

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

Diego Seiti Fukano Viana

**Influência do tamanho médio de grão nas
propriedades ferroicas de compósitos
magnetoelétricos particulados**

São Carlos – SP

2016

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

Diego Seiti Fukano Viana

Influência do tamanho médio de grão nas
propriedades ferroicas de compósitos
magnetoelétricos particulados

Tese submetida ao programa de pós-
graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
doutor em Física

Orientação: Professora Doutora Ducinei Garcia

São Carlos – SP

2016

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

V614i Viana, Diego Seiti Fukano
Influência do tamanho médio de grão nas
propriedades ferroicas de compósitos magnetoelétricos
particulados / Diego Seiti Fukano Viana. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
141 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Efeito self-biased. 2. Compósitos
magnetoelétricos. 3. Spark plasma sintering. 4.
Ferroelétricos. 5. Ferrimagnéticos. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Diego Seiti Fukano Viana, realizada em 08/04/2016:

Prof. Dra. Ducinei Garcia
UFSCar

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
UEM

Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito
UFSCar

Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
UFSCar

Prof. Dr. Manuel Henrique Lente
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que me foi dado.

Aos meus pais, namorada e irmã por todo o apoio.

À Professora Dra. Ducinei Garcia pelo apoio, orientação e paciência.

Aos amigos que estão ou já fizeram parte do grupo Grupo de Materiais Ferroicos: MSc. Flávia Estrada, Dr. Flávio Paulo Milton, MSc. André, Prof. Dr. Fabio Zabotto, Vitor, Mauricio, Bruno, Kevin, Mainara, Roney, William, Prof. Dr. Eriton Botero, Dra. Bárbara Fraygola e Dr. Ricardo Gotardo que contribuíram de diversas formas na produção desse trabalho.

Aos amigos Lauro, Yuri, Emanuel, Claudia, Thiago, Jaldair, Washington, Paulo, entre outros, que fiz em São Carlos.

Ao Prof. José Antônio Eiras, coordenador do Grupo de Materiais Ferroicos, DF-UFSCar, pelo apoio e discussões realizadas no período de doutorado.

Aos técnicos Sr. José Francisco Picon e Sra. Natália Zanardi, do DF-UFSCar, pela amizade e pelo apoio aos experimentos realizados.

Aos professores Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, Dr. Paulo César Camargo, Dr. Alexandre José Gualdi e ao amigo Msc. Korllvary Rhandy pela colaboração nas caracterizações e discussões das propriedades magnéticas, magnetoelétricas e magnetostrictivas.

Aos amigos e parceiros da UEM, Maringá - PR, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, Prof. Dr. Luiz Cótica, Prof. Dr. Gustavo Sanguino, Prof. Dr. Valdirlei Freitas, Prof. Dr. Diogo Montanher, Msc. Igor Catellani, Dr. Guilherme Santos, Daniel Matos, Prof. Dr. Otávio Protzek e Dr. Luiz Gustavo.

Ao Prof. Dr. Amar S. Bhalla e a Prof. Dr. Ruyan Guo da Universidade do Texas em San Antonio (UTSA), EUA, pela orientação dos trabalhos de doutorado no período de estágio no exterior, assim como o apoio e acolhimento dos amigos Prof. Dr. José de los Santos Guerra (UFU), Msc. Igor Catellani e Dr. Guilherme Santos, durante o período na UTSA.

À Profa. Dra. Yvonne Mascarenhas pela permissão de utilização dos serviços de difração de raios X do Grupo de Cristalografia do IFSC-USP e ao técnico Sr. José Augusto Lopes da Rocha pelas coletas de dados.

À CAPES pela bolsa de estudos pelo PPGF-UFSCar, assim como pelo apoio financeiro pelo projeto PROCAD 2013, ao CNPq pelo apoio financeiro durante o período no exterior para o doutorado sanduíche e à FAPESP pelos recursos de equipamentos e de infraestrutura ao Grupo de Materiais Ferroicos e aos laboratórios parceiros do projeto Temático.

RESUMO

No caso de materiais compósitos, que apresentam o acoplamento magnetoelétrico, existem muitas questões sobre influência da microestrutura nas propriedades independentes e acopladas das fases. Dessa forma, este trabalho propõe o estudo da influência do tamanho médio de grão, tanto da fase ferroelétrica quanto da magnética, nas propriedades elétricas, magnéticas e de acoplamento em compósitos magnetoelétricos particulados. Com o objetivo de estudar a relação propriedade / microestrutura em compósitos magnetoelétricos volumétricos, fez-se necessária a preparação de amostras com tamanho médio de grão distintos, ou seja, as fases possuindo tamanho médio de grão na ordem de micrômetros ou nanômetros. Para a realização deste estudo, foi utilizada como fase magnética o CoFe_2O_4 e, como fase ferroelétrica, o $[0,675] \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - [0,325] \text{PbTiO}_3$, misturados na proporção molar 20/80, utilizando técnicas como micromoagem (para redução de partículas) e moagem de altas energias (para a mistura homogênea das fases) durante a síntese dos pós, e a de *Spark Plasma Sintering* (SPS) para a densificação dos corpos cerâmicos compósitos. Devido à presença de fases secundárias nos compósitos sinterizados, geradas durante a aplicação de SPS, foi criado um protocolo de processamento baseado em tratamento térmico pós-sinterização, com atmosfera rica em PbO, o qual possibilitou a redução das fases secundárias sem, contudo, alterar os tamanhos médios de grão. Tais procedimentos resultaram em material compósito adequado à realização das investigações das propriedades elétricas, magnéticas e magnetoelétricas, considerando as diferentes microestruturas obtidas. Os compósitos magnetoelétricos apresentaram o efeito *self-biased*, que aparece devido ao *strain* intrínseco gerado de uma fase sobre a outra. Foi observada a dependência das propriedades, acopladas ou não, com o tamanho médio de grão de ambas as fases. Além disso, a evolução do comportamento do coeficiente magnetoelétrico em função da temperatura e do campo magnético se mostrou mais dependente da variação do tamanho médio de grão da fase ferroelétrica do que da ferrimagnética, fato que pode ser atribuído à maior quantidade de fase ferroelétrica na estrutura do composto.

Palavras Chaves: Efeito *self-biased*, compósitos magnetoelétricos, *Spark Plasma Sintering*, ferroelétricos, ferrimagnéticos, multiferroicos.

ABSTRACT

In the case of composite materials, which presents the magnetoelectric coupling, there are so many questions about the influence of the microstructure on the coupled and uncoupled properties. Thereby, this work proposes the study of the grain size influence, of ferroelectric and magnetic phases, on the magnetic, electric and coupled properties in particulate magnetoelectric composites. In order to study the relationship property/microstructure in volumetric magnetoelectric composites, it was necessary to prepare samples with different average grain sizes, ie, the phases having average grain size in the order of micrometers or nanometers. To perform this study it was used as magnetic phase the CoFe_2O_4 and, as the ferroelectric phase, the $[0,675] \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - [0,325] \text{PbTiO}_3$, mixed in molar ratio 20/80 %, using techniques like micro ball milling (to reduce particle size) and high energy ball milling (to mixture the phases) during the powder syntheses, and Spark Plasma Sintering (SPS) to densify the bulk. Due the presence of secondary phases in sintered composites generated during the application of SPS, a processing protocol was created based on a post sintering thermal treatment, in PbO rich atmosphere, which allowed the reduction of secondary phases without, however, changing the average size of grain. These procedures resulted in composite material suitable for the investigations of the electrical, magnetic and magnetoelectric properties, considering the different microstructures obtained. The magnetoelectric composites showed the self-biased effect arising from the intrinsic strain generated in one phase over the other. It was observed the properties dependence, coupled or uncoupled, with average grain size of both phases. Furthermore, the magnetoelectric composites presented the self-biased effect that appears due to intrinsic strain generated from one phase over the other. Moreover, the evolution of the magnetoelectric coefficient behavior as a function of temperature and applied magnetic field has been more dependent on the variation of the average grain size of the ferroelectric phase than the ferrimagnetic phase, which can be attributed to the largest amount of ferroelectric phase in the structure compound.

Key words: Self-biased effect, magnetoelectric composites, Spark Plasma Sintering, ferroelectrics, ferrimagnetics, multiferroics.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	8
1.1 OBJETIVOS E METAS	10
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	11
2.1 - MULTIFERROICOS MAGNETOELÉTRICOS	11
2.1.1 Seleção do sistema.....	16
2.1.2 Tamanho médio de grão.....	16
2.1.3 Textura.....	17
2.1.4 Conectividade.....	17
2.2 – SELF – BIASED EFFECT.....	20
2.2.1 – Compósitos contendo ferromagnéticos com gradação funcional.....	21
2.2.2 – Compósitos com Exchange bias	22
2.2.3 – Compósitos com magnetostricção histerética.....	23
2.2.4 – Self-biased effect mediado pelo stress.....	23
2.3 - FASES PRECURSORAS E O COMPÓSITO	23
2.3.1 – Fase ferroelétrica: $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)	23
2.3.2 – Fase ferrimagnética: CoFe_2O_4 (CFO)	26
2.3.3 – Compósito PMN-PT/CFO	27
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 – PREPARAÇÃO DOS PÓS E CORPOS CERÂMICOS	29
3.1.1 – Síntese de pós de $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,325\text{PbTiO}_3$ ou PMN-PT.....	29
3.1.2 – Síntese do CoFe_2O_4 ou CFO.....	31
3.1.3 - Mistura dos pós	31
3.1.4 – Obtenção dos corpos cerâmicos	32
3.2 - PROTOCOLOS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.2.1 - Difração de Raios X.....	33
3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
3.2.3 - Medidas de densidade	35
3.2.4 - Caracterização dielétrica	36
3.2.5 - Caracterização da resistividade elétrica	36
3.2.6 - Determinação das curvas de polarização versus campo elétrico	37
3.2.7 - Caracterização magnética	37
3.2.8 - Caracterização Magnetostrictiva.....	38

3.2.9 - Caracterização Magnetoelétrica	39
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PMN-PT E CFO	43
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA DOS PÓS DE PMN-PT E CFO	48
4.3 – OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS PARA A REALIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SINTERIZAÇÃO ...	50
4.4 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS COMPÓSITOS COM DIFERENTES MICROESTRUTURAS	66
4.4.1 - PMN-PT (NANO)/CFO (NANO)	66
4.4.2 - PMN-PT (MICRO)/CFO (NANO)	70
4.4.3 - PMN-PT (MICRO)/CFO (MICRO).....	76
4.4.4 - PMN-PT (NANO)/CFO (MICRO)	80
4.5 - COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES ENTRE AS AMOSTRAS	86
4.6 - PROPRIEDADES DIELÉTRICAS	88
4.7 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	104
4.8 - MAGNETOSTRIÇÃO.....	113
4.9 - ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO.....	116
5 – CONCLUSÕES.....	123
6 - PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS	125
7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	126
ARTIGOS PUBLICADOS.....	126
ARTIGOS SUBMETIDOS.....	126
8 - REFERÊNCIAS.....	127
APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE PMN-PT	137
PMN-PT (NANO)	137
PMN-PT (MICRO)	139

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais multifuncionais para dispositivos do tipo sensores e atuadores tem como desafios, além das próprias características multifuncionais, o alcance de alto desempenho, assim como a possibilidade de performance em escalas reduzidas como a nanométrica (1, 2). Por exemplo, materiais multifuncionais com ordenamentos ferroicos simultâneos, tais como o magnético e o elétrico, podem ser utilizados em dispositivos cujo acoplamento dessas ordens, conhecido como magnetoelétrico (ME), é explorado. Já existe uma vasta gama de possibilidades de aplicações para esses materiais, por exemplo sensores de campo magnético dc e ac, memórias de multiestado, células fotovoltaicas, entre outros (3). No entanto, ainda existem algumas limitações para a utilização desses materiais em aplicações, como limite de funcionamento de campo magnético, temperatura de operação, necessidade de aplicação de um campo magnético bias, entre outros. Porém, tais obstáculos podem ser superados alterando a microestrutura dos compósitos (3).

A origem da resposta multiferroica pode ser intrínseca (material monofásico) ou pela combinação de duas ou mais fases distintas (material compósito). Nesse segundo caso, o acoplamento entre as respostas magnética (de uma fase magnetostrictiva) e elétrica (de uma fase ferroelétrica) se dá pela deformação mecânica induzida por um sinal externo (ou seja, piezoeletrica pela aplicação de um campo elétrico ou magnetostrictiva pela aplicação de campo magnético). Do ponto de vista do desempenho do acoplamento ME em compósitos, caracterizando-o, por exemplo, pela intensidade do coeficiente dV/dH (voltagem elétrica gerada por campo magnético aplicado), estudos têm apontado vários fatores que o afetam, tais como performances magnética e/ou piezoeletrica das fases; grau de conectividade; no caso de uso de policristais, o tamanho médio de grão de cada fase; entre outros. Nesse sentido, tais fatores devem ser considerados quando da escolha do *design*, do material (composição) e da técnica de processamento (1).

Trabalhos têm mostrado um comportamento anômalo em compósitos caracterizado por uma resposta ME espontânea em campo magnético bias nulo (*self-biased effect*). Esse efeito, já observado em compósitos bidimensionais (filmes finos), estaria relacionado, entre outras origens, às tensões mecânicas intrínsecas inerentes

às interfaces (2, 4, 5). Em materiais compósitos volumétricos, esse efeito pode surgir, aparentemente, com a redução do tamanho de grão. No Grupo de Materiais Ferroicos (antigo GCFerr), do DF-UFSCar, a análise prospectiva do efeito de tamanho de grão nas características ME de compósitos tem mostrado essa possibilidade. No entanto, conclusões sobre o tipo de resposta magnetoelétrica com respeito às variações de dimensionalidade, conectividade e tamanho de grão em compósitos ainda necessitam ser consolidadas em modelos fenomenológicos.

Considerado esse panorama, toma-se como objetivo deste trabalho a análise da fenomenologia da resposta ME de materiais compósitos volumétricos em relação às suas características microestruturais, levando-se em conta condições que geram a resposta anômala (*self-biased*) do coeficiente magnetoelétrico. Para isso, tem-se como meta a obtenção de compósitos cerâmicos ME com controle microestrutural, nesse caso o tamanho médio dos grãos e a caracterização desses compósitos, criando-se, quando necessário, arranjos experimentais e protocolos para a investigação.

Sendo assim, no segundo capítulo, apresenta-se o estado da arte sobre materiais magnetoelétricos compósitos e *self-biased effect*. Além disso, discutem-se algumas propriedades das fases constituintes, principalmente relacionadas ao tamanho médio de grão/partícula, bem como o do compósito.

No terceiro capítulo, são descritos os procedimentos experimentais utilizados na síntese dos pós das fases constituintes e nas caracterizações de caráter estrutural, microestrutural, elétrica, magnética e magnetoelétrica.

No quarto capítulo, apresenta-se o estudo realizado para encontrar as condições ótimas de sinterização dos corpos cerâmicos dos compósitos com diferentes configurações de tamanho médio de grão. Além disso, propõe-se a criação de um protocolo de tratamento térmico em atmosfera rica em chumbo que proporcionou a manutenção da fase perovskita e preservou o tamanho médio de grão das fases constituintes.

No quarto capítulo, buscou-se apresentar e discutir as propriedades elétricas, magnéticas, magnetostrictiva e magnetoelétrica dos materiais compósitos com relação à configuração de tamanho médio de grão das fases.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e, por conseguinte, no capítulo 6, são apresentadas sugestões de trabalhos

futuros. Finalmente, no capítulo 7, são retratados os trabalhos publicados (aceitos e submetidos) durante o período de doutoramento.

1.1 Objetivos e metas

O objetivo deste trabalho é a análise da fenomenologia das respostas das propriedades ferroicas de materiais compósitos volumétricos em relação ao tamanho médio de grão das fases constituintes. Para realizar tal análise foi necessária a síntese de materiais com tamanho médio de grãos distintos, tanto da fase ferroelétrica, quanto da magnética. Foi utilizada a técnica de sinterização não usual de processamento de materiais cerâmicos, o *Spark Plasma Sintering* (SPS), para a obtenção dos corpos cerâmicos. Foram caracterizadas e analisadas as propriedades independentes e acopladas nessas amostras. Nesse sentido, as seguintes metas foram estabelecidas:

- obtenção de pós da fase ferroelétrica e magnética na ordem de algumas centenas de nanômetros e de alguns micrômetros;
- obtenção de compósitos densos com conectividade 0-3, com diferentes configurações de tamanho médio de grão, utilizando a técnica de SPS;
- caracterização e análise das propriedades independentes e acopladas; e
- análise da influência do tamanho médio de grão na resposta do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, bem como em outras propriedades, tais como elétricas e magnéticas.

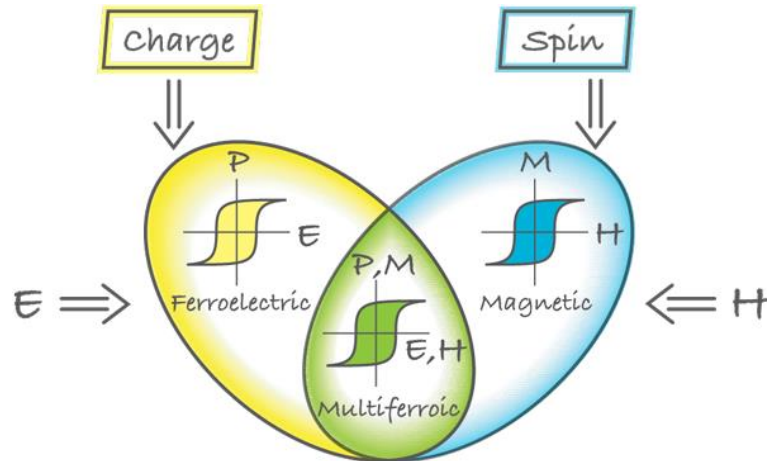
2 - Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

2.1 - Multiferroicos magnetoelétricos

Para entender o que são materiais multiferroicos, é de grande ajuda definir materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. Basicamente, os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea que pode ser orientada com a aplicação de um campo magnético externo (6, 7). Por sua vez, materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea que pode ser orientada com a aplicação de um campo elétrico externo (8, 9). Além disso, todo ferroelétrico apresenta uma polarização elétrica que pode ser gerada por uma tensão mecânica aplicada, sendo que esse efeito linear e reversível é conhecido como efeito piezoelétrico direto. Já o efeito piezoelétrico inverso é definido por uma deformação mecânica devido a um campo elétrico aplicado (10). Por fim, um material é denominado multiferroico se possuir mais de uma ordem ferroica em uma mesma fase, podendo ser: elétrica, magnética ou elástica (11-13). Em um caso mais específico, os multiferroicos magnetoelétricos são os que apresentam a combinação das propriedades ferroelétricas e magnéticas do material (14). Além disso, é possível observar o acoplamento magnetoelétrico nesses materiais, em que ocorre o aparecimento de uma polarização elétrica quando um campo magnético é aplicado ou de uma magnetização quando um campo elétrico é aplicado (14, 15). Uma representação dessa combinação de propriedades pode ser observada na Figura 1. Nela são apresentadas para um caso ideal, a magnetização de um ferromagnético em um campo magnético mostrando um comportamento histerético (azul). Observa-se, também, que os ferroelétricos apresentam uma resposta similar quando submetidos a um campo elétrico (amarelo). Já a combinação dessas propriedades histerese (verde), é resultado da combinação das ordens ferroicas, obtendo-se uma resposta magnética quando aplicado um campo elétrico ou vice-versa

A principal motivação para o estudo dos multiferroicos magnetoelétricos é a possibilidade do controle das propriedades magnéticas com a aplicação de um estímulo elétrico e vice-versa, proporcionando a esses materiais várias possibilidades de aplicações, tais como: sensor de campo magnético, filtros, transformadores, dispositivos de memória e produção de energia (2).

Figura 1: Multiferroicos magnetoelétricos combinam as propriedades de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. No caso ideal, a magnetização de um ferromagnético em um campo magnético mostra um comportamento histerético (azul). Os ferroelétricos apresentam uma resposta similar quando submetidos a um campo elétrico (amarelo). No caso ideal a combinação dessas propriedades histerese (verde) resulta em uma resposta magnética devido a um estímulo elétrico ou vice-versa.



Fonte: Khomskii e colaboradores (14).

De maneira geral, o efeito magnetoelétrico pode ser descrito utilizando a energia livre de Gibbs do sistema em função de um campo magnético, elétrico e tensão aplicados. Considerando o sistema um meio infinito e homogêneo, a energia livre pode ser descrita, baseado na equação de Fiebig (16) e Eerenstein e colaboradores (12), considerando os termos relacionados as propriedades mecânicas, como:

$$-F = -F_0 + P_{(s)i}E_i + M_{(s)i}H_i + \frac{1}{2}\chi_{ij}^E E_i E_j + \frac{1}{2}\chi_{ij}^M H_i H_j + \alpha_{ij} H_i E_j + \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k + d_{ij} E_i X_j + Q_{ijk} H_i H_j + \dots$$

Eq. 1

sendo $P_{(s)i}$ a polarização espontânea, $M_{(s)i}$ a magnetização espontânea, E_i o campo elétrico aplicado, H_i o campo magnético aplicado, χ_{ij}^E e χ_{ij}^M os tensores da susceptibilidade elétrica e magnética, α_{ijk} , β_{ijk} e γ_{ijk} os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico, e X_{jk} a tensão mecânica, d_{ij} o coeficiente piezoelétrico e Q_{ijk} o coeficiente magnetostrictivo.

A partir da energia livre, para um sistema livre de stress, é possível obter a polarização e a magnetização do material derivando-as em relação ao campo magnético ou elétrico, respectivamente, considerando um material cerâmico isotrópico ($i=j$), sendo elas descritas como:

$$P(E, H, X) = -\frac{\partial F}{\partial E} = P_{(s)i} + \chi_{ij}^E E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots \quad \text{Eq. 2}$$

$$M(E, H, X) = -\frac{\partial F}{\partial H} = M_{(s)i} + \chi_{ij}^M H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad \text{Eq. 3}$$

Por meio das equações 2 e 3, é possível observar a dependência da magnetização (polarização) total do sistema com o campo elétrico (magnético) aplicado por meio das constantes de acoplamento α_{ijk} , β_{ijk} e γ_{ijk} .

Poucos materiais apresentam o efeito magnetoelétrico devido aos aspectos estruturais e eletrônicos distintos que são necessários para que exista a ordem magnética e elétrica em um material, tais como, simetria, distorções estruturais, entre outros, dificultando a coexistência da ordem ferroelétrica e ferromagnética em uma mesma fase (11). Uma forma de contornar esse problema, além de obter melhores fatores de acoplamento magnetoelétrico, é a utilização dos compósitos, em que o efeito aparece indiretamente via *strain*, ou seja, pelo acoplamento mecânico entre as fases ferroelétrica e ferromagnética (15, 16).

O efeito magnetoelétrico surge nos compósitos devido a suas propriedades físicas, que são regidas pelas fases constituintes e pelas interações entre elas. Quando duas ou mais fases distintas são combinadas, três efeitos resultantes da combinação de suas propriedades podem ser obtidos pela interação entre as fases (17). As propriedades advindas da combinação entre as fases podem ter sua origem classificada como:

- propriedade de soma: é uma soma ponderada das contribuições das fases separadas e seu peso na soma é determinado pela porcentagem da fase no compósito. Um exemplo desse tipo de interação é a densidade;
- propriedade de combinação: essas propriedades têm sua amplitude maior no compósito do que nas fases separadas, um exemplo é a permissividade dielétrica; e

- propriedade de produto: tais propriedades estão presentes nos compósitos mesmo não estando nas fases constituintes separadas. Um exemplo é o efeito magnetoelétrico.

O efeito magnetoelétrico, uma propriedade de produto, é induzido por meio do *strain*. Nesse caso, um estímulo elétrico irá criar um *strain* sob fase piezoelétrica (ou eletroestrictiva) e por via mecânica irá repassar esse estímulo para a fase piezomagnética (ou magnetoestrictiva), resultando em uma resposta magnética devido a um campo elétrico aplicado ou vice-versa.

Para a descrição energética de um compósito, o stress não pode ser desconsiderado e os termos de acoplamento que envolvem a interação entre as propriedades elétricas e magnéticas são desconsiderados devido ao fato de elas não ocorrerem diretamente. Dessa forma, retirando os termos da interação direta entre as propriedades elétricas e magnéticas, a polarização do sistema é descrita como:

$$P(E, X) = -\frac{\partial F}{\partial E} = P_{(s)i} + \chi_{ij}^E E_j + d_{ijk} X_{jk} + \dots \quad \text{Eq. 4}$$

Supondo um sistema em que a tensão mecânica é gerada por meio de uma fase magnetostrictiva, ou seja, um compósito piezoelétrico-magnetostrictivo, o *stress* pode ser gerado por um campo magnético aplicado. Portanto, a polarização pode ser alterada pela aplicação de um campo magnético e sua variação, o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, é descrita pela equação:

$$\alpha_{ME} = \frac{\Delta P_i}{\Delta H_j} = \frac{d_{ij}}{s_{ij}} \left(\frac{\Delta Q_i^M}{\Delta H_j} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

sendo s_{ij} o coeficiente elástico da fase ferroelétrica e Q_i^M o coeficiente magnetostrictivo.

Observa-se que esse termo depende apenas das propriedades mecânicas das fases, ou seja, das constantes elásticas, magnetostrictivas e eletroestrictivas.

Outro modelo que descreve a resposta magnetoelétrica em compósitos particulados, o de Van den Boomgaard e colaboradores (18), é descrito na Eq. 6. Nele, foi assumido que: (i) a constante dielétrica da fase piezoelétrica é muito maior do que a da fase ferrita; (ii) os módulos de Young de ambas as fases são iguais; e (iii) o acoplamento mecânico entre as duas fases é perfeito. Dessa forma, o modelo é descrito como:

$$\alpha = \left(\frac{dE}{dH}\right)_{\text{comp}} = \left(\frac{dx}{dH}\right)_{\text{comp}} \times \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{comp}} = m_v \left(\frac{dx}{dH}\right)_{\text{ferrita}} \times \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{piezo}} \quad \text{Eq. 6}$$

sendo $\left(\frac{dx}{dH}\right)$ a mudança no tamanho por unidade de campo magnético e $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ a variação do campo elétrico com a mudança do tamanho. O subscrito *comp* indica a propriedade oriunda do compósito e m_v é a fração de volume da ferrita. Supondo valores ideais para BaTiO₃ (piezoelétrica) e ferrita de níquel com $m_v = 0,5$ é obtido o valor máximo para α de 5 V/cm.Oe.

Uma alteração desse modelo foi proposta, considerando $dE = dE_3 = g_{33}dT_3$ e $dS = (dX_3)/C_{33}$, sendo g_{33} e C_{33} o coeficiente piezoelétrico de voltagem e *stiffness* da fase piezoelétrica, S o *strain* e X o *stress*, resultando em:

$$\alpha = v_m \left(\frac{dS}{dH}\right)_{\text{ferrita}} (1 - v_m)(g_{33}C_{33})_{\text{piezo}} \quad \text{Eq. 7}$$

Utilizando os mesmos valores para o caso anterior, o valor máximo obtido de α é de 0,92 V/cm.Oe. Os valores estimados por esse modelo se aproximam mais do que o anterior em relação àqueles obtidos experimentalmente.

Muitos estudos, com o objetivo de se aumentar a resposta do coeficiente magnetoelétrico (CM), já foram realizados. Dessa forma, já foram reportadas várias características que podem ser alteradas nos compósitos, com o objetivo de melhorar a resposta do coeficiente magnetoelétrico (ME). Tais fatores podem ser classificados como (1): seleção do sistema; tamanho médio de grão; geometria; e textura, explicados nas subseções que seguem.

2.1.1 Seleção do sistema

A figura de mérito para o coeficiente magnetoelétrico em um sistema compósito contendo uma fase ferromagnética e outra ferroelétrica é dada por (1):

$$\text{Figura de mérito} = \sqrt{\mu\varepsilon} \quad \text{Eq. 8}$$

sendo μ a permeabilidade magnética e ε a permissividade elétrica. Deste modo, o critério primário para a seleção das fases que irão constituir o compósito magnetoelétrico é identificar materiais com grandes valores de permeabilidade magnética e permissividade elétrica. Além disso, escolher materiais que possuam temperatura de transição do estado ferroelétrico – paraelétrico e ferromagnético – paramagnético em temperaturas mais altas que o intervalo em que o compósito será aplicado.

2.1.2 Tamanho médio de grão

O efeito do tamanho médio de grão da fase ferroelétrica em suas propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas já foi amplamente estudado e existem vários trabalhos na literatura (19-21). Além disso, é de conhecimento geral que as propriedades dielétricas e piezoelétricas decaem rapidamente abaixo de um tamanho médio de grão (TMG) crítico (~ 100 nm) (22, 23). Esse decréscimo nas propriedades, de acordo com Islam e colaboradores (1), é devido à diminuição do TMG que induz uma tensão que comprime a parte interna do grão, diminuindo a temperatura de Curie e a polarização espontânea. Quando o TMG é reduzido a valores comparados à largura das paredes de domínio, pontos de *pinning* são criados e a movimentação das paredes de domínio é inibida. Essa redução de mobilidade causa o decréscimo do valor da permissividade relativa. Já nas propriedades magnetoelétricas, foi observado o decréscimo do valor do coeficiente magnetoelétrico (CM) com a diminuição do tamanho de grão. Tal comportamento foi observado em amostras de contendo 80 mol% de $\text{PbZr}_{52}\text{Ti}_{48}\text{O}_3$ e 20 mol% de $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, que também apresentou a diminuição das propriedades dielétricas e piezoelétricas (1). Em simulações realizadas por Yue e colaboradores (24), foi observada a diminuição

do valor do coeficiente magnetoelétrico com o decréscimo do tamanho de grão da fase ferroelétrica e o com o aumento do tamanho médio de grão da fase magnética.

2.1.3 Textura

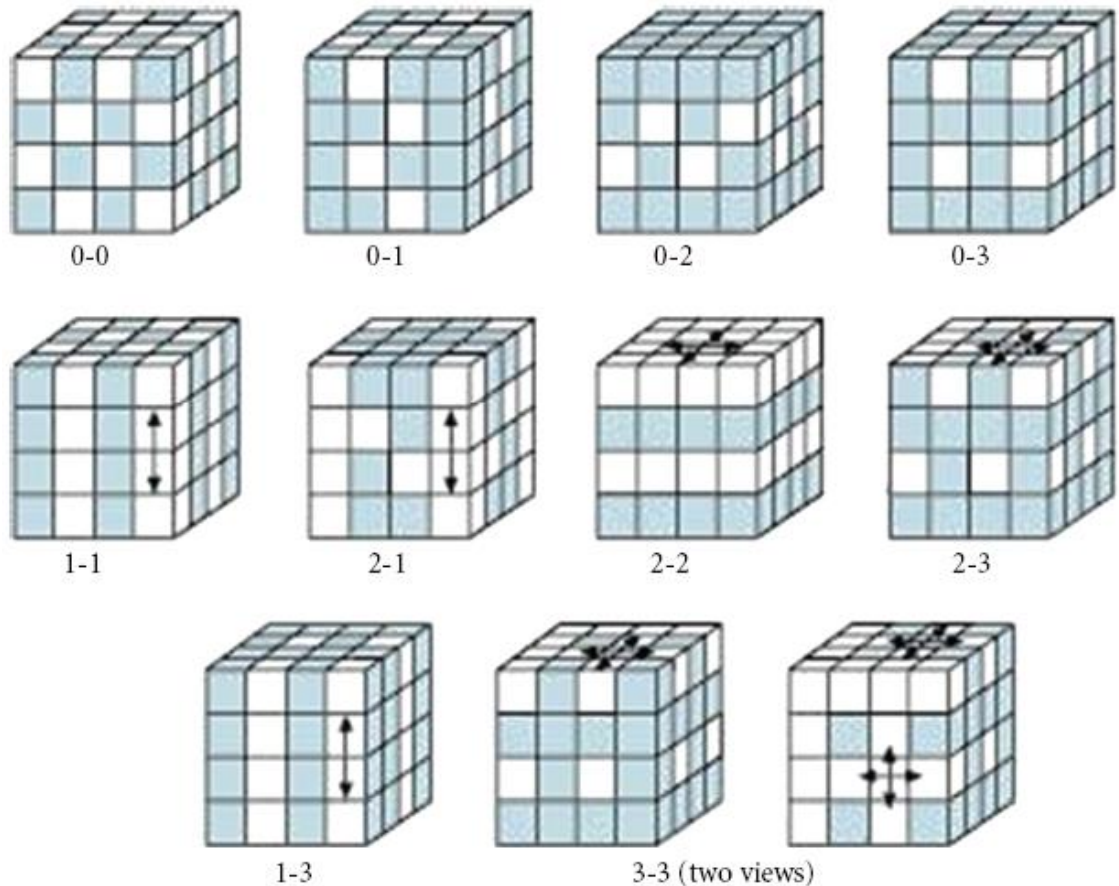
A textura cristalográfica em cerâmicas piezelétricas em determinada orientação pode melhorar as respostas piezoelétricas e ferroelétricas, observando-se uma maior polarização espontânea se comparada a materiais sem nenhuma orientação (1). Vários estudos que observaram o aumento das respostas das propriedades elétricas relacionando-as aos efeitos da textura já foram realizados (25, 26).

Compósitos magnetoelétricos multicamadas texturados e não texturados contendo a fase ferroelétrica $0,85 \text{ PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3 - 0,15 \text{ PbZn}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3$ (PZN-PT) e magnética $\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCZF) foram estudados por Islam e colaboradores (1). A amostra possuindo a fase ferroelétrica texturada apresentou o maior valor de CM em relação à amostra não texturada, além de apresentar maiores valores das constantes piezoelétricas e dielétricas.

2.1.4 Conectividade

As fases constituintes dos compósitos podem se arranjar de várias formas e esse tipo de arranjo é que vai determinar a conectividade do material (27). Para um sistema que contém duas fases diferentes, existem 10 tipos possíveis de conectividade, como podem ser observados na figura 2. O índice 0 significa que a fase não está conectada com ela mesma em nenhuma direção (x, y ou z), já o índice 1 significa que a fase está percolada em uma única direção, o índice 2 significa que a fase está distribuída em um plano e o índice 3 significa que a fase está em contato com ela mesmo nas 3 direções. Para os casos que serão estudados, por exemplo, a conectividade 0-3 implicará um compósito particulado com uma das fases sendo uma matriz, e a outra se encontra dispersa nessa matriz. Já a conectividade 1-3 implicará uma fase na forma de pilares que estará disposta em uma matriz constituída por outra fase.

Figura 2: Representação esquemática de diferentes maneiras em que duas fases podem se combinar em um compósito resultando em conectividades distintas.



Fonte: Newhan (27).

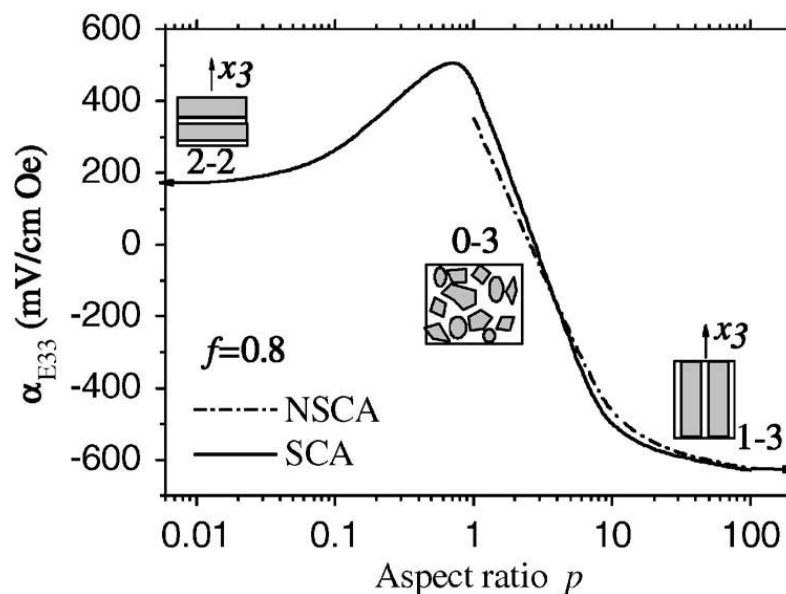
Em materiais compósitos, a resistividade elétrica pode diminuir drasticamente se a fase magnética (condutiva) formar um caminho em que a corrente elétrica possa fluir. Dessa forma, o processo de polarização fica prejudicado e o valor do coeficiente magnetoelétrico diminui (1).

Simulações levando em conta várias condições de grau de conectividade são apresentadas na Figura 3. Esse gráfico, coeficiente magnetoelétrico pela razão de aspecto (relação do comprimento com a largura do grão), apresenta os resultados obtidos por simulações do coeficiente magnetoelétrico por meio do método *non-self-consistent approximation* (NSCA) e *self-consistent effective medium approximation* (SCA). Observa-se uma inversão no sinal na resposta

magnetoelétrica com o aumento da razão de aspecto, aproximadamente em $p=3$, ou seja, é fato que existe uma grande influência desse fator no CM.

Um fato importante a ser observado é que o valor do coeficiente magnetoelétrico simulado para compósitos particulados, com conectividade 0-3, é maior do que o para compósitos com conectividade 2-2, mostrando o potencial que esses materiais possuem. No entanto, os desafios encontrados na preparação de compósitos 0-3 impossibilitam alcançar tal valor de coeficiente (28). O processo de sinterizar duas fases juntas é desafiador, pois as temperaturas de sinterização podem ser diferentes, bem como o coeficiente de expansão térmico. Além disso, pode ocorrer a reação das duas fases. Outro fato a ser considerado é a diminuição da resistividade elétrica quando são adicionadas partículas da fase magnetostritiva, resultando em uma polarização baixa (28). Ademais, existem outros fatores que dificultam a obtenção de compósitos com conectividade 0-3 com o valor de coeficiente magnetoelétrico esperado segundo a simulação apresentada (28).

Figura 3: Efeito de conectividade e formato das fases na resposta magnetoelétrica para um compósito de (0,2) BaTiO₃/ (0,8) CoFe₂O₄, representado pelas cores branca e cinza, respectivamente.



Fonte: Nan e colaboradores (15).

2.2 – *Self – biased effect*

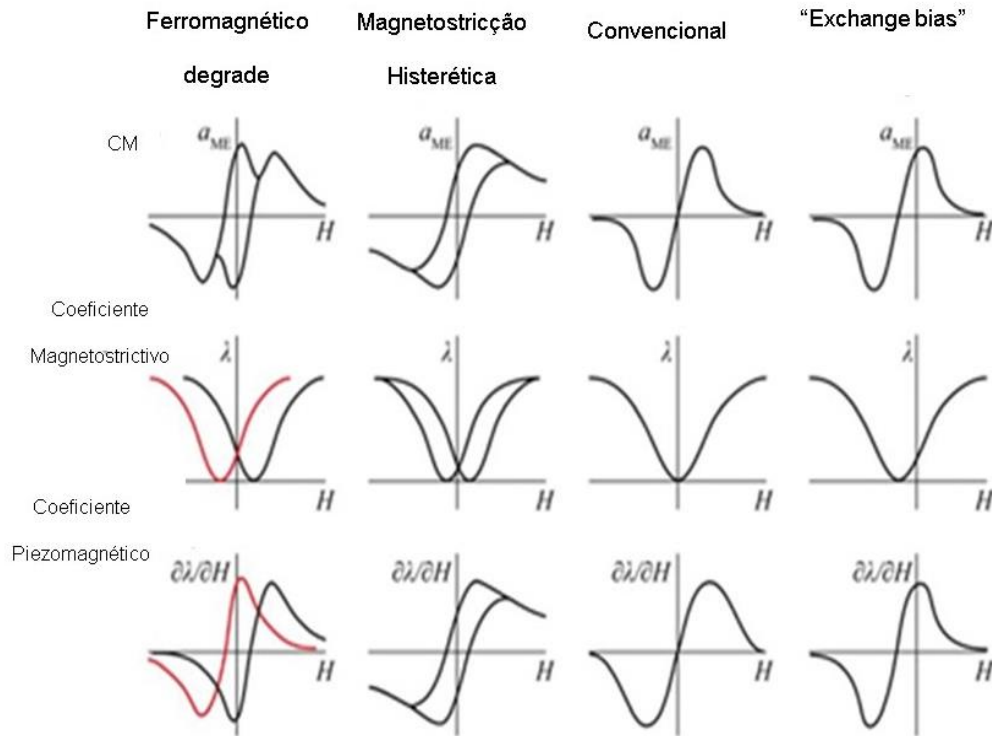
De acordo com Zhou e colaboradores (2), compósitos magnetoelétricos *Self-biased* (SE) são definidos como materiais que apresentam resposta de acoplamento magnetoelétrico na ausência de um campo magnético bias. Se comparado aos compósitos magnetoelétricos convencionais, esses materiais não necessitam da aplicação de um campo magnético dc para serem utilizados em dispositivos multifuncionais. Tal fato faz com que eles tenham potencial de utilização na miniaturização de dispositivos e desenvolvimento de componentes eletrônicos, tais como sensores de campo magnético, captação de energia, dispositivos ajustáveis, filtros etc.

Em geral, para um campo de prova magnético ac, o coeficiente magnetoelétrico (CME) exibe um comportamento em função do campo magnético dc que aumenta até atingir um valor máximo, diminuindo a seguir, exibindo a forma de um pico. Tal pico aparece devido à dependência do CME com o coeficiente piezomagnético/magnetostrictivo em relação ao campo magnético aplicado. Contudo, a necessidade de aplicação de um campo magnético bias limita a miniaturização do dispositivo e pode ser uma potencial fonte de ruído (2).

Existem vários sistemas na forma de multicamadas que apresentam o SE e cada qual apresenta um mecanismo que dá origem a esse efeito. De acordo com Zhou e colaboradores (2), os mecanismos podem ser divididos como: ferromagnéticos com gradação funcional, *Exchange bias*, magnetostricção histerética, tensão intrínseca e efeito magnetoelétrico não-linear.

Um diagrama esquemático comparando o coeficiente magnetoelétrico convencional e os que apresentam o *Self-Biased Effect*, relacionando-os com seus mecanismos, é apresentado na Figura 4. Essa representação apresenta a relação do coeficiente magnetoelétrico, coeficiente magnetostrictivo e coeficiente piezomagnético com o campo magnético aplicado para cada caso e que serão detalhados nas subsecções a seguir.

Figura 4: Representação esquemática comparando o comportamento normal e os que apresentam o *Self-Biased Effect* com seus respectivos mecanismos de origem.



Fonte: Adaptado de Zhou e colaboradores (2).

2.2.1 – Compósitos contendo ferromagnéticos com gradação funcional

Materiais com gradação funcional podem ser descritos como compósitos inhomogêneos com uma ou mais propriedades variando de acordo com a posição ao longo de certas direções (29). Tais inhomogeneidades podem ser geradas por gradientes na composição, na temperatura ou nas tensões (30). Sistemas ferromagnéticos com gradação funcional são aqueles que apresentam potenciais internos distintos devido a não uniformidade da energia livre. É possível observar a presença desses potenciais internos nos deslocamentos, por exemplo, nas medidas de histereses em relação a um eixo (2).

Considerando o campo magnético bias intrínseco que surge devido à estrutura com gradação magnética, o SE nessas estruturas pode ser explicado pela aparição de um torque que surge da interação do campo magnético bias interno (*out-of-plane*) e do campo magnético ac aplicado (*in-plane*). Com a aplicação do campo

magnético dc (*in-plane*) e seu aumento, o valor do torque diminui, redirecionando o campo magnético interno na direção do campo aplicado (2).

2.2.2 – Compósitos com *Exchange bias*

O efeito *Exchange bias* (EB) é caracterizado, geralmente, por um deslocamento horizontal na curva de magnetização em função do campo magnético. Essa translação também é observada na curva de magnetostricção e, conseqüentemente, no coeficiente magnetoelétrico dos compósitos magnetoelétricos.

Existem, essencialmente, três mecanismos de interação magnéticas que podem resultar no aparecimento do *Exchange bias*:

- a) Acoplamento de troca direta: nesse caso, a estrutura mais comum em que se observa o efeito de *Exchange bias* se dá em sistemas bifásicos, contendo fases antiferromagnética / ferromagnética (AFM-FM). Nessa interação, os spins da fase AFM exercem um torque nos spins da fase FM, levando ao aparecimento do *Exchange bias*.
- b) Interação do campo dipolar de longo alcance: o EB também pode ser obtido em um compósito bifásico contendo uma fase ultra mole ferromagnética e outra dura. Além disso, o composto deve possuir uma estrutura *core-shell* em que a fase ultra mole deve ser o centro e a fase dura deve envolvê-la. Nesse caso, as interações entre as fases magnéticas irão gerar o efeito do EB.
- c) Acoplamento indireto de Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida: o acoplamento magnético entre uma fase AFM – FM intermediado por uma fase não magnética condutiva pode gerar o EB. Tal efeito pode ser entendido por meio do modelo proposto por Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida, baseado na teoria de spins acoplados oscilantes. Esse modelo usa a teoria de perturbação para descrever uma interação de acoplamento indireto em que o spin de um átomo interage com um elétron da banda de condução por meio de uma interação hiperfina, que por sua vez interage com outro spin da outra fase magnética (31).

2.2.3 – Compósitos com magnetostricção histerética

Devido à complexidade da natureza dos materiais ferromagnéticos, a relação entre o campo magnético aplicado e a magnetostricção induzida na amostra pode não ser um comportamento linear, como observado, por exemplo, para o Ni (4). A observação do SE nesses materiais é devido à natureza histerética da curva de magnetostricção em função do campo magnético aplicado, uma vez que o coeficiente magnetoelétrico é proporcional à derivada do coeficiente magnetostrictivo (coeficiente piezomagnético) em relação ao campo magnético (4).

2.2.4 – *Self-biased effect* mediado pelo *stress*

O efeito *self-biased* também pode ser induzido pelo *stress*, que pode alterar as propriedades magnéticas e elétricas de materiais, como do terfenol – D, em que as curvas de magnetização e da magnetostricção apresentam dependência do *stress* aplicado e até mudança no comportamento dessas propriedades (32). Além disso, o *stress* pode ser gerado em materiais compósitos devido a defeitos mecânicos, difusão de interface, na interface das diferentes fases, diferença nos parâmetros de rede e do coeficiente de expansão térmica, resultando em comportamento de efeito *self-biased* (4).

2.3 - Fases precursoras e o compósito

2.3.1 – Fase ferroelétrica: $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)

O niobato de magnésio e chumbo, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), é classificado como um ferroelétrico relaxor que possui altos valores de coeficientes eletrostrictivos e da constante dielétrica (33, 34). No entanto, na preparação do PMN, ocorre a formação da fase pirocloro que degrada as propriedades elétricas e dielétricas (35). Um meio de se contornar esse problema e ainda melhorar as propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletrostrictivas do PMN é adicionar o PbTiO_3 (PT) (36).

