-Fe₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 43, i. 3, p. 150-153, 1960.
- [35] SALEMIZADEH, S.; EBRAHIMI, S. S. Influence of Fe/Ba ratio, basic agent and calcination temperature on physical properties of nanocrystalline barium hexaferrite thin films prepared by a sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 982-985, 2009.
- [36] ZHONG, W.; DING, W.; ZHANG, N.; HONG, J.; YAN, Q.; DU, Y. Key step in synthesis of ultrafine BaFe₁₂O₁₉ by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 168, p. 196-202, 1997.
- [37] PULLAR, R. C.; BHATTACHARYA, A. K. Crystallisation of hexagonal M ferrites from a stoichiometric sol-gel precursor, without formation of the (alpha)-BaFe₂O₄ intermediate phase. *Materials Letters*, v. 57, i. 3, p. 537-542, 2002.
- [38] NOWOSIELSKI, R.; BABILAS, R.; DERCZ, G.; PAJAK, L.; WRONA, J. Structure and properties of Barium ferrite powders prepared by milling and annealing. *Archives of Materials Science and Engineering*, v. 28, i. 12, p. 735-742, 2007.
- [39] SOMIYA, S. *Handbook of advanced ceramics*. Processing and their applications, v. 2. London: Elsevier Academic Press, 2003.
- [40] BADILLO, F. A. L. *Processamento e caracterização de cerâmicas transparentes do sistema ferroelétrico PMN-PT dopado com Lantânio*. 2010. (Tese) Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- [41] LENTE, M. H.; ZANIN, A. L.; ASSIS, S. B.; SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Effect of the composition and sintering process on electric properties in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 1529-1533, 2004.
- [42] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. *Electroceramics: Materials, properties, applications*, 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [43] KAKIHANA, M. Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol Gel Science and Technology*, v. 6, p. 7-55, 1996.
- [44] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursor. *Ceramic Bulletin*, p. 1002-1007, 1989.
- [45] GVISHI, R. Fast Sol-Gel technology: from fabrication to applications. *J. Sol-Gel Technol*, v. 50, p. 241-253, 2009.
- [46] J BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. V. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.
- [47] RAO, V. J.; BAKARE, P. P. Conversion of infrared to visible emission in Yb^{3+} sensitized rare earth phosphors. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*; v. 11, n. 6; p. 442-444, 1973.
- [48] SEGAL, D. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [49] GERMAN, R. M. *Sintering – theory and practice*. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [50] RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [51] CULLITY, B. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts, EUA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [52] LOTGERING, F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-II. *J Inorg. Nucl. Chem*, v. 8, i. 2, p. 100-108, 1960.
- [53] LOTGERING, F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. *J Inorg. Nucl. Chem*, p. 113-123, 1959.
- [54] MAZALI, I. O. Determinação da densidade dos sólidos pelo Método de Arquimedes. LQUES – Métodos, processos e técnicas. *Vivência LQES*. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 20---. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. Acesso em: 24 mai. 2015.

- [55] GUALDI, A. J. *Caracterização magnética do compósito multiferróico (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-xPbTiO₃/NiFe₂O₄*. 2010. (Dissertação) Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [56] ZHANG, J.; FU, J.; LI, F.; XIE, E.; XUE, D.; MELLORS, N. J.; PENG, Y. BaFe₁₂O₁₉ Single-particle-chain nanofibers: preparation, characterization, formation principle, and magnetization reversal mechanism. *ACS Nano*, v. 6, n. 3, p. 2273-2280, 2012.
- [57] ZHANG, X.; NIU, Y.; MENG, X.; LI, Y.; ZHAO, J. Structural evolution and characteristics of the phase transformation between α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, and γ -Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres. *CrystEngComm*, out. 2013, 15, i. 40, p. 8166-8172.
- [58] GARCIA, R. M.; RUIZ, E. R.; RAMS, E. E.; SANCHEZ, R. M. Effect of precursor milling on magnetic and structural properties of BaFe₁₂O₁₉ M-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 223, i. 2, p. 133-137, 11 jan. 2001.
- [59] XU, P.; HAN, X.; WANG, M. Synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique. *J. Phys Chem C*, v. 111, i. 16, p. 5866-5870, 2007.
- [60] XU, G.; MA, H.; ZHONG, M.; ZHOU, J.; YUE, Y.; HE, Z. Influence of pH on characteristics of BaFe₁₂O₁₉ powder prepared by sol-gel auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 301, n. 2, p. 383-388, 2006.
- [61] YU, H. F.; LIU, P. C. Effects of pH and calcination temperatures on the formation of citrate-derived hexagonal barium ferrite particles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 416, n. 1., p. 222-227, 2006.
- [62] ODA, K. T.; YOSHIO, K.; OKA, O.; KANAMARU, F. Morphology and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ particles prepared by the glass-ceramic method. *Journal of Materials Science Letters*, pp. 876-879, 1985.
- [63] SHEPHERD, P.; MALLICK, K. K.; GREEN, R. J. Magnetic and structural properties of M-Type Barium hexaferrite prepared by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, i. 2, p. 683-692, 2007.
- [64] YU, R. H.; BASU, S.; ZHANG, Y.; PARVIZI-MAJIDI, A.; XIAO, J. Q. Pinning effect of the grain boundaries on magnetic domain wall in FeCo-Based magnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 85, p. 6655-6659, 1999.
- [65] ZHANG, W.; TANG, H.; PENG, B.; ZHANG, W. Influence of citric acid on the morphology and magnetic properties of barium ferrite thin films. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 176-179, 2012.
- [66] SHIRK, B. T.; BUESSEM, W. R. Temperature Dependence of M_s and K₁ of BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ single crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 40., p. 1294-1296, 1969.

