

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fabio Luis Zabotto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS
PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E
FERROELÉTRICOS NO CFM**

São Carlos

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fabio Luis Zabotto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS
PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E
FERROELÉTRICOS NO CFM**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientação: Professora Doutora Ducinei Garcia

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

Z12sc

Zabotto, Fabio Luis.

Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM / Fabio Luis Zabotto. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
141 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física. 2. Magnetoelétrico. 3. Prensagem uniaxial a quente. 4. Piezoeletricidade. 5. Magnetoestricção. I. Título.

CDD: 530 (20^a)

FABIO LUIS ZABOTTO

Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 19 de agosto de 2010.

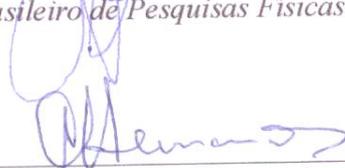
BANCA EXAMINADORA



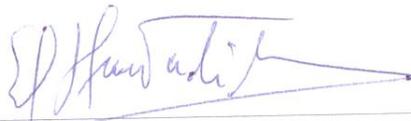
*Prof. Dra. Ducinei Garcia
Universidade Federal de São Carlos - DF*



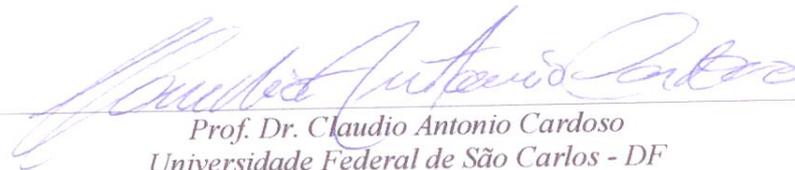
*Prof. Dr. João Paulo Sinnecker
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*



*Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez
Universidade de São Paulo - IFSC*



*Prof. Dr. Jean Claude M'Peko
Universidade de São Paulo - IFSC*



*Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelas oportunidades apresentadas, assim como, por esta conquista.

Aos meus pais e irmãos que, mesmo nas dificuldades do dia a dia, não deixaram de lado o carinho e incentivo durante o desenvolver deste trabalho e da vida.

À minha esposa Aline, tenho que agradecer de modo especial, pois esteve ao meu lado desde o início deste trabalho me apoiando em todas as etapas, sendo que sem seu carinho e compreensão eu não teria terminado esta jornada.

Aos meus sobrinhos que deram alegria e bons momentos de descontração.

À minha família que sempre esteve me incentivando durante esta importante etapa.

À Professora e amiga Du (Dra. Ducinei Garcia), tenho que agradecer de modo especial, tanto pela condução da minha orientação quanto pela amizade, paciência e confiança durante a minha formação acadêmica, desde a iniciação científica até este doutoramento.

Aos professores Dr. José Antônio Eiras e Dr. Michel Venet Zambrano, pelo apoio e amizade.

Aos amigos Francisco José Picon e Natália Aparecida Zanardi, técnicos do GCFerr, pelos inúmeros auxílios nos experimentos.

Ao professor Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira e seu aluno Alexandre José Gualdi pela colaboração na realização das caracterizações magnéticas e parceria para a montagem do equipamento e para a caracterização magnetoelétrica, assim como pela amizade.

Aos meus grandes amigos, Ériton, Danilo, Wagner e Bárbara, que desde o início deste trabalho estão juntos comigo nos momentos de descontração, e também nas discussões e troca de experiências.

Aos amigos de laboratório, Flávio, Fernando, Delfin, Willian, Roney, Álvaro, Isabel, Washington, Carolina, Matheus, Lauro, e aos que seguiram seus caminhos, Claudia, Pepe, Mané, Evaristo, Ricardo, Robson, Erika, Christian, Nayana, Ubyrajara, entre outros que passaram pelo laboratório durante meus estudos.

Aos amigos do Paraná, Ricardo, Gustavo, Diego e ao professor Ivair, pelo apoio e troca de experiências.