Dependendo da concentração de Ti adicionada no sistema de soluções sólidas PMN-PT (ou $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, em que x é a concentração de Ti no

composto), ocorre a transição estrutural, como pode ser observado no diagrama de fases, Figura 5. Nele, é possível observar que, até a quantidade de 30 % de Ti, o composto se mantém com uma estrutura romboédrica. Em temperatura ambiente, ocorre uma pequena região em que o contorno morfotrópico de fase (CMF) é observado em torno de 32 e 35 % de concentração de Ti. Para valores maiores de concentração de Ti, o composto já apresenta uma estrutura tetragonal. Existem vários estudos sobre quais estruturas estão presentes no CFM desse material, já foram observadas as fases monoclinica, ortorrômbica, tetragonal e romboédrica (37, 38). No entanto, a composição, ou seja, as relações de coexistência de fases no CMF no PMN-PT, além dos mecanismos de transição de fase, ainda são um desafio na física de ferroelétricos (37).

No PMN-PT no CMF é observada a maior resposta eletromecânica em relação a outras concentrações de Ti (37) e ótima resposta dielétrica (39, 40). Isso é devido à maior facilidade de rotação do vetor polarização nessa região de composição do que nas estruturas romboédricas e tetragonal (41).

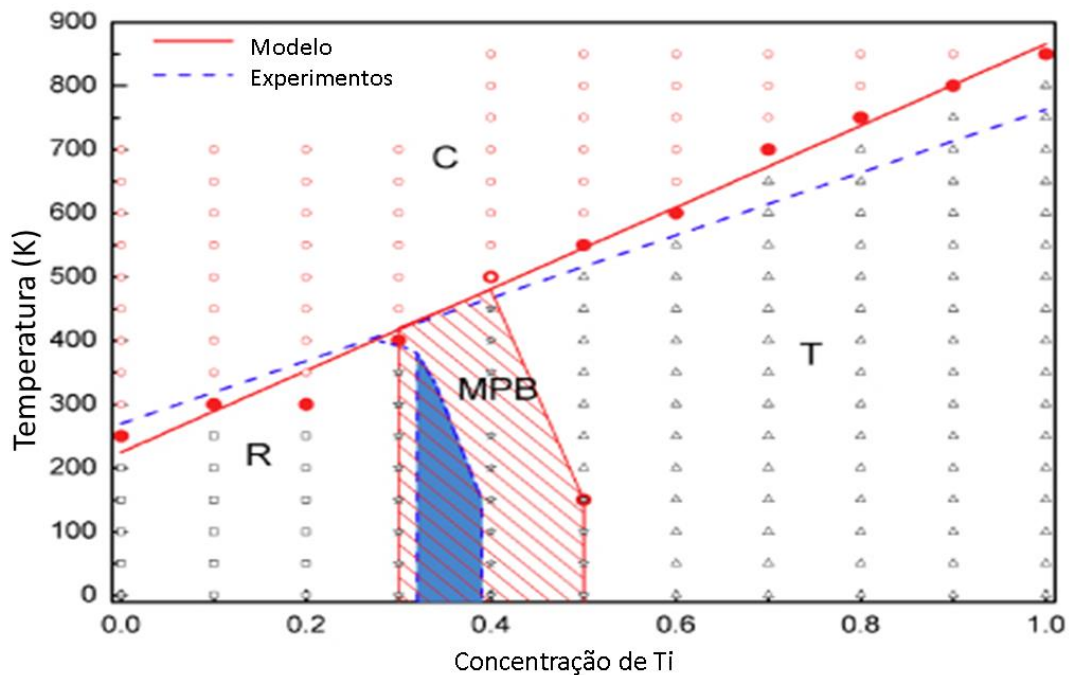
Ademais, as estruturas encontradas no CMF também dependem do TMG do PMN-PT. Para o TMG de 91 nm, foi observada uma estrutura cúbica; para 334 nm, uma mistura de cúbica e romboédrica; para 1,8 μm , uma mistura de tetragonal e romboédrica; e para 5,7 μm , uma mistura de tetragonal e romboédrica (42). Além de alterar a estrutura cristalina da amostra, o TMG também pode alterar a temperatura de transição ferroelétrica para mais altas ou baixas temperaturas, como observado no PMN e no PMN-35PT (43). Por exemplo, no PMN, a transição se deslocou para mais altas temperaturas com o decréscimo do TMG, enquanto, para o PMN-35PT, ocorreu o inverso, sendo possível observar a variação de mais de 100 K quando o TMG variou entre 200 e 30 nm (43).

Poucos artigos reportam a preparação da fase ferroelétrica [1-X] $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – [X] PbTiO_3 (PMN-PT) utilizando a sinterização por *Spark Plasma Sintering* (38-40). No entanto, a sinterização utilizando essa técnica requer um tratamento térmico para a estabilização da fase e/ou alterações nas propriedades. Após sinterizar cerâmicas de PMN-30PT utilizando a técnica de SPS, Zuo e colaboradores (44) realizaram tratamentos térmicos em temperaturas que variaram de 1000 °C a 1150 °C, por um período de, no mínimo, 6 horas. Da mesma forma, Park e colaboradores (45) submeteram as amostras obtidas por SPS a um tratamento

térmico a 1200 °C por 10 horas. Geralmente, a realização desses tratamentos térmicos tem como objetivo a eliminação do carbono proveniente do molde utilizado na sinterização por SPS, o qual contamina superficialmente as amostras. Esse processo também é reportado para vários outros materiais, como PZT e BaTiO₃ (46-49).

Usualmente, a prática de tratamentos térmicos era utilizada para a eliminação do carbono que estava contido na superfície das amostras, contudo Jo e colaboradores (42) a utilizaram para a eliminação das fases secundárias que apareceram durante a sinterização por SPS no 70PMN-30PT. A sinterização do pó de 70PMN-30PT resultou na fase desejada e mais duas fases, sendo elas a Pb₂Mg_xNb_{1,33}O_{5,33+x}, uma fase pirocloro deficiente em Mg, e PbO. Com o objetivo de eliminar essas fases espúrias e ao mesmo tempo controlar o tamanho médio de grão, Jo e colaboradores (42) realizaram tratamentos térmicos a temperaturas que variaram de 650 °C por 30 min até 1200 °C por 10 h em um cadinho selado com PbZrO₃ + 5 % em peso de PbO. Desse modo, o autor conseguiu obter uma amostra monofásica e controlar o crescimento de tamanho médio de grão das amostras.

Figura 5: Diagrama de fases para o composto 1-xPMN-xPT estimado por meio de simulações e experimentos. As regiões representadas são cúbica (C), romboédrica (R), região de contorno morfotrópico de fases (MPB) e tetragonal (T).



Fonte: Adaptado de Sepliarsky e colaboradores (37).

2.3.2 – Fase ferrimagnética: CoFe_2O_4 (CFO)

As ferritas com estrutura tipo espinélio são consideradas importantes para indústria eletrônica moderna (50, 51). A maioria dessas ferritas possui alta temperatura de transição do estado ferrimagnético para paramagnético, alta resistividade elétrica e baixa perda dielétrica (52). Entretanto, as propriedades magnéticas e dielétricas das ferritas são muito sensíveis ao método de síntese, temperatura de sinterização e composição (53). Particularmente, a ferrita de cobalto CoFe_2O_4 (CFO) tem atraído atenção devido a suas propriedades magnéticas que a tornam potencial candidata para ser aplicada em dispositivos de memória, fluídos magnéticos etc (53).

O maior foco de estudos no CFO se dá em nanopartículas, devido ao fato de abordar relações fundamentais entre as propriedades magnéticas e sua estrutura cristalina e cristaloquímica (54). Além disso, as nanopartículas de CFO apresentam como característica o superparamagnetismo, o qual é relacionado a muitas tecnologias modernas, tais como: refrigeração magnetocalórica, ferrofluidos, *drug delivery* etc (54).

Na ferrita de cobalto, a magnetização de saturação, o campo coercitivo e magnetização remanente dependem de muitas variáveis tais como o tamanho de grão, do estado de oxidação do ferro e cobalto, da morfologia do grão, entre outras (55-58). Além disso, é esperado, no caso de nanopartículas, que com o aumento do tamanho de partícula a magnetização aumente, bem como a temperatura de bloqueio (59). Em relação aos estados magnéticos em nanopartículas de CFO em temperaturas inferiores à ambiente, existem estudos que observaram a transição para um estado do tipo *spin glass* em temperaturas inferiores à de bloqueio (59-61). No entanto, para o CFO na forma de bulk, não existem trabalhos que discutam tal comportamento nem diagrama de fase magnético e esse assunto ainda está em aberto.

Se forem analisadas as propriedades magnetostritivas de várias ferritas, a ferrita de cobalto é a que apresenta maior valor de coeficiente magnetostrictivo em campo magnético de saturação se comparado com as outras, como pode ser observado na Tabela 1. Portanto, apresenta a maior deformação mecânica em função do campo magnético aplicado.

Tabela 1: Constante de magnetostricção para várias ferritas, na forma de policristais, no campo magnético de saturação (9).

Composição	$\lambda_m \times 10^{-6}$
Fe_3O_4	+40
MnFe_2O_4	-5
CoFe_2O_4	-110
NiFe_2O_4	-26
$\text{Ni}_{0,56}\text{Fe}_{0,44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-11
MgFe_2O_4	-6

2.3.3 – Compósito PMN-PT/CFO

O efeito magnetoelétrico já foi reportado em compósitos contendo as fases 0.675 $[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]$ – 0.325 $[\text{PbTiO}_3]$ (PMN-PT) e CoFe_2O_4 (CFO), preparado por várias técnicas de sinterização, tais como a sinterização convencional (62), prensagem a quente (63) e, também, na forma de heteroestrutura (64). No entanto, não foi reportado, até o momento, nenhum estudo sobre a preparação utilizando a técnica de SPS. Além disso, foram reportados diferentes valores de campo magnético em que o valor máximo do CME, a temperatura ambiente, foi observado. Por exemplo, Zabotto e colabores (63) observaram o valor máximo de o CME ocorrer no campo magnético aplicado de 1,3 kOe; Sheikh e colaboradores em 5,1 kOe (65); e Mathe e colaboradores em 5,6 kOe (66). Tal diferença pode ser devido ao fato de as amostras apresentarem microestruturas distintas (tamanho médio de grão, grau de conectividade etc.), advindas dos diferentes métodos de preparação utilizados para a obtenção do compósito.

Gualdi e colabores (67) observaram, no compósito 0,8 PMN-PT/0,2 CFO, que a resposta do coeficiente magnetostrictivo está relacionada ao stress gerado pela fase ferroelétrica sobre a fase magnética. Dessa forma, a curva de magnetostricção apresentou diferentes comportamentos à temperatura ambiente e a 5 K. Além disso, Gualdi (68), em trabalho conjunto com o grupo (GMF – Grupo de Materiais Ferroicos), sede deste trabalho, observou que o comportamento do CME mudava com o decréscimo da temperatura até atingir um comportamento histerético e que esse depende da frequência do campo magnético ac. Uma das possibilidades

discutidas para a origem desse efeito foi atribuída ao stress gerado pela diferença de coeficiente de expansão térmico das fases que geraria um *strain* intrínseco no compósito.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação dos pós e corpos cerâmicos

Tendo em vista que o tamanho médio de grão da fase ferroelétrica e da (ferri)magnética tem influência nas propriedades elétricas, magnéticas e no seu acoplamento, a obtenção e a caracterização de amostras com tamanhos de grão distintos são uma das metas deste trabalho. Dessa forma, fez-se necessária a preparação de pós com tamanho de partículas na ordem de algumas centenas de nanômetros e micrômetros para cada fase, ou seja, foram sintetizados pós da fase ferroelétrica e da fase magnética contendo somente partículas na ordem nanométricas/submicrométricas e na ordem de micrométricas, separadamente. Utilizando esses pós, espera-se obter cerâmicas com diferentes configurações de tamanho médio de grão.

3.1.1 – Síntese de pós de $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,325\text{PbTiO}_3$ ou PMN-PT

Como a composição $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,325\text{PbTiO}_3$ será a única fase ferroelétrica utilizada neste trabalho, a abreviação PMN-PT será indicada como sendo a que a representa. Para sua preparação, foi utilizado o método da columbita (ou de dupla calcinação), pois a preparação convencional (com uma única calcinação dos óxidos precursores) geralmente proporciona a formação de uma grande quantidade de fase tipo pirocloro (que é paraelétrica e, portanto, deletéria às características ferroelétricas) neste material (69). Esse método consiste na pré-reação dos óxidos do sítio B da estrutura do PMN, ou seja, dos óxidos dos íons de Mg e o Nb, para a formação do niobato de magnésio (MN) de estrutura columbita. Para a obtenção do MN, foram utilizados o MgCO_3 e o Nb_2O_5 como precursores, sendo realizado um tratamento térmico prévio em ambos, para a obtenção do MgO (no caso do MgCO_3) e para eliminação de impurezas voláteis (em ambos os casos). O MgCO_3 foi tratado a uma temperatura de 1100 °C, por 3 h, e o Nb_2O_5 a 650 °C, também por 3 h. Após, ambos foram macerados e peneirados. Os precursores tratados foram misturados em um moinho de bolas por 4 h a uma velocidade de 250 RPM, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após esse procedimento, foram submetidos a

um tratamento térmico, à temperatura de 1100 °C, por 4 h. O pó calcinado foi macerado e peneirado, e o processo de moagem e tratamento térmico foi repetido.

Após a formação da fase MN, foram moídos e tratados termicamente os precursores PbO e TiO₂. O primeiro foi tratado termicamente em 650 °C, por 3 h, e moído em um moinho de bolas, por 10 h, a 200 RPM, submerso em água destilada. A seguir, o pó foi seco, macerado e peneirado. Para o precursor TiO₂, o tratamento térmico foi realizado a 1100 °C por 2 horas, para controle de fases polimorfas, o pó resultante foi macerado e peneirado. Os pós de MN, PbO e TiO₂ foram misturados em um moinho de bolas por 2 h a uma velocidade de rotação de 200 RPM, também imersos em álcool isopropílico. O pó misturado foi seco e calcinado a 900 °C, por 4h, e, então, moído novamente, por 10h, a 200 RPM em álcool isopropílico. É sabido que o excesso de PbO e MgO é comumente utilizado para prevenir a formação de fases espúrias durante a formação do PMN-PT (70). Dessa forma, foram adicionados 1 % em peso de PbO e de MgO às massas obtidas a partir dos cálculos estequiométricos para inibir a formação das fases PT e pirocloro.

É compreensível que, para se obter cerâmicas com tamanhos de grão na ordem de algumas centenas de nanômetros, é necessário partir de pós com tamanhos de partícula nessa ordem ou menor. Então, para a obtenção de pós nanométricos/sub-micrométricos, foi utilizada a técnica de micromoagem. Ela visa a preparar uma maior quantidade de pós com tamanhos de partículas nanométricas/submicrométricas por etapa de preparação, quando comparada às quantidades obtidas pelos métodos químicos. Além disso, a realização em meio aquoso e o uso de dispersante buscam a obtenção de um material livre de contaminação das bolas de zircônia, com mínima aglomeração e maior homogeneidade.

O processo de micromoagem foi aplicado ao pó de PMN-PT, durante 24 h, com a velocidade de rotação de 200 RPM e adicionando 10 % do peso de água destilada mais duas gotas de dispersante (poliacrilato de amônia), utilizando esferas de zircônia com 1 mm de diâmetro. Foram utilizados em torno de 160 g de esferas para 10 g de massa de pó. Após esse processo, o pó foi seco e submetido novamente à moagem sob as mesmas condições, entretanto o diâmetro das esferas de zircônia utilizadas foi de 0,5 mm de diâmetro. Os parâmetros escolhidos para a realização da

micromoagem se baseiam no estudo realizado no Grupo de Materiais Ferroicos (GMF) do DF-UFSCar (71).

3.1.2 – Síntese do CoFe_2O_4 ou CFO

Assim como no caso da fase ferroelétrica, a obtenção da fase magnética, no caso CoFe_2O_4 (CFO), foi realizada pelo método de mistura dos óxidos. Os pós precursores, Fe_2O_3 e Co_3O_4 , foram tratados termicamente, para eliminação de impurezas voláteis, a $300\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, e, após esse processo, pesados em balança analítica. Para a realização da mistura, foram utilizados potes de polietileno com bolas de zircônia e água destilada, que foram levados ao moinho rotativo, a 200 RPM, por 2h. Após a mistura estar seca, os pós foram calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h, e, por fim, moídos a 200 RPM, por 10h, com um adicional de 60 % do peso total dos pós em água destilada. Os parâmetros de obtenção da fase magnética foram obtidos de um estudo prévio realizado no atual grupo de pesquisa (72).

Lembrando que uma das metas deste trabalho é obter cerâmicas com tamanho de grão médio não apenas na ordem de nanômetros, mas também de micrômetros, fez-se necessário aumentar o tamanho médio de partícula da fase ferrita. Para esse fim, o pó de CFO foi tratado termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h. Os parâmetros de tratamento térmico foram obtidos recursivamente a partir da análise de resultados de testes que eram realizados.

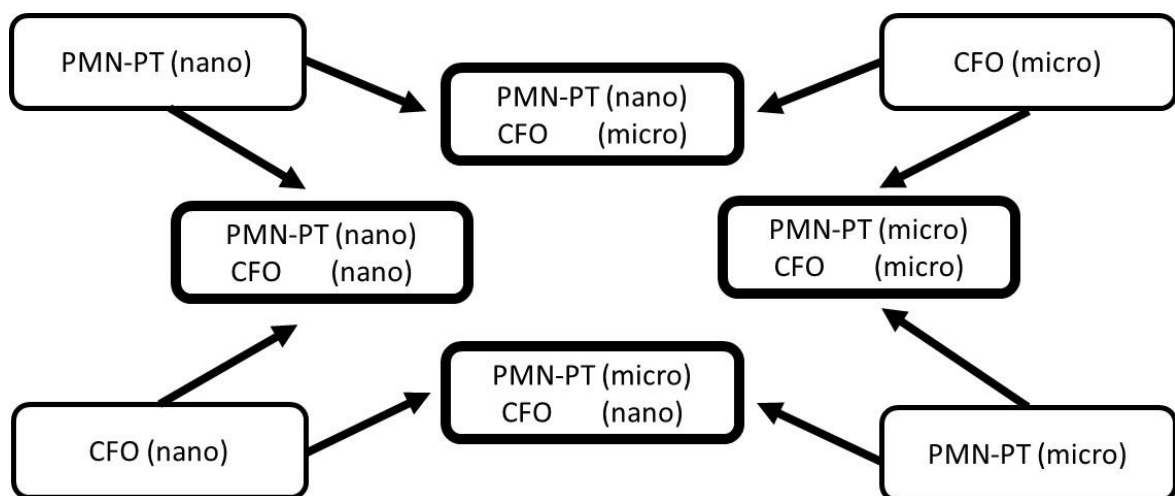
3.1.3 - Mistura dos pós

Obtidos os pós, tanto da fase ferroelétrica como da magnética, com a distribuição nanométrica/submicrométrica e micrométrica, essas fases foram misturadas em meio aquoso, com bolas de zircônia em 200 RPM, por 2h, na proporção de 20 mol% da fase CFO e 80 mol% da fase PMN-PT. Posteriormente ao processo de mistura, os pós foram secos em estufa a $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$.

A preparação de materiais por moagem por via úmida é um procedimento utilizado para a preparação de materiais (73, 74). Contudo, devido à diferença de densidade entre o PMN-PT e o CFO, foi possível observar a separação das fases durante o período de secagem. A alternativa escolhida para a realização da

mistura das fases foi então a moagem em altas energias, pois essa técnica pode proporcionar a redução do tamanho de partículas, a quebra de aglomerados, uma boa homogeneização etc. (75) e já foi utilizada com sucesso para mistura de materiais óxidos em via seca (76, 77). Os pós de PMN-PT e CFO foram misturados, por 1 h, em um moinho Pulveriset, modelo PM200, com rotação de 300 RPM. Além disso, foram adicionados 2 % em peso de CFO para compensar as perdas durante a moagem, fato observado na moagem em materiais contendo Fe_2O_3 (76-78). A proporção massa:esfera foi de 1 g:1 g. Esses parâmetros foram escolhidos para que o processo fosse apenas para a mistura das fases, evitando a alteração do tamanho de partícula ou da estrutura cristalina. O fluxograma da Figura 6 representa a nomenclatura dada aos pós das misturas das fases ferroelétrica e (ferri)magnética, segundo o tamanho médio de partículas dos pós precursores de cada fase.

Figura 6: Fluxograma da combinação das fases ferroelétrica (PMN-PT) e ferrimagnética(CFO) em função dos seus respectivos tamanhos médios de partícula. As nomenclaturas (nano) e (micro) referem-se aos tamanhos médios de partículas de ordem nanométrica e micrométrica, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.4 – Obtenção dos corpos cerâmicos

Para a densificação dos corpos cerâmicos, foi adotada a técnica de *Spark Plasma Sintering*, utilizando um equipamento SPS Syntex (modelo SPS-1020). A aplicação dessa técnica apresenta algumas vantagens, tais como (79): processo de sinterização em menor tempo, baixo crescimento de grão, sinterização uniforme, entre outras. A escolha dessa técnica se deu pelo motivo de querer controlar o crescimento

do tamanho de grão dos compósitos, principalmente, das misturas com tamanhos de partículas nanométricos/submicrométricos e ao mesmo tempo conseguir amostras relativamente densas.

Para a sinterização de cada corpo cerâmico, foram utilizados 0,8 g de pó de cada uma das quatro misturas (elencadas no fluxograma da Figura 6), com o objetivo de se manter o mesmo volume de material para o ensaio e, também, obter uma espessura final padrão, de aproximadamente 1 mm, para todas as amostras a serem estudadas neste trabalho. Os parâmetros utilizados para a sinterização (temperatura, pressão, atmosfera, etc.) serão discutidos na seção 4.3, pois cada compósito necessitou de uma escolha diferente, devido aos tamanhos de partículas distintos entre as fases de cada mistura.

3.2 - Protocolos de Caracterização

3.2.1 - Difração de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) de pó é uma técnica utilizada na análise estrutural de materiais cristalinos, permitindo a identificação de fases e a caracterização. Essa técnica permite analisar a formação de fases cristalinas em materiais, assim como a determinação de parâmetros estruturais inerentes a cada material ou fase. Com o emprego dessa técnica é possível adquirir informações acerca do tamanho, parâmetros, orientação e até mesmo imperfeições dos cristais que compõem o material estudado (80).

A técnica foi utilizada para a análise das fases constituintes tanto no estudo do preparo dos pós quanto dos corpos cerâmicos dos compósitos. No caso dos pós, os perfis de difração foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP-São Carlos, sob coordenação da Prof. Dra. Yvonne Mascarenhas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X de pó Rigaku, de anodo rotatório, com radiação $\text{CuK}\alpha$, e as varreduras foram realizadas a temperatura ambiente, no intervalo de 2θ entre 10 a 60°, de forma contínua com taxa de 2 °/min. No caso dos perfis de DRX das superfícies das amostras e de pós de amostras maceradas, a coleta de dados se deu utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 7000, de tubo selado, com radiação $\text{CuK}\alpha$, instalado no Grupo de

Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais, localizado no DFI da Universidade Estadual de Maringá. As medidas foram realizadas no intervalo de 2θ entre 10 a 100° , no modo de varredura passo a passo de $0,01^\circ$, para patamares de 5 s.

Para a determinação semi-quantitativa da quantidade de fases foi, adotada a relação que utiliza o pico de maior intensidade de cada fase. No caso de uma das fases analisadas, a de Pb_2O , foi utilizado o segundo pico mais intenso, pois o de maior intensidade coincide com o da fase ferroelétrica PMN-PT. Dessa forma, o cálculo da quantidade de fases foi realizado a partir de (81):

$$Quantidade\ de\ fase\ (\%) = \frac{Intensidade\ (fase\ desejada)}{\sum Intensidade\ das\ fases} \times 100 \quad Eq. 9$$

3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Na microscopia eletrônica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons (elétrons primários), e as interações desses elétrons com a superfície resulta em uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X e fótons. Essas radiações, quando captadas, irão fornecer informações características sobre a amostra. Para a microscopia eletrônica, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície, *SEI – Secondary electron imaging*, e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados, *BEI – Backscattered electron imaging*, fornecem imagem característica da variação da composição do local (82).

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando dois microscópios eletrônicos de varredura, sendo um da marca Jeol 5400 LV (filamento de tungstênio) e outro FEI inspect S 50 (filamento tipo FEG). O primeiro tem uma resolução menor que o segundo. Essa técnica foi utilizada para análise do tamanho das partículas/grãos. Os modos *SEI* e *BEI* foram utilizados em conjunto para o estudo do tamanho de grão, uma vez que um modo tem mais resolução para a visualização da morfologia da partícula/grão e outro mostra a diferença na composição, respectivamente.

A análise de tamanhos de partículas dos pós foi realizada utilizando um analisador de tamanho de partícula da marca Horiba, modelo CAPA-700, do GMF, DF-UFSCar, ou as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A determinação do tamanho médio de grão/partícula também foi realizada utilizando as imagens de microscopia eletrônica de varredura. A medida das áreas dos grãos/partículas foi feita utilizando um software de edição de imagens. A partir da distribuição obtida para as áreas e fazendo a consideração de que a partícula ou o grão têm formato esférico, foram determinadas as respectivas distribuições de diâmetros equivalentes. Em cada caso, foram medidos em torno de 100 a 150 grãos/partículas para se obter uma boa representação amostral.

Utilizando a curva de distribuição estatística do diâmetro equivalente, foi determinado o diâmetro médio. Para isso, considerou-se que a distribuição é do tipo log-normal, que descreve de maneira satisfatória a distribuição de tamanho médio em policristais (83, 84), sendo descrita como:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma x} e^{-\frac{(\ln(\frac{x}{x_c}))^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq. 10}$$

sendo A um fator de amplitude, σ a dispersão, x_c , o valor médio do diâmetro e y_0 o valor de *background*.

3.2.3 - Medidas de densidade

As análises de densidade foram realizadas por meio do método de Arquimedes, que consiste em pesar a amostra a seco $W(s)$ e depois pesá-la imersa em um fluido $W(f)$. Dessa forma, a densidade é calculada utilizando a equação:

$$\rho = \frac{W(s) \cdot \rho(f)}{W(s) + W(f)} \quad \text{Eq. 11}$$

sendo $\rho(f)$ a densidade do fluido.

Os valores de densidade teórica do PMN-PT e do CFO utilizados foram de 8,1 e 5,3 g/cm³, respectivamente, resultando na densidade teórica do compósito de 7,47 g/cm³.

3.2.4 - Caracterização dielétrica

A caracterização da constante dielétrica em função da temperatura e frequência foi realizada com o objetivo de verificar anomalias que poderiam ocorrer para amostras com diferentes tamanhos de grão, tanto da fase PMN-PT quanto da fase CFO. A constante dielétrica foi aferida no intervalo de temperatura de 10 a 800 K e no intervalo de frequência de 100 Hz até 10 MHz.

A técnica utilizada para a caracterização dielétrica foi a espectroscopia de impedância. Para tal, foi utilizado um analisador de impedâncias HP4194A, um forno produzido no laboratório e um criostato.

Aferindo-se a admitância complexa ($Y = G + iB$), é possível se obter ϵ' e ϵ'' , a parte real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente, considerando-se a amostra como um capacitor de placas paralelas (85):

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A \epsilon_0} \text{ e } \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \epsilon_0} \quad \text{Eq. 12}$$

sendo G a condutância e B a susceptância, ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo, ω a frequência de medida, d a espessura e A a área da superfície da amostra.

Além disso, a dissipação de energia é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e é descrita pela expressão:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Eq. 13}$$

3.2.5 - Caracterização da resistividade elétrica

Para a realização das medidas de condutividade dc em temperatura ambiente, foi utilizado um eletrômetro Keithley 617. Nessa caracterização, é aplicada uma pequena diferença de potencial na amostra a ser estudada, 0,1 V, com intervalos, esperando-se o tempo de 10 min. para estabilização do sistema. Assim, é medida a intensidade da corrente proveniente da amostra em questão e é calculada a resistividade elétrica da amostra.

3.2.6 - Determinação das curvas de polarização *versus* campo elétrico

Uma das caracterizações para o estudo do fenômeno da ferroeletricidade é o levantamento da curva de polarização em função do campo elétrico. O circuito utilizado para a realização dessa caracterização se baseia no proposto por Sawyer-Tower (86). Utilizaram-se no circuito um microcomputador para ler os resultados, um gerador de funções Agilent 4294A, uma fonte amplificadora Trek 610 A e um osciloscópio Tektronics 2232. A medida foi realizada em temperatura ambiente na frequência de 50 Hz.

3.2.7 - Caracterização magnética

Com o objetivo observar se os compósitos contendo ferritas com diferentes tamanhos médio de grão apresentariam respostas magnéticas distintas, ou seja, se existiria a dependência das propriedades magnéticas em função dessa variável, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo e em função da temperatura.

As medidas magnéticas, tanto da magnetização em função da temperatura quanto em função do campo magnético, foram realizadas utilizando-se um equipamento MPMS3, sigla em inglês de *Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, em colaboração com o Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM).

As medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) foram realizadas aquecendo e resfriando a amostra, seguindo o procedimento conhecido por *zero field cooling – field cooling* (ZFC-FC). A amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (*zero field*

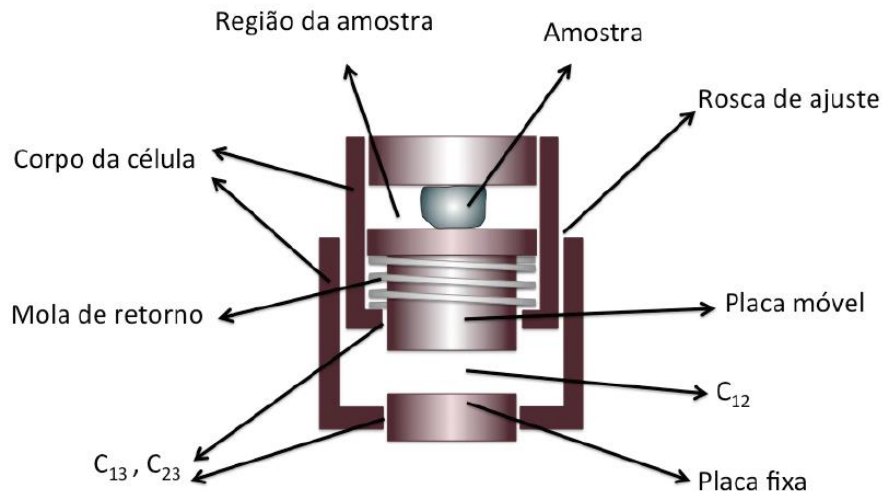
cooling). Então, é aplicado o campo de prova de interesse, iniciando-se a medição da magnetização em função da temperatura durante o processo de aquecimento. A seguir, resfria-se novamente a amostra sob a ação do campo aplicado, medindo-se intermitentemente sua magnetização (*field cooling*).

3.2.8 - Caracterização Magnetostrictiva

Com o intuito de verificar a dependência da curva de magnetostricção em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente, com a variação do tamanho médio de grão de ambas as fases constituintes do compósito, foi realizada a medida coeficiente magnetostrictivo em função do campo aplicado.

A caracterização magnetostrictiva, em temperatura ambiente, em amostras polarizadas eletricamente (ver detalhes na seção 3.2.9), foi realizada utilizando uma célula capacitiva, construída pelo Prof. Dr. Alexandre José Gualdi, em colaboração com o Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM), como apresentado na Figura 7. Nesse sistema, a amostra a ser medida é colocada em uma montagem experimental e a variação da capacitância da célula é relacionada com a variação do tamanho da amostra (68). A capacitância é medida utilizando uma década capacitiva de frequência fixa, da marca Andeen Hagering, modelo 2500A. Nesse sistema, a amostra a ser medida é colocada em contato com uma placa de capacitância que pode se movimentar e o outro lado da amostra é apoiado na base da célula. Uma mola não magnética mantém a placa móvel sempre em contato com a amostra. A mudança no comprimento da amostra moverá uma das placas, fazendo que ocorra uma mudança no valor da capacitância C_{12} . As outras capacitâncias C_{13} e C_{23} , que apareceriam da interação entre a carcaça e as placas dos capacitores, são anuladas, aterrando o exterior da célula.

Figura 7: Representação esquemática da célula capacitiva utilizada para realizar as medidas de magnetostricção.



Fonte: Adaptado de (68).

Após a medição da capacitância, a variação relativa da amostra $\Delta L/L$ é obtida a partir de (68):

$$c = \frac{A\varepsilon_0}{d} \left(1 + \frac{d}{\pi R} \ln \left(\frac{2\pi R}{d} \right) - \frac{d}{\pi R} \right) \quad \text{Eq. 14}$$

sendo C a capacitância, d o espaçamento, R o raio e A a área da placa capacitiva. A célula foi instalada em um eletroímã desenvolvido pelo Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM).

3.2.9 - Caracterização Magnetoelétrica

A caracterização do coeficiente magnetoelétrico de voltagem em função da temperatura e do campo magnético foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira e com sua equipe do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do DF – UFSCar.

Para a ativação de características piezoelétricas, as amostras foram polarizadas eletricamente, em temperatura ambiente, antes da realização das medidas. A intensidade de campo elétrico definida para o processo otimizado de polarização de cada amostra e o tempo em que esse campo elétrico foi mantido estão apresentados na Tabela 2. O campo elétrico utilizado foi baseado nas curvas de

polarização *versus* campo elétrico, sendo escolhido pela intensidade em que a amostra apresentava saturação na polarização ou, se não fosse alcançada a saturação, pelo máximo campo elétrico suportado pelo compósito, sem que ocorresse quebra dielétrica.

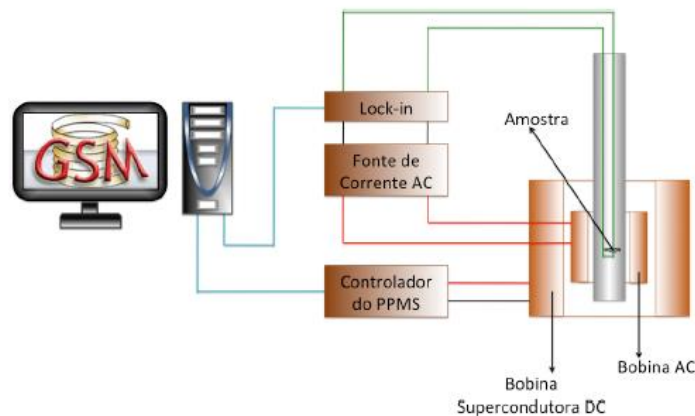
Tabela 2: Valor de campo elétrico e tempo de patamar utilizados para polarizar os compósitos com diferentes configurações de tamanho médio de grão.

Amostra	Campo elétrico (kV/mm)	Tempo de aplicação do campo elétrico (min)
PMN-PT (nano) CFO (nano)	2	30
PMN-PT (nano) CFO (micro)	2	30
PMN-PT (micro) CFO (nano)	0,8	30
PMN-PT (micro) CFO (micro)	0,3	60

Foi utilizado o *Physical Properties Measurement System* PPPMS-600, da marca Quantum Design, para a realização das medidas do coeficiente magnetoelétrico em função da temperatura e do campo magnético. Uma bobina de produção caseira e um gerador de funções, marca Keithley e modelo 3390, foram utilizados para a geração do campo magnético ac. O campo magnético ac foi calibrado utilizando uma ponta Hall, dessa forma foi estabelecida uma relação entre voltagem aplicada na bobina e o campo magnético gerado. Ademais, foi utilizado o campo ac variando de 2 até 10 Oe, uma vez que o coeficiente magnetoelétrico medido é normalizado em relação a esse campo.

Para a medida da voltagem induzida, utilizou-se um amplificador Lock – in, marca EG&G Instruments e modelo 7260 DSP. Um esquema da montagem dos equipamentos é apresentado na Figura 8. O coeficiente magnetoelétrico medido, α_{33} , foi medido no mesmo plano em que o campo magnético foi aplicado.

Figura 8: Esquema da montagem experimental para a medida do coeficiente magnetoelétrico, realizada pelos colaboradores do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do DF - UFSCar.



Fonte: Adaptado de Gualdi (68).

As medidas também foram realizadas nos compósitos, em temperatura ambiente, no grupo GMF (Grupo de Materiais Ferroicos), para comparar com as obtidas no grupo GSM. Nesse caso, foi utilizado um eletroímã da marca Lakeshore, modelo 665, para a realização das medidas do coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético. Uma bobina de produção caseira e um gerador de funções, marca Agilent e modelo 33220A, e um multímetro HP modelo 34401A foram utilizados para a geração do campo magnético ac. Para a medida da voltagem induzida, foi utilizado um amplificador Lock – in, marca Stanford Research Systems e modelo SR-530.

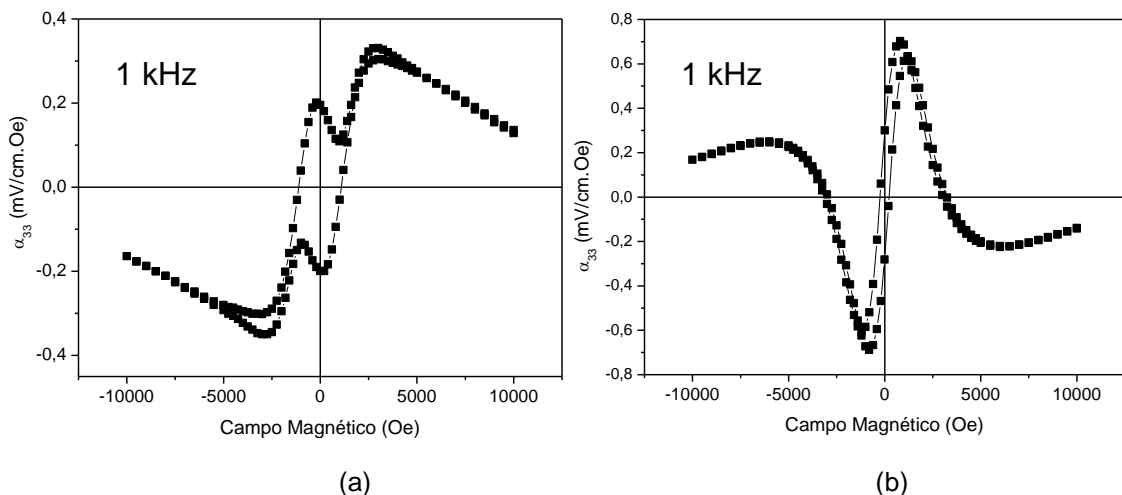
As respostas do coeficiente magnetoelétrico medidas em ambos os sistemas apresentaram o mesmo comportamento, porém com amplitudes diferentes. A origem dessa diferença observada nas intensidades está sendo investigada e, até o momento, não foi encontrada uma solução. Dessa forma, neste trabalho de doutorado, será utilizada a resposta magnetoelétrica obtida no sistema de medida do grupo GSM. Além disso, devido à dúvida dos valores obtidos, será adotada a unidade arbitrária ao invés do $V/cm.Oe$, que é comumente utilizado.

Antes da realização de cada ciclo de medida magnetoelétrica, a amostra foi curto-circuitada com o objetivo de eliminar cargas espaciais geradas durante a medida anterior. Antes da utilização desse protocolo, a medida do coeficiente magnetoelétrico dos compósitos, principalmente do que possuem a fase ferroelétrica(nano), não era reprodutível, sendo observados diferentes

comportamentos e valores de coeficiente para cada medida. Porém, após a aplicação do protocolo, foi possível manter a reprodutibilidade da técnica. Um exemplo de como a curva era alterada é apresentado na Figura 9. Nela, é apresentado um exemplo, realizado na amostra, contendo PMN-PT(nano) e CFO (nano), de uma medida sem fazer o processo de curto-circuito Figura 9 (a) e após a utilização do protocolo Figura 9 (b).

A variação na resposta do coeficiente magnetoelétrico dependendo do protocolo de medida provavelmente está relacionada à presença de cargas espaciais, uma vez que o protocolo de curto circuitar a amostra fez com que essa variação não mais acontecesse. Apenas os compósitos contendo a fase ferroelétrica com tamanho médio de grão nano/submicrométrico apresentaram tal variação e esses mesmo compósitos têm uma relação área/volume do grão maior do que os micrométricos. Ou seja, possuem mais regiões de contorno de grão e por sua vez, apresentam uma maior segregação das cargas espaciais nesses locais (87) do que as amostras com tamanho médio de grão maior. Por conta disso, essas amostras seriam mais propícias à presença de maior quantidade de cargas espaciais. No entanto, mais estudos precisam ser realizados para o completo entendimento desse fenômeno.

Figura 9: medida do coeficiente magnetoelétrico do compósito PMN-PT / CFO realizada: (a) sem a utilização do protocolo; e (b) utilizando o protocolo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

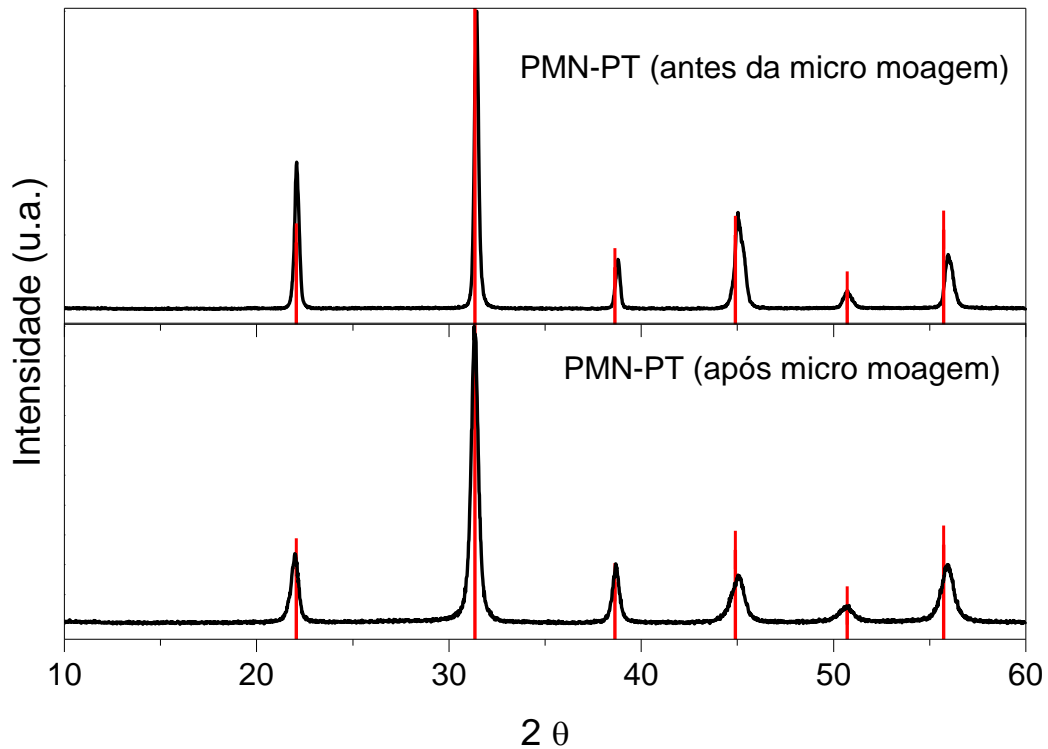
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização dos pós de PMN-PT e CFO

A Figura 10 apresenta o resultado de difração de raios X, à temperatura ambiente, dos pós de PMN-PT, obtidos antes e após o processo de micromoagem (ver detalhes da preparação na seção 3.1.1). É possível observar, em ambos os pós, apenas picos cujas posições se assemelham aos da fase 0,68PMN – 0,32PT perovskita com simetria monoclinica (ficha ICSD 155869)*. Ou seja, pode-se considerar que a composição dos pós preparados neste trabalho está próxima do esperado, já que a fórmula nominal para a síntese considerou a fração molar PMN/PT=0,675/0,325. No entanto, podem-se notar diferentes intensidades para os picos de mesma posição entre os perfis de DRX dos pós antes e após micromoagem. Se comparadas às intensidades do material de fase monoclinica, da ficha ICSD, essas diferenças são mais perceptíveis para o caso do pó que passou pela micromoagem. Tal fato pode ser devido à presença de fases com simetrias diferentes da monoclinica, já previstas para as composições PMN-PT da região do contorno morfotrópico de fases e que estariam presentes em diferentes proporções nos pós. Tais fases seriam, por exemplo, as de simetria romboédrica ou tetragonal. Concluiu-se, assim, que os procedimentos, adotados neste trabalho para a obtenção de material da composição no contorno morfotrópico de fases do PMN-PT, foram satisfatórios, mas ocorreram variações da proporção de fases (segundo simetrias) em relação ao encontrado na literatura, principalmente após a realização da etapa de micromoagem. Uma análise quantitativa adequada, por exemplo a partir de um estudo sistemático com refinamento estrutural, poderia confirmar as concentrações e as simetrias das fases perovskitas em ambos os pós (contudo, tal análise não foi foco neste trabalho).

* Não se encontra registros na base de dados PDF.

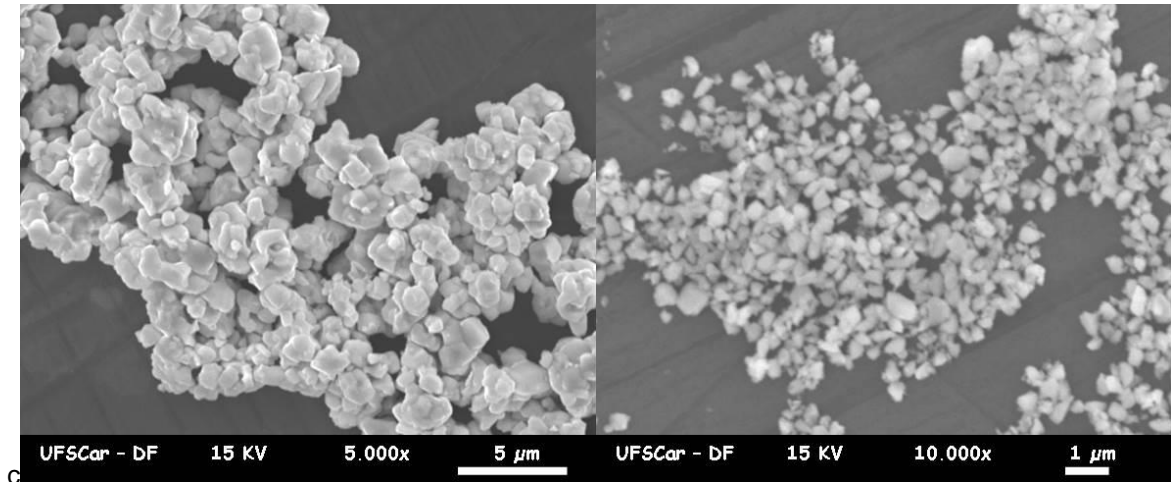
Figura 10: Perfil de difração de raios X, à temperatura ambiente, de pós calcinados e moídos de $0,675 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,325 \text{ PbTiO}_3$, antes e depois do processo de micromoagem. Também estão indicadas as posições dos picos da fase $0,68\text{PMN}-0,32\text{PT}$, obtidas a partir da ficha ICSD # 155869.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A distribuição granulométrica das partículas do pó de PMN-PT antes da micromoagem, medida com analisador de tamanho de partículas, resultou no tamanho médio de partículas de $3,7 \mu\text{m}$. Esse valor difere, ficando acima daquele obtido a partir das imagens pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, provavelmente, por ser mais influenciado pela detecção de aglomerados na medida pelo analisador. Na Figura 11, são apresentadas as imagens dos pós por microscopia eletrônica de varredura e as respectivas distribuições de tamanho de partículas, antes e depois da micromoagem, respectivamente. Para o pó antes da micromoagem, Figura 12 (a), pode-se observar uma distribuição contendo partículas com tamanhos de 300 nm até 1900 nm. O tamanho médio obtido foi de 850 nm. Já para o pó de PMN-PT, obtido após a micromoagem, Figura 12 (b), observa-se uma distribuição de partículas mais finas, sendo o tamanho médio de partícula de 180 nm, o que mostra que o método de micromoagem foi eficaz para reduzir e homogeneizar o tamanho de partícula.

Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de PMN-PT: (a) antes da micromoagem; (b) após o processo de micromoagem.

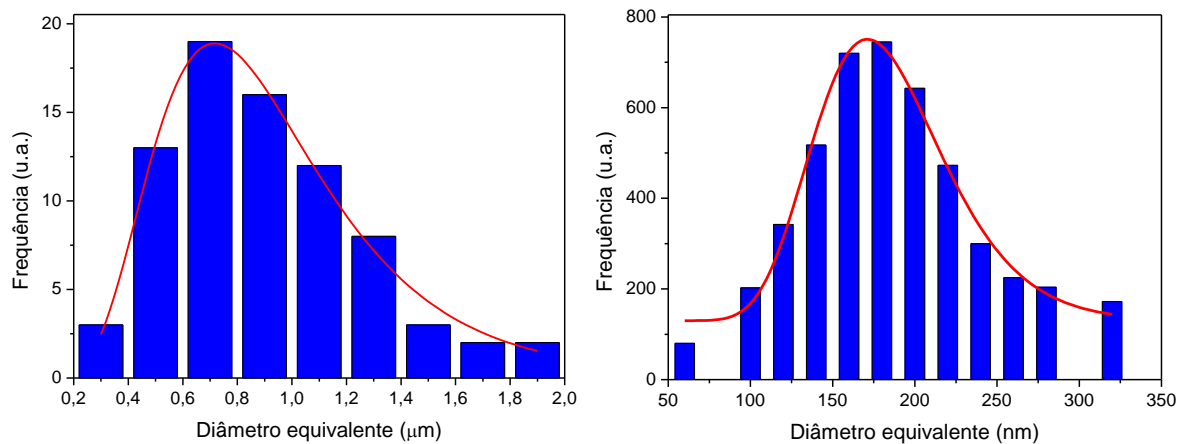


(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12: Distribuição de tamanhos de partícula dos pós de PMN-PT: (a) antes da micromoagem; (b) após a micromoagem. A linha contínua (em vermelho) representa o ajuste segundo a função log-normal (Eq. 10).



(a)

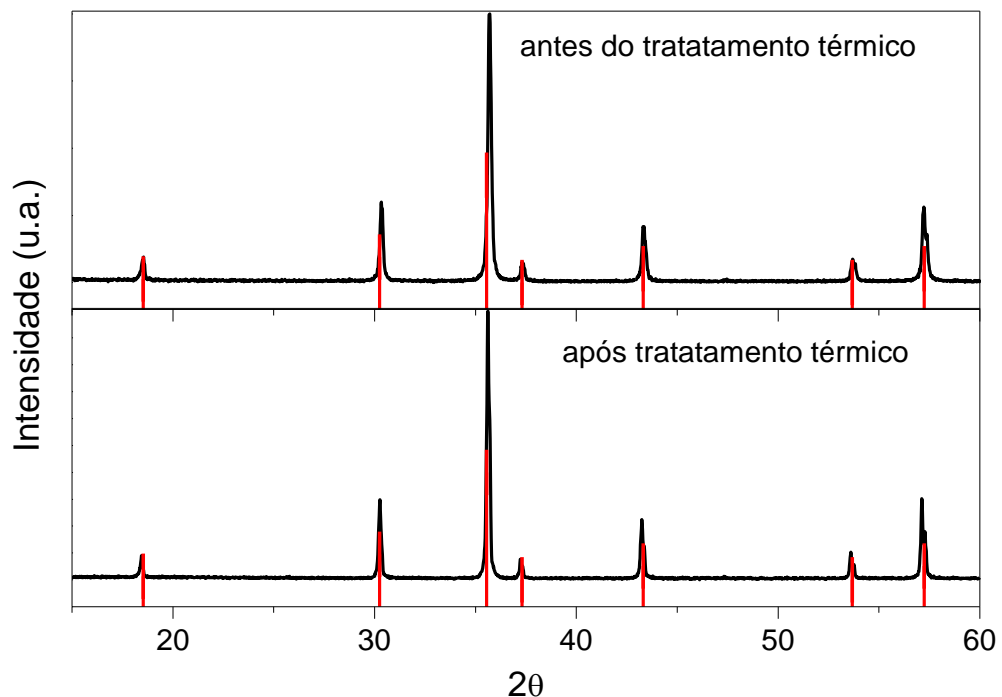
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 13, são apresentados os perfis de difração de DRX, à temperatura ambiente, dos pós de ferrita de cobalto (CFO) preparados pelo método da mistura de óxidos, antes e após tratamento térmico (detalhes da preparação na seção 3.1.2), lembrando que o tratamento térmico foi realizado com o objetivo de aumentar o tamanho médio de partícula dos pós CFO. Os pós apresentaram apenas picos da fase espinélio, esperado para a ferrita de cobalto, sem a presença de fases

espúrias. A simetria foi identificada como sendo cúbica de acordo com a ficha do PDF 00-022-1086. Resultado análogo foi encontrado para nanopartículas e corpos cerâmicos de CFO (88). Do ponto de vista qualitativo, não se observaram diferenças significativas nos perfis de difração de raios X, ao compará-los entre si ou mesmo com o perfil de DRX do material de referência. Trata-se de um resultado esperado, uma vez que tais alterações na simetria da fase CFO também não foram detectadas em outros trabalhos que estudaram esse material com diferentes tamanhos de partículas/grãos (55, 88, 89).

Figura 13: Perfil de difração de raios X, à temperatura ambiente, dos pós calcinados e moídos de CoFe_2O_4 : antes e depois do tratamento térmico. Também estão indicadas as posições dos picos da fase CFO obtidas a partir da ficha PDF #00-022-1086.

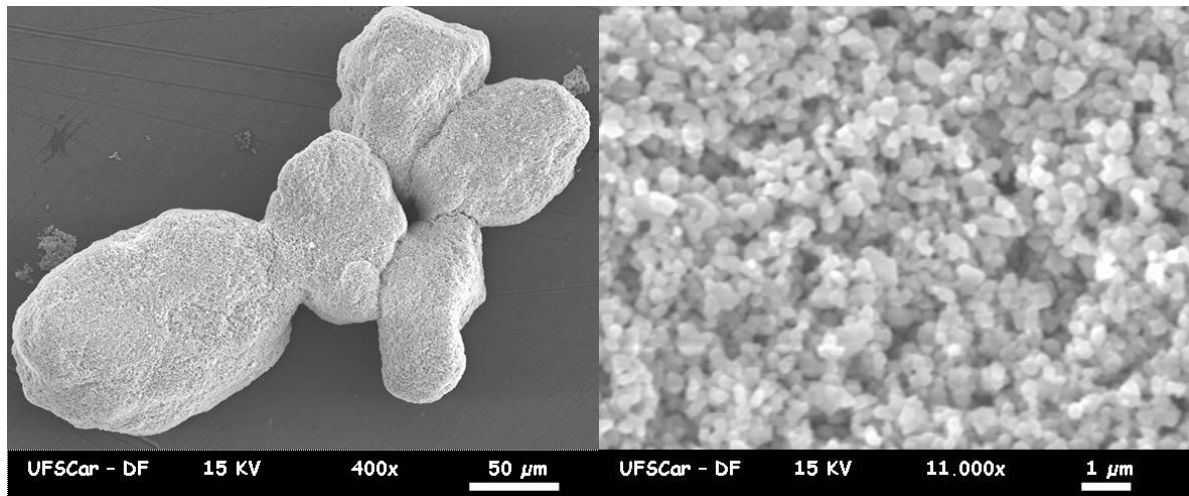


Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise de distribuição de tamanho de partículas dos pós de CFO calcinados e moídos, mas sem tratamento térmico, obtida pelo analisador de partícula, também revelou valor de tamanho médio relativamente alto (na ordem de micrômetros), possivelmente impactado pela presença de aglomerados. Nas Figura 14 (a) e (b) e 14 (c) e (d), respectivamente, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura e as respectivas distribuições de tamanho de partículas dos pós de CFO, antes e depois do tratamento térmico. No caso do material

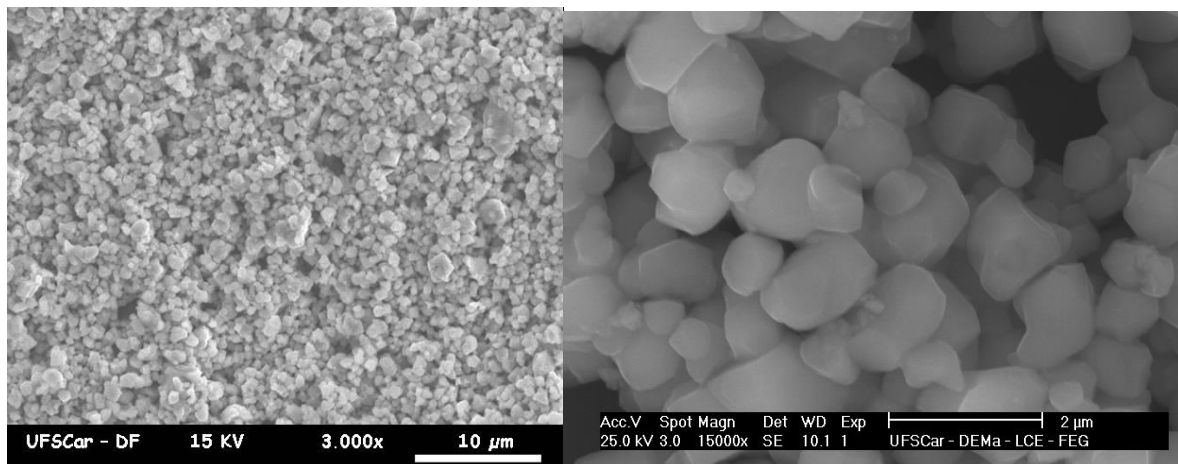
sem tratamento térmico, é possível observar a presença de aglomerados com tamanhos superiores a dezenas de micrômetros, Figura 13 (a). Contudo, a distribuição de tamanho de partículas, representada na Figura 15 (a), foi baseada na imagem de maior ampliação (Figura 13 (b)), por identificar melhor a real granulometria desse pó. No caso dos pós sem tratamento térmico, observou-se um tamanho médio de partículas de 270 nm, enquanto, nos pós com tratamento, 800 nm.

Figura 14: Imagens por microscopia eletrônica de varredura para os pós de CFO, calcinados e moídos:(a) e (b) antes; e (c) e (d) após o tratamento térmico.



(a)

(b)

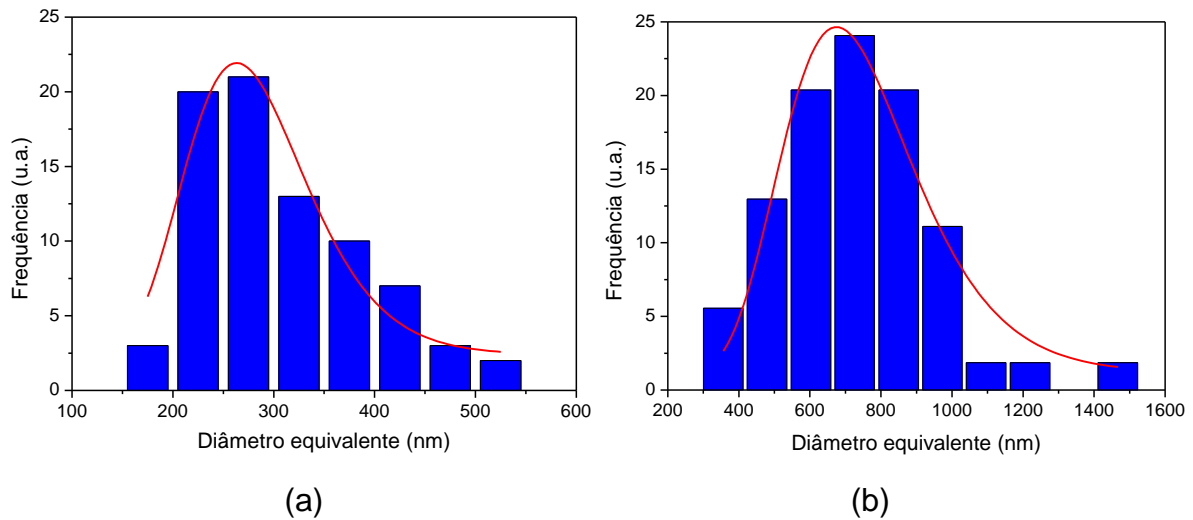


(c)

(d)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 15: Distribuição de tamanho de partículas dos pós de CFO, calcinados e moídos: (a) antes; e (b) após tratamento térmico. A linha contínua (em vermelho) representa o ajuste segundo a função log-normal (Eq. 10).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os pós de PMN-PT e de CFO, com diferentes tamanhos de partícula, foram misturados como descrito anteriormente (seção 3.1.3), e cada lote específico recebeu denominação segundo os tamanhos relativos das partículas. Tal nomenclatura está estabelecida na Tabela 2 e será estendida aos corpos cerâmicos produzidos com esses pós, como será visto em seções posteriores.

Tabela 3: Nomenclatura adotada e respectivos tamanhos médios de partículas para os pós das fases ferroelétrica (PMN-PT) e ferrimagnética (CFO) preparados neste trabalho.

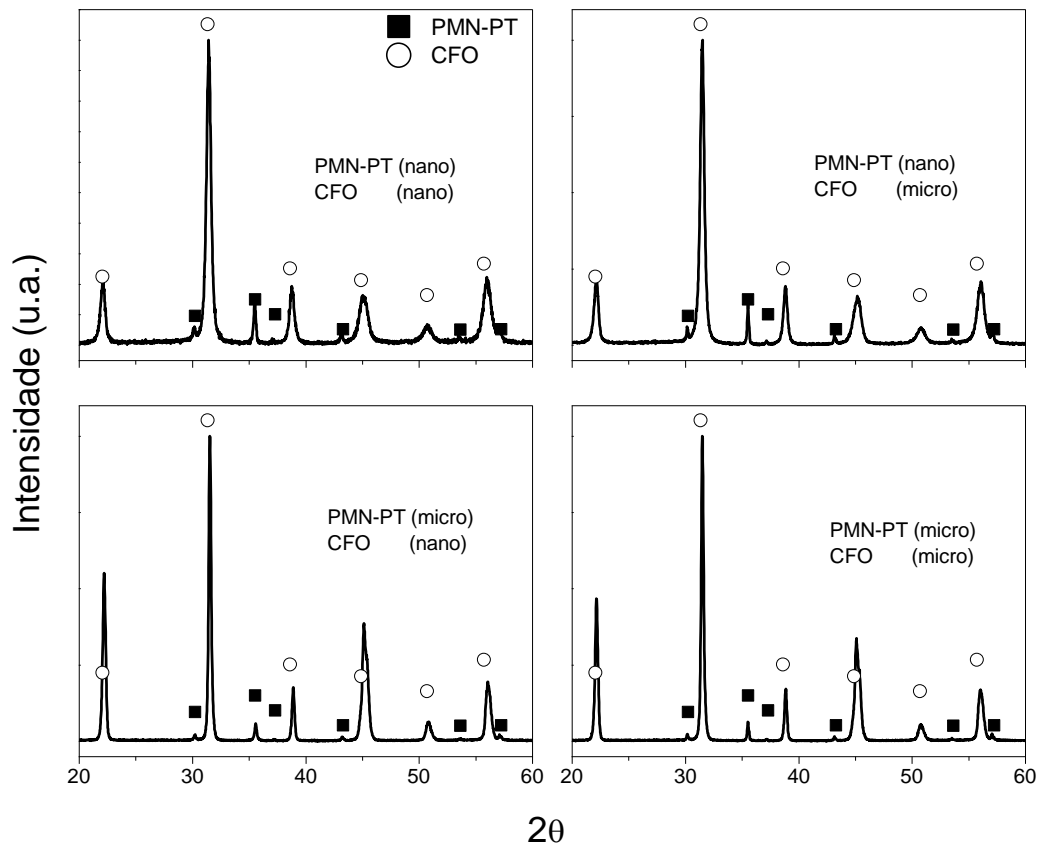
Pós	Tamanho médio de partícula
PMN-PT (nano)	180 nm
PMN-PT (micro)	850 nm
CFO (nano)	270 nm
CFO (micro)	800 nm

4.2 – Caracterização da mistura dos pós de PMN-PT e CFO

Os pós com diferentes tamanhos de partículas das fases PMN-PT e CFO, na proporção molar 80 % e 20 %, respectivamente, foram misturados utilizando a moagem de altas energias (como detalhado na seção 3.1.4). Como pode ser observado nos perfis de DRX dos pós resultantes das misturas (no total de quatro),

apresentados na Figura 16, as fases identificadas foram apenas as precursoras. Além disso, não foram observadas alterações nos perfis de DRX dos pós antes e depois da mistura. Ainda se observa a diferença nas intensidades dos picos da fase ferroelétrica quando ocorre a mudança de escala de nano para micrômetro no tamanho de partículas (como visto na Figura 9). Portanto, conclui-se que o protocolo adotado para o processo da mistura por moagem em altas energias não induziu reações mecano-químicas significativas e, para essa perspectiva, pode ser adotado para a preparação desses compósitos.

Figura 16: Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, dos pós de CFO e PMN-PT, misturados por 1h, a 300 RPM, em moinho de altas energias. Estão indicadas as posições dos picos das fases CFO e PMN-PT com base nas fichas PDF 00-022-1086 e ICSD 155869, respectivamente.

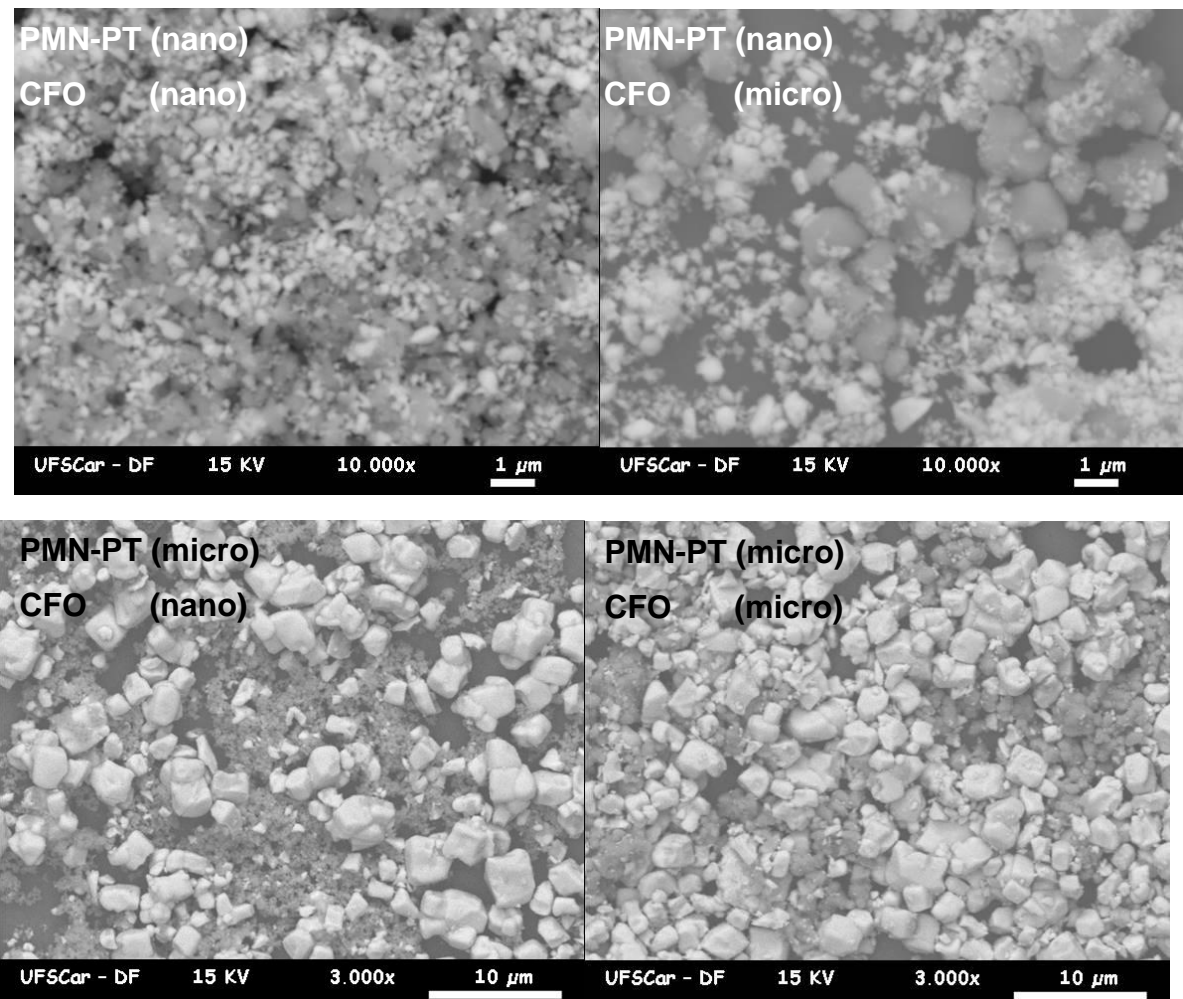


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 17 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das quatro diferentes misturas dos pós de PMN-PT e CFO. Observa-se que, qualitativamente, as escalas de tamanho de partículas não foram alteradas. Por exemplo, na mistura contendo uma fase micrométrica e outra nanométrica, é possível

observar a diferença de uma ordem de grandeza entre os tamanhos de partículas das duas fases. Assim, confirmou-se que o protocolo de síntese dos pós compósitos, adotado neste trabalho, garantiu a obtenção de misturas com integridade das fases ferroelétrica e ferrimagnética e com as distribuições de tamanho de partículas desejadas.

Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o modo de elétrons retroespalhados, das quatro misturas dos pós de PMN-PT e CFO. As partículas mais claras (brancas) são da fase PMN-PT e as mais escuras, da CFO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 – Obtenção dos parâmetros para a realização do tratamento térmico pós-sinterização

Após a mistura das duas fases para a obtenção do compósito, os pós foram submetidos à sinterização utilizando a técnica *Spark Plasma Sintering* (SPS)

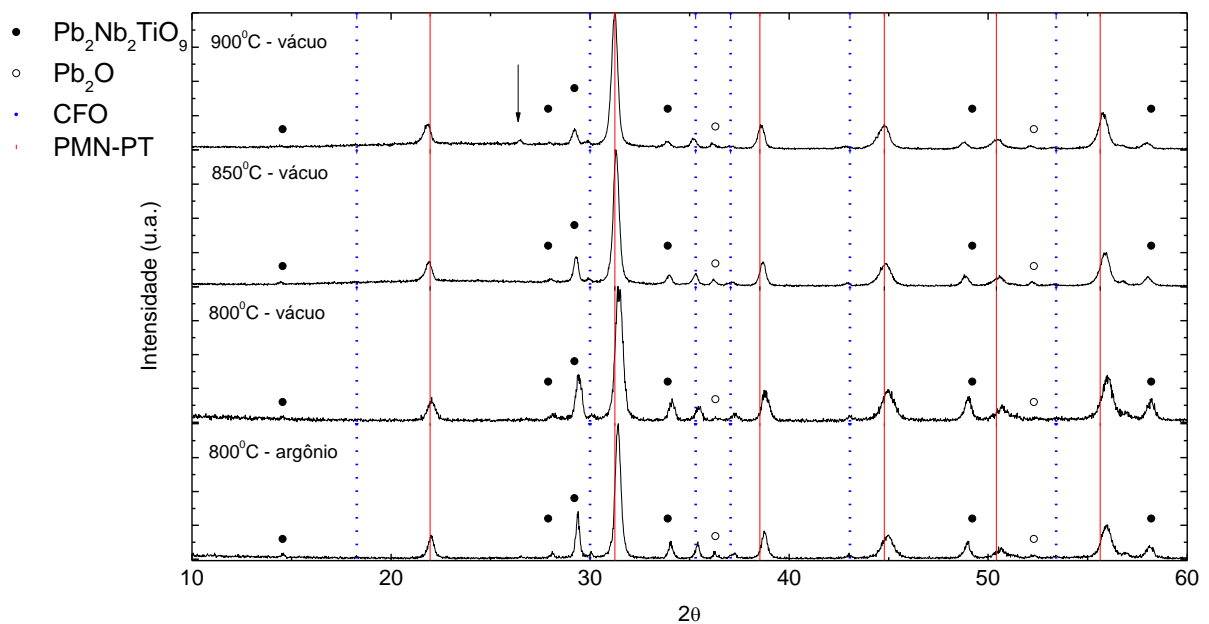
(ver seção 3.1.4). Para a escolha dos parâmetros adequados à densificação dos compósitos volumétricos, vários ensaios foram realizados, variando-se temperatura e a atmosfera, mas mantendo o tempo de patamar de 5 min, e se observou a formação inevitável de fases secundárias para o caso das amostras contendo a fase PMN-PT com tamanho nanométrico (PMN-PT (nano)). Assim, a partir de experiências prévias de pesquisas do próprio Grupo de Materiais Ferroicos e de trabalhos da literatura (40,70), partiu-se para a busca de tratamentos térmicos, pós-sinterização, para minimizar ou mesmo eliminar essas fases secundárias, cujos resultados serão discutidos a seguir, particularmente, iniciando o estudo para o material com tamanho de partículas na escala nanométrica, tanto para a fase ferroelétrica como para a magnética.

A Figura 18 apresenta os perfis de DRX, em função da temperatura de sinterização, das amostras PMN-PT(nano)/CFO(nano). É possível observar a presença, além das fases esperadas PMN-PT e CFO, das fases secundárias $Pb_2Nb_2TiO_9$ (identificada pela ficha PDF 00-019-0692) e Pb_2O (identificada pela ficha PDF 00-002-0790), em todas as temperaturas de sinterização testadas. Possivelmente, a formação dessas fases espúrias ocorre devido à dissociação da fase PMN-PT em uma fase pirocloro deficiente em Pb, ou seja, a $Pb_2Nb_2TiO_9$, e uma fase rica em Pb, a Pb_2O . Caso similar foi observado por Jo e colaboradores (42) na preparação de corpos cerâmicos de 0,70 PMN – 0,30 PT por SPS, utilizando pós na escala de dezenas de nanômetros.

Ainda na Figura 17, no caso da amostra preparada na temperatura de 900 °C (em vácuo), por 5 min, observa-se traço (pico indicado com uma seta na figura) de mais uma fase além daquelas identificadas nas amostras preparadas a 850 °C (em vácuo), também por 5 min. Essa fase não pode ser identificada utilizando as bases de dados disponíveis. Porém, o surgimento de um maior número de fases secundárias eliminou a possibilidade da utilização dessa temperatura (ou de superiores) para a preparação das amostras. No caso das amostras preparadas a 850 °C (em vácuo), percebe-se a diminuição do pico de maior intensidade da fase pirocloro (em $2\theta \sim 29^\circ$) em relação à amostra de 800 °C (em vácuo). Contudo, esse pico também é relativamente menos intenso na amostra sinterizada a 900 °C (em vácuo). Utilizando a amostra preparada a 900 °C como exemplo, a diminuição da intensidade do pico da fase pirocloro pode indicar a formação de outras fases, devido à dissociação em

casca da fase PMN-PT e, depois, pirocloro. Porém, no caso da amostra preparada a 850 °C, nenhuma fase adicional (além das duas espúrias já comentadas acima) pode ser identificada no perfil de DRX. Quanto às amostras sinterizadas a 800 °C, a atmosfera de argônio também foi testada.

Figura 18: Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das superfícies polidas dos compósitos volumétricos particulados de PMN-PT (nano) / CFO (nano), sinterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas, com tempo de patamar de 5 min. Estão indicadas as posições dos picos das fases CFO (PDF 00-022-1086), PMN-PT (ICSD 155869), $Pb_2Nb_2TiO_9$ (PDF 00-019-0692) e Pb_2O (PDF 00-002-0790).



Fonte: Elaborada pelo autor.

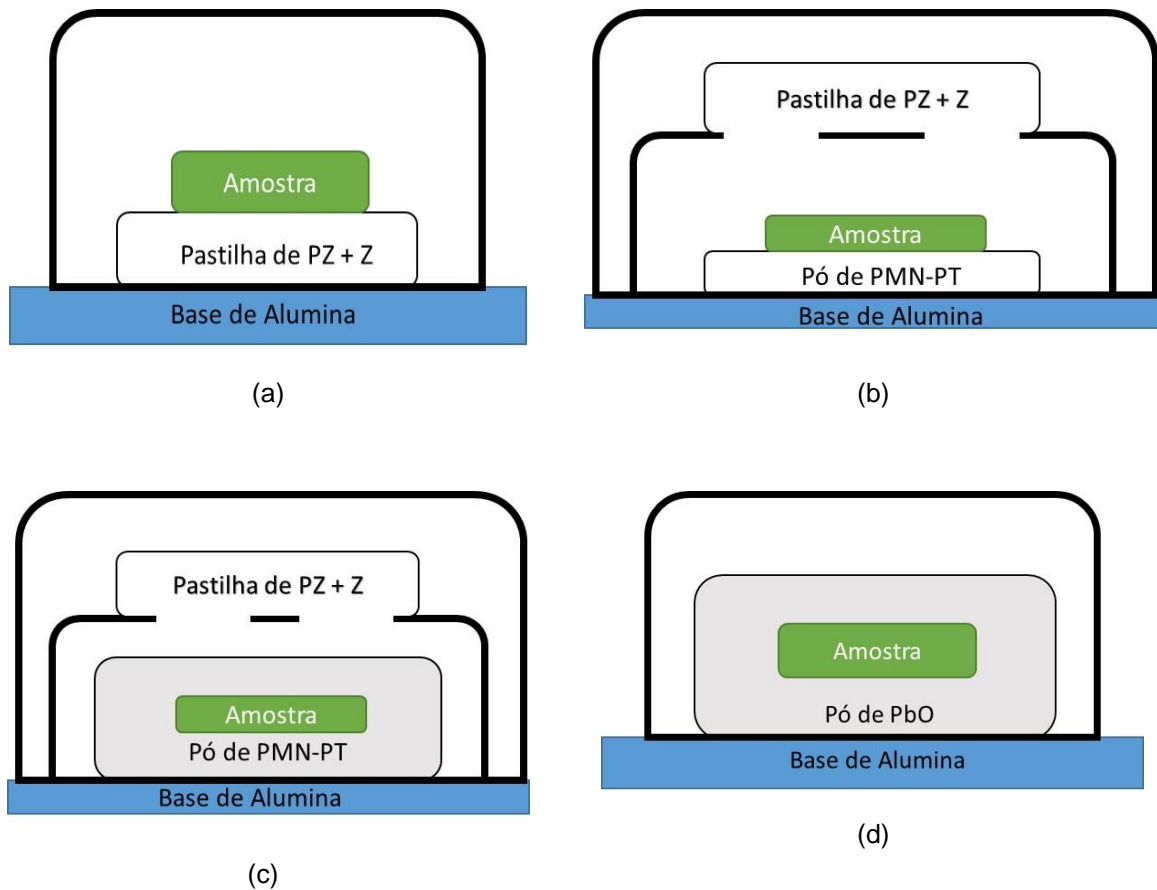
A alteração da temperatura, no intervalo entre 800 e 900°C, para a preparação dos compósitos por *SPS*, não se mostrou efetiva para evitar a formação de fases secundárias. Fato similar foi observado por Jo e colaboradores (42) na preparação de corpos cerâmicos, apenas da fase ferroelétrica 0,70 PMN – 0,30 PT, por *SPS*, utilizando pós na escala de dezenas de nanômetros. Porém, no trabalho da referência (42), as fases secundárias foram eliminadas realizando tratamentos térmicos em temperaturas de 600 °C, por 30 min, em atmosfera rica em óxido de chumbo. Tal resultado serviu de motivação para os testes de tratamento térmico, pós-sinterização, com atmosfera à base de PbO , também com o objetivo de se eliminarem as fases secundárias nas amostras deste trabalho. A mudança de atmosfera durante a sinterização por *SPS*, ou seja, vácuo ou argônio, foi feita para verificar influências

na formação das fases secundárias. Porém, como já foi discutido, qualitativamente não foram observadas alterações significativas na quantidade de fases espúrias nos perfis de difração (Figura 17). Assim, a amostra preparada a 800 °C em atmosfera de argônio – atmosfera que geralmente favorece a obtenção de material menos condutivo e, conseqüentemente, mais interessante para a performance de materiais magnetoelétricos – foi escolhida para a realização do estudo de tratamentos térmicos pós-sinterização.

Em geral, no processamento de vários materiais por SPS (90, 91), um dos objetivos do tratamento térmico pós-sinterização é a (re)oxidação da amostra. Contudo, no estudo de Jo e colaboradores (42), 0,70 PMN – 0,30 PT, propôs-se que, como a formação das fases secundárias ocorria devido à dissociação da fase PMN-PT, fosse realizado um tratamento térmico com o objetivo da reabsorção da fase de óxido de chumbo pela fase pirocloro. Nesse caso, uma atmosfera rica em óxido de chumbo foi utilizada a fim de favorecer essa reação, criando uma condição favorável à absorção e à difusão de PbO pelo volume da amostra, que resultou na eliminação das fases secundárias.

Assim, neste trabalho, inicialmente vários testes foram realizados nos compósitos PMN-PT(nano)/CFO(nano), utilizando atmosferas ricas em oxigênio e/ou em óxido de chumbo, em temperaturas tão baixas quanto aquelas praticadas nos trabalhos de referência, ou seja, inferiores a 650 °C, e para vários tempos de patamar, objetivando-se não somente eliminar as fases secundárias como também evitar variações na microestrutura, especificamente no crescimento de grão. No entanto, os resultados foram insatisfatórios, pois nenhuma diminuição das fases secundárias ocorreu. Dessa forma, foram testadas temperaturas mais altas, encontrando-se resultados mais adequados em 690°C. Nessa temperatura, foram variadas as montagens dos cadinhos para o controle de atmosfera durante o tratamento térmico (como apresentadas na Figura 19) e alterados os tempos de patamar, entre 6 h até 48 h. A seguir serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nessa investigação.

Figura 19: Configurações dos cadinhos utilizados no estudo de tratamento térmico para eliminação das fases secundárias nos compósitos obtidos por SPS: (a) amostra sobre pastilha de PbZrO_3 com a adição de 10 % em peso de Zr (PZ + Z); (b) amostra sobre base de pó de PMN-PT, em cadinho interno com pastilha de PZ + Z; (c) amostra envolvida em pó de PMN-PT, em cadinho interno com pastilha de PZ + Z; e (d) amostra envolvida com pó de PbO . Todos cadinhos foram selados utilizando PZ + Z. Os contornos em linhas contínuas, em preto e em negrito, representam os cadinhos de Al_2O_3 utilizados para cada montagem.

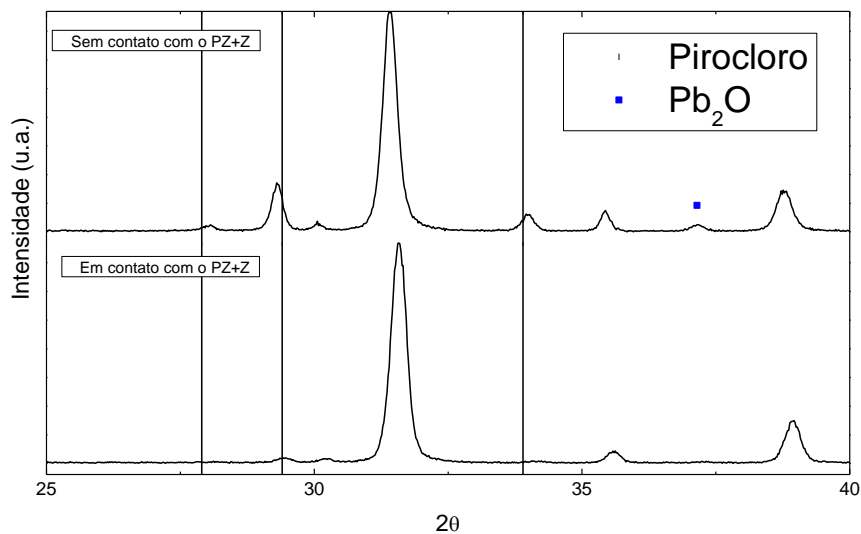


Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil de DRX das superfícies polidas (a de contato e a de sem contato com o pó-atmosfera PZ+Z) de uma amostra tratada termicamente a $690\text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h, utilizando a montagem representada na Figura 19 (a), é apresentado na Figura 20. A partir da análise semi-quantitativa, utilizando os valores da intensidade dos picos principais de todas as fases presentes (eq.9), encontrou-se que a face que estava em contato com a pastilha de PZ+Z apresenta 3 % da fase pirocloro, enquanto a que não estava em contato, 18 %. Portanto, a face da amostra que estava em contato com a pastilha de PZ+Z apresentou maior redução das fases espúrias, porém ainda com resquícios da mesma. Por sua vez, a face que não estava em contato com o PZ+Z apresentou uma quantidade maior de fases secundárias do que a face em contato,

mas houve a diminuição em relação à amostra sem tratamento térmico (cuja quantidade de fase pirocloro foi encontrada como sendo 33 %). Devido ao fato dessa face em contato com a pastilha de PZ+Z apresentar menor quantidade de fases secundárias do que a superfície sem contato, decidiu-se aumentar a quantidade de PbO na atmosfera de tratamento, utilizando a montagem de cadinhos como apresentado na Figura 19 (b). Nessa configuração, a base de PZ+Z foi substituída por pó de PMN-PT sem calcinar, com o objetivo de evitar a contaminação de Zr, e uma pastilha de PZ+Z foi colocada acima da amostra. Além disso, os dois cadinhos foram selados com PZ+Z para aumentar o nível de PbO na atmosfera de tratamento térmico. Ademais, como o tempo de tratamento não foi o suficiente para eliminar as fases secundárias da superfície em contato com a base, ele foi aumentado para 10 h.

Figura 20: Perfis de DRX, à temperatura ambiente, das superfícies (polidas), em contato e sem contato com PZ+Z, de uma amostra de compósito, tratada termicamente, após sinterização, a 690°C, por 6 h, utilizando a configuração de cadinho apresentada na Figura 19 (a). Os picos das fases pirocloro Pb_2O (PDF 00-019-0692) e Pb_2O (PDF 00-002-0790) estão identificados.

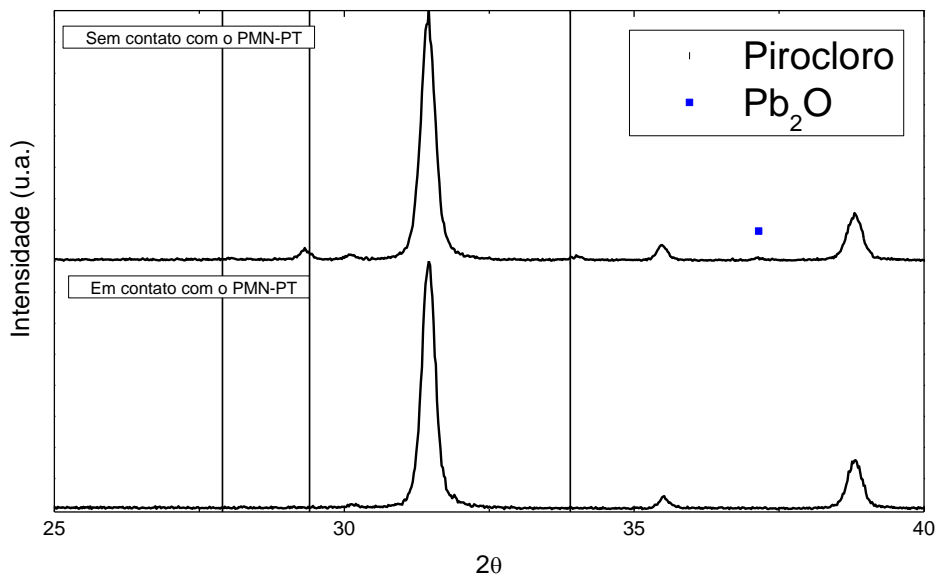


Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela análise dos perfis de DRX, Figura 21, das faces polidas da amostra tratada termicamente, em 690 °C, por 10 h, na configuração apresentada na Figura 19 (b), é possível observar que a quantidade de fases pirocloro e Pb_2O diminuiu em relação à montagem apresentada na Figura 19 (a). A relação da intensidade dos picos principais dos perfis de DRX mostrou a diminuição da quantidade de fase pirocloro de 18 % para 4 %, na face sem contato, e de 3 % para 0 %, na face com contato com a base. Após a realização do tratamento térmico, foi observado que pó de PMN-PT

utilizado como base para a pastilha mudou de cor, alterando de laranja (cor do PbO) para branco (cor do MN e do TiO_2), na parte que estava em contato com a mesma. Dessa forma, pode se inferir que a amostra estava reagindo com o pó, e essa reação teve influência favorável na eliminação das fases secundárias.

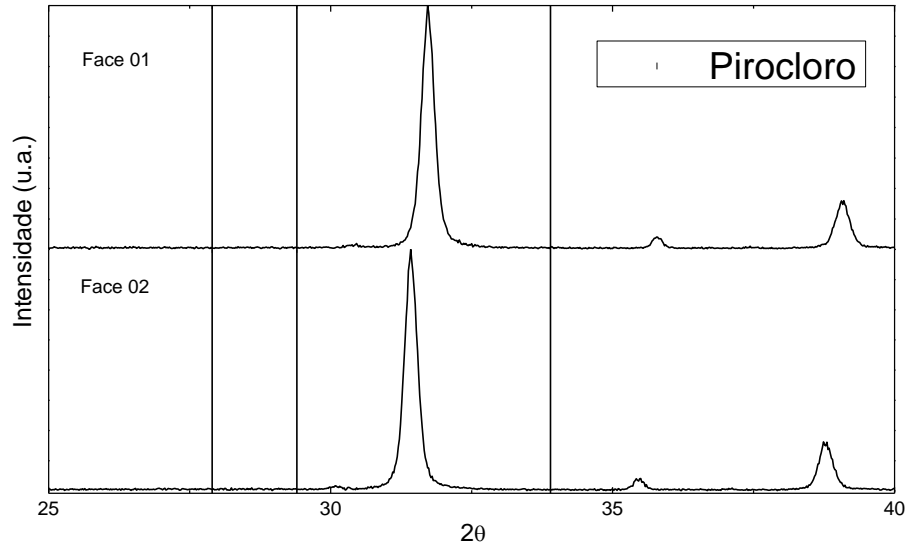
Figura 21: Perfis de DRX, à temperatura ambiente, das superfícies polidas, em contato e sem contato com a base de PMN-PT, de amostra de compósito tratada termicamente, após sinterização, a 690°C , por 10 h, utilizando a configuração de cadinho apresentada na Figura 19 (b). Os picos das fases pirocloro $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_9$ (PDF 00-019-0692) e Pb_2O (PDF 00-002-0790) estão identificados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido aos resultados promissores obtidos utilizando a montagem de cadinho apresentada Figura 19 (b), decidiu-se envolver a amostra em pó de PMN-PT, como realizado na montagem da Figura 19 (c). Utilizando essa montagem no tratamento térmico, foi possível eliminar os traços das fases secundárias das faces da amostra, como pode ser observado nos perfis de DRX da Figura 22. O deslocamento dos picos observado de uma face em relação à outra é devido ao fato de a amostra ser posicionada em alturas distintas no momento da realização da medida.

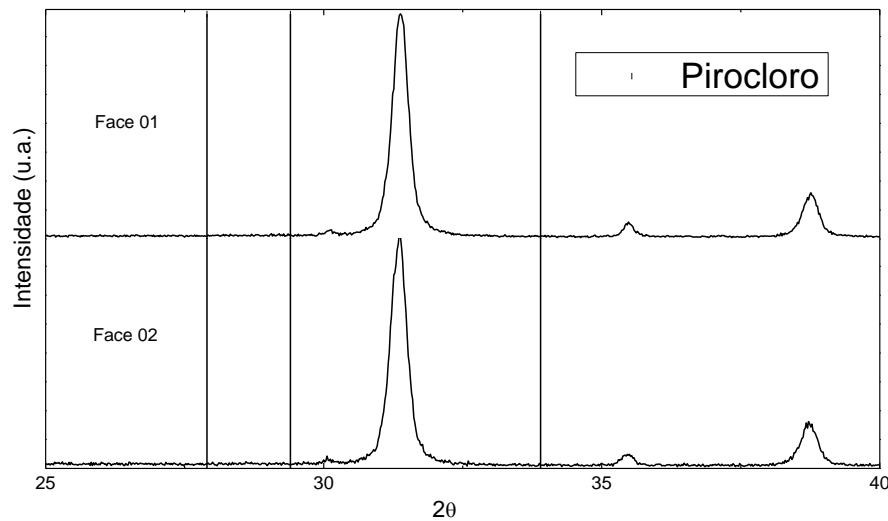
Figura 22: Perfis de DRX, à temperatura ambiente, das superfícies polidas da amostra de compósito tratada termicamente a 690°C, por 10 h, utilizando a configuração de cadinho apresentada na Figura 19 (c). Os picos das fases pirocloro $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_9$ (PDF 00-019-0692) estão identificados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na configuração de cadinho apresentado na Figura 19 (d), a amostra de compósito fica envolvida por pó de PbO no lugar de pó de PMN-PT e não se utiliza a pastilha de $\text{PZ} + \text{Z}$. Os perfis de DRX das faces da amostra, após tratamento térmico a 690°C por 10 h, nessa montagem, também não apresentam traços de fases secundárias, como pode ser observado pela Figura 23.