- [67] MASON, W. P. Derivation of magnetostriction and anisotropic energies for hexagonal, tetragonal, and orthorhombic crystals. *Physical Review*, v. 96., n. 302, 1954.
- [68] TANG, H.; ZHANG, W.; ZHANG, W.; PENG, B. Magnetically anisotropic barium ferrite thin films on sapphire by sol-gel process. *Thin Solid Films*, v. 518, ed. 12., p. 3342-3344, 2010.
- [69] PIGNARD, S.; VINCENT, H.; SÉNATEUR, J. P. Epitaxial and polycrystalline BaFe₁₂O₁₉ thin films grown by chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, v. 350, p. 119-123, 1999.
- [70] PRAMANIK, N. C.; FUJII, T.; NAKANISHI, M.; TAKADA, J. Development of nanograined hexagonal barium ferrite thin films by sol-gel technique. *Materials Letters*, v. 59, p. 468-472, 2005.
- [71] SHINDE, S. R.; RAMESH, R.; LOFLAND, S. E.; BHAGAT, S. M.; OGALE, S. B.; SHARMA, R. P.; VENKATESAN, T. Effect of lattice mismatch strains on the structural and magnetic properties of barium ferrite films. *Applied Physics Letters*, v. 72, p. 3443, 1998.
- [72] ZABOTTO, F. L. *Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM*. 2010. (Tese) Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [73] NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z. G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃. *Physical Review B*, v. 66, p. 054104-1- 054104-10, 2002.
- [74] GUARANY, D. A. *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*. 2009. 150 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, Bauru, 2009.
- [75] DHO, J.; LEE, E. K.; PARK, J. Y.; HUR, N. H. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe₁₂O₁₉. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 285, p. 164-168, 2005.
- [76] LISFI, A.; LODDER, J. C. Magnetic domains in epitaxial BaFe₁₂O₁₉ thin films with perpendicular anisotropy. *Journal of physics: Condensed Matter*, p. 12339-12352, 2002.
- [77] BOZORTH, R. M.; TILDEN, E. F.; WILLIAMS, A. J. Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. *Physical Review*, p. 1787-1799, 1955.
- [78] KARPINSKY, D. V.; PULLAR, R. C.; FETISOV, Y. K.; KAMENTSEV, K. E.; KHOLKIN, A. L. Local probing of magnetoelectric coupling in multiferroic composite of BaFe₁₂O₁₉- BaTiO₃. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p. 0422012, 2010.

- [79] SRINIVAS, A.; GOPALAN, R.; CHANDRASEKHARAN, V. Room temperature multiferroism and magnetoelectric coupling in BaTiO₃-BaFe₁₂O₁₉ system. *Solid State Communications*, v. 149, p. 367-370, 2009.
- [80] SRINIVAS, A.; KARTHIK, T.; GOPALAN, R.; CHANDRASEKHARAN, V. Improved magnetoelectricity by uniaxial magnetic field pressed and sintered composites in BaTiO₃(x)-BaFe₁₂O₁₉(1-x) system (x= 0.8, 0.6). *Material Science and Engineering B*, v. 8, p. 289-293, 2010.
- [81] GERSTEN, J. I.; SMITH, F. W. The Physics and Chemistry of materials. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [82] NAN, C. W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN G. Multiferroic magnetoelectric composite: Historical perspective, status, and future directions. *Journal Of Applied Physics*, p. 031101, 2008.