A todas as demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo auxílio financeiro, concedido a partir da bolsa de doutorado direto (processo # 05/59523-6).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO.....	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELA.....	xv
RESUMO.....	1
ABSTRACT	3
1. Introdução	5
2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos	8
2.1. Materiais Magnetoelétricos: Estado da Arte.....	8
2.2. Fundamentos Teóricos.....	12
2.2.1. Ordenamento Ferróico e suas Multi-funcionalidades.....	12
2.2.2. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista Dielétrico	14
2.2.3. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista Magnético.....	18
2.2.4. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista do Acoplamento Magnetoelétrico.....	23
2.2.5. Classificação, Propriedades e Processamento de Materiais Compósitos Magnetoelétricos	27
3. Materiais e Métodos	38
3.1. Síntese dos Pós e Processamento dos Corpos Cerâmicos Compósitos	38
3.1.1. Determinação da Temperatura de Sinterização	41
3.2. Protocolos de Caracterização	52
3.2.1. Análise Estrutural e de Composição Química	52
3.2.2. Análise Microestrutural e Física.....	52
3.2.3. Análise das Propriedades Dielétricas	53

3.2.4. Análise das Propriedades Magnéticas.....	56
3.2.5. Análise do Acoplamento Magnetoelétrico.....	56
4. Resultados e Discussões.....	59
4.1. Propriedades Físicas, Estruturais, Microestruturais e Ferróicas das Cerâmicas Ferritas e Ferroelétricas.....	59
4.1.1. Fases Ferritas.....	59
4.1.2. Fases Ferroelétricas.....	70
4.2. Parâmetros de Processamento dos Compósitos e sua Influência nas Propriedades Estruturais, Microestruturais e Físicas em Função da Estrutura da Fase Ferroelétrica.....	80
4.2.1. Sinterização Convencional.....	80
4.2.2. Sinterização Assistida por Pressão Utilizando a Técnica de Prensagem Uniaxial a Quente.....	92
4.2.3. Relação entre Densificação e o Processamento de Compósitos Ferroelétricos/Ferrita com Conectividade 0-3.....	103
4.2.4. Relação entre Integridade das Fases Constituintes e o Processamento dos Materiais Compósitos.....	106
4.2.5. Processamento e Caracterização Estrutural, Física e Elétrica dos Compósitos a Base de Ferrita de Cobalto.....	109
4.3. Propriedades Dielétricas, Magnéticas e de Acoplamento Magnetoelétrico dos Materiais Compósitos Obtidos nas Condições Otimizadas de Processamento ..	112
4.3.1. Propriedades Dielétricas dos Materiais Compósitos.....	113
4.3.2. Propriedades Ferróicas.....	120
4.3.3. Propriedades Magnetoelétrica.....	124
4.4. Considerações finais.....	128
5. Conclusões.....	130
6. Propostas de outros trabalhos.....	132

7. Produção Científica	133
8. Referências Bibliográficas	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Controle de fases em materiais ferríticos e multiferríticos[3].....	14
Figura 2. 2 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização em materiais dielétricos.....	15
Figura 2. 3 – Curva de polarização elétrica, P, vs. Campo elétrico, E, típica de um material ferroelétrico.....	16
Figura 2. 4 - Representação da estrutura perovskita juntamente com seus respectivos sítios cristalográficos.....	17
Figura 2. 5 - Estrutura tungstênio-bronze para o caso de simetria tetragonal 4/mmm: (a) projetada ao longo do eixo c, e (b) para os três diferentes sítios catiônicos A1, A2 e C.....	18
Figura 2. 6 – Curva M vs. H para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnéticos.....	20
Figura 2. 7 - Representação esquemática da distribuição de dipolos magnéticos em materiais: (a) Ferromagnéticos; e (b) Ferrimagnéticos.....	21
Figura 2. 8 – Representação da cela unitária para uma estrutura espinélio invertida [52].	22
Figura 2. 9 - Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezoelétrico/piezomagnético.....	26
Figura 2. 10 – Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [1].	28
Figura 2. 11 - Efeitos de combinação de propriedades em compósitos: (a) soma, (b) combinação e (c) produto para um compósito bifásico. Modificado da referência [1].	29