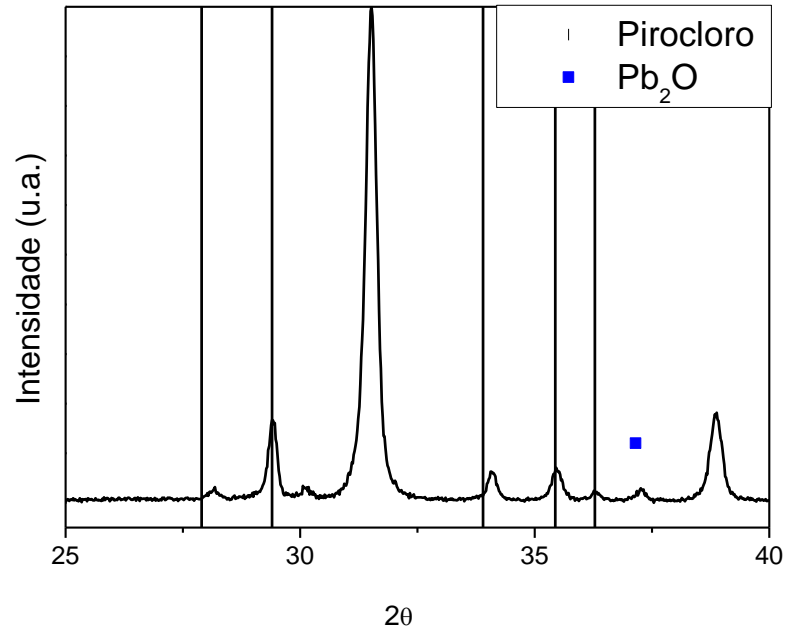
Figura 23: Perfis de DRX, à temperatura ambiente, das superfícies polidas de amostra de compósito tratada termicamente a 690°C, por 10 h, utilizando a configuração de cadinho apresentada na Figura 19 (d). Os picos da fase pirocloro $Pb_2Nb_2TiO_9$ (PDF 00-019-0692) estão identificados.



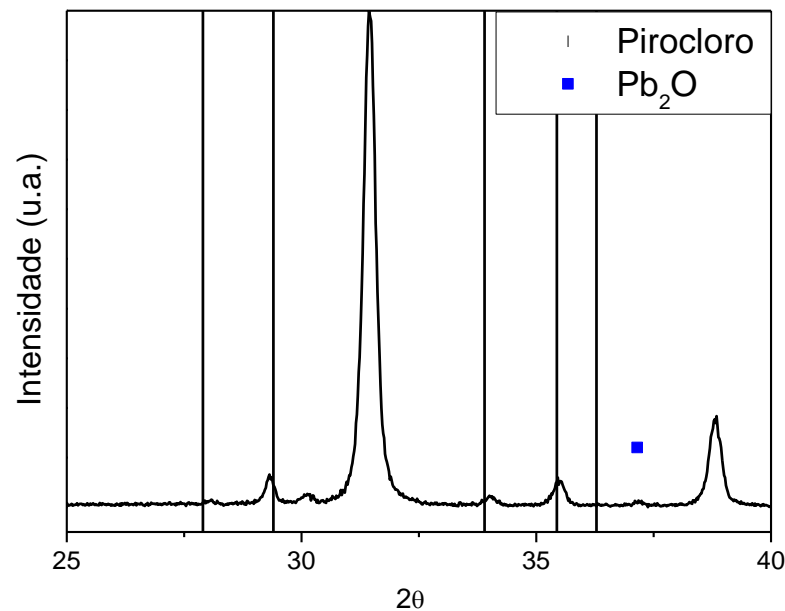
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras de compósitos, tratadas termicamente nas configurações de cadinho apresentadas na Figura 19 (c) e Figura 18(d), foram maceradas para análise por DRX do pó. Os perfis de DRX resultantes dessa análise, que podem ser observados na Figura 24, revelaram a presença das fases espúrias pirocloro e Pb_2O em ambos os casos. Ou seja, o processo atômico difusivo, que resultou na eliminação das fases espúrias das faces das amostras, confirma-se como sendo de fora para dentro e necessita de mais tempo para se completar em todo volume da amostra, pelo menos nas condições aplicadas (temperatura, configuração de cadinhos, pó-atmosfera etc.). Ainda, verifica-se desses perfis de DRX que o pó-atmosfera de PbO , ou seja, o utilizado na montagem da Figura 18(d), é mais efetivo na redução das fases secundárias, pois resulta em menor quantidade dessas fases (6 % para pirocloro e 2 % para Pb_2O) do que quando se utiliza os pós-atmosfera de PMN-PT e PZ + Z da montagem da Figura 18(c) (14 % de pirocloro e 4 % de Pb_2O).

Figura 24: Perfis de DRX de pó, à temperatura ambiente, das amostras maceradas do compósito após o tratamento térmico a 690°C, por 10 h, utilizando a montagem: (a) da Figura 19 (c); e (b) da Figura 19 (d). Os picos das fases pirocloro $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_9$ (PDF 00-019-0692) e Pb_2O (PDF 00-002-0790) estão identificados.



(a)



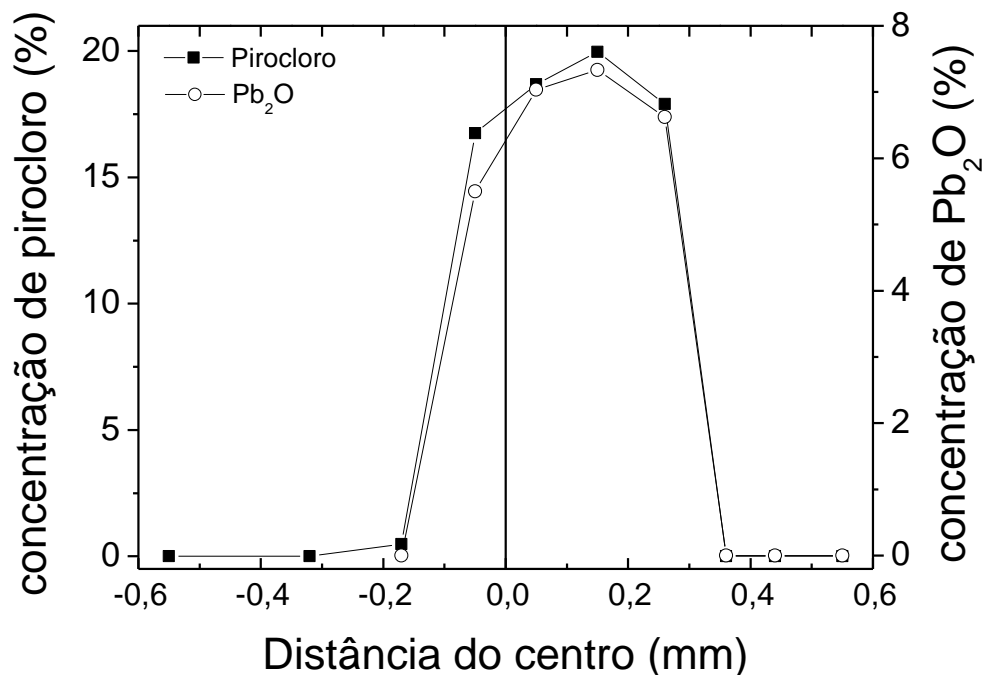
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de se entender a distribuição de concentração das fases secundárias, segundo a profundidade da amostra, foram realizadas análises de DRX

nas faces sistematicamente desbastadas do compósito PMN-PT/CFO, tratado termicamente na configuração apresentada na Figura 19 (d), em 690 °C, por 10h. A cada 0,1 mm de desbaste da amostra, foi realizado um ensaio de DRX e a quantidade relativa de fases secundárias foi estimada (utilizando a eq.9). A quantidade de fases secundárias é nula na superfície da amostra e aumenta no interior da amostra, como pode ser observado na Figura 25. No caso, a maior quantidade de fases secundárias não foi observada no centro da amostra, como poderia ser esperado para uma difusão simétrica em relação ao seu plano central. Isso pode ser atribuído ao fato de que as faces da amostra foram lixadas, para a retirada do carbono que se adere durante o processo de SPS, com um pré-desbaste maior em uma das faces, gerando o deslocamento aparente do centro. Pode se concluir definitivamente, a partir dos resultados dessa quantidade de fases em função da espessura da amostra, Figura 25, que o processo de eliminação de fases secundárias ocorre da superfície para o interior da amostra quando utilizado tratamento térmico com atmosfera rica em óxido de chumbo. Nesse caso, tratamentos térmicos mais longos foram testados nesse material para se atingir eliminação das fases secundárias em todo o volume da amostra, como está descrito a seguir.

Figura 25: Quantidade relativa das fases pirocloro e Pb_2O em função da espessura da amostra tratada termicamente em 690 °C, por 10 h, utilizando a montagem apresentada na Figura 19 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a realização de novos tratamentos térmicos, mais longos do que 10h, foi escolhida a montagem da Figura 19 (d), já que apresentou melhores resultados na redução das fases secundárias do compósito e, também, por ser a de arranjo relativamente mais simples, quando comparado aos das outras montagens. Foram realizados vários ensaios, com tempos de patamar de até 48h, na temperatura de 690 °C. Para escolher o melhor tempo de tratamento térmico, foram utilizados como parâmetros não somente os resultados da quantificação de fases secundárias, como também os valores de densidade aparente e de resistividade elétrica dc, pois ambos influenciam diretamente no performance do processo de polarização elétrica do material, que tem impacto sobre as propriedades piezoelétricas e, conseqüentemente, no caso de compósitos magnetoelétricos. Por exemplo, amostras com alto volume relativo de poros (maior do que 5 %), que já têm as propriedades dielétricas muito diluídas pela presença do material ar, apresentam relativa alta probabilidade de quebra dielétrica durante a aplicação do campo elétrico no processo de polarização. Presença de poros, percolação da fase magnética (que geralmente é mais condutiva do que a ferroelétrica) e fases secundárias relativamente condutivas reduzem a resistividade elétrica, podendo impossibilitar a polarização dos grãos da fase ferroelétrica devido a correntes de fuga no volume da amostra.

A Tabela 4 apresenta os valores da densidade aparente, densidade aparente relativa e resistividade elétrica dc, à temperatura ambiente, para os compósitos tratados termicamente em diferentes tempos de patamar, a 690°C, utilizando a montagem da Figura 18(d). Os valores de densidade aparente relativa não foram calculados para amostras com tratamento térmico com tempo inferior a 20 h, pois essas apresentaram fases secundárias. Já nas amostras com tempo superior a 24 h, não foram observados traços de fases secundárias. Analisando os resultados da Tabela 3, também representados nas curvas do gráfico da Figura 26, é possível observar que a amostra tratada termicamente por 24 h é a que apresenta os maiores valores de densidade aparente e, particularmente, de resistividade elétrica. Ou seja, tempos de tratamento térmico no entorno de 24h parecem ser os mais efetivos na maximização das propriedades caracterizadas. Observa-se que, nas amostras preparadas por *SPS* sem tratamento térmico algum, tanto os valores de densidade aparente como de resistividade elétrica são, comparativamente aos pares, os

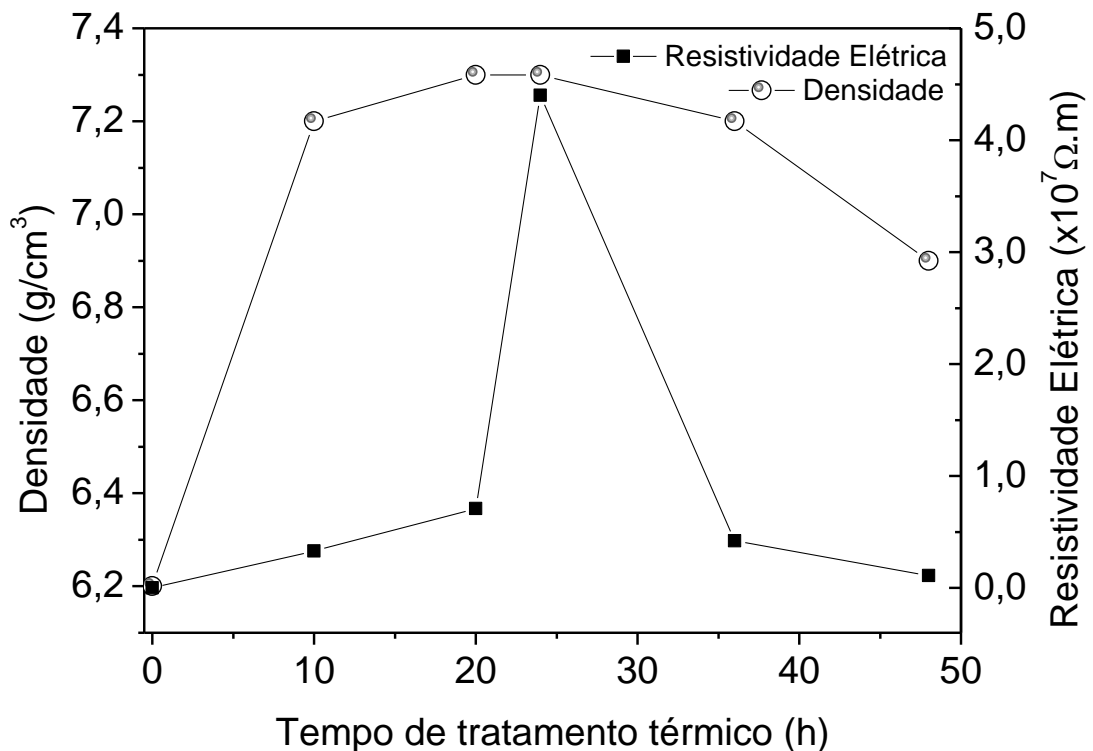
menores, provavelmente representando um vínculo entre as duas propriedades nessa condição de processamento. Ao aumentar-se o tempo de patamar do tratamento térmico até 24h, o aumento da densidade aparente deve ter ocorrido principalmente devido a dois motivos: à eliminação de carbono inerente ao processo de sinterização por *SPS* e à absorção de (óxido de) chumbo da atmosfera. Por exemplo, a amostra tratada por 24 h apresentou um ganho de massa em torno de 8 % se comparada com a amostra apenas sinterizada. Portanto, a razão mais plausível é de que as amostras tenham absorvido e/ou adsorvido chumbo e oxigênio da atmosfera durante o tratamento. Além disso, como as fases espúrias Pb_2O e pirocloro, presentes nesse material, devem ser resultado da dissociação da fase perovskita PMN-PT, causada pela volatilização de PbO durante o processo de *SPS*, isso consequentemente deve ter gerado vacâncias de Pb e de oxigênio na rede cristalina dessa fase ferroelétrica. Com a difusão e suficiente (re)absorção de Pb e oxigênio, patrocinada pela atmosfera do tratamento térmico, deve ocorrer a transformação inversa, ou seja, a da reação termoquímica (apenas também sob temperatura suficiente e, no caso, tão alta quanto $690^{\circ}C$) entre as fases pirocloro e PbO para a fase PMN-PT.

Para os patamares de tratamento térmico, com tempo acima de 24 h, observou-se (a partir de uma análise microestrutural não apresentada aqui) o crescimento do tamanho médio de grão, simultaneamente ao aumento da porosidade e do tamanho de poros, o que justificaria a diminuição dos valores de densidade e de resistividade elétrica do compósito preparado nessas condições, como foi visto na Tabela 3 (e na Figura 25).

Tabela 4: Valores de densidade aparente, de densidade aparente relativa e de resistividade elétrica dc à temperatura ambiente, para amostras de compósitos particulados PMN-PT(nano)/CFO(nano) sinterizadas por SPS (800°C, em argônio, 5min) e tratadas termicamente, a 690 °C, em diferentes tempos de patamar, utilizando a montagem da Figura 19 (d).

Tempo de Tratamento Térmico	Densidade aparente (g/cm ³) (±0,1g/cm ³)	Densidade aparente relativa (%) (±2%)	Resistividade dc (Ω.m)
0 h	6,2	-----	1,7x10 ²
10 h	7,2	-----	3,3x10 ⁶
20 h	7,3	----	7,1 x10 ⁶
24 h	7,3	97	4,4x10 ⁷
36 h	7,2	96	4,2 x10 ⁶
48 h	6,9	92	1,1x10 ⁶

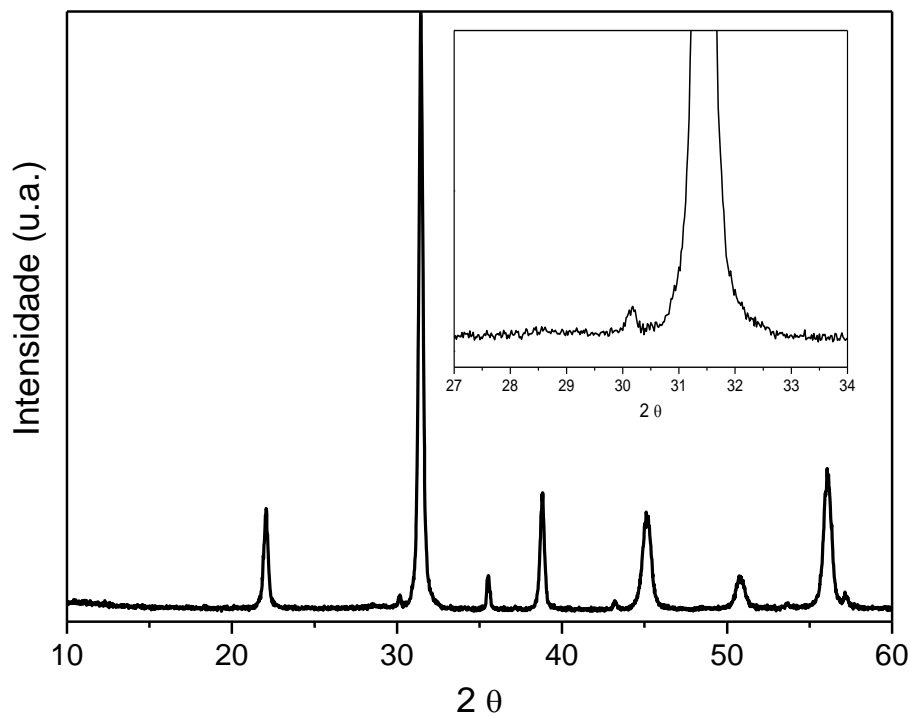
Figura 26: Densidade aparente e resistividade elétrica dc, à temperatura ambiente, para os compósitos particulados PMN-PT(nano)/CFO(nano) sinterizados por SPS (800°C, em argônio) e tratados termicamente, a 690 °C, em diferentes tempos de patamar, utilizando-se a montagem da Figura 19 (d). A linha que une os pontos experimentais é apenas um guia para os olhos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil da DRX da amostra de compósito, tratada termicamente por 24 h, é apresentado na Figura 27. É possível observar-se que, aparentemente (no limite do equipamento), não há traços de fases secundárias (observa-se, no entanto, um pequeno e difuso pico no ângulo $28,5^\circ$ que pode estar relacionado ainda à presença de fase pirocloro).

Figura 27: Perfil de DRX de pó, à temperatura ambiente, de amostra macerada do compósito particulado de PMN-PT(nano)/CFO(nano), sinterizado por SPS (800°C , em argônio, 5min) e tratado termicamente, a 690°C , por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). A região ampliada no *inset* abrange as posições esperadas para os picos de maior intensidade da fase pirocloro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Concluindo esta etapa do trabalho, pode-se dizer que, no caso de compósitos de PMN-PT/CFO, obtidos a partir da sinterização por SPS (800°C , em argônio, 5min) de pós com tamanhos médios de partículas na ordem de 180 e 230 nm, para a fase ferroelétrica e magnética, respectivamente, o tratamento térmico por 24 h, em 690°C , com a montagem da Figura 19 (d), mostrou-se efetivo para a eliminação das fases secundárias e, ao mesmo tempo, para o aumento dos valores da densidade aparente e da resistividade elétrica dc. Esse mesmo protocolo será utilizado nos compósitos com outras microestruturas, salvo o caso em que os

parâmetros não sejam suficientes para a eliminação das fases secundárias. Assim, a obtenção dos corpos cerâmicos dos compósitos com diferentes configurações de tamanho de grão e suas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas será apresentada na próxima seção.

4.4 – Preparação dos corpos cerâmicos compósitos com diferentes microestruturas

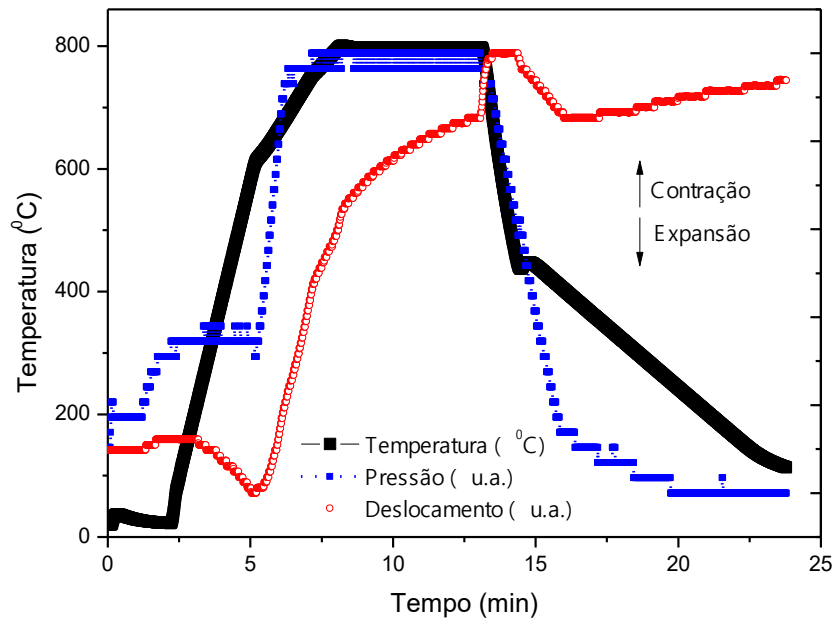
4.4.1 - PMN-PT (NANO)/CFO (NANO)

A preparação dos corpos cerâmicos dos compósitos PMN-PT (nano)/CFO (nano) foi baseada nos resultados dos estudos de eliminação das fases espúrias já descritos na seção anterior. Porém, há procedimentos e resultados quanto à preparação e à caracterização desse material que necessitam ser detalhados e/ou complementados a título de facilidade de comparação entre procedimentos e resultados para os compósitos de diferentes microestruturas (apresentados nas seções seguintes). Assim, nesta seção, são apresentados ou reapresentados os principais resultados, dentro dessa organização comparativa, para as amostras PMN-PT (nano)/CFO (nano).

Identicamente ao comentado na seção anterior, após a mistura dos pós das fases PMN-PT (nano) e CFO (nano), utilizando a moagem de altas energias, realizou-se a sinterização dos pós das misturas pela técnica de SPS e, posteriormente, o tratamento térmico dos corpos sinterizados. As condições foram todas as otimizadas para a obtenção de material com fases íntegras, denso e com relativa baixa condutividade elétrica dc, seguindo os protocolos concluídos na seção anterior. O patamar de temperatura foi de 800 °C, por 5 min.

As curvas de monitoramento da pressão uniaxial aplicada, da temperatura e da contração de espessura da amostra PMN-PT (nano)/CFO (nano), em função do tempo, durante o ensaio de SPS, são apresentadas na Figura 28. As taxas no aquecimento foram de 200 °C/min até a temperatura de 600 °C, 75 °C/min até a temperatura de 750 °C, e de 50 °C/min até a temperatura de 800 °C. Após o patamar de 5 min, a temperatura foi reduzida na maior taxa possível (600 °C/min) até 500°C, para se evitar o crescimento de grão.

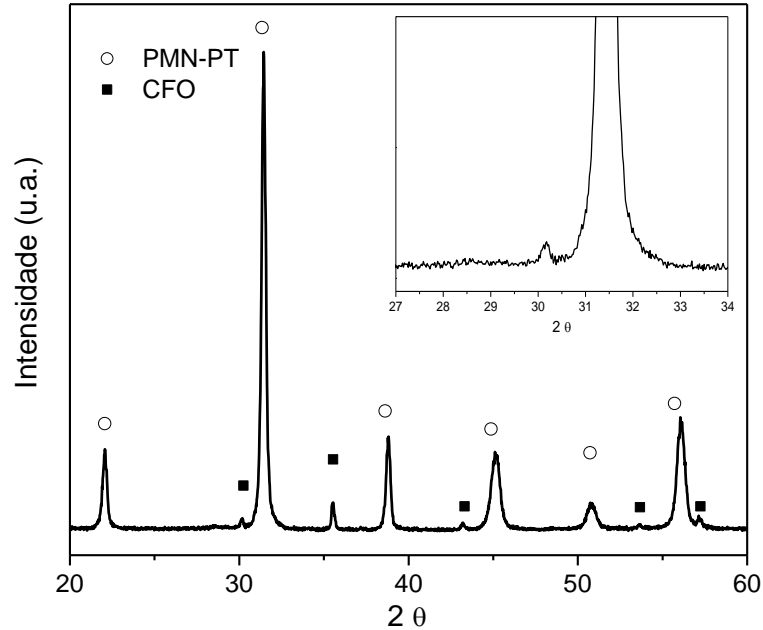
Figura 28: Curvas da pressão, temperatura e contração da amostra em função do tempo, durante o processo de sinterização por SPS, da amostra de compósito PMN-PT (nano)/CFO (nano).



Fonte: Elaborada pelo autor.

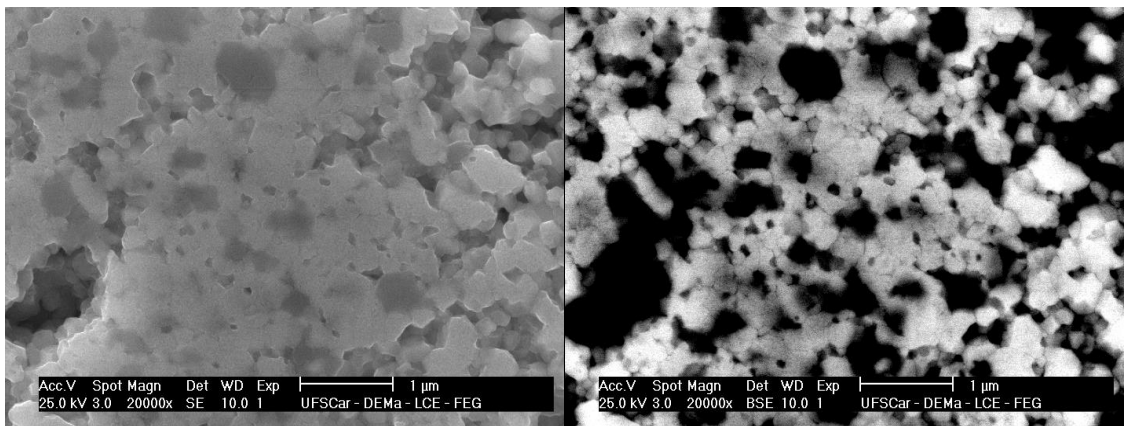
No perfil de difração de raios X de pó da amostra de compósito escolhida para a etapa de caracterização final, ou seja, a tratada termicamente a 690°C por 24 h, Figura 29, identifica-se apenas a fase PMN-PT e a fase CFO. Por sua vez, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 30 e Figura 31, foram realizadas nas superfícies polidas e atacadas quimicamente com uma solução contendo 50 ml de água, 0,25 ml de HCl e 2 gotas de HF 40% por 90 s, e nas superfícies de fratura, respectivamente. Outros métodos além do ataque químico foram utilizados na tentativa de se revelar o grão das amostras, incluindo tratamento térmico. Contudo, o procedimento acima foi o melhor encontrado neste trabalho de doutorado. Observa-se, nas imagens de ambas as figuras, que a fase ferrita (em grãos identificados por cor mais escura) se aglomera em ilhas, sem percolação entre elas, e envolvidas por grãos da fase PMN-PT. Além disso, é possível observar poros tanto nas imagens de superfície polida atacada (Figura 29) quanto nas de fratura (Figura 30), cuja ocorrência reflete em densidade aparente relativa de 97 % desse corpo cerâmico.

Figura 29: (como Figura 26) Perfil de difração de raios X de pó, à temperatura ambiente, da cerâmica macerada de PMN(nano)/CFO(nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). As posições dos picos estão identificadas como as das fases CFO (usando a referência PDF 00-022-1086) e PMN-PT (usando a referência ICSD 155869). A região ampliada no *inset* abrange as posições esperadas para os picos de maior intensidade da fase pirocloro.



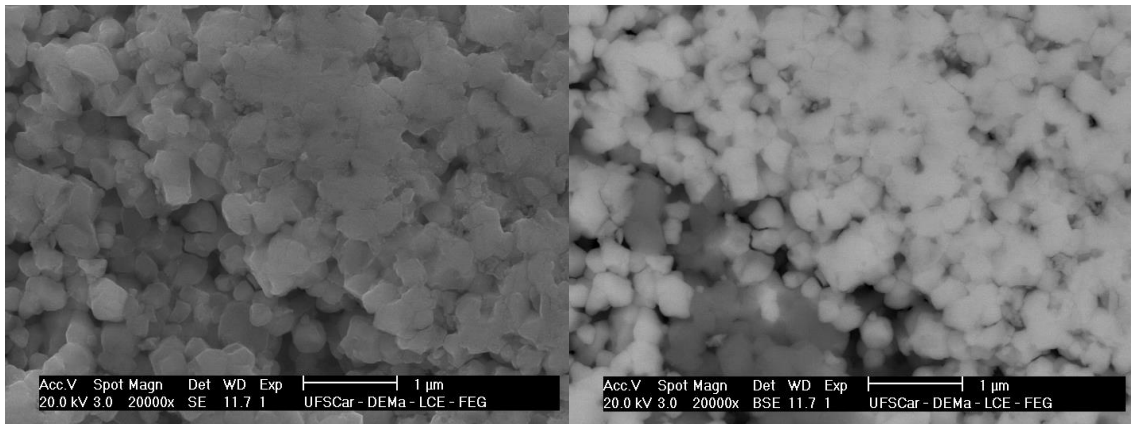
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e atacada quimicamente da amostra de composto PMN-PT (nano)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). A imagem do lado esquerdo foi obtida utilizando modo de elétrons secundários e a do lado direito, o de retroespalhados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

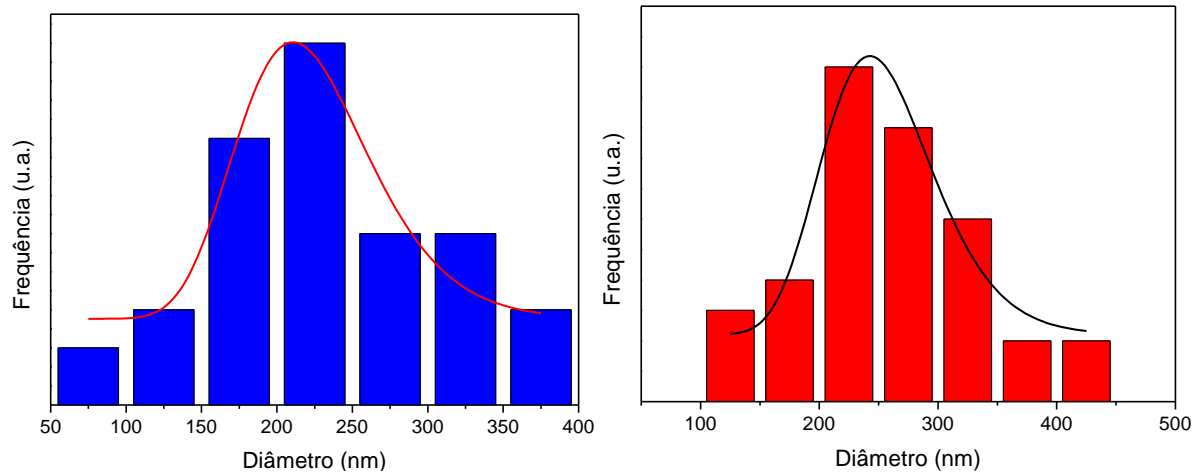
Figura 31: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida e atacada quimicamente de amostra compósito PMN (nano)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). A imagem do lado esquerdo foi obtida utilizando o modo de elétrons secundários e a do lado direito, o de retroespalhados.



. Fonte: Elaborada pelo autor.

A determinação do tamanho médio de grão (TMG) de cada fase foi realizada utilizando a distribuição de tamanhos de grãos obtida a partir das imagens de MEV das superfícies polidas e atacadas quimicamente, como também das de fratura. As distribuições de tamanhos de grãos da amostra PMN-PT(nano)/CFO(nano), baseadas nas imagens das Figuras 29 e 30, estão apresentadas na Figura 32. Não foi observada uma grande dispersão do tamanho de grão em cada fase, com a maioria dos grãos ficando com tamanho variando entre 200 e 300 nm, ou seja, proximamente ao tamanho de partícula dos pós precursores. Os tamanhos médios de grão calculados foram 230 nm e 250 nm, para a fase PMN-PT e a fase CFO, respectivamente. Esses resultados mostram que ocorreu o controle do crescimento de grão pelo método de preparação aplicado.

Figura 32: Distribuições de tamanho de grãos da fase PMN-PT (azul) e da fase CFO (vermelho) em compósitos particulados de PMN-PT (nano)/CFO (nano). As linhas representam o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2 - PMN-PT (MICRO)/CFO (NANO)

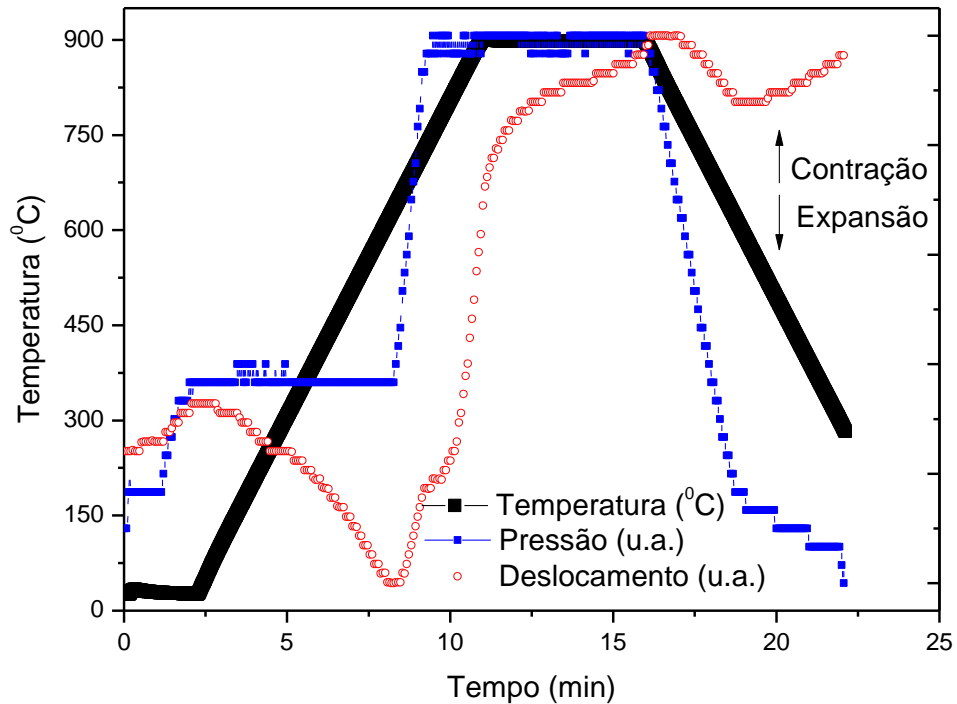
Não apenas no caso anterior, mas também durante o processo de preparação da amostra do compósito PMN (micro)/CFO (nano), foram realizados vários testes alterando parâmetros de sinterização de SPS (tais como temperatura e a temperatura em que a pressão começa a ser aplicada). Novamente, os parâmetros ótimos foram escolhidos como sendo aqueles que resultaram em material com maior valor de densidade relativa combinado com a menor temperatura possível, para se evitar o crescimento do grão da fase ferrita. Também verificou-se que, ao se aplicar a pressão no momento em que amostra começa a contrair devido aos processos difusivos gerados termicamente, aumenta-se a densidade aparente do produto final. Consideradas essas observações, a amostra foi sinterizada a 900 °C, por 5 min, em atmosfera de argônio, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 100°C/min. As curvas de temperatura, de pressão aplicada e de contração em função do tempo de sinterização, nesse caso, são apresentadas na Figura 33.

Assim como foi observado na amostra de PMN-PT (nano)/CFO (nano), o tratamento térmico com a montagem da Figura 18(d) se mostrou também eficaz para o aumento de densidade e da resistividade elétrica dc no caso do compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano) (Tabela 5). Dois tempos de patamar de tratamento térmico foram utilizados (24 e 36 h). Os maiores valores de densidade aparente e de resistividade

elétrica foram observados para o patamar de 24 h, porém a densidade relativa foi maior do que a esperada, embora próxima de 100% se considerados os desvios de medida. De qualquer forma, esse alto valor de densidade pode estar relacionado a fatores como variação estequiométrica da fase PMN-PT com consequente variação de simetria da estrutura cristalina para uma de menor volume (algo que pode ser favorecido pelo fato da composição nominal encontrar-se no contorno morfotrópico de fases); e/ou presença da fase PbO (9,64 g/cm³, para a fase ortorrômbica massicot e 9,53 g/cm³ para a fase tetragonal litargíria); e/ou variação da proporção molar entre PMN-PT e ferrita de cobalto para >80/20 devido a perdas da fase magnética durante, por exemplo, o processo de mistura de fases.

Na figura 33, encontra-se o perfil de DRX de pó, à temperatura ambiente, de amostra macerada do compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano), tratado termicamente por 24h. Em princípio, o alto valor de densidade obtido para esse material (Tabela 4) não seria devido à presença de PbO, como suposto acima, já que não há traços de quaisquer fases espúrias no perfil (Figura 34). O valor da densidade de referência, utilizando uma adição de 2 % em mol de PbO no cálculo da massa molar do compósito, não revela alteração suficiente para justificar que seja esse o fator impactante no valor da densidade relativa, e uma quantidade maior de PbO seria observável nas imagens de MEV (Figura 34) e no perfil de DRX, o que não é o caso. Além disso, a presença de PbO dissociado da fase PMN-PT, mesmo em fase líquida e, portanto, não-detectável no perfil de DRX, seria acompanhada pela fase pirocloro. Por sua vez, a menor proporção da fase ferrita teria de ser na ordem de metade do utilizado para justificar o valor de densidade relativa, o que é pouco provável de ter ocorrido. Além do mais, a relação entre as intensidades de picos de DRX das fases PMN-PT e ferrita (Figura 33) praticamente é a mesma observada em outros perfis. Dessa forma, o alto valor de densidade relativa, no caso dessa amostra PMN-PT (micro)/CFO (nano), deve ser considerado real (considerando o devido desvio de medidas) e/ou, ainda, resultado de uma alteração de simetria da fase para uma mais densa do que a esperada, como aquela fase registrada por Singh e colaboradores (92). Assim, análise estrutural mais detalhada, por exemplo métodos de refinamento, seria interessante para se confirmar essa hipótese.

Figura 33: Curvas da pressão, temperatura e contração da amostra em função do tempo, durante o processo de sinterização por SPS, da amostra de compósito PMN-PT (micro) / CFO (nano).

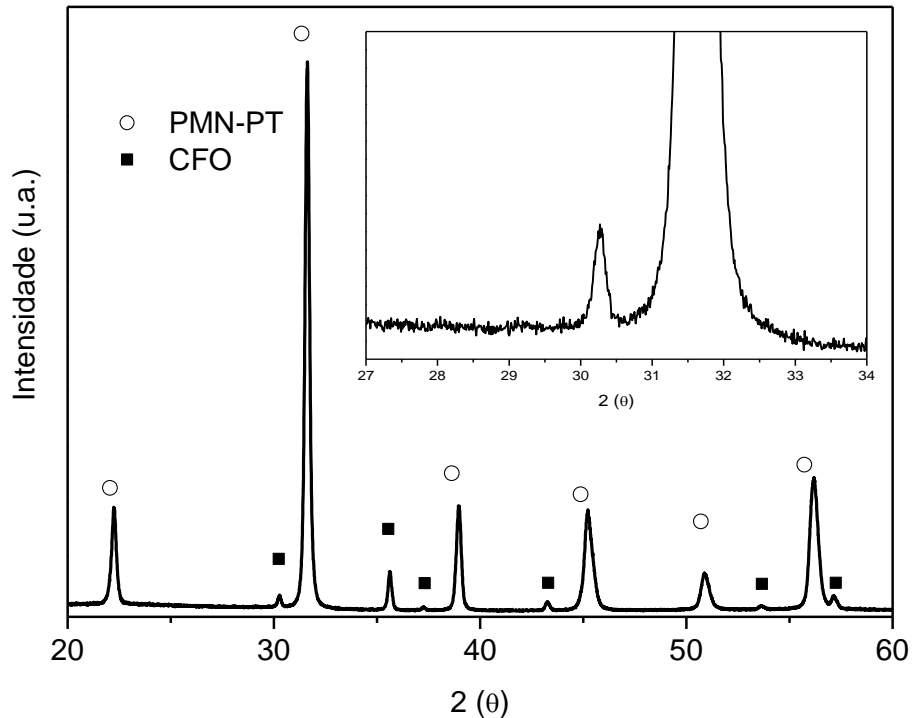


Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5: Valores de densidade aparente, de densidade aparente relativa e de resistividade elétrica dc, à temperatura ambiente, para amostras de compósitos particulados PMN-PT(micro)/CFO(nano) sinterizadas por SPS (900°C, em argônio, 5min) e tratadas termicamente, a 690 °C, em diferentes tempos de patamar, utilizando a montagem da Figura 19 (d).

Tempo de Tratamento Térmico	Densidade aparente (g/cm ³) (±0,1g/cm ³)	Densidade aparente relativa (%) (±1,1%)	Resistividade elétrica (Ω.m)
0 h	7,5	>99,9	660
24 h	7,7	102	3,8x10 ⁶
36 h	7,4	98	1,2 x10 ⁶

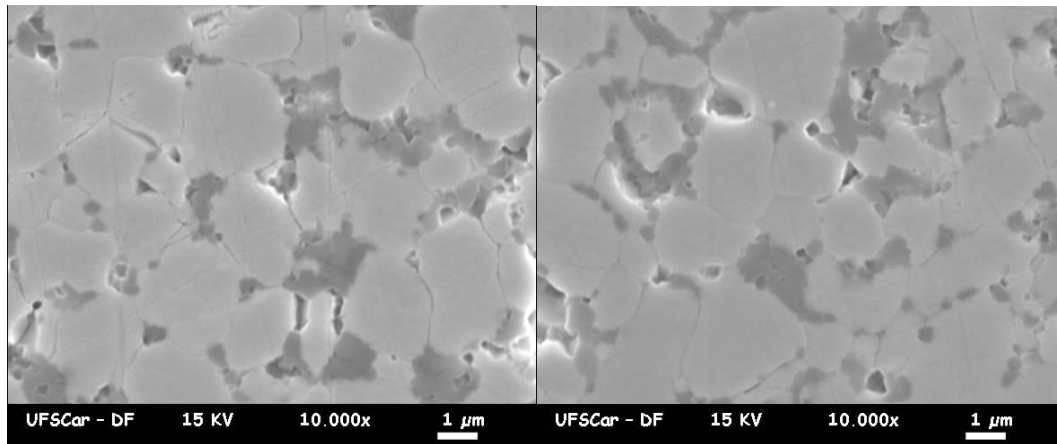
Figura 34: Perfil de difração de raios X de pó, à temperatura ambiente, da cerâmica macerada de PMN (micro)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). As posições dos picos estão identificadas como as das fases CFO (usando a referência PDF 00-022-1086) e PMN-PT (usando a referência ICSD 155869). A região ampliada no *inset* abrange as posições esperadas para os picos de maior intensidade da fase pirocloro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de se aferir o tamanho médio de grão, também foram realizadas várias tentativas de se revelar o grão no caso específico das amostras de compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano). A melhor condição obtida para o grão da fase ferroelétrica foi aquela em que a amostra foi polida com pasta de diamante de 1 μm e, então, realizado ataque químico com uma solução contendo 50 ml de água, 0,25 ml de HCl e 2 gotas de HF 40%, por 5 min. As imagens de MEV de superfície polida e atacada, e com os grãos revelados, são apresentadas na Figura 35.

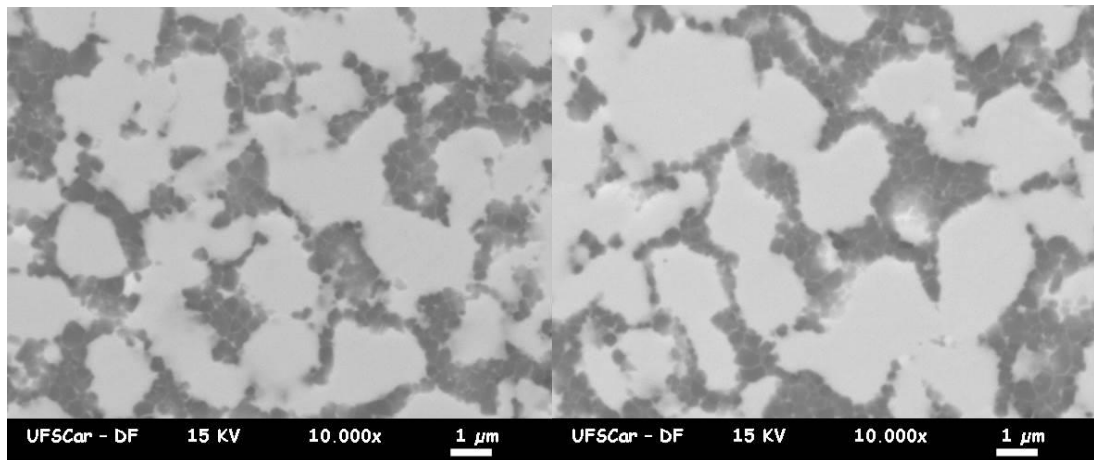
Figura 35: Imagens por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários da superfície polida e atacada quimicamente da amostra de compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

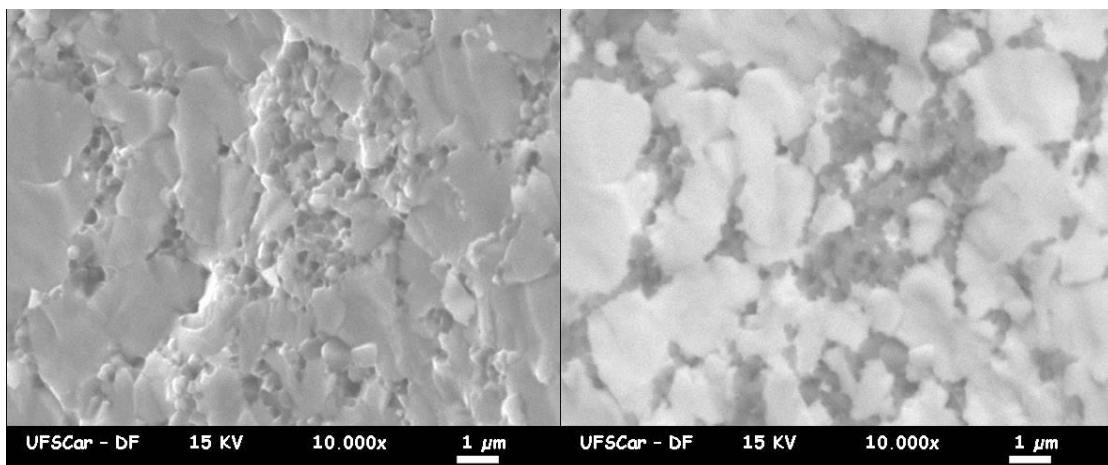
Particularmente, para revelar os grãos da fase magnética, uma amostra de PMN-PT (micro)/CFO (nano) foi apenas polida com pasta de diamante de 1 μm . As imagens de MEV, nesse caso, são apresentadas na Figura 36. A partir dessas imagens, é possível observar que existe percolação entre os grãos e ilhas de grãos da fase ferrita, fato que deve ter contribuído para o aumento de uma ordem de grandeza da condutividade elétrica do compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano) (Tabela 4) em relação à observada no compósito PMN-PT (nano)/CFO (nano), também tratado termicamente por 24h (Tabela 3). Nas imagens de MEV das superfícies de fratura do material PMN-PT (micro)/CFO (nano) (Figura 37) também se percebe que os grãos da fase ferrita estão percolados e que, como desejado, são de ordem de grandeza menores que os da fase ferroelétrica. A distribuição de tamanhos de grãos para as duas fases encontra-se na Figura 38. A fase ferroelétrica apresenta uma faixa de distribuição de tamanho de grão muito ampla apresentando grãos com tamanhos de 0,7 até 2,7 μm . Contudo, a maioria dos grãos apresenta tamanho maior que 1 μm . O tamanho médio obtido para a fase PMN-PT foi de 1,15 μm . Já para a fase ferrita, a distribuição de tamanhos dos grãos está concentrada no intervalo que vai de 125 nm até 375 nm, sendo o tamanho médio de grão de 250 nm.

Figura 36: Imagens por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários de superfície apenas polida da amostra de compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d).



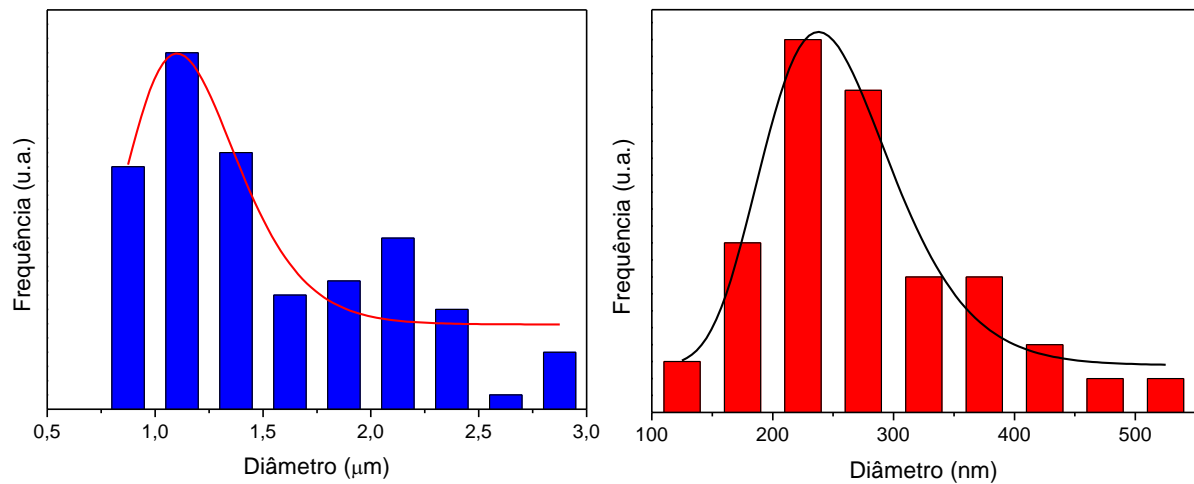
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostra de compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). A imagem do lado esquerdo foi obtida utilizando modo de elétrons secundários e, a do lado direito, o de retroespalhados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38: Distribuições de tamanho de grãos da fase PMN-PT (azul) e da fase CFO (vermelho) em compósitos particulados de PMN-PT (micro)/CFO (nano). As linhas representam o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



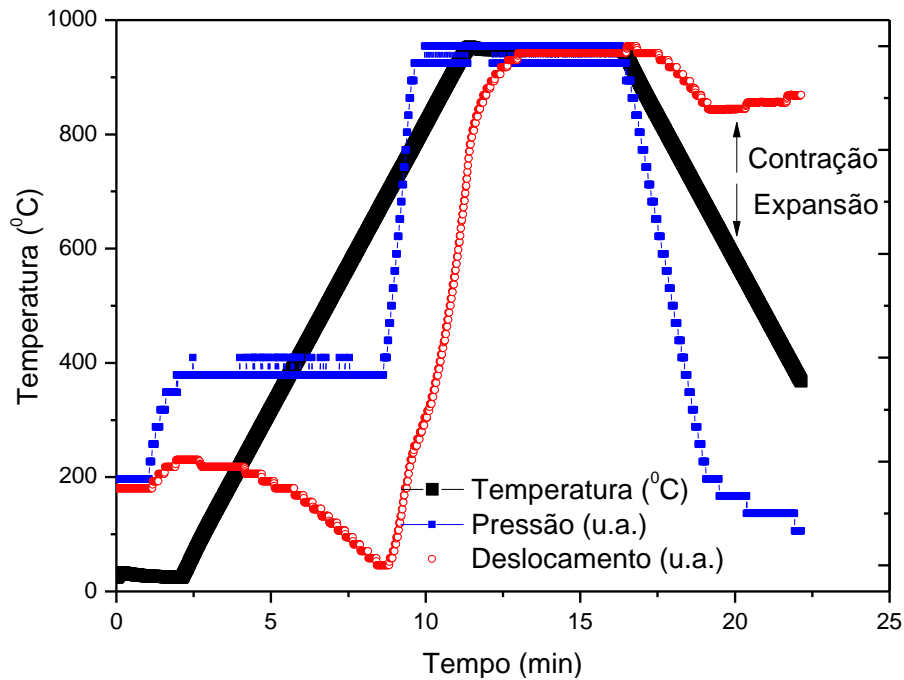
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.3 - PMN-PT (MICRO)/CFO (MICRO)

Novamente, durante o processo de densificação de amostras de compósitos a partir dos pós PMN-PT (micro)/CFO (micro), foram realizados vários testes alterando os parâmetros de sinterização por *SPS*. Os parâmetros encontrados para características otimizadas do material foram temperatura e tempo de patamar de 950 °C e 5 min, respectivamente, em atmosfera de argônio. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 100°C/min. O monitoramento dos parâmetros como a temperatura, a pressão aplicada e a contração da espessura da amostra, no caso do processo otimizado, é apresentado na Figura 39.

Como no caso do PMN-PT (micro)/CF (nano), discutido na seção anterior, para o PMN-PT (micro)/CFO (nano) também foram realizados tratamentos térmicos a 690 °C, por 24 e 36 h, com o objetivo principal de se aumentar o valor da resistividade elétrica (Tabela 5). A amostra que apresentou maior valor de resistividade elétrica foi aquela tratada por 24 h, porém também revelou valor de densidade aparente relativa maior que 100 %. Essa é uma característica que parece se repetir para quando a fase PMN-PT é produzida com distribuição de tamanhos de grãos micrométricos. Como já foi discutido na seção anterior, isso pode ser devido a alguma mudança estrutural, salvo os desvios de medida.

Figura 39: Curvas da pressão, temperatura e contração da amostra em função do tempo, durante o processo de sinterização por SPS, da amostra de composto PMN-PT (micro) / CFO (micro).



Fonte: Elaborada pelo autor.

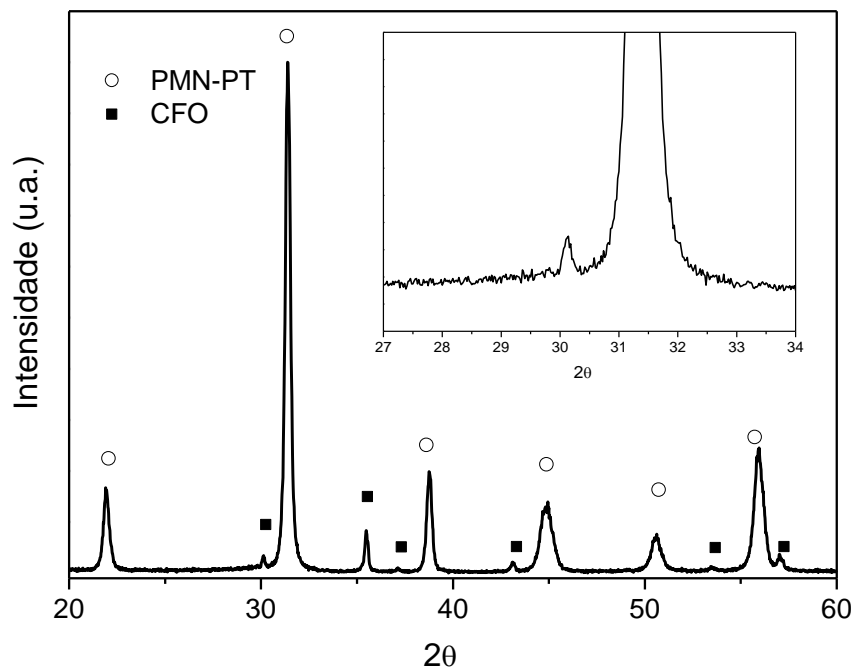
Tabela 6: Valores de densidade aparente, de densidade aparente relativa e de resistividade elétrica dc à temperatura ambiente para amostras de compostos particulados PMN-PT (micro)/CFO (micro) sinterizadas por SPS (950°C, em argônio, 5min) e tratadas termicamente, a 690 °C, em diferentes tempos de patamar, utilizando a montagem da Figura 19 (d).

Tempo de tratamento térmico	Densidade aparente (g/cm³) (±0,1g/cm³)	Densidade aparente relativa (%) (±1,2%)	Resistividade elétrica (Ω.m)
0 h	7,5	99,9	180
24 h	7,7	102	1,1x10 ⁶
36 h	7,4	99	9,2 x10 ⁴

O perfil de DRX da amostra tratada termicamente por 24 h não apresentou traços de fases espúrias, como pode ser observado na Figura 40. As fases presentes foram identificadas como PMN-PT, segundo a ficha 155869 do ICSD, e CFO, de acordo com a ficha do PDF 00-022-1086. Pode-se afirmar que, diferentemente do caso das amostras com pós PMN-PT (nano), não ocorreu dissociação da fase ferroelétrica em pirocloro e Pb₂O durante o processo de

densificação por *SPS* dos compósitos com PMN-PT (micro). O *inset* da figura mostra a região em que são esperados os picos de maior intensidade das fases secundárias, pirocloro e Pb_2O , no entanto não foi possível observar nenhum pico relacionado a essas fases nesse intervalo.

Figura 40: Perfil de difração de raios X de pó, à temperatura ambiente, da cerâmica macerada de PMN-PT(micro)/CFO(micro), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). As posições dos picos estão identificadas como as das fases CFO (usando a referência PDF 00-022-1086) e PMN-PT (usando a referência ICSD 155869). A região ampliada no *inset* abrange as posições esperadas para os picos de maior intensidade da fase pirocloro e Pb_2O .

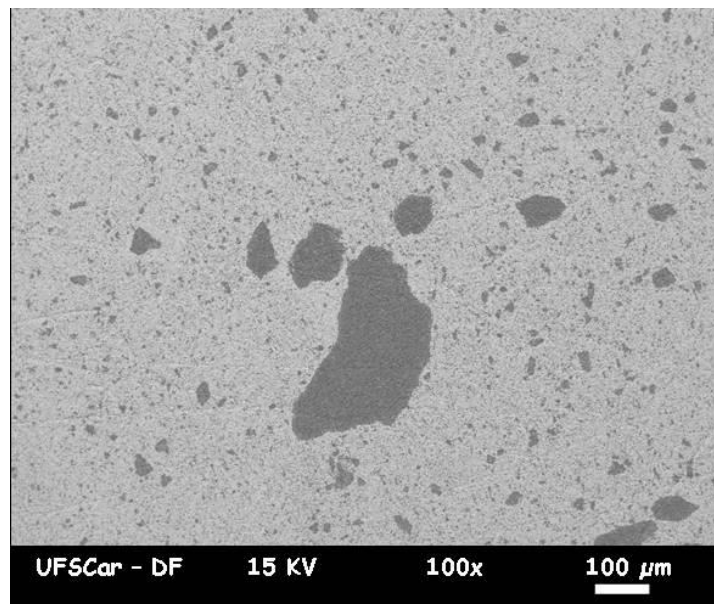


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 41, encontra-se a imagem por MEV da superfície levemente desbastada de uma amostra PMN-PT (micro)/CFO (micro), após densificação por *SPS*. Percebe-se que agregados de grãos com tamanho > 100 μm foram formados nesse material, o que provavelmente contribuiu para a relativamente baixa resistividade elétrica dc dessa mistura. Com o objetivo de medir o tamanho médio de grão, também foram realizadas várias tentativas de se revelar o grão, no caso específico desse compósito com microestrutura na escala de micrômetros. Porém, não foram encontrados parâmetros para uma revelação adequada para os grãos de PMN-PT, sequer para os de CFO. Para uma análise semi-quantitativa, foram utilizadas as imagens de superfícies de fratura, no modo de elétrons retroespalhados,

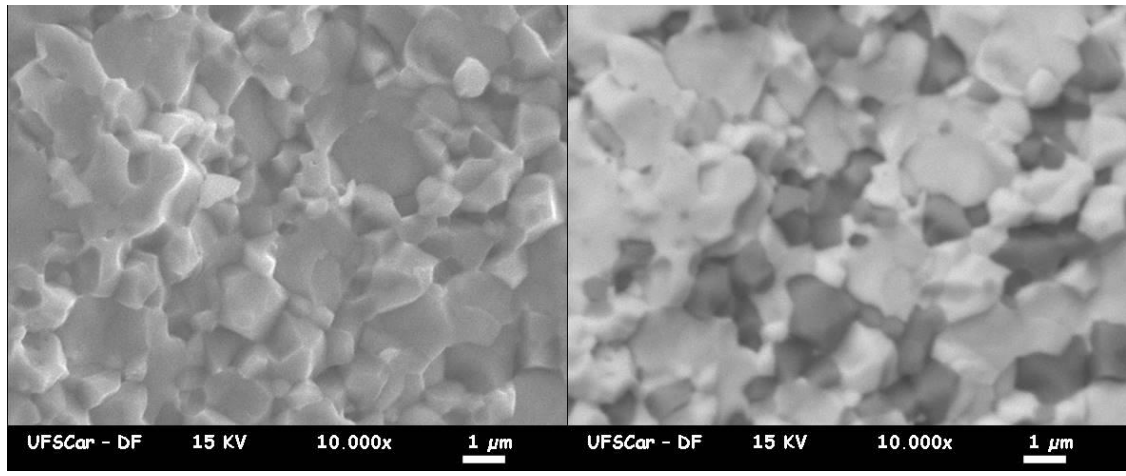
como as apresentadas na Figura 42. A distribuição do tamanho de grão para as duas fases é descrita na Figura 43. A fase ferroelétrica apresenta uma faixa de distribuição de tamanho de grão muito ampla, apresentando grãos com tamanho que varia de 0,75 até 3,8 μm , e tamanho médio de 1,6 μm . Já para a fase ferrita, a distribuição de tamanho grão está no intervalo que varia de 0,5 até 1,8 μm , com tamanho médio de grão de 1 μm .

Figura 41: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície levemente desbastada da amostra de composto PMN-PT (micro)/CFO (micro), após sinterização por *SPS* e sem tratamento térmico. A imagem foi gerada no modo de elétrons retroespalhados.



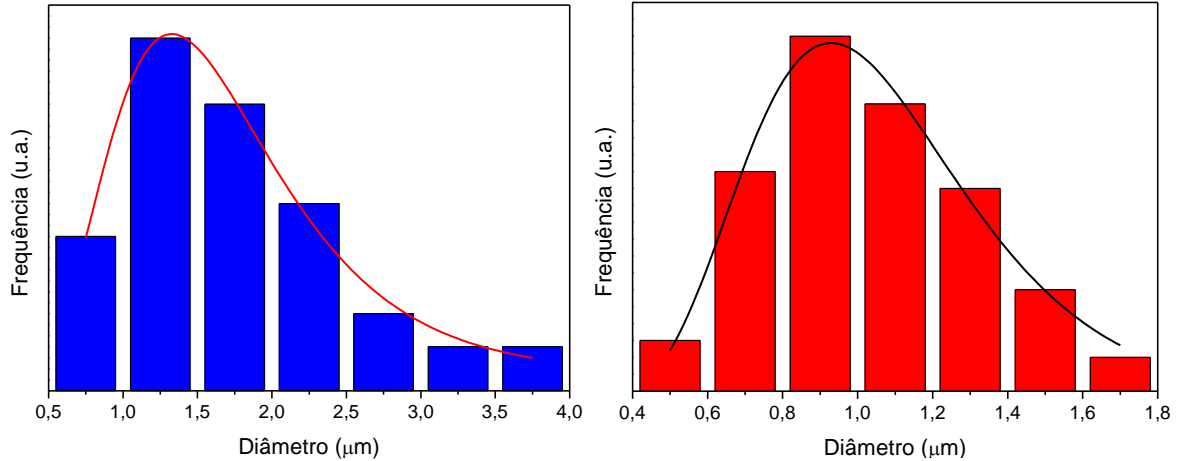
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostra de compósito PMN-PT (micro)/CFO (micro), tratada termicamente a 690 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). A imagem do lado esquerdo foi obtida utilizando modo de elétrons secundários e, a do lado direito, o de retroespalhados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43: Distribuições de tamanho de grãos da fase PMN-PT (azul) e da fase CFO (vermelho) em compósitos particulados de PMN-PT (micro)/CFO (micro). As linhas representam o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



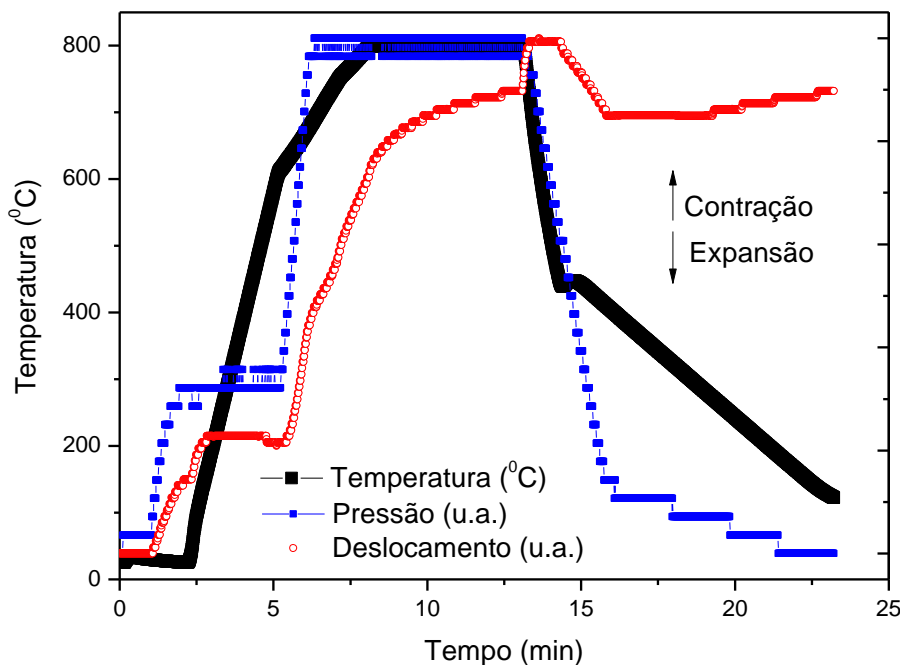
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.4 - PMN-PT (NANO)/CFO (MICRO)

No caso da mistura de pós PMN-PT (nano)/CFO (micro), foi realizada a densificação por SPS, com temperatura e tempo de patamar de 800 °C e 5 min, respectivamente, em argônio, devido às limitações encontradas na sinterização do pó de PMN-PT (nano), discutidas na seção 4.3 e subseção 4.4.1. Dessa forma, as

condições de sinterização foram as mesmas que as da amostra contendo o pó PMN-PT (nano)/CFO (nano). A taxa de temperatura utilizada foi de 200 °C/min até a temperatura de 600 °C, 75 °C/min até a temperatura de 750 °C, e 50 °C/min até a temperatura de 800 °C. Após o patamar de 5 min, a temperatura foi reduzida na maior taxa possível (600 °C/min) até 500°C, para evitar crescimento de grão. As curvas de monitoramento da temperatura, pressão e a contração de espessura em função do tempo, durante a sinterização da amostra, são apresentadas na Figura 44.

Figura 44: Curvas de pressão, temperatura e contração da amostra em função do tempo, durante o processo de sinterização por SPS, da amostra de composto PMN-PT (nano)/CFO (micro).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra obtida por SPS a partir dos pós PMN-PT (nano)/CFO (micro) apresentou relativa baixa densidade (Tabela 6) em comparação com as amostras das outras misturas (Tabelas 3, 4 e 5). Tal resultado pode ter ocorrido devido a uma relativa baixa taxa de densificação das partículas “grosseiras” do pó CFO (micro), agravada pela temperatura de sinterização que foi limitada a 800 °C para se evitar a dissociação do PMN-PT (nano). Mesmo assim, apesar desse cuidado, a amostra apresentou dissociação de parte da fase PMN-PT nas fases pirocloro e Pb₂O (resultado de DRX não apresentado aqui), igualmente como observado na amostra PMN-PT (nano)/CFO (nano), seção 4.3 e subseção 4.4.1.

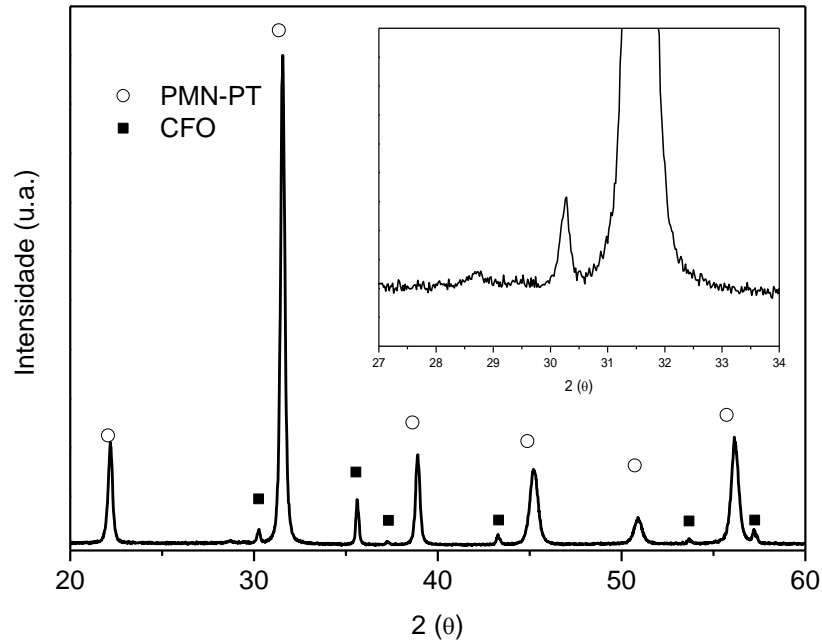
Novamente, com o objetivo de eliminar as fases secundárias e aumentar os valores de densidade aparente e da resistividade elétrica dc da amostra sinterizada por SPS (Tabela 6), foi aplicado tratamento térmico de 24 h, à temperatura de 690 °C, utilizando a montagem da Figura 18(d). Os valores de densidade e de resistividade elétrica aumentaram (Tabela 6), porém ainda foi possível observar fases secundárias (resultado de DRX não apresentado aqui). Devido a esse fato, foram realizados novos estudos para otimização das condições de temperatura e tempo de tratamento térmicos desse material. Foram testadas as temperaturas de 690, 720 e 750 °C e o tempo de patamar foi de 24, 30 e 36 h. As melhores características encontradas foram para o tratamento térmico a 720 °C, por 24 h. Os valores da densidade aparente e resistividade elétrica da amostra após a sinterização e tratamento térmico por 24 h, a 720 °C são apresentados na Tabela 7. Percebe-se que a densificação ainda não foi a ideal, já que a porosidade está na faixa dos 10%.

Tabela 7: Valores de densidade aparente, de densidade aparente relativa e de resistividade elétrica dc, à temperatura ambiente, para amostras de compósitos particulados PMN-PT (nano)/CFO (micro) sinterizadas por SPS (800°C, em argônio, 5min), sem tratar e tratada termicamente a 720 °C, em tempo de patamar de 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d).

Tempo de tratamento térmico	Densidade aparente (g/cm³) (±0,2g/cm³)	Densidade aparente relativa (%) (±3%)	Resistividade elétrica (Ω/m)
0 h	6,3	85	1,8 x10 ³
24 h	6,7	90	3,7x10 ⁶

O perfil de DRX de pó da amostra tratada termicamente por 24 h, a 720°C, é apresentado na Figura 45. Observa-se que, aparentemente, não há fases secundárias. No destaque do *inset*, há um pequeno pico extraordinário, no ângulo de 28,5°, que pode ser ruído de *background* ou o pico mais intenso da fase pirocloro.

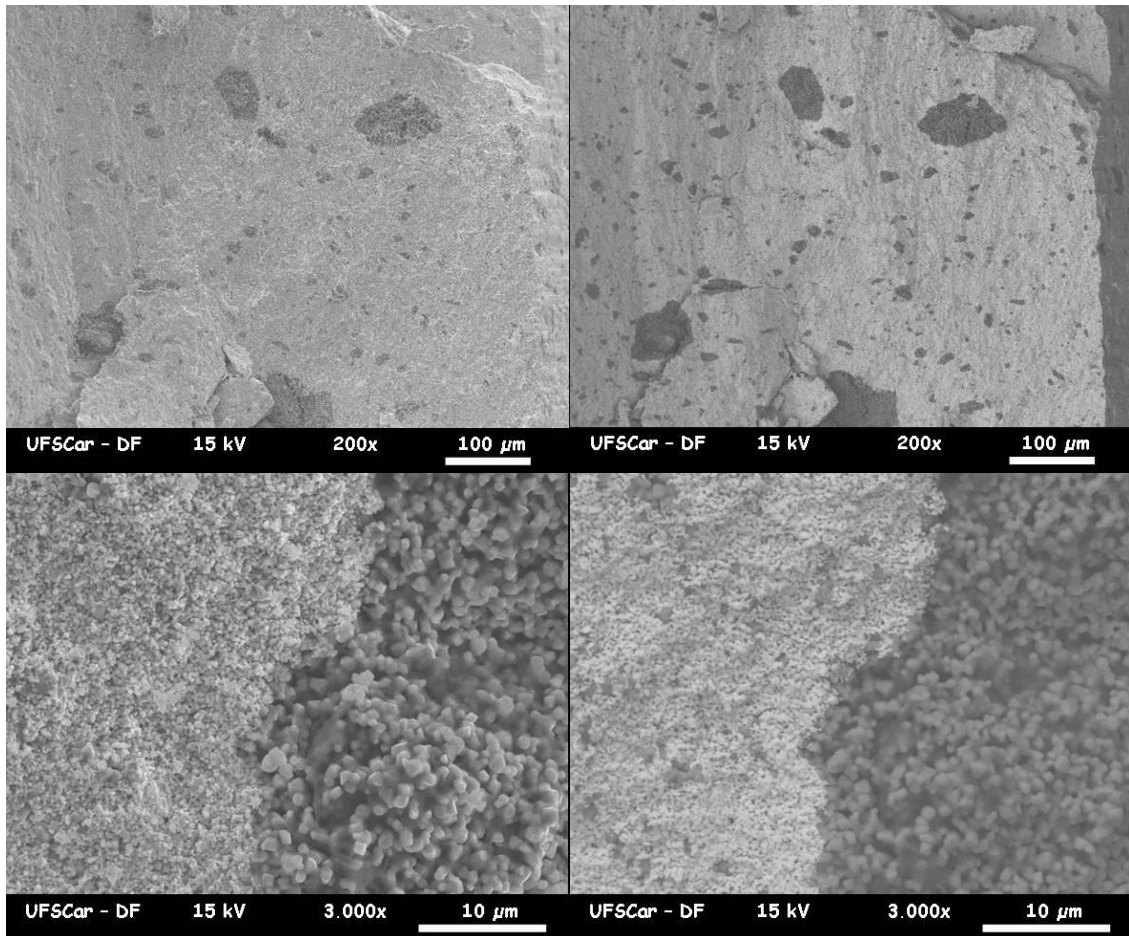
Figura 45: Perfil de difração de raios X de pó, à temperatura ambiente, da cerâmica macerada de PMN (nano)/CFO (micro), tratada termicamente a 720 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). As posições dos picos estão identificadas como as das fases CFO (usando a referência PDF 00-022-1086) e PMN-PT (usando a referência ICSD 155869). A região ampliada no *inset* abrange as posições esperadas para os picos de maior intensidade da fase pirocloro e Pb_2O .



Fonte: Elaborada pelo autor.

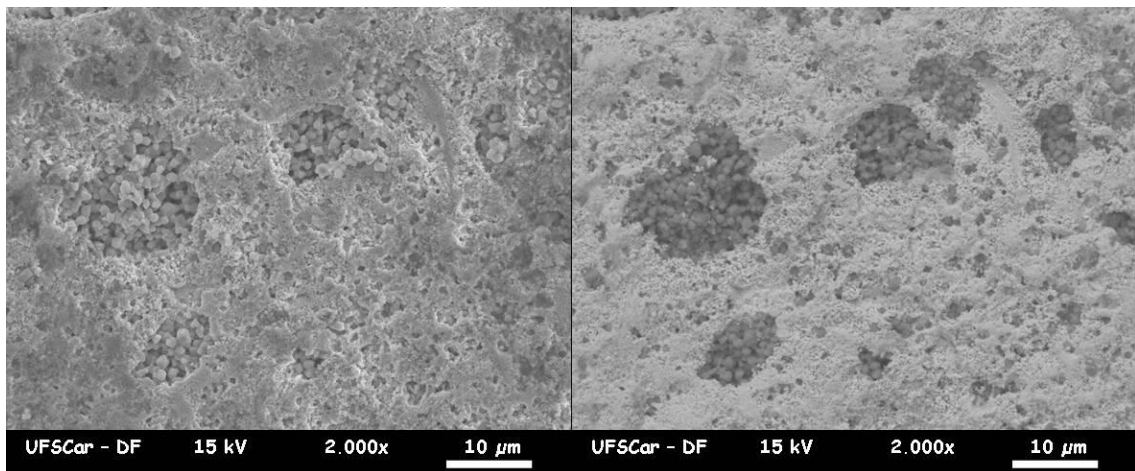
Imagens de MEV de superfícies de fratura da amostra PMN-PT (nano)/CFO (micro), tratada termicamente por 24 h, a 720°C, são apresentadas na Figura 46. É possível observar semelhanças com a microestrutura do material sinterizado PMN-PT (micro)/CFO (micro) (Figura 40). Há, aparentemente, agregados de grãos com tamanho $> 100 \mu\text{m}$ da fase ferrita. No entanto, nesse caso, provavelmente pelo relativo alto nível de porosidade desse compósito, a imagem de fratura (na ampliação de 3.000x) permitiu revelar que são agregados de grãos micrométricos. Esse resultado é confirmado pelas imagens de MEV do material cuja superfície foi apenas desbastada, após sinterização por *SPS*, ou seja, sem tratamento térmico (Figura 46). Porém, os agregados percebidos no material obtido após sinterização (Figura 46) são menores dos que os da Figura 45, indicando possível alteração microestrutural com o tratamento térmico praticado em temperatura superior (720°C) àquela utilizada nos tratamentos das outras misturas (690°C).

Figura 46: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostra de compósito PMN-PT(nano)/CFO(micro), tratada termicamente a 720 °C, por 24h, utilizando a montagem da Figura 19 (d). As imagens do lado esquerdo foram obtidas utilizando modo de elétrons secundários e, as do lado direito, o de retroespalhados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

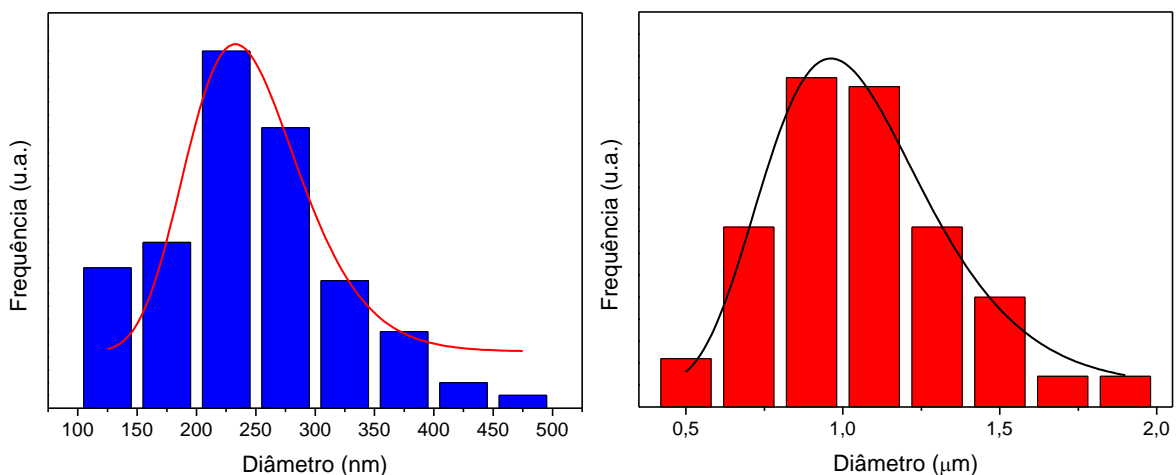
Figura 47: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície levemente desbastada de amostra de compósito PMN-PT (nano)/CFO (micro), após sinterização por SPS, sem polimento. A imagem do lado esquerdo foi obtida utilizando modo de elétrons secundários e, a do lado direito, o de retroespalhados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A distribuição de tamanhos de grão para as fases ferroelétrica e magnética de amostra do compósito PMN-PT (nano)/CFO (micro) é apresentada na Figura 48. A fase ferroelétrica apresenta uma faixa de distribuição de tamanho de grão ampla, com grãos de tamanho variando entre 125 e 475 nm. No entanto, a maioria dos grãos está na faixa de tamanho entre 200 e 300 nm. Assim, o tamanho médio de grão calculado foi de 260 nm. Já para a fase ferrita, a distribuição de tamanho grão está concentrada no intervalo que vai de 0,7 até 1,7 μm , sendo o tamanho médio de grão de 1,0 μm .

Figura 48: Distribuições de tamanho de grãos da fase PMN-PT (azul) e da fase CFO (vermelho) em compósitos particulados de PMN-PT (nano)/CFO (micro). As linhas representam o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 - Comparação de propriedades entre as amostras

Na Tabela 8 são apresentados os valores de resistividade elétrica dc e densidade aparente para as principais condições de sinterização e de tratamento térmico aplicadas às quatro misturas de fases. Essa tabela tem como objetivo facilitar a comparação dos resultados. Nela, é possível observar que os maiores valores de densidade aparente e de resistividade elétrica dc foram obtidos, em todos os casos, para o tempo de tratamento térmico de 24 h. Esses compósitos foram utilizados para a realização das caracterizações de caráter elétrico, magnético e magnetoelétrico que serão discutidas nas próximas seções.

Jo e colaboradores (93), que trabalharam com a densificação por *SPS* de pós de 0,7 PMN – 0,3 PT, observaram que o tamanho de grão tem um vínculo significativo com a simetria cristalina do material final. Seus resultados mostraram que em amostra com tamanho médio de grão de 91 nm apresenta fase única perovskita com simetria cúbica. Já em amostra com 334 nm de tamanho médio de grão, observa-se uma mistura de estruturas perovskitas (de mesma composição estequiométrica) com diferentes simetrias, no caso, cúbica (70%) e romboédrica (30%). Por sua vez, em amostra com 1,8 μm , a mistura é de 30% de fase com simetria tetragonal e 70% com simetria romboédrica. Na tabela 7, é possível observar que as amostras com a fase PMN-PT com tamanho médio de grão na ordem de nanômetros apresentam menores valores de densidade aparente, entre 6,2 e 7,3 g/cm^3 , enquanto nas com a fase PMN-PT (micro) esses valores ficam entre 7,4 e 7,7 g/cm^3 . Como no caso discutido na ref. (42), o tamanho de grão pode estar alterando a distribuição de simetrias da fase PMN-PT, de forma a afetar significativamente o valor da densidade, quer seja pelo seu valor ideal (pela variação do volume da cela unitária), quer seja pela variação dos parâmetros dos processos de difusão iônica que é uma das agenciadoras dos mecanismos de densificação. Se válida, tal hipótese também auxiliaria na compreensão dos valores de densidade relativa que excedem 100% nas amostras das misturas com PMN-PT (micro), discutidos nas seções anteriores.

Tabela 8: Resumo dos valores de resistividade elétrica dc e densidade aparente para as amostras de compósito particulados de PMN-PT/CFO, com diferentes configurações de tamanho médio de grão por fase, em função do tempo de tratamento térmico, após densificação por SPS. Com exceção da mistura PMN-PT (nano)/CFO (micro), tratada a 720°C, as misturas foram tratadas termicamente a 690°C.

Compósito	Resistividade elétrica ($\Omega.m$)			Densidade aparente (g/cm^3)		
	Tempo de tratamento térmico			Tempo de tratamento térmico		
	0 h	24 h	36 h	0 h	24 h	36 h
PMN-PT (nano) CFO (nano)	$1,7 \times 10^2$	$4,4 \times 10^7$	$4,4 \times 10^6$	6,2	7,3	7,2
PMN-PT (nano) CFO (micro)	$1,8 \times 10^3$	$3,7 \times 10^6$	não há	6,3	6,7	não há
PMN-PT (micro) CFO (nano)	$6,6 \times 10^2$	$3,8 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	7,5	7,7	7,4
PMN-PT (micro) CFO (micro)	$1,8 \times 10^2$	$1,1 \times 10^6$	$9,2 \times 10^4$	7,6	7,7	7,5

Outro fato observado é o valor maximizado da resistividade elétrica com o tempo de tratamento térmico de 24 h, no caso de todas as amostras (Tabela 7). Uma fração do aumento da resistividade, ao se aplicar o tratamento térmico, deve-se à eliminação de carbono remanescente do processo de sinterização por SPS, uma vez que as amostras ficam em um molde de carbono (46, 94-96). Em geral, o emprego do SPS gera estados de redução nas amostras à base de óxidos, pela formação de vacâncias de oxigênio. O equilíbrio eletrônico (eletroneutralidade) da rede, com a presença de vacâncias de oxigênio ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), é satisfeito com a redução de íons como o Nb^{+5} , que passa para Nb^{+4} ou mais comumente como o Ti^{+4} , que passa para Ti^{+3} , na produção de PMN-PT (97). Adicionalmente, no caso de materiais óxidos à base de chumbo, vacâncias de oxigênio são geradas durante a queima/sinterização devido à volatilização de PbO (97). Para o caso da fase ferrita, pode ocorrer a redução dos íons de ferro e do cobalto, de +3 para +2. Tais defeitos pontuais são favorecedores de

processo condutivo ou mesmo portadores no processo de condução iônica (9). Dessa forma, tratamentos térmicos que favoreçam a reoxidação eliminam, mesmo que parcialmente, esses tipos de defeitos, fazendo com que a condução elétrica diminua. Contudo, há limitação de tempo para a eficácia de oxidação do arranjo experimental que gera a atmosfera para determinada amostra. No caso do tratamento térmico com a montagem da figura 18(d), com as temperaturas aplicadas (690 e 720°C) e amostras produzidas neste trabalho, esse limite está no entorno de 24h.

Os valores de resistividade elétrica dc (Tabela 7), para o tempo de tratamento térmico de 24 h, são próximos entre as amostras embora um pouco menores quando a escala de tamanho de grão é micrométrica (independentemente da fase). Esses valores estão de acordo com o observado por Sheikh e colaboradores (65) em materiais similares. Porém, são valores menores do que os publicados por Zabotto e colaboradores (72) ($5 \times 10^8 \Omega \cdot m$), no caso de compósitos particulados de PMN-PT/CFO produzidos prensagem uniaxial a quente. A diferença dos valores obtidos entre as escalas diferentes de tamanho de grão pode ser explicada em parte pelo fato da fase ferrita (micro) estar percolando e/ou formando grandes regiões de aglomerados. Por sua vez, a diminuição do valor da resistividade elétrica dc, quando comparada entre o tempo de 24h e de 36h para o tratamento térmico, é justificável pela diminuição da densidade, provavelmente gerada por crescimento de grão e consequentemente de poros e/ou por vacâncias de PbO.

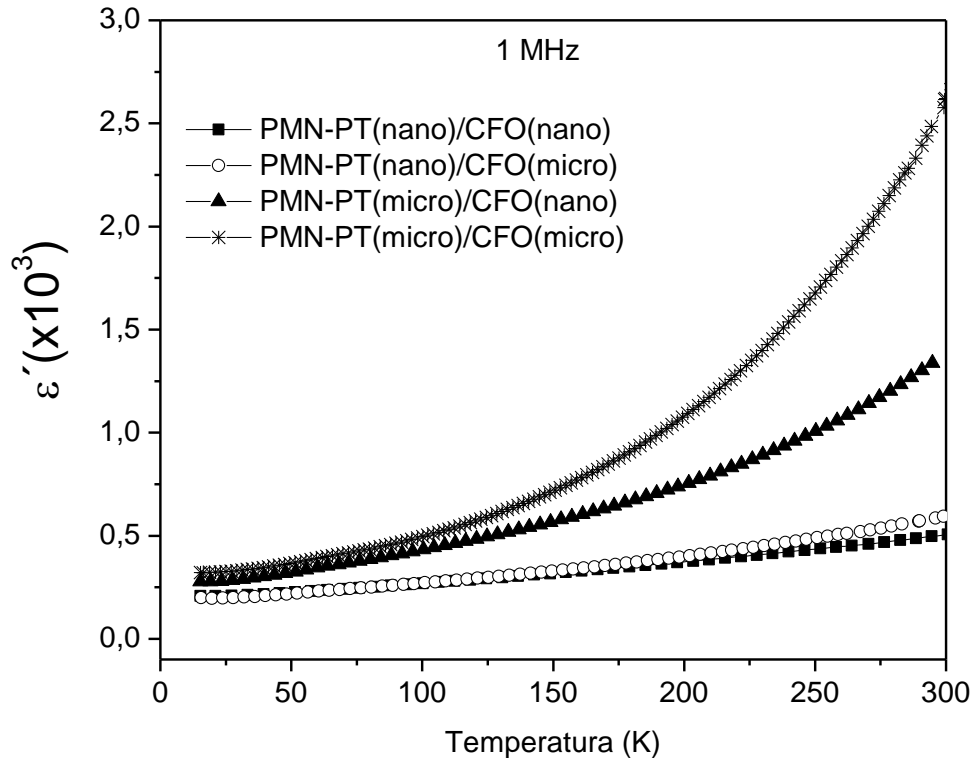
4.6 - Propriedades dielétricas

Foi realizada a caracterização da parte real ϵ' e da parte imaginária ϵ'' da permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras de compósitos das quatro misturas, produzidas nas condições otimizadas de sinterização e de tratamento térmico (discutidas nas seções anteriores). As medidas foram realizadas em criostato, variando-se a temperatura de 10 até 400 K, nas frequências de 1, 10, 100 e 1000 kHz.

A primeira análise realizada consistiu em comparar o valor da parte real da permissividade elétrica, ϵ' , entre os compósitos com diferentes configurações de tamanho médio de. É possível observar que as amostras com o PMN-PT (micro) apresentam maior valor do que as amostras com o PMN-PT (nano), fato que segue o

que é observado na literatura, que reporta para cerâmicas com maior tamanho médio de grão maiores valores para constante dielétricas (1).

Figura 49: Parte real ϵ' da permissividade elétrica em função da temperatura para a frequência de 1 MHz para as amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).

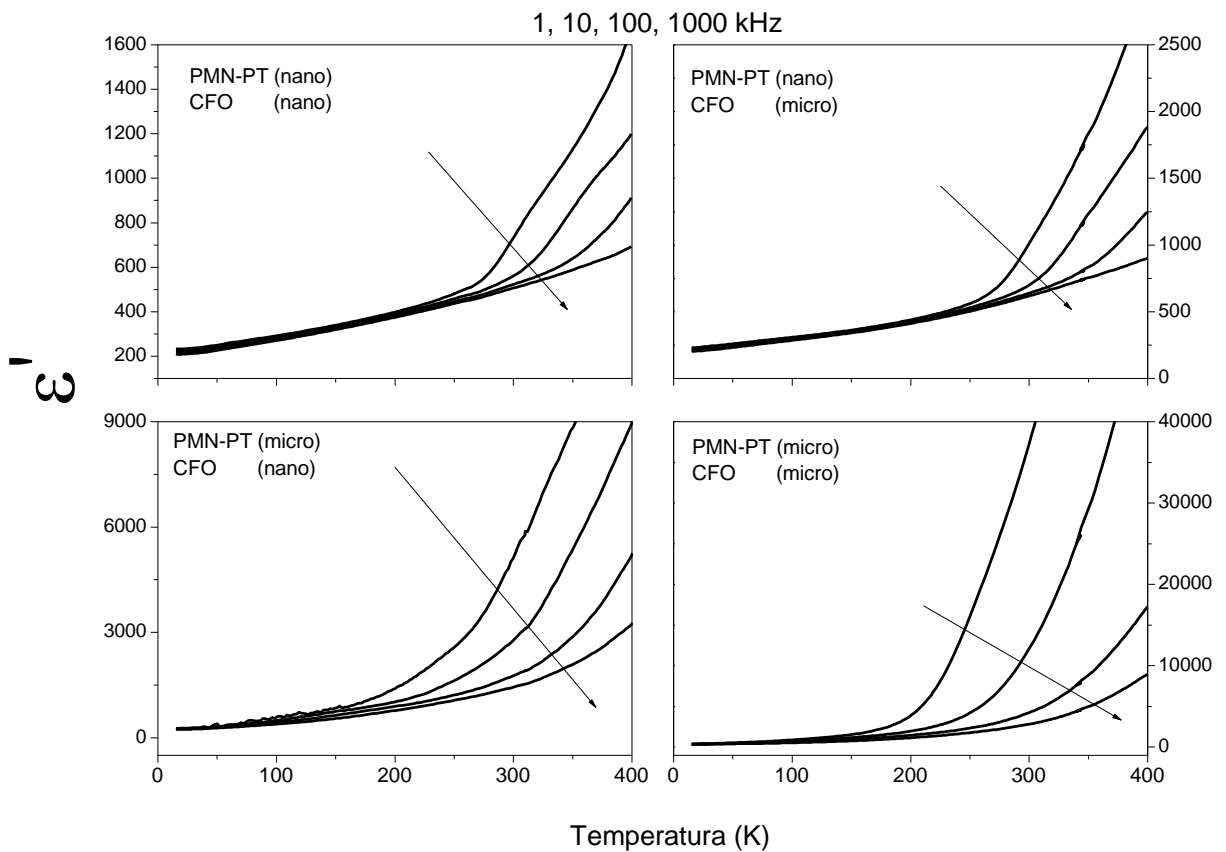


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 50 apresenta a caracterização da parte real ϵ' em função da temperatura e da frequência. É possível notar a diferença de valores de ϵ' entre as amostras, sendo que as com PMN-PT (nano) apresentam os menores valores. O mesmo comportamento é observado para ϵ'' , Figura 51. As amostras com a fase PMN-PT (micro) apresentam maiores valores, provavelmente, devido à maior condutividade elétrica, como pode ser observado na parte imaginária, uma vez que ela depende diretamente da condutividade elétrica dc e essa é inversamente proporcional à frequência. Além disso, são esperados menores valores para a parte real da permissividade elétrica em materiais ferroelétricos com menores tamanhos de grão (98-100).

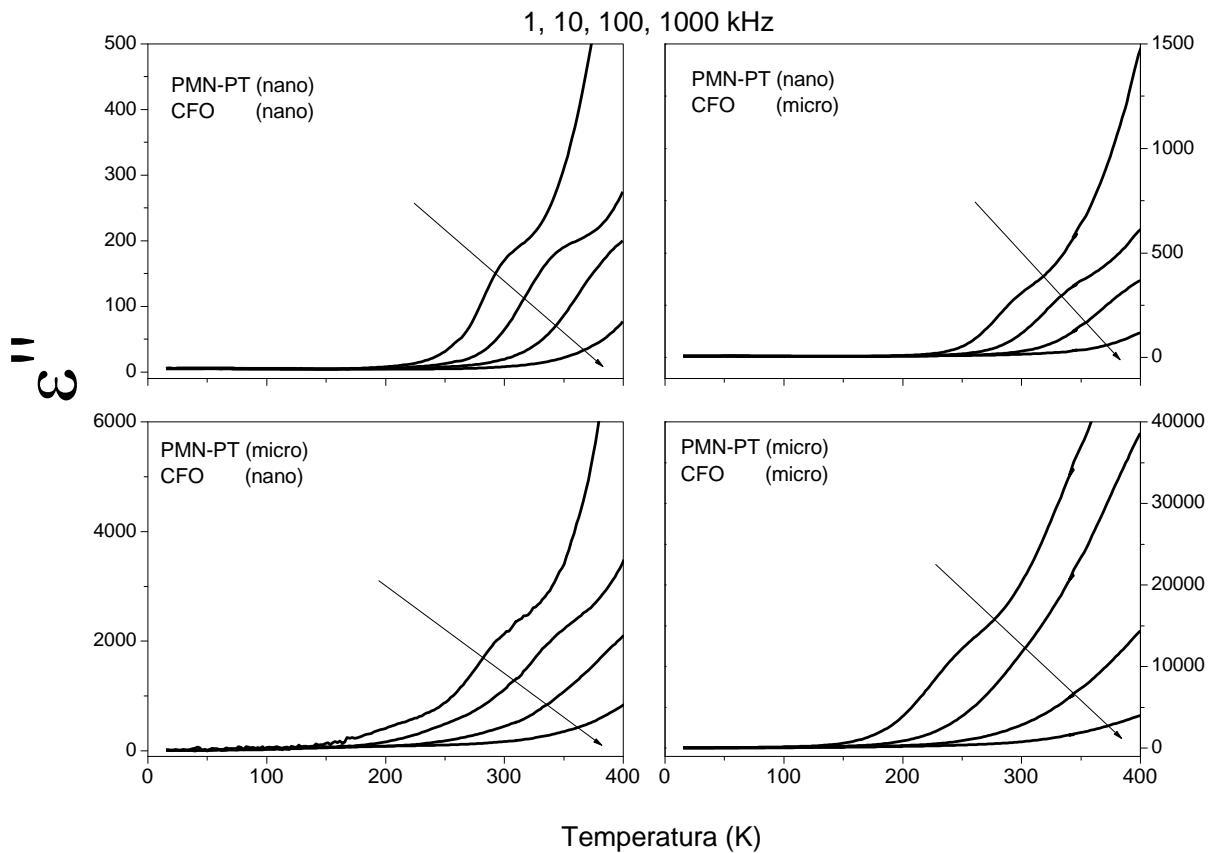
Na Figura 48, de ϵ' vs temperatura, é possível observar uma anomalia em torno de 300 K para a frequência de 1 kHz para as amostras com a fase PMN-PT (nano). Aproximadamente nessa temperatura e frequência, anomalias podem ser claramente observadas em ϵ'' para todas as amostras, embora parcialmente mascaradas pelo aumento exponencial dessa grandeza devido à condutividade elétrica dc.

Figura 50: Parte real ϵ' da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1 até 1000 kHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

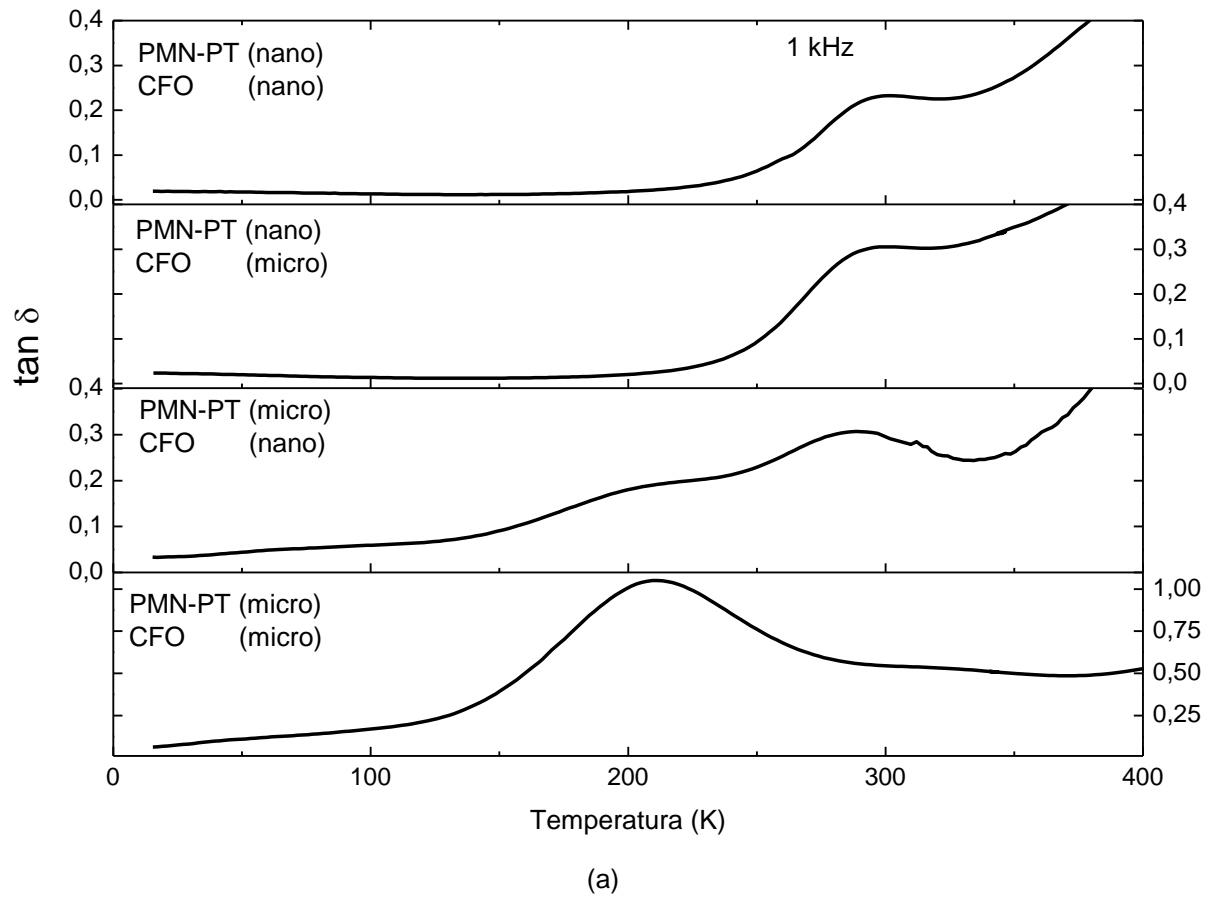
Figura 51: Parte imaginária ϵ'' da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1 até 1000 kHz.

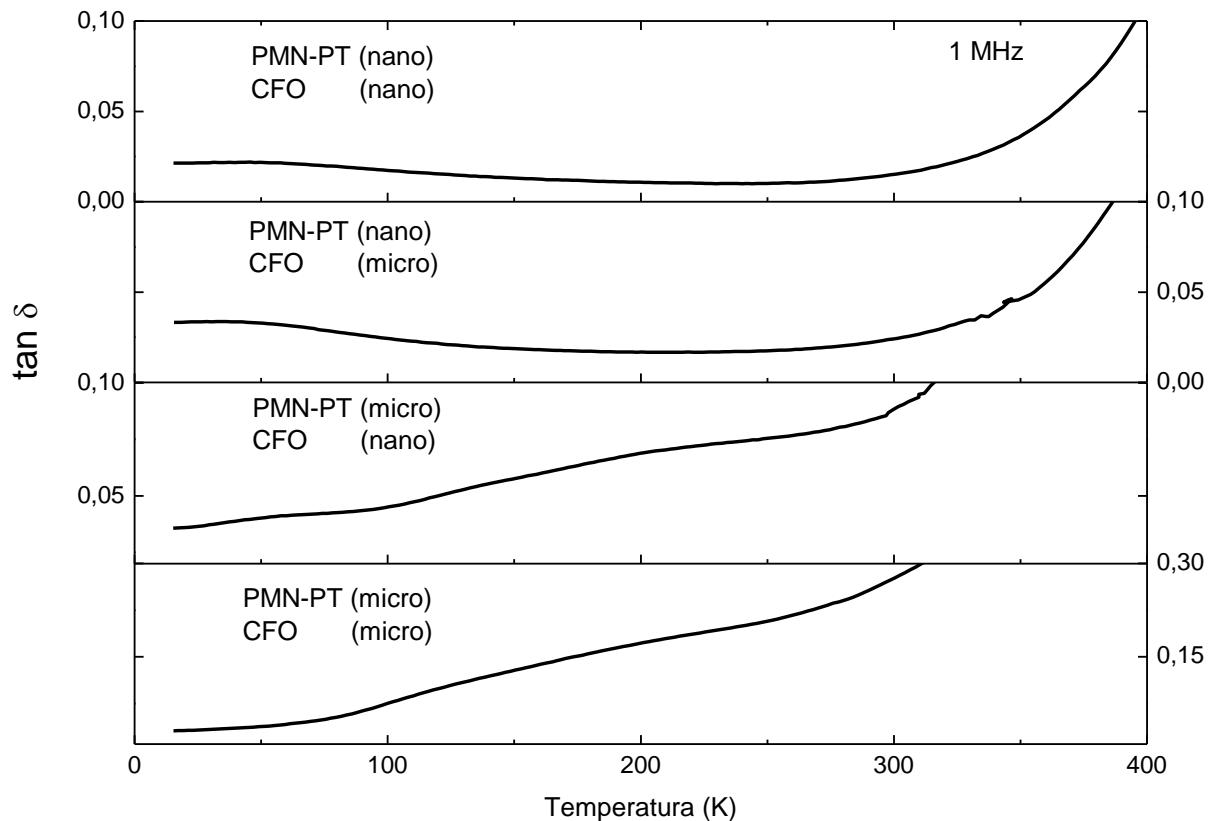


Fonte: Elaborada pelo autor.

As anomalias na constante dielétrica das amostras podem ser mais bem observadas no gráfico do fator de perdas, $\text{tg } \delta$, em função da temperatura para as frequências de 1 kHz, Figura 52 (a), e 1 MHz, Figura 52 (b). Os resultados das medidas nas duas frequências apresentam as mesmas anomalias, porém a anomalia à mais baixa temperatura fica mais evidente em uma frequência mais alta. É possível observar que as amostras com a fase PMN-PT (micro) apresentam até três picos, enquanto as amostras com fase PMN-PT (nano) apresentam até dois picos nas curvas do fator de perdas. Portanto, o aumento de tamanho de grão da fase ferroelétrica induz o aparecimento de anomalia adicional. Além disso, é possível observar a dispersão com frequência do pico à mais alta temperatura, que “desaparece” na frequência de 1 MHz, ou seja, é deslocado para uma temperatura maior que 400 K. As temperaturas de máximos desses picos (estimadas a partir das derivadas das curvas) são apresentadas na Tabela 9.

Figura 52: Fator de perdas dielétricas em função da temperatura na frequência de: (a) 1 kHz e (b) 1 MHz, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).





(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

As anomalias observadas nas propriedades dielétricas a baixas temperaturas não foram muito estudadas no caso do material ferroelétrico PMN-PT. Existem poucos trabalhos que consideram filmes finos e cerâmicas volumétricas (mono e policristais) e que sobre o assunto. Pryia e colaboradores (101) observaram, em monocristais de PMN-PT, na região de CFM, duas anomalias na resposta dielétrica em temperaturas abaixo da ambiente, uma em 75 K e outra muito próxima da ambiente. Segundo os autores da referência 98, o pico nas perdas dielétricas na temperatura de 75 K, e que tem dependência com a frequência, está relacionado com irregularidades estruturais dentro de domínios de tamanho na ordem de micrômetros. Lente e colaboradores (102), por sua vez, observaram em policristais de $(1-X)\text{PMN}-X\text{PT}$, para $0,1 \leq X \leq 0,4$, duas anomalias dielétricas em temperaturas abaixo de 300 K. No material com $X=0,35$, ou seja, de composição muito próxima à deste trabalho, os autores da ref. 99 relacionaram a anomalia no entorno de 290 K como sendo de transição de fase da simetria tetragonal para a monoclínica. Contudo, não puderam determinar os mecanismos que geraram a anomalia no entorno de 50 K. Duas

anomalias, em baixas temperaturas, também foram observadas em monocristais do sistema 95,5PZN-4,5PT (103). A de mais baixa temperatura foi relacionada a um movimento de paredes de domínios, e a de mais alta temperatura foi relacionada a uma resposta intrínseca do material que demanda mais estudos para seu completo entendimento. Já em cristais de 91PZN-9PT, foi observada uma anomalia na temperatura de 180 K, atribuída ao congelamento dos macrodomínios ferroelétricos induzidos por *pinning* de defeitos pontuais (104). Um trabalho mais recente sobre anomalias dielétricas do sistema 0,68PMN-0,32PT estudou-as em monocristais e policristais, sendo observados dois picos nas perdas dielétricas, um em torno de 75K e o outro em 250 K (105). Ou seja, em temperaturas próximas dos picos observados neste trabalho. No entanto, segundo os autores, a origem dessas anomalias ainda está em aberto e necessita-se de mais estudos para se chegar ao seu completo entendimento. Portanto, as anomalias das propriedades dielétricas a baixas temperaturas, observadas nas amostras de compósitos deste trabalho, advêm da fase ferroelétrica e também necessitam de investigações mais sistematizadas para entender sua origem. Porém, como se verifica mais adiante, tais anomalias foram relacionadas com os resultados para o coeficiente magnetoelétrico em baixas temperaturas.

Por fim, o pico observado em torno de 300 K, nas curvas da Figura 50, (ou anomalia C da Tabela 8) pode ter origem na transição de uma estrutura com simetria tetragonal para uma monoclínica, como indicado por Lente e colaboradores (102) e por Bhalla e colaboradores (106) ao analisar as propriedades dielétricas em materiais ferroelétricos à base de PMN-PT. Além disso, essa transição é esperada de acordo com o diagrama de fases do PMN-PT (35). Contudo, como foi discutido anteriormente, as outras duas anomalias (A e B), embora observadas em vários materiais ferroelétricos com estrutura perovkista complexa como o PMN-PT, têm sua origem ainda em propostas vagas ou controversas.

Tabela 9: Temperaturas em que aparecem anomalias nas curvas do fator de perdas dielétricas em função de temperatura da Figura 50. A anomalia A se refere à região de mais baixas temperaturas; B à região de temperaturas intermediárias; e C à região do intervalo de mais altas temperaturas. As temperaturas das anomalias B e C foram estimadas na frequência de 1 kHz, e, a A, em 1 MHz.

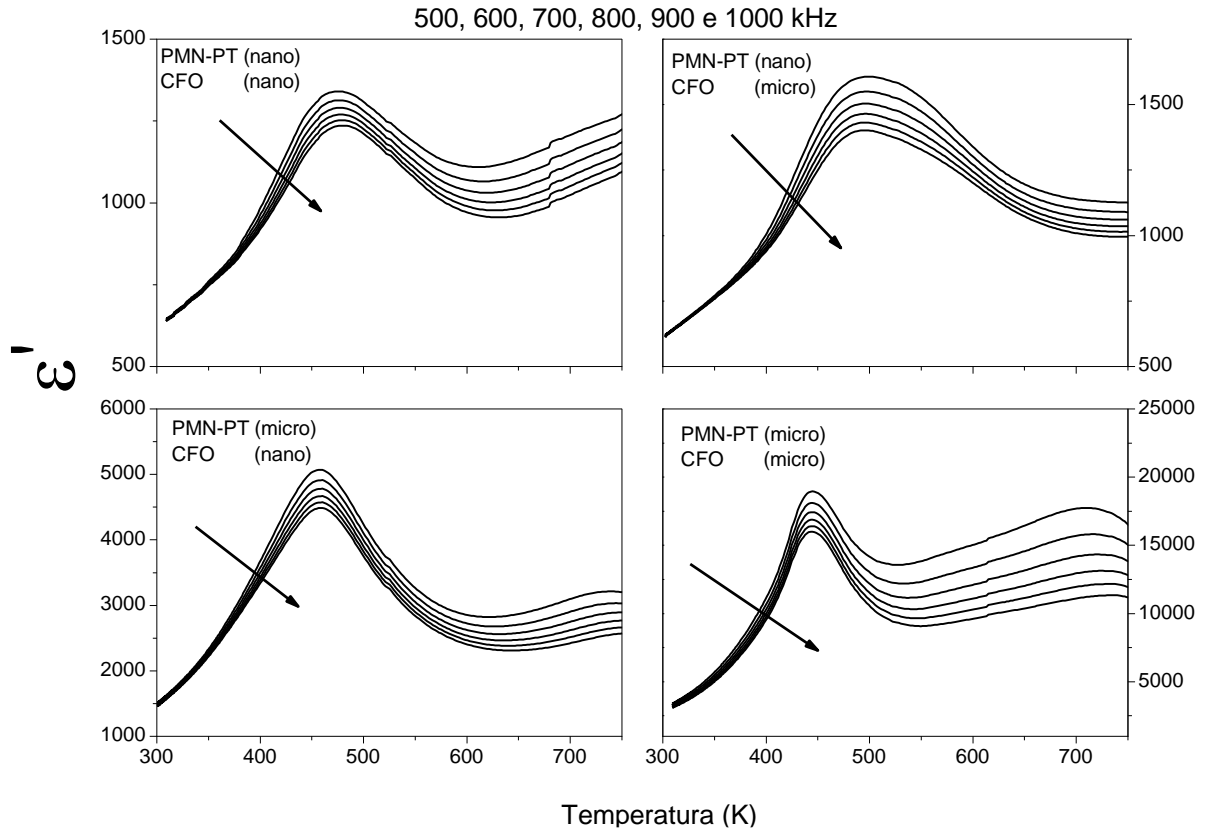
Amostra	Temperatura (K) Anomalia A	Temperatura (K) Anomalia B	Temperatura (K) Anomalia C
PMN-PT (nano) CFO (nano)	70	---	292
PMN-PT (nano) CFO (micro)	70	---	287
PMN-PT (micro) CFO (nano)	45	175	260
PMN-PT (micro) CFO (micro)	85	211	320

A Figura 53 apresenta a parte real da permissividade dielétrica, ϵ' , em temperaturas acima da ambiente, nas frequências de 500 kHz até 1 MHz, das amostras com tamanhos médios de grão distintos. Nela, é possível notar a diferença de valores de ϵ' entre as amostras, sendo as amostras com PMN-PT (nano) aquelas que apresentam os menores valores. Essa diferença é esperada devido à diminuição do valor da permissividade dielétrica com a diminuição do tamanho de grão. Além disso, há uma contribuição maior da parte condutiva na permissividade das amostras com as fases (micro).

A partir das curvas, em 1MHz, de ϵ' vs temperatura, da Figura 51, foram extraídas as temperaturas de máximo dos picos (T_p), como apresentadas na Tabela 10. As amostras com PMN-PT (micro) apresentam duas anomalias, enquanto as com PMN-PT (nano) apresentam apenas uma. O pico à mais baixa temperatura (em T_{p1}) pode ser relacionado com a transição do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico e suas peculiaridades serão discutidas após a apresentação da origem do segundo pico (em T_{p2}) a seguir.

O pico em T_{p2} (Tabela 9), só observado nas amostras com PMN-PT (micro), apresenta dispersão com a frequência (Figura 51). Essa relaxação dielétrica, nessa faixa de temperatura e em materiais com estrutura perovskita, segundo Ang e colaboradores (107), geralmente, é relacionada a vacâncias de oxigênio. Esse mesmo tipo de comportamento, em temperaturas similares, foi observado por Elissalde e colaboradores (108) em corpos cerâmicos de $Ba_{(1-x)}Pb_xTiO_3$, sendo sua origem atribuída a vacâncias de oxigênio que apareceram devido à volatilização de PbO das amostras. Essa relaxação desapareceu quando esses compostos foram preparados a temperaturas mais baixas, diminuindo a perda de Pb e de oxigênio. Portanto, pode-se inferir que as amostras com PMN-PT (nano) não apresentam o pico em T_{p2} , pois o tratamento térmico realizado por 24 h proporcionou a absorção de Pb, juntamente com o oxigênio, suficiente para a supressão dessa relaxação. Para as amostras com PMN-PT (micro), esse tratamento térmico de 24h, realizado na mesma faixa temperatura das amostras com PMN-PT (nano), não proporcionou a suficiente oxidação da amostra. Isso se deve ao fato de materiais com grãos maiores terem área superficial relativa menor e, daí, serem menos reativos, necessitando de energias térmicas maiores (temperaturas mais altas) para que o efeito de oxidação seja mais efetivo. Essa hipótese foi confirmada em um estudo com a amostra com PMN-PT (micro) quando tratada a 1000 °C, por 4 h, em atmosfera rica em PbO (ver detalhes no apêndice). Na caracterização dielétrica desse material, não foi observado o segundo pico na parte real da permissividade dielétrica. Além disso, lembrando que vacâncias de oxigênio e chumbo aumentam a condutividade elétrica, o maior valor de ϵ' nas amostras com PMN-PT (micro) indicam a influência indireta da presença desses defeitos pontuais.

Figura 53: Parte real da permissividade elétrica, ϵ' , em função da temperatura e da frequência, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 500 até 1000 kHz.



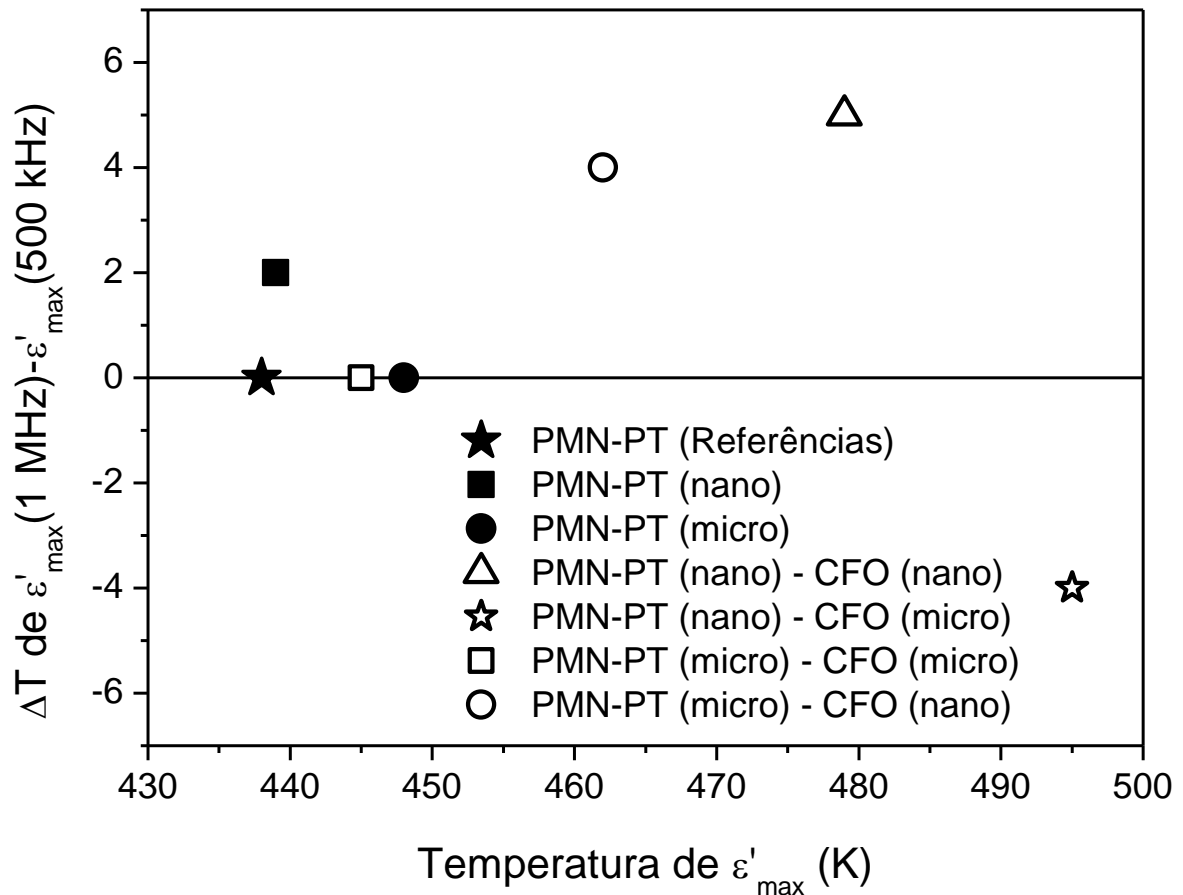
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10: Temperaturas de máximo dos picos da parte real da permissividade elétrica, ϵ' , obtidas a partir das curvas da Figura 51, na frequência de 1 MHz.

Amostra	Tp 1 (K)	Tp 2 (K)
PMN-PT (nano) CFO (nano)	488	não há
PMN-PT (nano) CFO (micro)	495	não há
PMN-PT (micro) CFO (nano)	459	762
PMN-PT (micro) CFO (micro)	447	735

No caso de T_{p1} , temperatura relacionada com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, as amostras apresentaram certa variação segundo o tamanho de grão da fase PMN-PT e a frequência. É possível observar essa dispersão da temperatura de máximo de ϵ' , para as frequências de 500 kHz e 1 MHz, na Figura 54. A dispersão de referência é uma média calculada dos resultados apresentados em diversos trabalhos para material à base de 0,675 PMN – 0,325 PT (65, 109-112). Então, pelos resultados da Figura 52, é possível observar que o PMN-PT (micro) e o compósito com ambas as fases com TMG micrométrico não apresentaram dispersão de ϵ' em função da frequência, enquanto as outras configurações de TMG apresentaram. De fato, não é esperada a dispersão da temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, no caso do 0,675PMN-0,325PT e compósitos derivados como o com ferrita de cobalto, tanto em monocristais quanto em policristais (65, 109-112). No entanto, trabalhos publicados mostram que, quando utilizada a técnica de SPS na preparação do PMN-PT, essa transição passa a ser difusa, revelando características dielétricas do tipo relaxor (44, 113). O mesmo ocorre quando o tamanho médio de grão do material PMN-PT é reduzido para ordem de poucas centenas de nanômetros (42, 113). Dispersão como essa também pode ser originada por heterogeneidade composicional segundo os autores da ref. (114). No caso das amostras deste trabalho de doutorado, a dispersão de T_{p1} não pode ser concluída como relacionada com a transição de um estado ferroelétrico normal para um do tipo relaxor, pois não foi possível observar o comportamento equivalente de um ferroelétrico relaxor nas curvas de ϵ'' versus temperatura, representadas na Figura 55. No entanto, tal comportamento pode estar camuflado pela condutividade elétrica dos materiais impossibilitando afirmar a existência ou não de um estado *relaxor-like* nessas amostras.

Figura 54: Dispersão dos máximos dos picos de ϵ' em função da temperatura do máximo, $T_{\epsilon'_{\max}}$, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). A temperatura de ϵ' máximo foi medida em 1 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Vale ressaltar que as amostras que não apresentaram dispersão dos picos T_{p1} (Figura 52) foram as que necessitaram de mais altas temperaturas para sua sinterização e que, por sua vez, tiveram mais energia térmica e tempo para troca com a atmosfera de PbO para uma melhor homogeneização estequiométrica e mais efetivo crescimento de grão. Dessa forma, pode-se inferir que o nível de heterogeneidade da composição $(1-X)$ PMN – (X) PT seja menor o suficiente para diminuir o grau de difusividade e de relaxação da transição. Outra possibilidade é que o tamanho médio de grão dessas amostras tenha ultrapassado um limite acima do qual a dispersão já não é observada. Contudo, como justificar a dispersão dielétrica observada na amostra PMN-PT (micro)/CFO (nano)? Na seção 4.4, mostrou-se que as distribuições de tamanho de grão nas duas amostras de compósito com PMN-PT (nano) estão com poucos grãos menores que $1 \mu\text{m}$, diferentemente do PMN-PT (micro)/CFO (nano), em

que é possível observar uma distribuição mais larga, com uma quantidade maior de grãos com tamanho inferior a 1 μm . Portanto, a difusividade e a dispersão observadas para a transição ferro-paraelétrica desse compósito com PMN-PT (micro) não estão associadas (como esperado) à microestrutura nanométrica da fase CFO, mas sim pela heterogeneidade e/ou dispersão do tamanho de grão, que adentra a escala nanométrica.

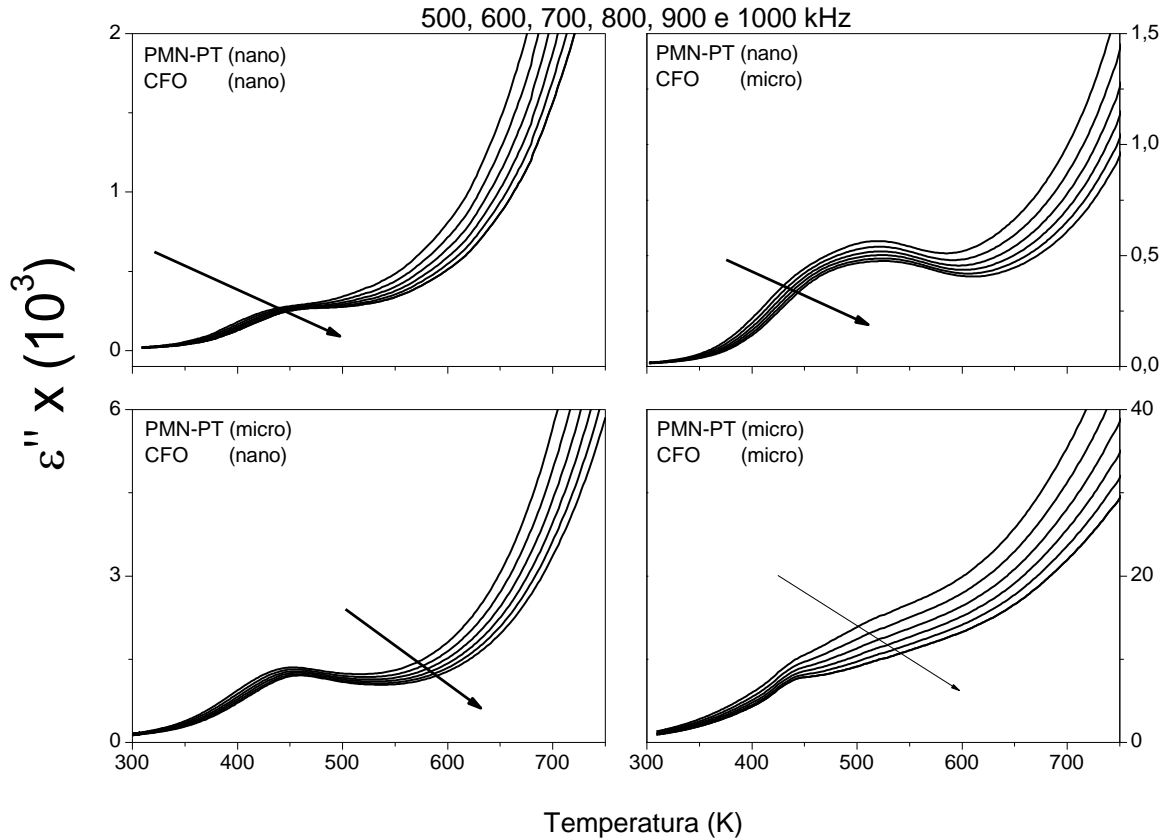
A amostra do PMN-PT (nano) apresentou o menor valor de diferença de temperatura de máximo, valor próximo do observado por Carreud e colaboradores para o PMN-PT (43). Porém o compósito PMN-PT (micro) / CFO (nano) apresentou um valor maior que o esperado, indicando que a distribuição de tamanho de grão pode ter influência nesse quesito. Já o PMN-PT (nano) / CFO (micro) apresentou valor negativo, indicando a presença de contribuições condutivas que desaparecem com o aumento da frequência. Portanto, aparentemente, a dispersão observada nessas amostras está relacionada com o tamanho de grão e sua distribuição.

Além disso, a partir dos resultados da Figura 53 para a parte imaginária da permissividade elétrica (ϵ'') em função da temperatura, é possível observar uma transição difusa em todos os compósitos, sendo que as amostras com o PMN-PT (micro) aparentam ser menos difusas que as outras. Esse fato pode estar ligado à hipótese da diminuição da heterogeneidade local do PMN-PT com o aumento da temperatura de sinterização. Outro fator que influencia a difusividade da transição é a distribuição de tamanho de grão. Segundo os autores da ref.(115), quanto mais larga a distribuição, mais largo será o pico de transição. As amostras apresentaram temperaturas de transição próximas do observado por várias referências no caso de composições de PMN-PT similares (65, 109-112), embora as com PMN-PT (nano) tenham os picos em temperaturas mais altas. A primeira hipótese levantada sobre a origem do aumento da temperatura de transição nos compósitos com PMN-PT (nano) foi a de relacioná-la com uma variação estequiométrica do PMN-PT, ou seja, ter uma concentração molar de PT maior do que a nominal (0,325). De acordo com o diagrama de fases desse sistema (35), para se ter a temperatura de transição em $\sim 490\text{ K}$, a concentração de PT teria de ser em torno de 0,50, ou seja, seria uma composição muito diferente da nominal. Como os pós utilizados na preparação das amostras originaram de um mesmo lote de produção de PMN-PT, a hipótese da variação

estequiométrica como principal fator de aumento da temperatura de transição dos compósitos com PMN-PT(nano) foi descartada.

Em outros trabalhos publicados, também se observou a transição ferroelétrica a mais altas temperaturas, próximas àquelas do material com PMN-PT (nano) deste estudo de doutorado (40, 116). Porém, a origem do deslocamento não foi discutida nesses trabalhos. Segundo Surowiak e colaboradores (117), a diminuição do tamanho de grão, de micrômetros até o limite de 180 nm, no 0,65PMN-0,35PT, aumenta a temperatura de transição em até algumas dezenas de Kelvin. Abaixo desse limite de tamanho, a temperatura pode diminuir em mais de 100 K. Já o PMN, segundo o autor, apresenta o aumento da temperatura de transição com a diminuição do tamanho de grão. Sendo assim, nas amostras com PMN-PT (nano), era de se esperar uma alteração da temperatura de transição em relação as amostras com PMN-PT (micro) dentro do deslocamento observado (de ~50K). Porém, outras razões para o aparecimento desse efeito não podem ser descartadas como tensões mecânicas geradas sobre os grãos de PMN-PT pelos grãos da própria fase e/ou pelos da fase ferrita.

Figura 55: Parte imaginária da permissividade elétrica, ϵ'' , em função da temperatura e da frequência, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 500 até 1000 kHz.

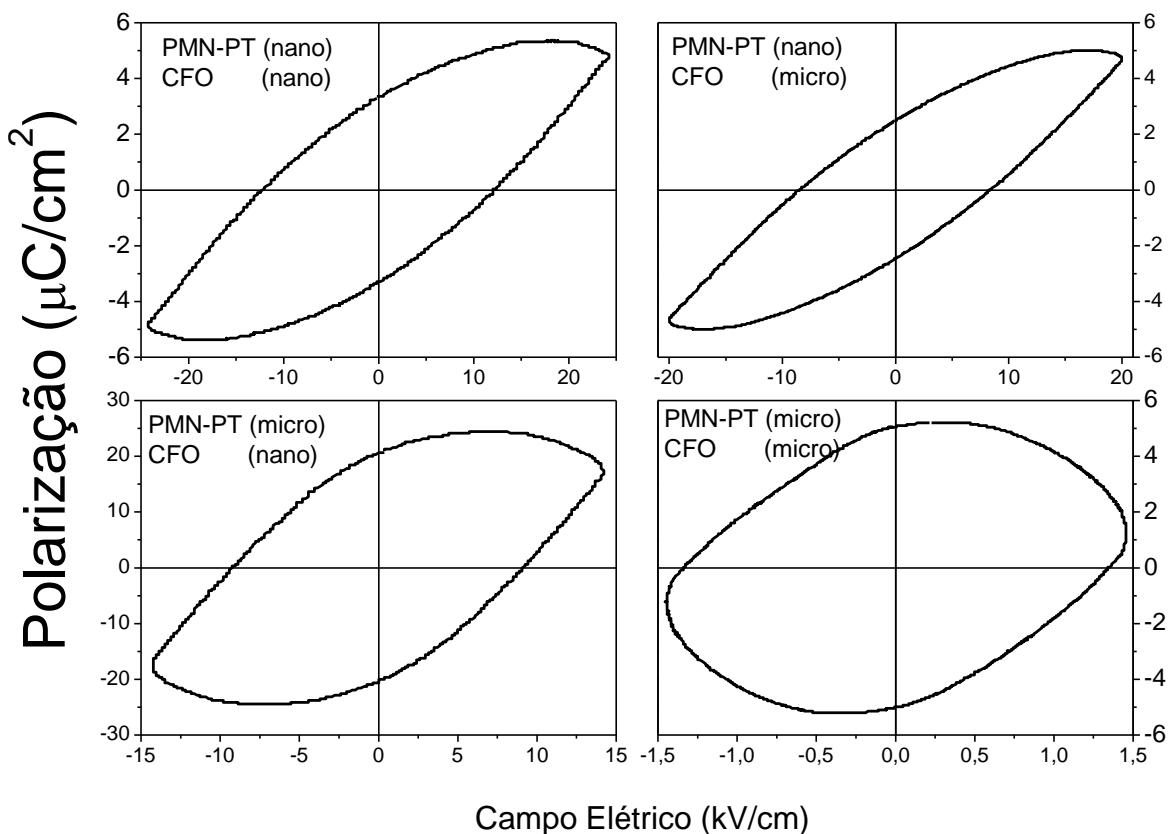


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 56, são apresentados os ciclos de polarização em função do campo elétrico, na frequência de 50 Hz e à temperatura ambiente, para amostras dos compósitos com tamanhos de grãos diferentes. É possível observar que as amostras com a fase ferroelétrica (nano), aparentemente, apresentam menor valor de polarização remanente. Porém, são essas as amostras de compósitos que suportaram ciclos com maior campo elétrico (> 20 kV/cm), sem a quebra dielétrica, dado que se mostraram menos condutivas. Assim, os aparentemente maiores valores de polarização, combinados com o formato mais arredondado das curvas de polarização vs. campo elétrico, das amostras com PMN-PT (micro), mostram uma influência indireta da condutividade elétrica dc nos resultados dos ciclos de histerese ferroelétrica. Uma comparação entre a curva de polarização vs. campo elétrico de uma amostra com o PMN-PT (nano) e outra com o PMN-PT (micro), apresentada na Figura 57, destaca essa diferença entre os ciclos de cada grupo. Assim, não foi possível

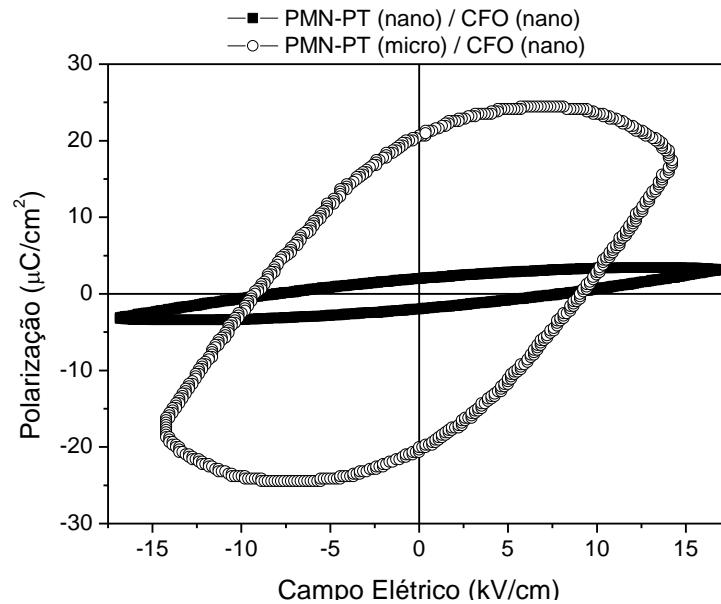
determinar os valores de polarização de saturação, polarização remanente e campo coercivo das amostras, pois há essa contribuição de condutividade dc que mascara o valor verdadeiro dessas propriedades. O único valor que pode ser analisado a partir desses ciclos é o campo elétrico máximo que cada amostra suportou e que está relacionado, parcialmente, com a condutividade dc. Os valores de polarização remanente publicados na literatura para compósitos de 0,8PMN-PT/0,2 CFO foram de $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (10 Hz) (72), e, para 0,85 PMN-PT/0,15 CFO, de $8,45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (65), com tamanho médio de grãos em torno de ou maior do que $1 \mu\text{m}$. As amostras com a fase PMN-PT (nano) mostram valor de polarização na ordem de $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ou seja, razoáveis para materiais de tamanho de grão de escala nanométrica.

Figura 56: Curvas polarização em função do campo elétrico, à temperatura ambiente e na frequência de 50 Hz, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 57: Curvas comparativas de polarização em função do campo elétrico, medida a 50 Hz e à temperatura ambiente, das amostras de compósito PMN-PT (nano)/CFO (nano) e PMN-PT (micro)/CFO (nano).



Fonte: Elaborada pelo autor.

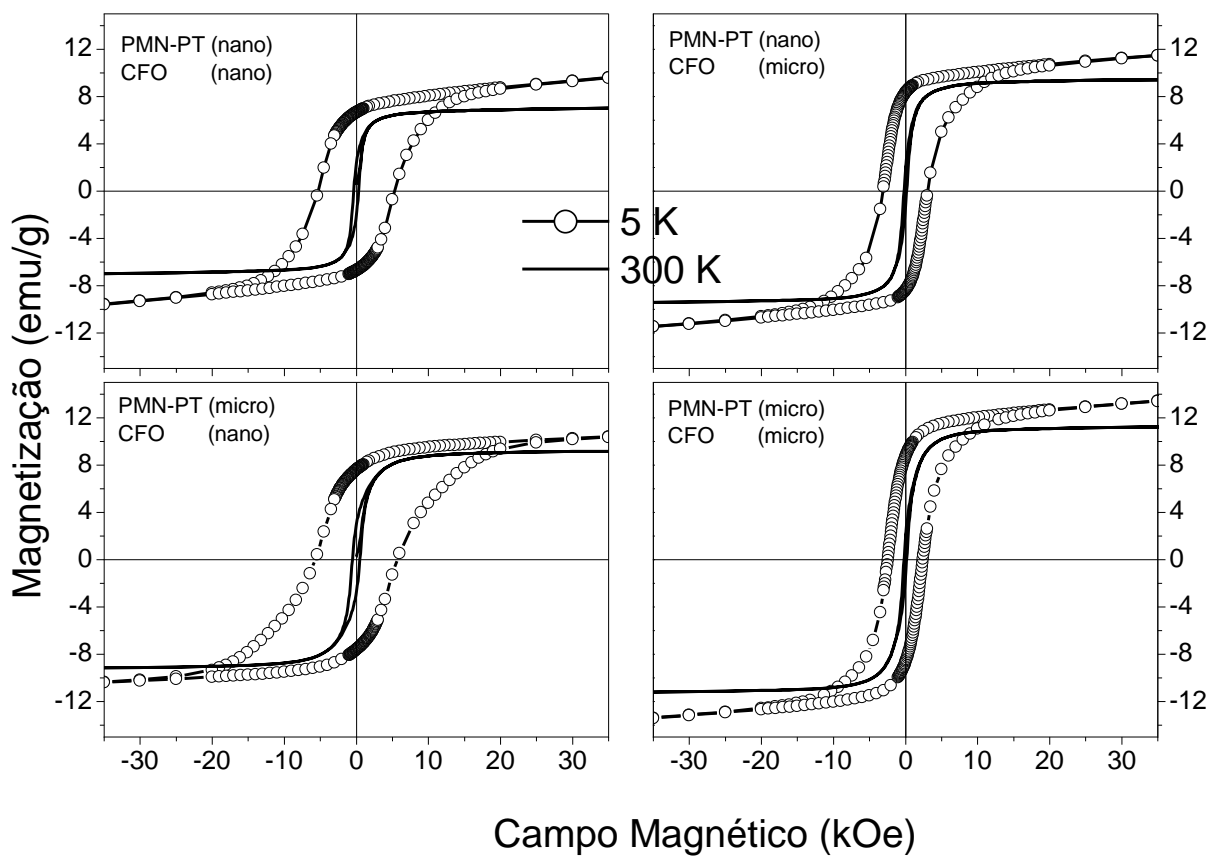
De acordo com Ye e colaboradores (113), a diminuição da polarização elétrica também pode estar relacionada com alterações nos tipos e configurações de domínios ferroelétricos devido a alterações da simetria cristalina em materiais ferroelétricos que sofreram redução de tamanho de grãos. O autor analisou duas cerâmicas de 0,65PMN -0,35PT, uma com tamanho de grão de 4 μm e outra de 0,15 μm . Para a amostra de grãos com 4 μm , observaram três tipos de domínios ferroelétricos: lamelares e tipo cunha, mas ambos com tamanho na ordem de microns, e tipo *crosshatched*, com tamanhos na ordem dos nanômetros. Porém, para a amostra com 0,15 μm , apenas domínios *crosshatched* com tamanho na ordem dos nanômetros foram observados. Tais observações e os resultados discutidos nesta seção corroboram com a nossa expectativa de transição estrutural quando ocorre a mudança do tamanho médio de grão da fase ferroelétrica.

4.7 - Propriedades magnéticas

Na Figura 58, são apresentadas as curvas de histerese magnética, em 5 K e 300 K, para as amostras de compósitos de PMN-PT/CFO com as diferentes

configurações de tamanho médio de grão. A partir delas foram obtidos os valores de magnetização remanente, magnetização de saturação e campo coercitivo, apresentados na Tabela 11. O valor de magnetização remanente, em 300K, observado em todas as amostras, é menor do que aquele para o compósito contendo 0,15 mol% de CFO (2,54 emu/g) e reportado por Arif e colaboradores (65). Trata-se do único estudo encontrado até o momento que é baseado nesse tipo de compósito. O valor de campo coercitivo, relatado pelos autores da ref. 63, foi de 232 Oe, valor próximo do encontrado para amostras com CFO (micro). No caso do CFO, tanto o campo coercitivo e quanto a magnetização remanente dependem de muitas variáveis tais como o tamanho de grão, o estado de oxidação do ferro e cobalto, a morfologia do grão, entre outros (118). Por esse motivo, são encontrados diversos valores para essas propriedades na literatura, uma vez que elas dependem do método de preparação do material. Comparando os compósitos com diferentes tamanhos de grão, na temperatura de 300 K, pode-se observar que o campo coercitivo e a magnetização remanente são menores nas amostras com o CFO (micro) do que nas amostras com CFO (nano). No entanto, na temperatura de 5 K, as amostras com CFO (nano) apresentam maior valor de campo coercitivo e menor valor de magnetização remanente. Essa mudança nas propriedades pode indicar estados magnéticos diferentes entre elas, pois era esperado que a tendência observada em 300 K se mantivesse em todo o intervalo de temperatura. Além disso, pode-se ter a influência do *strain*, sendo diferente para cada TMG da fase ferroelétrica e ferrimagnética, que pode estar induzindo uma transição de estado magnético (118) ou estar relacionado com as mudanças das propriedades magnéticas devido à pressão aplicada (119). É esperado o aumento do campo coercitivo e a diminuição da magnetização de saturação quando se aplica pressão sobre a amostra se o campo magnético aplicado for perpendicular em relação à pressão. Espera-se também o aumento de ambos se o campo aplicado for paralelo à direção da pressão (116).

Figura 58: Histereses magnéticas, entre as temperaturas de 300 e 5 K, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11: Valores de campo coercitivo, de magnetização remanente e de saturação, em 5 e 300K, obtidas a partir das curvas de histerese magnética da Figura 56, de amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).

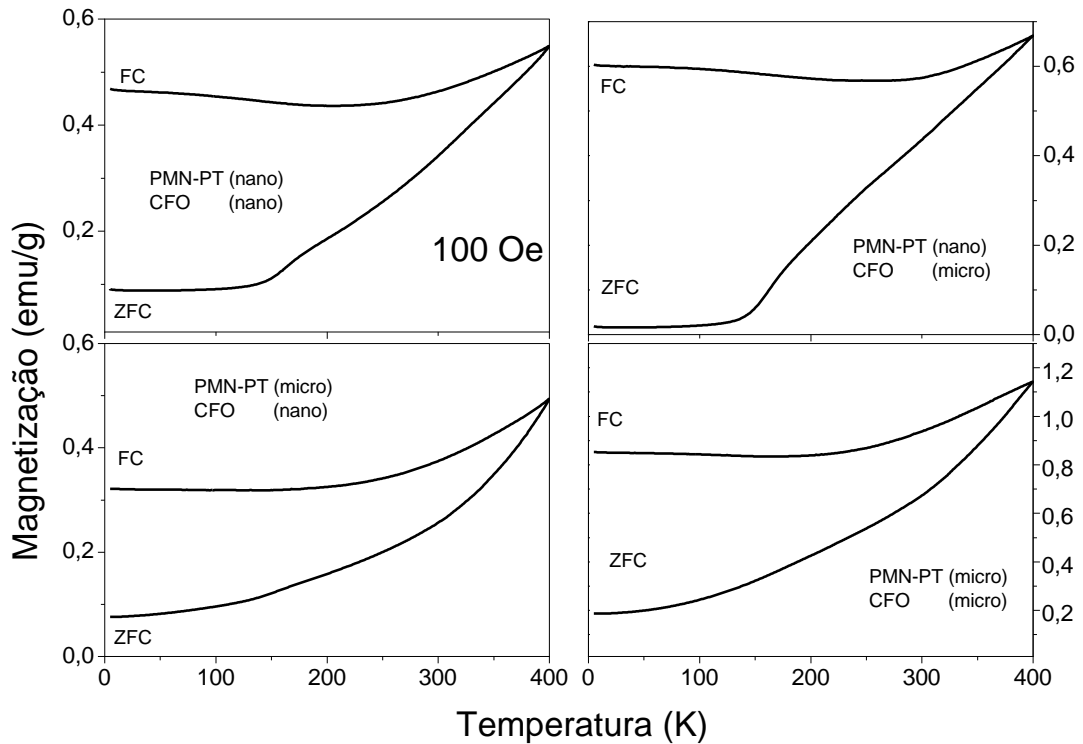
Compósito	Campo Coercitivo (300 K)	Mag. Rem. (300 K)	Mag. Sat. (300 K)	Campo coercitivo (5 K)	Mag. Rem. (5 K)	Mag. Sat. (5 K)
PMN-PT (nano) CFO (nano)	310 Oe	2,36 (emu/g)	6,59 (emu/g)	5440 Oe	6,66 (emu/g)	8,13 (emu/g)
PMN-PT (micro) CFO (nano)	516 Oe	2,98 (emu/g)	9,02 (emu/g)	6000 Oe	7,59 (emu/g)	9,47 (emu/g)
PMN-PT (micro) CFO (micro)	172 Oe	1,64 (emu/g)	11,01 (emu/g)	2448 Oe	8,73 (emu/g)	12,09 (emu/g)
PMN-PT (nano) CFO (micro)	172 Oe	1,82 (emu/g)	9,20 (emu/g)	3000 Oe	8,32 (emu/g)	10,35 (emu/g)

Nos resultados apresentados na ref. (88), foi observado em amostras volumétricas de CFO, preparadas por *SPS*, o aumento da magnetização remanente, do campo coercitivo e da magnetização de saturação com a diminuição da temperatura de sinterização. Em geral, o mesmo resultado (Tabela 10) foi observado neste trabalho de doutorado.

Na Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62 estão apresentadas as curvas de magnetização (*M*) e suas derivadas em função da temperatura (*T*), para as condições *field colling* (*FC*) e *zero field colling* (*ZFC*), medidas em campo de 100 Oe e 1000 Oe, para os compósitos de PMN-PT/CFO com as diferentes configurações de tamanhos médios de grão. É possível observar, nas curvas de *M x T*, tanto para 100 e 1000 Oe (Figuras 57 e 59) que as amostras com fase CFO (micro) apresentam maior valor de magnetização, como já havia sido apresentado na literatura (59). As curvas *ZFC* (100 Oe) (Figura 57) apresentam, de modo geral, o mesmo comportamento para todas as amostras. Já nas curvas obtidas a 1000 Oe (Figura 59) nas amostras com

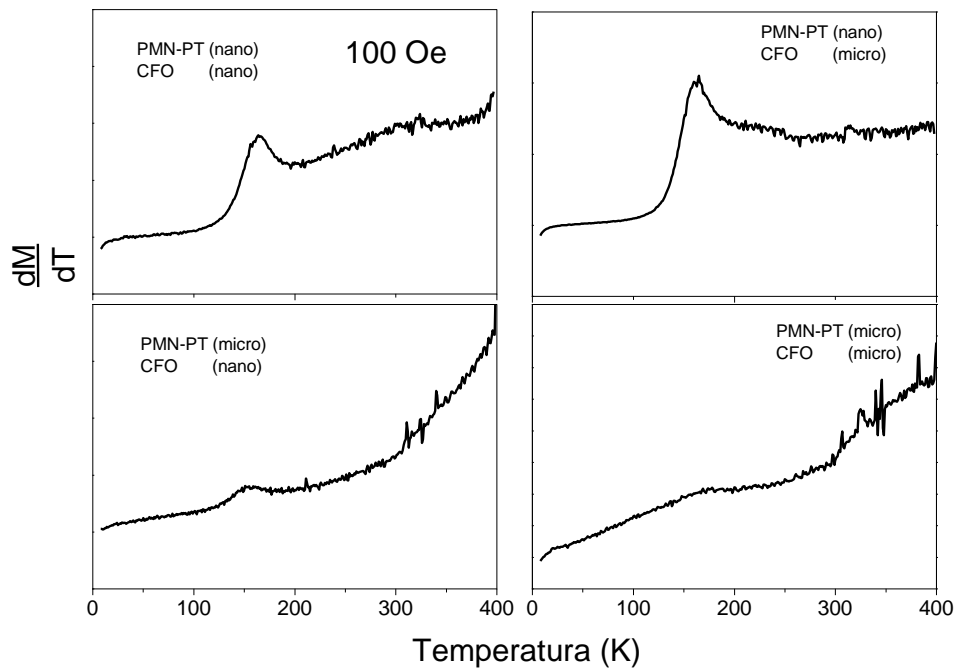
fase ferrita (nano), é possível observar a presença de um ombro entre as temperaturas de 150 e 200 K, inexistente nos compósitos com a fase CFO (micro). Nas derivadas das curvas ZFC (Figuras 58 e 60) fica mais nítida a diferença na magnetização com o campo aplicado devido à variação do tamanho médio de grão da fase ferrita. Nas medidas a 1000 Oe (Figura 60) as amostras com o CFO (nano) apresentaram dois picos no intervalo entre 100 e 400 K, enquanto as com CFO (micro) apresentam apenas um pico nessa faixa de temperatura. Já para o campo aplicado de 100 Oe (Figura 58) foi observado apenas um pico, em torno de 150 K, para todos os compósitos. Há, no entanto, uma lacuna na literatura para a discussão dos estados magnéticos ou transições magnéticas do CFO nessa faixa de temperatura, exceto para o caso de nanopartículas (59). Nelas, há uma transição para um estado de *superspin glass* em temperaturas abaixo da ambiente (57), ou para um estado *spin glass* (SG) para temperaturas inferiores a 300 K (120). A diferença de comportamento nas curvas ZFC (Figuras 57 e 59) com campos distintos pode ocorrer devido ao fato de que, com o aumento do campo magnético aplicado, as anomalias se desloquem para mais baixas temperaturas (121), ou seja, para 100 O. Esse comportamento seria observado a temperaturas acima de 400 K. Um fato que corrobora com esse argumento é que as temperaturas de irreversibilidade, nas quais as curvas ZFC e FC se juntam, só são observadas nas medidas a 1000 Oe. Dessa forma, pode-se inferir que o aumento de campo fez com que as temperaturas, para as quais as anomalias fossem notadas, diminuíssem. Outro ponto a ser analisado é o da influência do tamanho médio de grão da fase ferroelétrica na magnetização. É possível notar que o tamanho de grão da fase ferroelétrica afeta o comportamento das curvas de magnetização. Para os compósitos com a fase PMN-PT (nano), a curva ZFC apresenta, na região de temperatura entre 20 e 100 K, um valor praticamente constante. Já nas curvas dos compósitos com a fase PMN-PT (micro), a magnetização diminuiu com o decréscimo da temperatura.

Figura 59: Magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica), medida a 100 Oe.



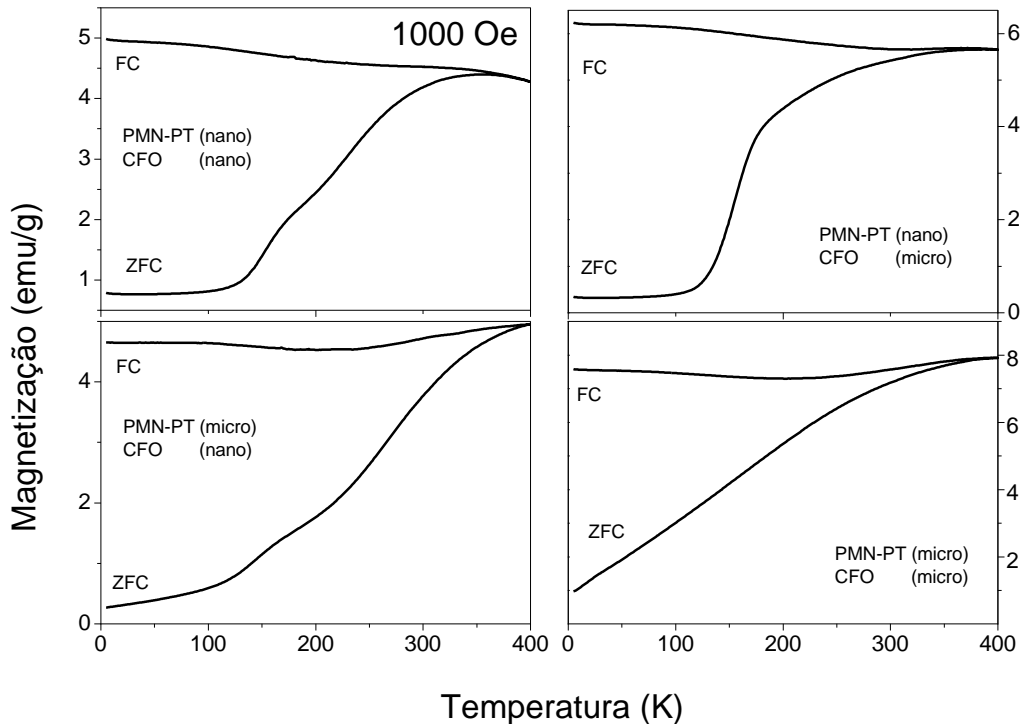
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60: Derivada da magnetização (ZFC) em função da temperatura, obtida a partir da curva da Figura 57, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica), medida a 100 Oe.



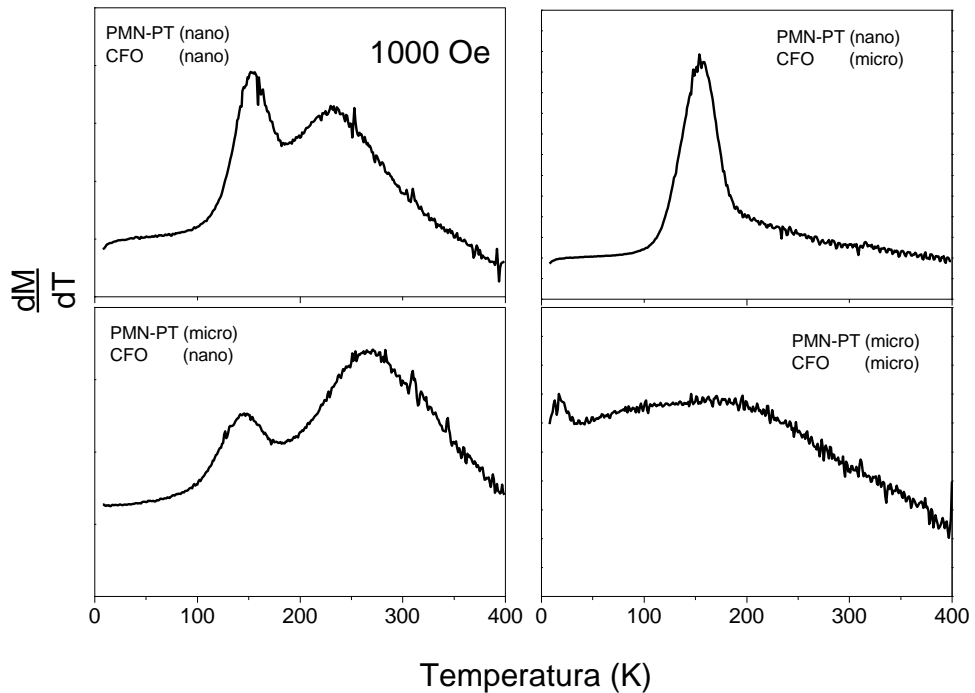
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 61: Magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica), medida a 1000 Oe.



Fonte: Elaborada pelo autor.

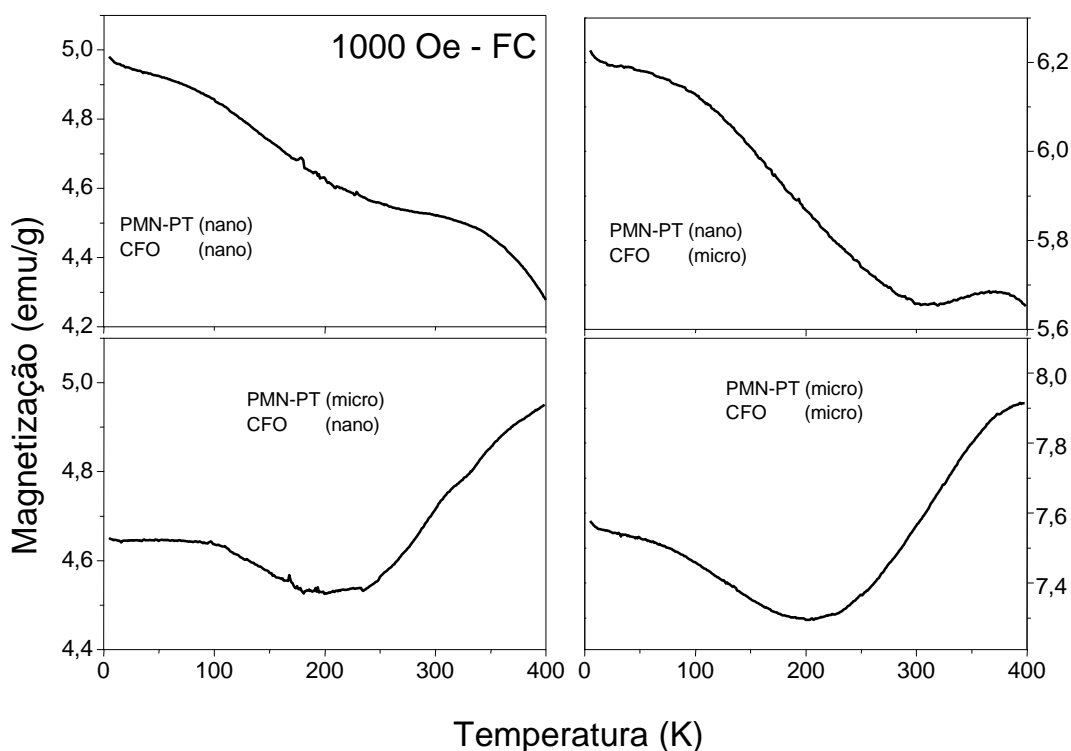
Figura 62: Derivada da magnetização (ZFC) em função da temperatura, obtida a partir da curva da Figura 59, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica), medida a 1000 Oe.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 63, são apresentadas as curvas de magnetização, na condição *FC*, para o campo magnético de 1000 Oe. O motivo de se reapresentar esses resultados foi o de evidenciar certas diferenças entre as curvas a partir da escolha adequada de escalas dos eixos do gráfico para cada compósito. É possível observar que o comportamento da magnetização é dependente do tamanho de grão da fase ferroelétrica, como foi notado no caso das curvas *ZFC* para esse mesmo campo (Figura 59). Para os compósitos contendo a fase PMN-PT (nano), a magnetização aumenta com o decréscimo da temperatura, enquanto para os que contêm o PMN-PT (micro) ela diminui até a temperatura de 200 K e, abaixo dessa temperatura, aumenta ou fica constante. Além disso, é possível observar que, no resfriamento e em torno de 10 K, a taxa com que a magnetização aumenta é diminuída, para todas as amostras. Tal comportamento também foi observado nas curvas *ZFC* para ambos os campos aplicados.

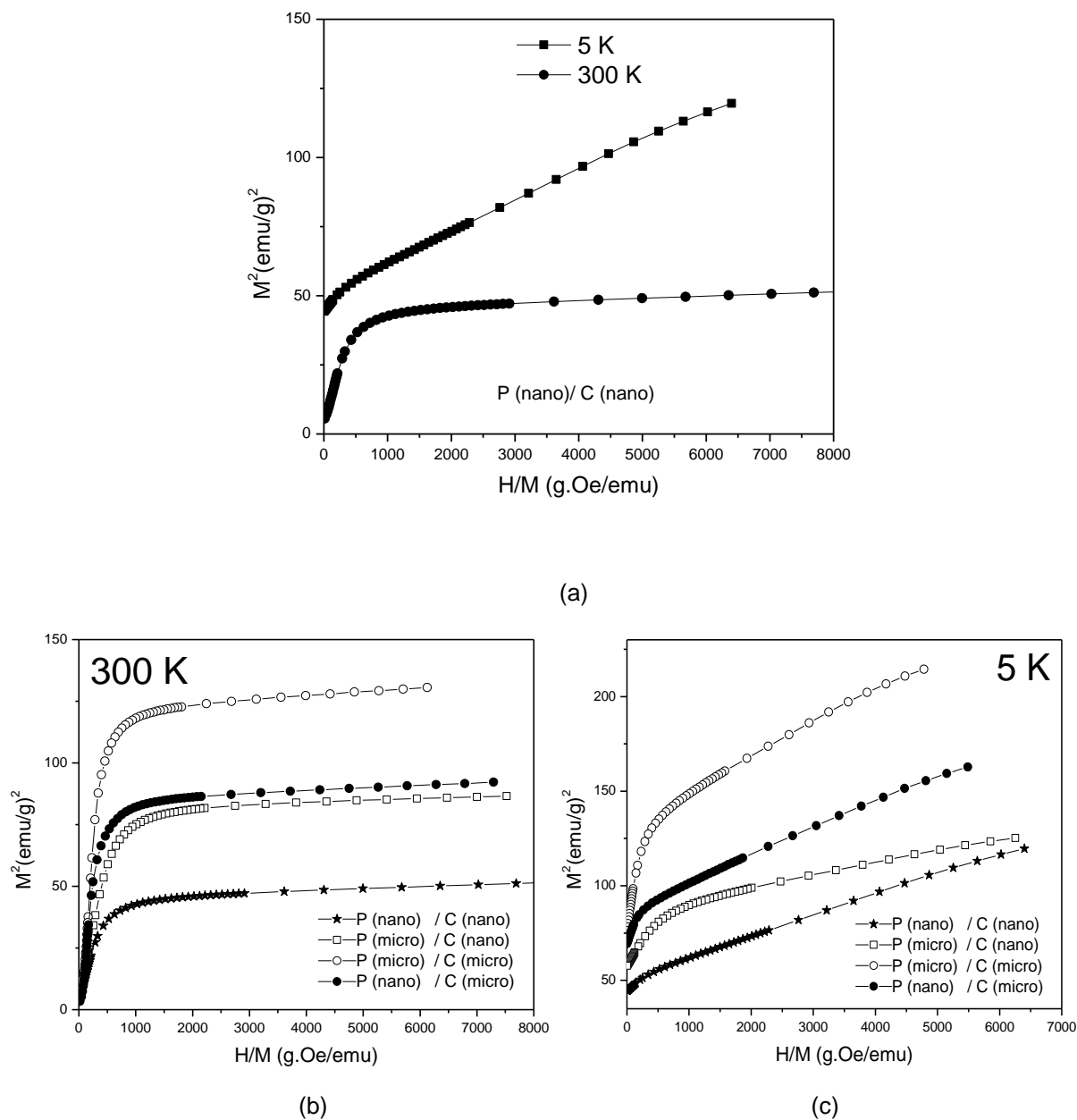
Figura 63: Reapresentação (em escala diferente) da magnetização (*FC*) em função da temperatura, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica), medida a 1000 Oe.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando os gráficos da magnetização em função da temperatura, pode-se inferir que existem várias anomalias magnéticas, possivelmente relacionadas a transições magnéticas, e/ou efeito de *strain*. Com o objetivo de verificar se as amostras estão no mesmo estado magnético e/ou se ocorreu alguma transição entre as temperaturas de 300 e 5 K, foram construídos gráficos de Arrot, como apresentados na Figura 64. Nesse tipo de gráfico, é esperado que a curvatura se altere para diferentes ordenamentos magnéticos (122, 123). O gráfico de Arrot da amostra PMN-PT (nano)/CFO (nano) (Figura 64 (a)) indica ordenamentos magnéticos distintos nas temperaturas de 5 e 300 K. Dessa forma, é possível dizer que ocorreu ao menos uma transição magnética nesse intervalo de temperatura. Esse comportamento pode ser observado em todas as amostras (Figura 64 (b) e Figura 64 (c)), possivelmente indicando que todas elas estão em um estado magnético diferente em 5 K se comparadas ao em 300 K. Nos gráficos Arrot, na temperatura de 300 K, todas as amostras possuem, aparentemente, o mesmo ordenamento magnético. Porém, na temperatura de 5 K, as amostras possuem curvaturas levemente distintas, que podem indicar diferentes ordenamentos magnéticos. Portanto, se os ordenamentos não forem iguais, pode-se inferir que o tamanho médio de grão das fases, tanto PMN-PT quanto CFO, tem influência nos ordenamentos magnéticos observados. Porém, para a determinação de quais estados magnéticos são esses, caracterizações magnéticas, tais como a de susceptibilidade magnética em função da temperatura, devem ser realizadas.

Figura 64: Gráficos de Arrot: (a) nas temperaturas de 300 e 5 K para o composto PMN-PT (nano)/CFO (nano); e (b) em 300 K e (c) em 5 K para todas os compósitos.



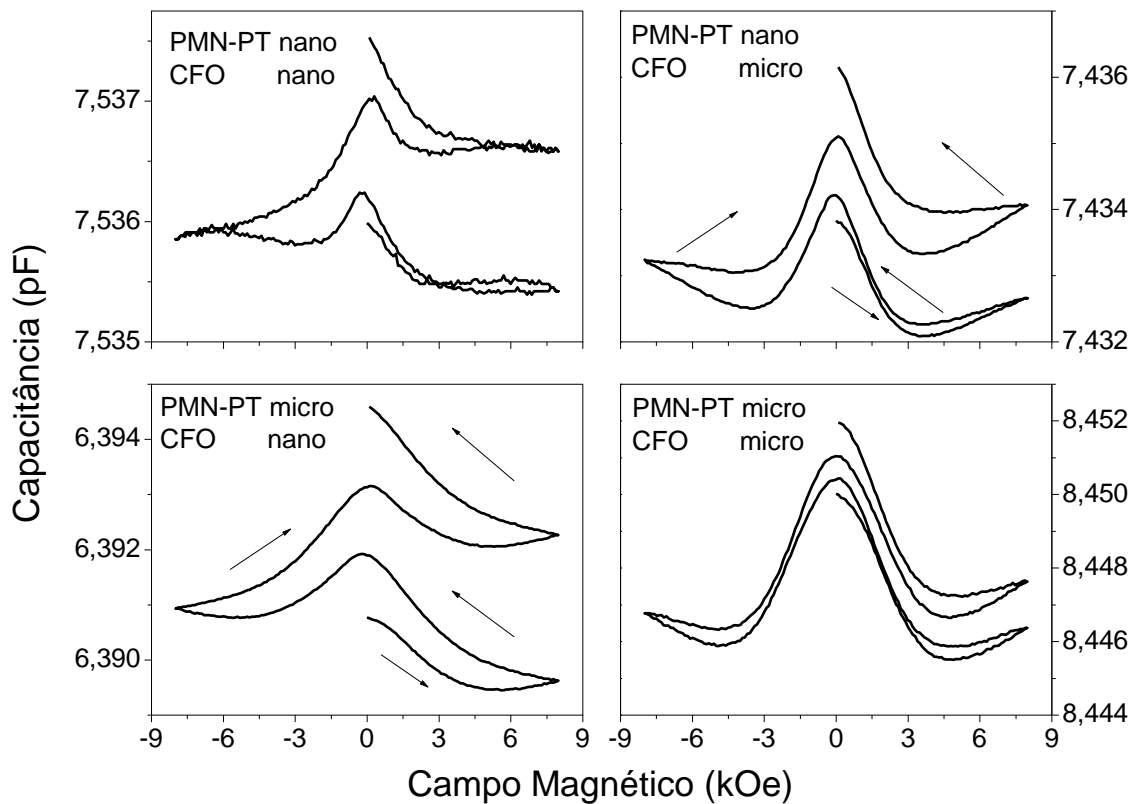
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8 - Magnetostricção

Na Figura 65, são apresentados os valores de capacitância em função do campo magnético aplicado, à temperatura ambiente, para as amostras de compósitos de PMN-PT/CFO nas diferentes configurações de tamanho médio de grão. As medidas foram realizadas com a técnica para caracterização da

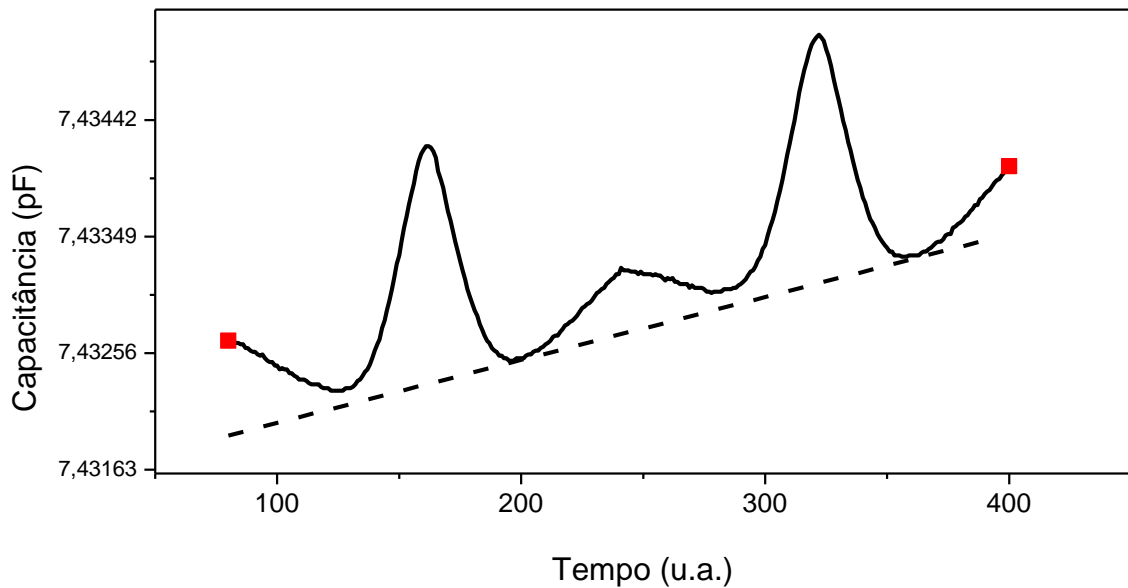
magnetostricção desenvolvida no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, do DF-UFSCar, e detalhada na seção 3.2.8. É possível observar uma resposta inerente ao sistema de medida que aumenta o valor da capacitância para todas as amostras, e que não está relacionada com a dilatação do material devido à magnetostricção. No entanto, é fato que essa técnica permite caracterização rara, que é a de magnetostricção, e os protocolos de medida ainda estão sendo investigados com o objetivo de aperfeiçoá-la. Na Figura 66, é apresentada a resposta da capacitância em função do tempo (extraída dos dados da Figura 63) para a amostra de PMN-PT (micro)/CFO (micro) e exemplifica-se o ajuste linear (linha pontilhada) adotado para a linha de base dessas medidas. Essa linha de base será deduzida dos valores de capacitância para a determinação da resposta magnetostritiva de cada amostra.

Figura 65: Medida da capacitância em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente para a caracterização de magnetostricção de amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica). As setas, em dois dos casos, exemplificam a ordem cronológica em que os ciclos são medidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 66: Ajuste linear (linha pontilhada) da linha de base do sistema de medida de capacitância em função do campo magnético, exemplificado para o caso da amostra de PMN-PT (micro)/CFO (micro). Os dados foram extraídos das curvas da Figura 63.

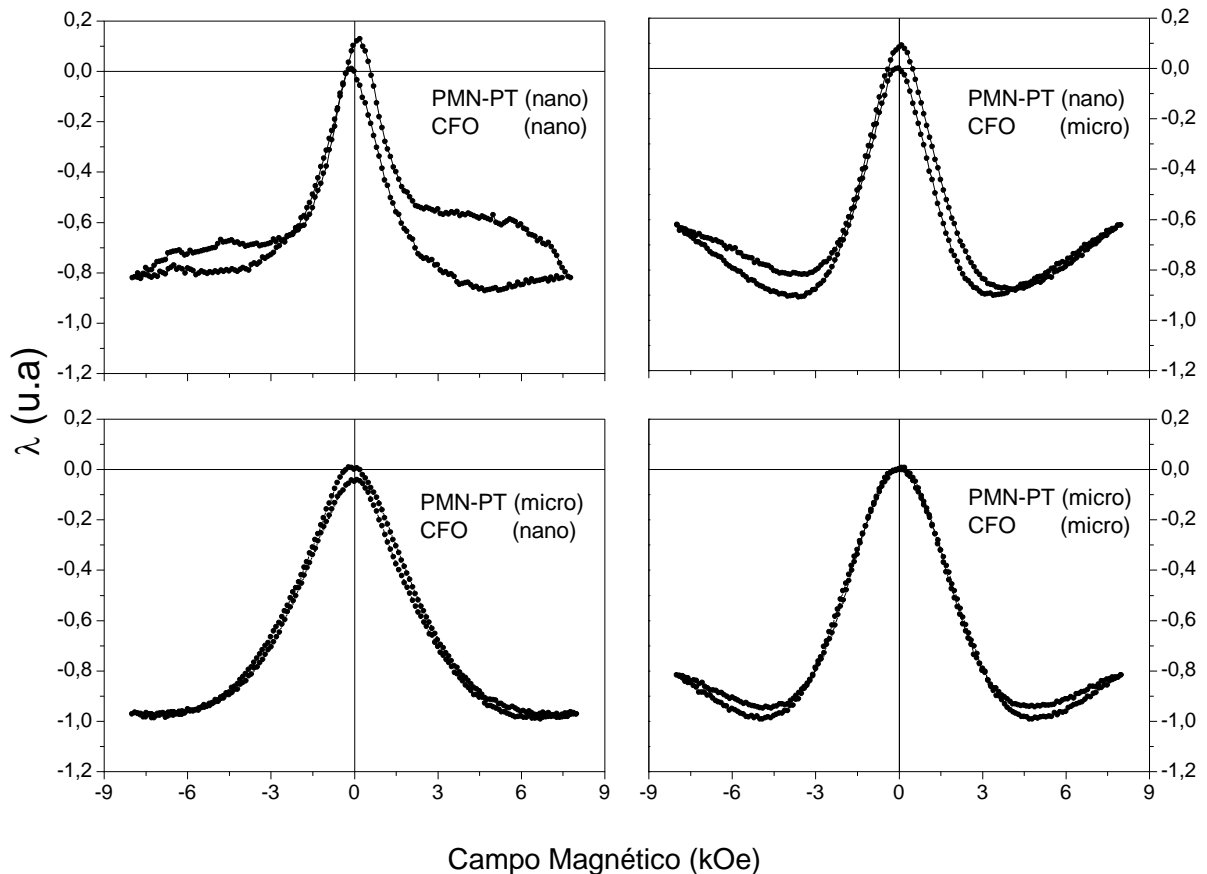


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 67, são apresentadas as curvas de magnetostricção em função do campo magnético, em temperatura ambiente, após a aplicação do protocolo de retirada da linha de base. É possível observar que, nas amostras contendo a fase ferrita (micro), ocorre a contração da espessura da amostra até um valor de campo magnético máximo e, após isso, a amostra volta a expandir. Isso ocorre devido às propriedades anisotrópicas da magnetostricção (124, 125). No entanto, não foi possível observar tal efeito de anisotropia da magnetostricção nas amostras com fase ferrita (nano) dentro dos limites do intervalo de campo disponível na técnica. Valores de magnetostricção diferentes de zero, em campo magnético nulo, foram observados nos compósitos, com exceção da amostra contendo ambas as fases (micro). Esse efeito já foi discutido na literatura e pode ser devido a: contribuição da rotação de domínios na magnetostricção; *strain* gerado pela fase ferroelétrica; resposta intrínseca do sistema de medida; entre outros (124). Outro fato a ser observado é que a amostra com ambas as fases (nano) apresenta um comportamento distinto das outras três, que aparece, provavelmente, devido ao relativo maior nível da tensão mecânica da fase ferroelétrica sobre a fase magnética. Esse comportamento pode ser um estado intermediário do observado por Gualdi e colaboradores (67), nas curvas de magnetostricção a 5 e 300 K de compósitos volumétricos particulados de PMN-

PT/CFO, em que foram notados dois comportamentos distintos do coeficiente magnetostritivo em função do campo magnético.

Figura 67: Curvas de magnetostrrição em função do campo magnético aplicado, à temperatura ambiente, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO, produzidas com diferentes tamanhos médios de grão (“nano” para a escala de tamanho nanométrica e “micro” para a escala micrométrica).



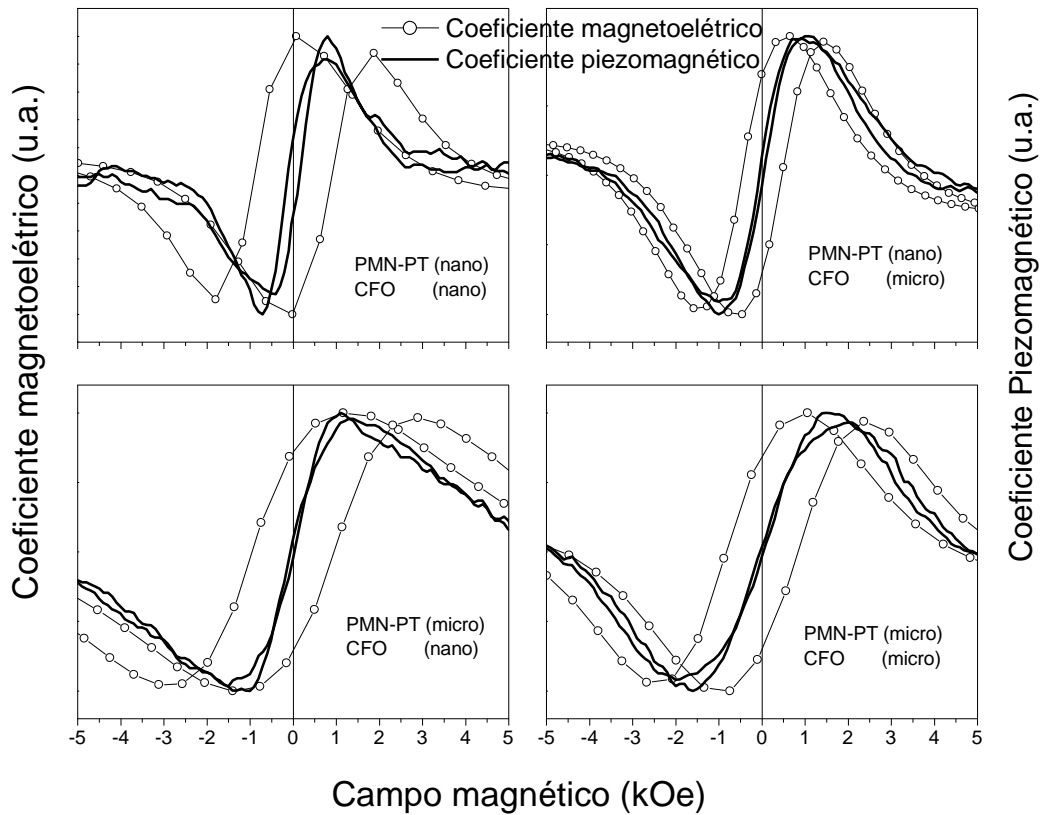
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.9 - Acoplamento magnetoelétrico

Na Figura 68, são apresentados os valores normalizados do coeficiente magnetoelétrico (CME) e piezomagnético (derivada da magnetostrrição em relação ao campo magnético), à temperatura ambiente, para amostras de compósitos particulados de PMN-PT/CFO com os diferentes tamanhos médios de grão. Como discutido no início deste trabalho, segundo modelo proposto por Zhou e colaboradores (2), os coeficientes magnetoelétrico e piezomagnético deveriam ser proporcionais. No entanto, em cada compósito, é possível observar valores distintos de campo

magnético para o valor de máximo de cada coeficiente e perfis das curvas bem diferentes. Essas diferenças encontradas entre as curvas dos coeficientes magnetoelétrico e piezomagnético podem estar relacionadas a certa dependência das constantes piezoelétrica, dielétrica e do coeficiente piezelétrico com o campo magnético (2). As diferenças, no entanto, podem estar ocorrendo pelo fato de a medida do coeficiente magnetostrictivo ser realizada em campo magnético dc, enquanto a medida do coeficiente magnetoelétrico, realizada neste caso, utiliza campo dc sobreposto a um campo magnético ac de prova, na frequência de 1 kHz. A primeira hipótese pode ser descartada devido ao fato de as curvas serem diferentes em campo magnético aplicado nulo e o PMN-PT não apresentar propriedades magnéticas. Já a dependência do coeficiente piezomagnético e, por sua vez, do coeficiente magnetoelétrico, com a frequência do campo de prova, foi observada e descrita por Gualdi (68). Dessa forma, a diferença entre as curvas do coeficiente piezomagnético e do magnetoelétrico pode ser atribuída à frequência utilizada na medida do coeficiente magnetoelétrico. Ou seja, 1kHz seria uma frequência alta o suficiente para afetar/distinguir a resposta piezomagnética e magnetoelétrica.

Figura 68: Coeficientes magnetoelétrico e piezomagnético, com valores normalizados, medidos na temperatura ambiente, para diferentes configurações de tamanho médio de grão dos compósitos PMN-PT/CFO.

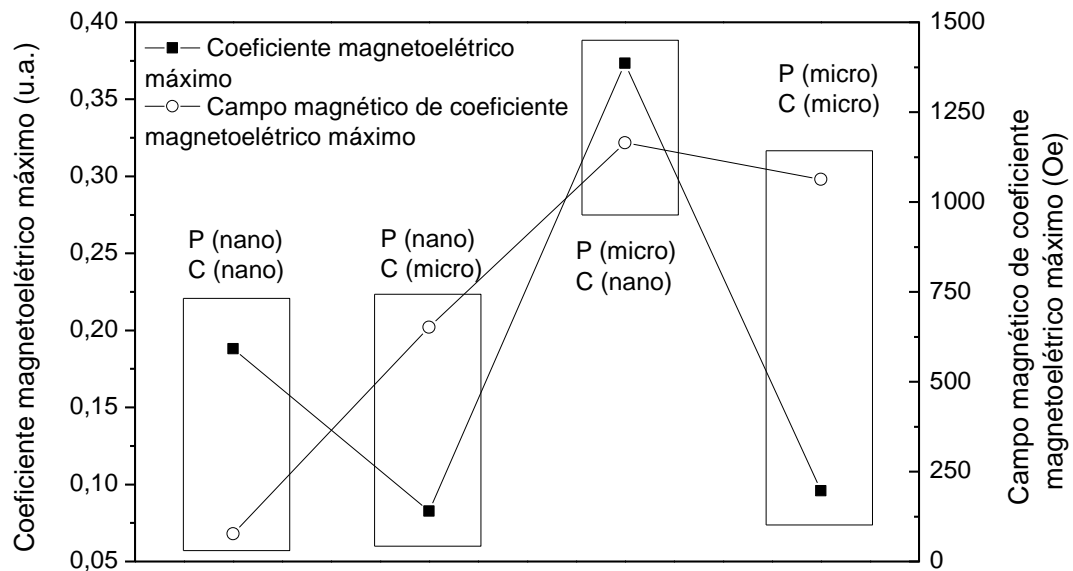


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 69, são apresentados os valores de campo magnético em que foi observado o valor máximo de CME, no primeiro quadrante das curvas da Figura 66, assim como a intensidade de campo magnético em que foi observada essa resposta. Em relação ao valor máximo do coeficiente magnetoelétrico, se forem analisados os dois compósitos com os tamanhos médio de grão da fase ferroelétrica (nano) - lembrando que foram polarizados nas mesmas condições (seção 3.2.9) -, é possível observar que o que tem a fase ferrita (nano) possui um valor maior de coeficiente, como previsto pelo modelo de Yue e colaboradores (24). A comparação com os compósitos da fase ferroelétrica (micro), embora comprometida pela relativa alta condutividade elétrica das amostras que implicou um processo de polarização em um campo elétrico menor (seção 3.2.9), mostra que, para os compósitos com o mesmo tamanho médio de grão da fase magnética, a resposta magnetoelétrica é mais intensa. Além disso, o maior valor de coeficiente foi observado no PMN-PT (micro) / CFO (nano), que está de acordo com o proposto na ref. (24). Observa-se também que

o campo magnético em que é obtido o valor máximo do coeficiente magnetoelétrico, nas amostras com a fase PMN-PT (nano), é menor quando comparado com as amostras com PMN-PT(micro). No entanto, não foi possível observar uma relação do tamanho de grão da fase ferrita com o valor do campo magnético. Dessa forma, o compósito que necessita do menor campo magnético bias, para o coeficiente atingir seu valor máximo, é o PMN-PT (nano)/CFO (micro).

Figura 69: Valor do coeficiente magnetoelétrico máximo e intensidade do campo magnético de máximo coeficiente magnetoelétrico, à temperatura ambiente, para diferentes configurações de tamanho médio de grão dos compósitos PMN-PT/CFO. P e C se referem ao PMN-PT e ao CFO, respectivamente. As linhas contínuas unindo os pontos experimentais são apenas um guia para os olhos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

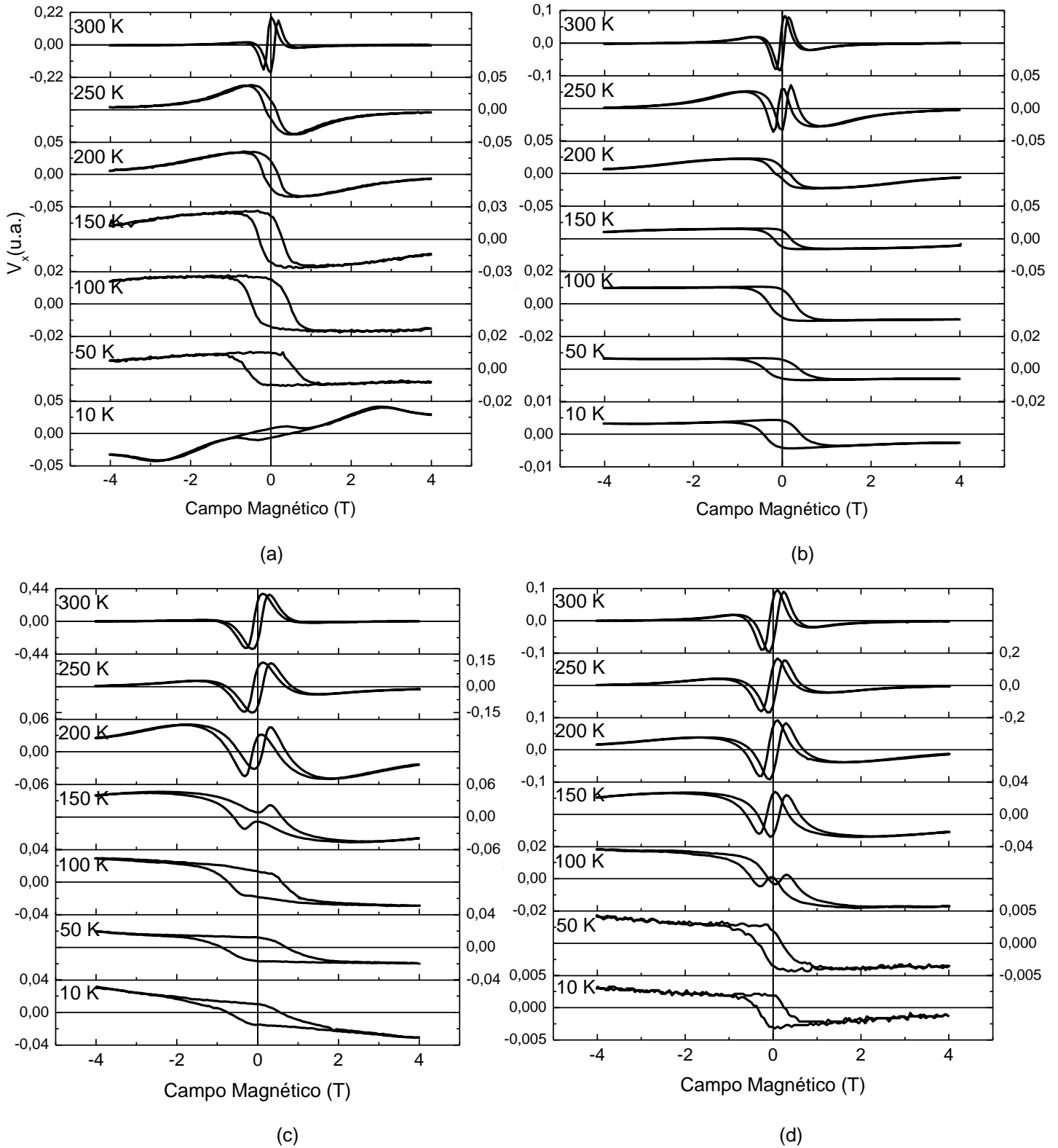
Na Figura 70, são apresentados os valores do coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético, para o campo magnético ac na frequência de 1 kHz, em diferentes temperaturas, para as amostras de compósitos de PMN-PT/CFO. Nas curvas, em todo o intervalo de temperatura, é possível observar que todas as amostras apresentam o *self-biased effect* (SE) (para detalhes do efeito, ver seção 2.2). Ou seja, o CME possui valor diferente de zero para o campo magnético dc nulo. Tal propriedade em compósitos particulados pode ter origem no *strain* gerado pela diferença do coeficiente de expansão térmica, de condutividade térmica, dos parâmetros de rede etc., entre as fases que compõem o material (2). No entanto, segundo os autores da ref. (2), essas hipóteses ainda precisam ser validadas

experimentalmente. Por outro lado, Gualdi e colaboradores (67) propuseram um modelo para a magnetostrição levando em conta o *strain* em compósitos 0-3. Testado em compósitos particulados PMN-PT/CFO prensados uniaxialmente a quente, o modelo descreveu bem as curvas em 300 e 5K, apresentando resultados significativamente melhores do que os obtidos ao modelo tradicional que não considera a contribuição do *strain*. Contudo, o modelo de Gualdi e colaboradores não inclui a interação magnética entre fases magnéticas em estados magnéticos distintos, que poderiam gerar o SE, como se considerou na proposta de Yang e colaboradores (4).

Na figura 68, é possível observar que a evolução das curvas do CME em relação à temperatura está mais relacionada com o tamanho médio de grão da fase ferroelétrica do que com o da fase CFO. Para as amostras com a fase PMN-PT (nano), é possível observar o SE desde a temperatura ambiente e, em torno de 200 K, já se nota um comportamento claramente histerético do coeficiente (que se mantém até a temperatura de 10 K, no caso com CFO (micro)). Para o compósito com ambas as fases (nano), na temperatura 10 K, constata-se um comportamento anômalo para as curvas do CME. Yang e colaboradores (4), também mostraram que, em 300 K, em um compósito de duas camadas, uma delas sendo 0,8 (0,948 $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ – 0,052 LiSbO_3)/0,2 ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e outra de Ni, tal comportamento anômalo aparece. Os autores da ref. 4 atribuíram esse comportamento a dois fatores: (I) o Ni interage magneticamente com a ferrita; e (II) o Ni induz modos de vibração em baixas frequências no compósito 0-3 devido à diminuição da rigidez global. Outros trabalhos também verificaram o mesmo comportamento em heteroestruturas multicamadas (5, 126), creditando o resultado ao *strain* e à interação magnética entre as diferentes fases magnéticas, ou seja, em acordo com o proposto por Yang e colaboradores (4).

Neste trabalho, nos compósitos particulados com a fase ferroelétrica (micro), o efeito histerético foi observado mais distintamente em 100 K se combinado com a fase CFO (nano) e, em 50 K, com a CFO (micro), ou seja, em temperaturas mais baixas do que aquele observado para os compósitos com a fase PMN-PT (nano) (Figura 68). Ademais, a diminuição do tamanho de grão da fase ferrita deslocou o comportamento histerético para temperaturas mais altas. Portanto, quanto menor o tamanho de grão das fases, mais alta será a temperatura em que se observará o efeito histerético do coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético.

Figura 70: Coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético, medido em 1 kHz, em diferentes temperaturas, para os compósitos particulados: (a) PMN-PT (nano)/CFO (nano); (b) PMN-PT (nano)/CFO (micro); (c) PMN-PT (micro)/CFO (nano); e (d) PMN-PT (micro)/CFO (micro).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro fato a ser levado em consideração é que as mudanças de comportamento no CME com a temperatura (Figura 68), aparentemente, não estão relacionadas com anomalias observadas nas propriedades dielétricas e magnéticas em função da temperatura, uma vez que as amostras com a ferrita (nano) não apresentaram as mesmas temperaturas características de mudança de comportamento. Dessa forma, é mais provável que as anomalias observadas no CME em função da temperatura se relacionem com o grau de *strain* gerado, neste caso, pela fase ferroelétrica sobre a fase magnética. Dessa forma, para diferentes arranjos de tamanho de grão de ambas as fases, são esperadas distintas configurações de tensões da fase ferroelétrica sobre a magnética e, por sua vez, diferentes respostas magnetoelétricas. Devido à proporção molar PMN-PT/CFO ser 80/20, a contribuição dessa tensão é relevante a ponto de se observar influência da fase ferroelétrica nas curvas de magnetização (*FC*) segundo o tamanho médio de grão da fase ferroelétrica.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho de doutorado, propôs-se estudar a relação tamanho médio de grão/propriedades em compósitos magnetoelétricos particulados de PMN-PT/CFO e, para isso, foi necessária a síntese de pós e a densificação de corpos cerâmicos com as características microestruturais desejadas, que incluíam relativa alta densidade, integridade das fases, manutenção da estequiometria original e escalas de tamanho nanométricas a micrométricas. Diversos parâmetros de síntese de pós foram otimizados assim como os do processo de densificação por Spark Plasma Sintering. Relativo baixo valor de resistividade elétrica dc e de densidade e presença de fases espúrias resultaram na busca de condições de tratamento térmico pós-sinterização para reverter esses resultados. Definido os protocolos de tratamento térmico adequados a cada configuração microestrutural dos compósitos, as amostras foram preparadas em um conjunto de quatro:

- PMN-PT (nano)/CFO (nano);
- PMN-PT (nano)/CFO (micro);
- PMN-PT (micro)/CFO (micro); e
- PMN-PT (micro)/CFO (nano).

Então, foram caracterizadas segundo suas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, magnéticas e magnetoelétricas.

Os compósitos contendo tamanhos médios de grão da fase ferroelétrica distintos apresentaram diferentes anomalias na permissividade elétrica, quando essa foi medida em função da temperatura e frequência. Em altas temperaturas, nas amostras com PMN-PT (micro), foi possível observar tanto o pico relacionado à transição ferroelétrica quanto um relacionado às vacâncias de oxigênio; enquanto nas amostras com PMN-PT (nano) foi observado apenas o pico na temperatura de transição ferroelétrica.

Já nas propriedades magnéticas, foi observada, nas curvas da derivada da magnetização em função da temperatura, a influência do tamanho médio de grão da fase magnética na quantidade de picos relacionados a anomalias, que não puderam ter sua origem definida. Ademais, a resposta magnetostriativa também se mostrou dependente do tamanho de grão da fase ferrita. Além disso, as curvas da magnetização em função da temperatura, no caso de *Field Cooling*, apresentaram

comportamento que depende também do tamanho de grão da fase ferroelétrica, relacionando, daí, efeitos de *strain* da fase PMN-PT sobre a fase ferrita.

Todos os compósitos apresentaram na resposta do coeficiente magnetoelétrico o *self biased effect*. À temperatura ambiente, observou-se que o compósito PMN-PT (micro)/CFO (nano) apresentou o maior valor do coeficiente magnetoelétrico, enquanto o PMN-PT (nano)/CFO (nano) apresentou o menor valor de campo em que se observou o máximo do coeficiente magnetoelétrico como, também, o comportamento histerético em temperatura mais alta.

Com a diminuição da temperatura, foi observada a evolução do comportamento do coeficiente magnetoelétrico para um do tipo histerético. Associou-se essa mudança de comportamento ao *strain* gerado pela fase ferroelétrica, uma vez que os resultados são similares para as amostras com o mesmo tamanho médio de grão da fase ferroelétrica. Ademais, a possibilidade de alguma transição, de caráter elétrico ou magnético, estar gerando o comportamento histerético pode ser descartada.

6 - PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Ainda existem lacunas que precisam ser preenchidas neste trabalho. Dessa forma, como continuidade deste trabalho, propõe-se:

- estudar as propriedades magnéticas a baixas temperaturas da ferrita de cobalto na forma de bulk para vários tamanhos médio de grão, já que tal estudo não existe na literatura. Tal trabalho já está em andamento com a colaboração do Prof. Dr. Adilson A. J. de Oliveira e seu aluno de doutorado Msc. Korllvary R. C. P. Jimenez;
- estudar as propriedades estruturais dos compósitos por meio do refinamento estrutural Rietveld. Tal trabalho já está em andamento com a colaboração a aluna de doutorado Msc. Flávia Regina Estrada;
- estudar as propriedades mecânicas das fases constituintes e do compósito a baixas temperaturas aferindo o coeficiente de expansão térmico utilizando um dilatômetro;
- alterar a quantidade de fase ferrita no compósito para verificar se existe a mudança no comportamento das propriedades acopladas e independentes nos compósitos.

7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados

1 - VIANA, D. S. F. ; EIRAS, JOSÉ ANTÔNIO ; NASCIMENTO, WILLIAM JUNIOR ; ZABOTTO, FABIO LUIZ ; GARCIA, DUCINEI . Controlled Atmosphere Thermal Treatment for Pyrochlore Phase Elimination of PMN-PT/CFO Prepared by Spark Plasma Sintering. *Advanced Materials Research (Online)*, v. 975, p. 274-279, 2014.

2 - GOTARDO, RICARDO A.M. ; MONTANHER, DIOGO ; PROTZEK, OTÁVIO A. ; CÓTICA, LUIZ F. ; SANTOS, IVAIR A. ; **VIANA, DIEGO S.F.** ; NASCIMENTO, WILLIAM J. ; GARCIA, DUCINEI ; EIRAS, JOSÉ A. . Multiferroic Properties and Piezoelectric Characterizations of Bismuth Ferrite Based Compounds Produced by Spark Plasma Sintering. *Advanced Materials Research (Online)*, v. 975, p. 257-262, 2014.

3 - MONTANHER, D. Z. ; PEREIRA, J. R. D. ; CÓTICA, L. F. ; GOTARDO, R. A. M. ; **VIANA, D. S. F.** ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. ; SANTOS, I. A. . High strain in polycrystalline Ni_{48.8}Mn_{31.4}Ga_{19.8} Heusler alloys under overlapped static and oscillating magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, v. 116, p. 114507, 2014.

4 - VIANA, D. S. F. ; GARCIA, D. ; EIRAS, JOSÉ A. ; OLZON-DIONYSIO, M. ; SOUZA, S.D. ; MONTANHER, D.Z. ; CÓTICA, L.F. ; SANTOS, I.A. ; COELHO, A.A. ; GOTARDO, R.A.M. . Magnetic states and valence fluctuations in charge frustrated polycrystalline lutetium ferrite samples. *Scripta Materialia*, v. 69, p. 670-673, 2013.

5 - GOTARDO, R. A. M. ; **VIANA, D. S. F.** ; OLZON-DIONYSIO, M. ; SOUZA, S. D. ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. ; ALVES, M. F. S. ; CÓTICA, L. F. ; SANTOS, I. A. ; COELHO, A. A. . Ferroic states and phase coexistence in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions. *Journal of Applied Physics*, v. 112, p. 104112, 2012.

6 - VIANA, D. S. F. ; GOTARDO, R. A. M. ; CÓTICA, L. F. ; SANTOS, I. A. ; OLZON-DIONYSIO, M. ; SOUZA, S. D. ; GARCIA, D. ; EIRAS, JOSÉ A. ; COELHO, A. A. . Ferroic investigations in LuFe₂O₄ multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 034108, 2011.

Artigos submetidos

D. S. F. Viana, F.P. Milton, K. R. C. P. Jimenez, A. J. Gualdi, P. C. Camargo, A.J.A. de Oliveira, J. A. Eiras, A. Bhalla, R. Guo, D. Garcia. Ferroic properties of 0.675 [PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃] – 0.325 [PbTiO₃] / CoFe₂O₄ prepared by Spark Plasma Sintering. *Integrated Ferroelectrics*.

8 - Referências

1. ADNAN ISLAM, R.PRIYA, S. Progress in Dual (Piezoelectric-Magnetostrictive) Phase Magnetoelectric Sintered Composites. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2012, n. p. 2012.
2. ZHOU, Y., et al. Self-Biased Magnetoelectric Composites: An Overview and Future Perspectives. **Energy Harvesting and Systems**, v. n. p.
3. VOPSON, M.M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. n. ahead-of-print: p. 1-28, 2015.
4. YANG, S.C., et al. Self-biased magnetoelectric response in three-phase laminates. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9: p. 2010.
5. YANG, S.C., et al. Self-Bias Response of Lead-Free $(1-x)[0.948\text{K}0.5\text{Na}0.5\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3]-x\text{Ni}(0.8)\text{Zn}(0.2)\text{Fe}(2)\text{O}(4)$ -Nickel Magnetoelectric Laminate Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11: p. 3889-3899, 2011.
6. BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**, Oxford Univ. Press, 2001.
7. CULLITY, B.D.GRAHAM, C.D. **Introduction to magnetic materials**, John Wiley & Sons, 2011.
8. XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**, Elsevier, 2013.
9. MOULSON, A.J.HERBERT, J.M. **Electroceramics: materials, properties, applications**, John Wiley & Sons, 2003.
10. IKEDA, T. **Fundamentals of piezoelectricity**, Oxford university press, 1996.
11. HILL, N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29: p. 6694-6709, 2000.
12. EERENSTEIN, W.;MATHUR, N.SCOTT, J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **nature**, v. 442, n. 7104: p. 759-765, 2006.
13. SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, n. 1: p. 317-338, 1994.
14. KHOMSKII, D. Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. **Physics**, v. 2, n. p. 20, 2009.
15. NAN, C.-W., et al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 3: p. 031101, 2008.

16. FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8: p. R123, 2005.
17. RYU, J., et al. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. **Journal of Electroceramics**, v. 8, n. 2: p. 107-119, 2002.
18. NEWNHAM, R.;SKINNER, D.CROSS, L. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 5: p. 525-536, 1978.
19. KANG, B.-S.;GU-CHOI, D.CHOI, S.-K. Effects of grain size on pyroelectric and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, n. 2: p. 139-144, 1998.
20. MARTIRENA, H.BURFOOT, J. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 7, n. 17: p. 3182, 1974.
21. CHOUDHURY, S., et al. Effect of grain orientation and grain size on ferroelectric domain switching and evolution: Phase field simulations. **Acta materialia**, v. 55, n. 4: p. 1415-1426, 2007.
22. LU, C., et al. The effect of grain size on domain structure in unsupported thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, n. 42: p. 8011, 1996.
23. SAKAKI, C., et al. Grain size dependence of high power piezoelectric characteristics in Nb doped lead zirconate titanate oxide ceramics. **Japanese journal of applied physics**, v. 40, n. 12R: p. 6907, 2001.
24. YUE, Y., et al. Size effects on magnetoelectric response of multiferroic composite with inhomogeneities. **Physica B: Condensed Matter**, v. 478, n. p. 36-42, 2015.
25. TAKEUCHI, T.;TANI, T.SAITO, Y. Piezoelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method. **Japanese journal of applied physics**, v. 38, n. 9S: p. 5553, 1999.
26. KWON, S., et al. High Strain, $\langle 001 \rangle$ Textured $0.675 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.325 \text{ PbTiO}_3$ Ceramics: Templated Grain Growth and Piezoelectric Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 2: p. 312-317, 2005.
27. NEWNHAM, R.E. **Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure**, Oxford University Press on Demand, 2005.
28. ZHOU, Y., et al. Self-Biased Magnetoelectric Composites: An Overview and Future Perspectives. **Energy Harvesting and Systems**, v. 3, n. 1: p. 1-42, 2016.

29. ASGHARI, M., et al. On the size-dependent behavior of functionally graded micro-beams. **Materials & Design**, v. 31, n. 5: p. 2324-2329, 2010.
30. BAN, Z.-G.;ALPAY, S.MANTESE, J. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. **Physical Review B**, v. 67, n. 18: p. 184104, 2003.
31. RUDERMAN, M.A.KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1: p. 99-102, 1954.
32. WUN-FOGLE, M., et al. Magnetostriction of Terfenol-D heat treated under compressive stress. **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 35, n. 5: p. 3817-3819, 1999.
33. MOHAN, D.;PRASAD, R.BANERJEE, S. Effect of post sinter annealing on the dielectric constants of PMN and PFN. **Ceramics international**, v. 27, n. 2: p. 243-246, 2001.
34. SHANNIGRAHI, S.YAO, K. Thermal annealing effects on the structural and electrical properties of PMN–PZ–PT ternary thin films deposited by a sol–gel process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 5: p. 759-765, 2005.
35. SWARTZ, S., et al. Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 5: p. 311-314, 1984.
36. KUSUMOTO, K.SEKIYA, T. Processing and properties of $(1-x)$ Pb $(\text{Mg } 1/3 \text{ Nb } 2/3) \text{ O } 3 \cdot x\text{PbTiO } 3$ solid solutions from PbO-and MgO-excess compositions. **Materials research bulletin**, v. 33, n. 9: p. 1367-1375, 1998.
37. SEPLIARSKY, M.COHEN, R.E. First-principles based atomistic modeling of phase stability in PMN–xPT. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 43: p. 435902, 2011.
38. LI, J.-B., et al. Structural transition in unpoled $(1-x)$ PMN–xPT ceramics near the morphotropic boundary. **Journal of alloys and compounds**, v. 425, n. 1: p. 373-378, 2006.
39. QIAN, K., et al. Phase development and electrical properties of Pb $(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3) \text{ O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics prepared by partial oxalate route. **physica status solidi (a)**, v. 210, n. 6: p. 1149-1156, 2013.
40. KUMAR, P., et al. Dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties of PMN-PT (68 : 32) system. **Ceramics International**, v. 30, n. 4: p. 585-589, 2004.
41. FU, H.COHEN, R.E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. **Nature**, v. 403, n. 6767: p. 281-283, 2000.

42. JO, W., et al. Effects of grain size on the dielectric properties of Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-30 mol% PbTiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7: p. 074116, 2007.
43. CARREAUD, J., et al. Size-driven relaxation and polar states in PbMg ^{1/3} Nb ^{2/3} O ₃-based system. **Physical Review B**, v. 72, n. 17: p. 174115, 2005.
44. ZUO, R.Z., et al. PMN-PT ceramics prepared by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4: p. 1101-1106, 2007.
45. PARK, J.-K.;CHUNG, U.-J.KIM, D.-Y. Application of spark plasma sintering for growing dense Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-35 mol% PbTiO₃ single crystal by solid-state crystal growth. **Journal of electroceramics**, v. 17, n. 2-4: p. 509-513, 2006.
46. TAKEUCHI, T., et al. Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol-crystal method. **Journal of materials science**, v. 36, n. 9: p. 2329-2334, 2001.
47. TAKEUCHI, T.KAGEYAMA, H. Preparation of BaTiO₃/SrTiO₃ composite dielectric ceramics with a flat temperature dependence of permittivity. **Journal of materials research**, v. 18, n. 08: p. 1809-1815, 2003.
48. KÁROLY, Z., et al. Spark plasma sintering of plasma synthesized nanosized SiC powder. **European Chemical Bulletin**, v. 3, n. 2: p. 157-160, 2013.
49. ORRU, R., et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 4: p. 127-287, 2009.
50. SUZUKI, Y., et al. Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 5: p. 714-716, 1996.
51. FONTIJN, W.F.J., et al. A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8: p. 5100-5105, 1999.
52. YANG, C.;WU, J.J.HOU, Y.L. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18: p. 5130-5141, 2011.
53. VASUNDHARA, K., et al. Size dependent magnetic and dielectric properties of nano CoFe₂O₄ prepared by a salt assisted gel-combustion method. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 19: p. 194101, 2013.
54. LIU, C.;RONDINONE, A.J.ZHANG, Z.J. Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe₂O₄ nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. **Pure and applied chemistry**, v. 72, n. 1-2: p. 37-45, 2000.

55. VASUNDHARA, K., et al. Size dependent magnetic and dielectric properties of nano CoFe₂O₄ prepared by a salt assisted gel-combustion method. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 19: p. 2013.
56. TOKSHA, B.G., et al. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. **Solid State Communications**, v. 147, n. 11-12: p. 479-483, 2008.
57. MAAZ, K., et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2: p. 289-295, 2007.
58. KIM, Y.I.;KIM, D.LEE, C.S. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B-Condensed Matter**, v. 337, n. 1-4: p. 42-51, 2003.
59. MOHAPATRA, J., et al. Superspin glass behavior of self-interacting CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 628, n. p. 416-423, 2015.
60. PEDDIS, D., et al. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe₂O₄ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 21, n. 12: p. 125705, 2010.
61. SUN, Y., et al. Memory effects in an interacting magnetic nanoparticle system. **Physical review letters**, v. 91, n. 16: p. 167206, 2003.
62. SHEIKH, A.D.MATHE, V. Composition dependent phase connectivity, dielectric and magnetoelectric properties of magnetoelectric composites with Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) 0.67 Ti 0.33 O₃ as piezoelectric phase. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 12: p. 2194-2200, 2009.
63. ZABOTTO, F., et al. Angular Dependence of the Magnetoelectric Effect on PMN-PT/CFO Particulate Composites. **Integrated Ferroelectrics**, v. 131, n. 1: p. 127-133, 2011.
64. WANG, Z., et al. Domain rotation induced strain effect on the magnetic and magneto-electric response in CoFe₂O₄/Pb (Mg, Nb) O₃-PbTiO₃ heterostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 3: p. 034108, 2012.
65. SHEIKH, A.D.MATHE, V.L. Dielectric, ferroelectric, magnetic and magnetoelectric properties of PMN-PT based ME composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 12: p. 1423-1429, 2011.
66. MATHE, V.;SHEIKH, A.SRINIVASAN, G. Magnetoelectric properties of particulate and bi-layer PMN-PT/CoFe₂O₄ composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 5: p. 695-703, 2012.
67. GUALDI, A.J., et al. Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 5: p. 2013.

68. GUALDI, A.J. Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em compósitos magnetoelétricos. **Universidade Federal de São Carlos**, v. São Carlos - SP, n. Tese de doutorado: p. 1 - 112, Abril/2010.
69. S.L. SWARTZ, T.R.S. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 10: p. 1982.
70. SHROUT, T.R., et al. Aging Mechanisms in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Based Relaxor Ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 93, n. p. 361-372, 1989.
71. NASCIMENTO, W.J.D. Sinterização de cerâmicas multiferróicas nanoestruturadas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ e Pb(Fe_{1/2}W_{1/2})O₃ via "Spark Plasma Sintering - SPS". **Tese de doutorado**, v. n. p. 2013.
72. ZABOTTO, F.L. Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM. **Tese de doutorado**, v. n. p. 2010.
73. CLARKE, B.J.A, K. INFLUENCE OF PULP VISCOSITY ON FINE GRINDING IN A BALL MILL. **British Chemical Engineering**, v. 13, n. 7: p. 347-&, 1968.
74. GUÉRARD, D. Ball milling in the presence of a fluid: results and perspectives. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 18, n. p. 225-230, 2008.
75. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2: p. 1-184, 2001.
76. GOTARDO, R.A.M. Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos. **Tese de doutorado**, v. n. p. 2011.
77. GOTARDO, R.A.M. Preparação e caracterização do sistema magnetoelétrico (x) BiFeO₃ - (1-x) BaTiO₃. **Dissertação de mestrado**, v. Universidade Estadual de Maringá, n. p. 2008.
78. VIANA, D.S.F. Síntese e propriedades ferroicas do composto LuFe₂O₄. **Dissertação de mestrado**, v. Universidade Estadual de Maringá, n. p. 2011.
79. HUNGRIA, T.;GALY, J.CASTRO, A. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 8: p. 615-631, 2009.
80. KITTEL, C. Introdução física do estado sólido. **LTC, Rio de Janeiro**, v. n. p. 2006.
81. SWARTZ, S.SHROUT, T.R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 10: p. 1245-1250, 1982.
82. UFSC, A.M.M.-U.F.D.S.C. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE. v. n. p.

83. VAZ, M.F.FORTES, M. Grain size distribution: The lognormal and the gamma distribution functions. **Scripta metallurgica**, v. 22, n. 1: p. 35-40, 1988.
84. FAYAD, W.;THOMPSON, C.FROST, H. Steady-state grain-size distributions resulting from grain growth in two dimensions. **Scripta materialia**, v. 40, n. 10: p. 1199-1204, 1999.
85. BARSOUKOV, E.MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**, John Wiley & Sons, 2005.
86. SAWYER, C.B.TOWER, C.H. Rochelle Salt as a Dielectric. **Physical Review**, v. 35, n. 3: p. 269-273, 1930.
87. NALWA, H.S. **Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Two-Volume Set**, Academic Press, 1999.
88. GAUDISSION, T., et al. On the microstructural and magnetic properties of fine-grained CoFe₂O₄ ceramics produced by combining polyol process and spark plasma sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 370, n. p. 87-95, 2014.
89. THANG, P.D.;RIJNDERS, G.BLANK, D.H. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 295, n. 3: p. 251-256, 2005.
90. ZHU, M., et al. Annealing effect on relaxor behaviours of spark plasma sintered Pb (Sc_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ superfine ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 2: p. 74-79, 2011.
91. DUDINA, D.V.MUKHERJEE, A.K. Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, n. p. 5, 2013.
92. SINGH, A.K.;PANDEY, D.ZAHARKO, O. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of (1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - xPbTiO₃. **Physical Review B**, v. 74, n. 2: p. 2006.
93. JO, W.;KIM, T.H.KIM, D.Y. Effects of grain size on the dielectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30 mol % PbTiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7: p. 2007.
94. TAKEUCHI, T.KAGEYAMA, H. Preparation of BaTiO₃/SrTiO₃ composite dielectric ceramics with a flat temperature dependence of permittivity. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 8: p. 1809-1815, 2003.
95. KÁROLY, Z., et al. Spark Plasma Sintering of plasma synthesized nanosized SiC powder. **European Chemical Bulletin**, v. 3, n. p. 4, 2014.

96. ORRU, R., et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 63, n. 4-6: p. 127-287, 2009.
97. XIA, Z.G.;LI, Q.CHENG, M. Role of oxygen vacancies in the coloration of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 5: p. 511-516, 2007.
98. ISLAM, R.A.PRIYA, S. Effect of piezoelectric grain size on magnetoelectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 10: p. 3560-3568, 2008.
99. KANG, B.S.;CHOI, D.G.CHOI, S.K. Effects of grain size on pyroelectric and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramic. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 32, n. p. S232-S234, 1998.
100. MARTIREN.HTBURFOOT, J.C. Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 7, n. 17: p. 3182-3192, 1974.
101. PRIYA, S.;VIEHLAND, D.UCHINO, K. Importance of structural irregularity on dielectric loss in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}(x)\text{PbTiO}_3$ crystals. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 22: p. 4217-4219, 2002.
102. LENTE, M.H., et al. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]\text{-}x\text{PbTiO}_3$ system. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 6: p. 982-984, 2004.
103. YU, Z., et al. Dielectric relaxation and strain behavior of 95.5% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}4.5\%$ PbTiO_3 single crystals at cryogenic temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 5: p. 790-792, 2003.
104. BAO, P., et al. Dielectric relaxation in 91% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}9\%$ PbTiO_3 single crystal at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 26: p. 5317-5319, 2004.
105. LI, Z.R., et al. Dielectric loss anomalies of 0.68PMN-0.32PT single crystal and ceramics at cryogenic temperature. **Journal of Electroceramics**, v. 21, n. 1-4: p. 279-282, 2008.
106. CHOI, S.W., et al. Dielectric and Pyroelectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System. **Ferroelectrics**, v. 100, n. p. 29-38, 1989.
107. ANG, C.;YU, Z.CROSS, L.E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in $\text{Bi} : \text{SrTiO}_3$. **Physical Review B**, v. 62, n. 1: p. 228-236, 2000.
108. ELISSALDE, C.RAVEZ, J. Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 8: p. 1957-1967, 2001.

109. LI, Z.R., et al. Dielectric properties and phase transition of PMN0.32PT single crystal under dc electric field. **Optical Materials**, v. 23, n. 1-2: p. 429-432, 2003.
110. YIMNIRUN, R. Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Ceramics Prepared by Mixed-Oxide Method. **International Journal of Modern Physics B**, v. 23, n. 3: p. 403-410, 2009.
111. LI, Z.R., et al. Dielectric response of PMN-0.32PT single crystal and ceramics under dc electric field. **Ceramics International**, v. 30, n. 7: p. 2015-2018, 2004.
112. SHEIKH, A.D.MATHE, V.L. Diffuse phase transition and magnetoelectric effect in (f) $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ + (1-f) PMN-PT particulate composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 3: p. 395-401, 2010.
113. YE, Z.-G. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications. **1st Edition Woodhead Publishing online**, v. n. p. 2008.
114. SUROWIAK, Z., et al. The properties of the non-stoichiometric ceramics $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 15: p. 2783-2786, 2001.
115. CARREAUD, J., et al. Size-driven relaxation and polar states in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -based system. **Physical Review B**, v. 72, n. 17: p. 2005.
116. QIAN, K., et al. Phase development and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics prepared by partial oxalate route. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 210, n. 6: p. 1149-1156, 2013.
117. SUROWIAK, Z., et al. The properties of the non-stoichiometric ceramics $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 15: p. 2783-2786, 2001.
118. SUBÍAS, G., et al. Investigation of pressure-induced magnetic transitions in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels. **Physical Review B**, v. 87, n. 9: p. 094408, 2013.
119. ZHAO, L.JIANG, Q. Effects of applied magnetic field and pressures on the magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 17: p. 2485-2487, 2010.
120. MANOVA, E., et al. Mechano-synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite, CoFe_2O_4 . **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 26: p. 5689-5696, 2004.
121. KUMAR, P.A.;JOY, P.DATE, S. Comparison of the irreversible thermomagnetic behaviour of some ferro-and ferrimagnetic systems. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 2: p. 97-101, 2000.

122. PHAN, M.H., et al. Complex magnetic phases in LuFe₂O₄. **Solid State Communications**, v. 150, n. 7-8: p. 341-345, 2010.
123. VIANA, D.S.F., et al. Magnetic states and valence fluctuations in charge frustrated polycrystalline lutetium ferrite samples. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 9: p. 670-673, 2013.
124. ZHENG, Y., et al. Study of uniaxial magnetism and enhanced magnetostriction in magnetic-annealed polycrystalline CoFe₂O₄. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 4: p. 043908, 2011.
125. CHIKAZUMI, S.GRAHAM, C.D. **Physics of Ferromagnetism 2e**, Oxford University Press, 2009.
126. LALETIN, U., et al. Hysteresis and remanence in magnetoelectric effects in functionally graded magnetostrictive-piezoelectric layered composites. **Physical Review B**, v. 85, n. 10: p. 2012.

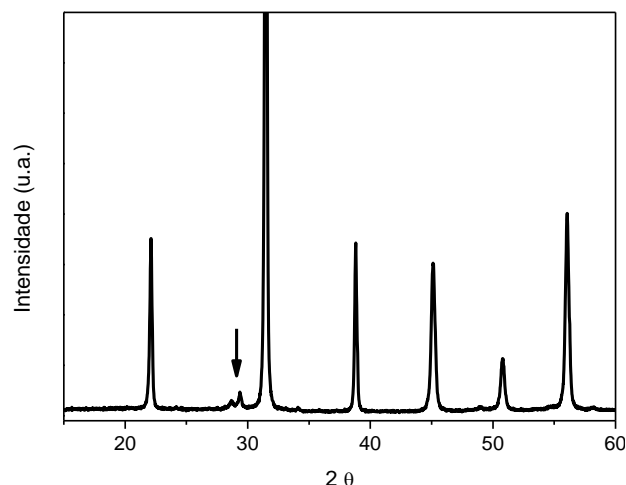
APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE PMN-PT

A intenção de inserir o método de preparação e a caracterização dielétrica das amostras de PMN-PT, sem a presença da fase ferrita, é entender o efeito da sinterização por *SPS* e a influência do tamanho de grão na resposta dielétrica e relacionar com os resultados obtidos nos compósitos magnetoelétricos. Dessa forma, foram preparadas cerâmicas utilizando os pós com tamanho médio de partícula de 180 nm e 850 nm. A primeira, utilizando o pó com granulometria menor será chamado de PMN-PT (nano) e a segunda utilizando o maior será chamada de PMN-PT (micro).

PMN-PT (nano)

O pó utilizado para a preparação do PMN-PT (nano) foi o mesmo utilizado para a preparação dos compósitos com a fase PMN-PT com TMG nanométrico. O tamanho de partícula inicial foi de 180 nm. A sinterização foi realizada por *SPS* nas mesmas condições dos compósitos com TMG do PMN-PT (nano). No entanto, o tratamento térmico foi realizado em uma temperatura diferente, 750 °C por 24 horas. O perfil de DRX obtido por essa amostra é apresentado na Figura 71. Por meio dela é possível observar que ainda existe a presença de fases secundárias nessa amostra. Os picos da fase pirocloro estão indicados por uma seta.

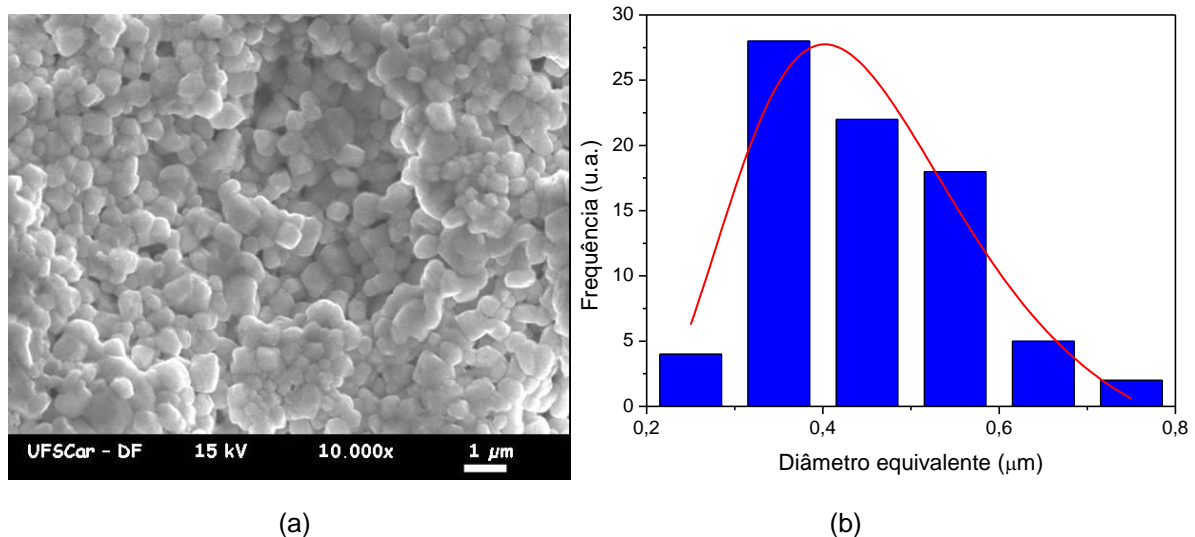
Figura 71: Perfil de difração de raios X do pó da cerâmica macerada de PMN-PT preparada utilizando a técnica de *Spark Plasma Sintering* após o tratamento térmico. A seta indica a posição do pico relacionada a fase pirocloro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A imagem de MEV apresentada na Figura 72 (a) foi feita na amostra após a realização do tratamento térmico sem o polimento. A distribuição de tamanho é apresentada na Figura 72 (b) em que é possível observar que a meta de manter o TMG na ordem de 250 nm, tamanho similar ao obtido nos compósitos, não foi atingida. A distribuição de tamanho ficou muito dispersa sendo possível observar grãos com 250 até 950 nm. O tamanho médio de grão para essa amostra foi calculado em 500 nm. A nomenclatura dessa amostra será mantida em PMN-PT (nano) somente para facilitar a diferenciação dos corpos cerâmicos.

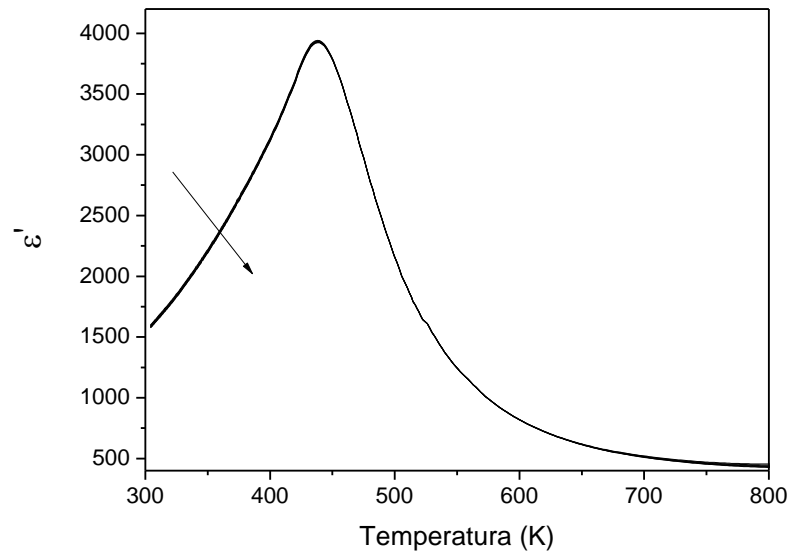
Figura 72: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra como preparada, (b) distribuição de tamanho de grão, a linha representa o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A constante dielétrica para as frequências 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 kHz é apresentada na Figura 73. Nela é possível observar a temperatura de máximo de ϵ' em torno de 438 K. A transição apresenta comportamento dispersivo e difusa.

Figura 73: Constante dielétrica para várias frequências (500, 600, 700, 800, 900 e 1000 kHz) em função da temperatura. A seta indica a direção de aumento de frequência.

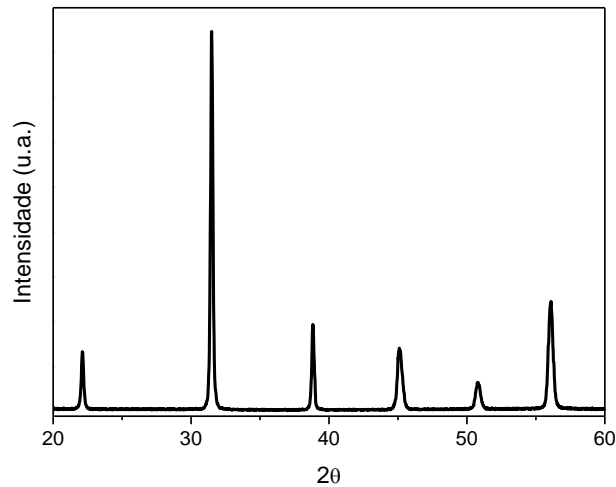


Fonte: Elaborada pelo autor.

PMN-PT (micro)

O pó utilizado para a preparação do PMN-PT (micro) foi o mesmo utilizado para a preparação dos compósitos com a fase PMN-PT com TMG micrométrico. O tamanho de partícula inicial foi de 850 nm. A sinterização foi realizada por SPS nas condições de 990 ° C por 5 min com taxa de aquecimento e resfriamento de 100 ° C/min. O tratamento térmico foi realizado em uma temperatura de 690 ° C por 24 horas. Um segundo tratamento térmico foi realizado em 1000 ° C por 4 horas em atmosfera rica em PbO, com o objetivo de aumentar o tamanho médio de grão. O perfil de DRX obtido para essa amostra é apresentado na Figura 74, em que é possível observar a presença apenas da fase desejada sem fases secundárias.

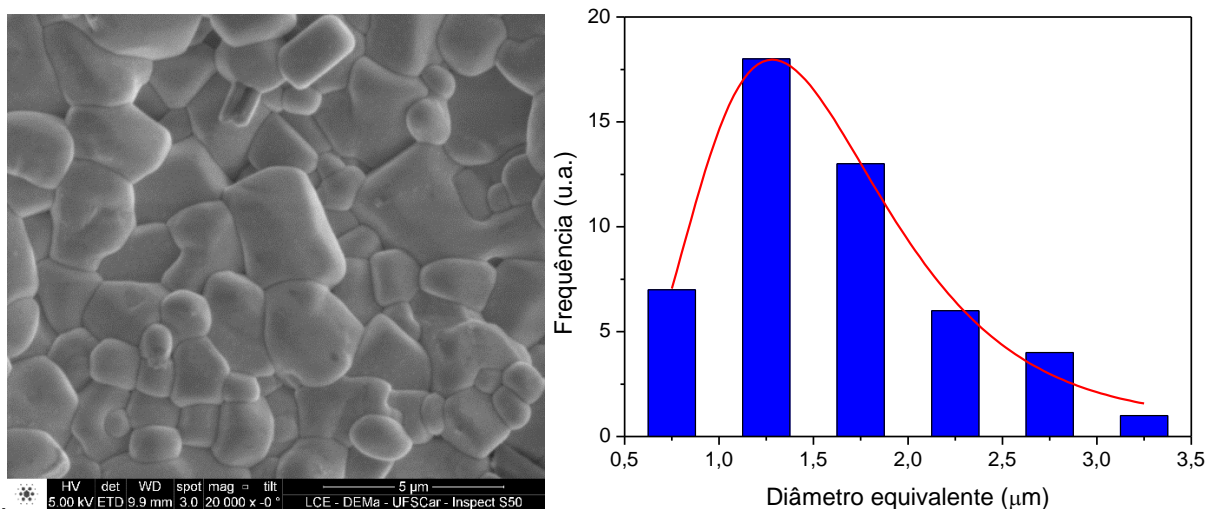
Figura 74: Perfil de difração de raios X do pó da cerâmica macerada de PMN-PT preparada utilizando a técnica de *Spark Plasma Sintering* após o tratamento térmico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície é apresentada na Figura 75 (a), que foi obtida na amostra após a realização do tratamento térmico sem o polimento. A distribuição de tamanho de grão é apresentada na Figura 75 (b) em que se observa grande quantidade de grãos apresentando tamanho maiores que 1500 nm. A distribuição de tamanho ficou dispersa sendo possível observar grãos com 500 até 4500 nm. O tamanho médio de grão para essa amostra foi calculado em 1600 nm.

Figura 75: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra como preparada, (b) distribuição de tamanho de grão, a linha representa o ajuste realizado utilizando a função log-normal (Eq. 9).



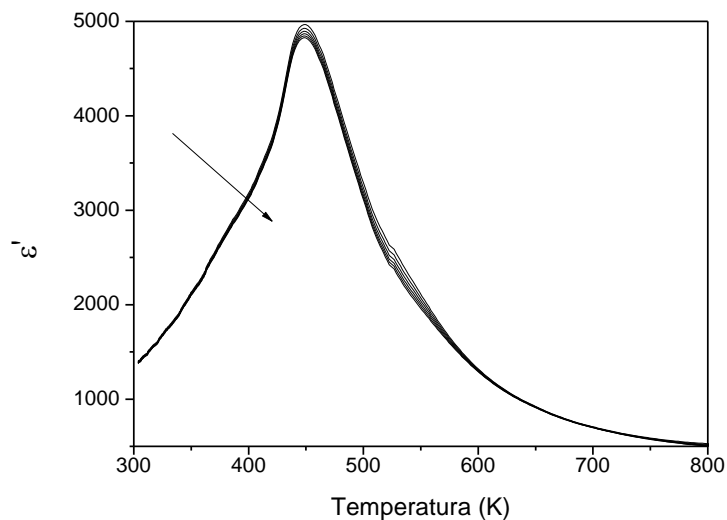
(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A constante dielétrica para as frequências 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 kHz é apresentada na Figura 76. Nessa figura é possível observar a temperatura de máximo de ϵ' em torno de 448 K. A transição apresenta comportamento dispersivo, porém não apresenta comportamento difuso.

Figura 76: Constante dielétrica para várias frequências (500, 600, 700, 800, 900 e 1000 kHz) em função da temperatura. A seta indica a direção de aumento de frequência.



Fonte: Elaborada pelo autor.