- Figura 2. 12 - Estrutura equivalente para materiais dielétricos compósitos com conectividade: (a) 1-3 e (b) 2-2 ideal. A indica área, ϵ , a permissividade elétrica; h a espessura da amostra.....32
- Figura 2. 13 - Comportamento da permissividade elétrica para um material compósito entre duas fases para $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = 10$, onde: A representa a eq. 14 (fases idealmente em série); B representa a eq. 13; C representa a eq. 17; e D representa a eq. 15 (fase idealmente em paralelo) [52].33
- Figura 2. 14 - (a) Simulação do efeito do aumento da condutividade elétrica das fases constituintes dos materiais compósitos magnetoelétricos (onde σ_i denota a fase ferrita e σ_m a fase ferroelétrica); e (b) simulação do efeito do aumento concentração da fase ferrita, na resposta magnetoelétrica, segundo Zhou [42].36
- Figura 3. 1 - Curva típica de retração linear em função da temperatura e a evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização no estágio pré-inicial; estágio inicial; estágio intermediário; e estágio final de sinterização.....42
- Figura 3. 2 – Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) ferrita de níquel; e (b) ferrita de cobalto. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.44
- Figura 3. 3 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PMN-PT; (b) PZT; e (c) PBN. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.46
- Figura 3. 4 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PMN-PT/NFO; e (b) PMN-PT/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.49
- Figura 3. 5 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PZT/NFO; e (b) PZT/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a

região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.	50
Figura 3. 6 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PBN/NFO; e (b) PBN/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.	51
Figura 3. 7 - Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica.	54
Figura 3. 8 - Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização da histerese ferroelétrica em materiais.	55
Figura 3. 9 - Esquema de montagem experimental para a determinação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, α	58
Figura 4. 1 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os pós calcinados de: (a) NFO; e (b) CFO. A indexação dos índices de Miller (hkl) refere-se às fases espinélio, ficha JCPDS #44-1485 e # #22-1086, para o NFO e CFO, respectivamente. O símbolo * indica a fase precursora de Fe_2O_3 , com proporção menor que 2%, indexada pela ficha JCPDS # 39-0238.	61
Figura 4. 2 - Micrografia dos pós calcinados (900°C/3h) e moídos de: (a) NFO; e (b) CFO.	62
Figura 4. 3 – Parâmetro de rede estimado a partir dos perfis de DRX para as ferrita de níquel e de cobalto, sinterizadas a diferentes temperaturas. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.	63
Figura 4. 4 – Dependência da densidade aparente e do tamanho médio de partícula com a temperatura de sinterização para: (a) NFO; e (b) CFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.	65

- Figura 4. 5 – Resistividade elétrica, a temperatura ambiente, para as ferritas de níquel (símbolo cheio) e de cobalto (símbolo vazio) em função da temperatura de sinterização. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.67
- Figura 4. 6 - Dependência da magnetização de saturação e do campo magnético coercitivo com a temperatura de sinterização para: (a) NFO; e (b) CFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas tracejadas delimitam as regiões de retração linear determinadas pela Figura 3. 2.....69
- Figura 4. 7 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os pós calcinados e moídos das fases ferroelétricas de: (a) PZT (ficha JCPDS # 33-0784); (b) PMN-PT (ficha JCPDS # 39-1007); e (c) PBN (fichas # 34-0375 e #25-0069 para as fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e tungstênio-bronze ortorrômbica (TBO), respectivamente).....71
- Figura 4. 8 - Micrografia dos pós calcinados e moídos de: (a) PBN (1240°C/2h); (b) PMN-PT (900°C/4h); e (c) PZT (1100°C/3h). Barra de 2 μ m.....72
- Figura 4. 9 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas para: (a) PZT (ficha JCPDS # 33-0784). A fase indicada com a seta foi indexada por ZrO₂ (ficha JCPDS # 01-0750); (b) PMN-PT (indexação baseada na ficha JCPDS # 39-1007); e (c) PBN (indexação foi baseada nas fichas # 34-0375 e #25-0069 para as fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e tungstênio-bronze ortorrômbica (TBO), respectivamente).....74
- Figura 4. 10 - Partes real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para cerâmicas de: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN, sinterizadas convencionalmente. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz.77

- Figura 4. 11 – Ciclo de polarização elétrica versus campo elétrico, a temperatura ambiente, para as cerâmicas ferroelétricas: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN; para campos elétricos de saturação.....78
- Figura 4. 12 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PZT, NFO e dos compósitos de PZT/NFO sinterizados pela técnica convencional a temperatura de 1220°C/0,5h e 1240/3h. A seta contínua evidencia os picos da fase tetragonal do PZT; o símbolo * evidencia o pico da fase ZrO_2 (ficha JCPDS # 24-1165); e o símbolo # evidencia os picos da fase $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$ (JCPDS # 50-0445).....81
- Figura 4. 13 – Micrografia (no modo de elétrons retroespalhados) de superfície polida do compósito de PZT/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a)1220°C/0,5h; e (b) 1240°C/3h. Os números 1, 2, 3 e 4 indicam a fase PZT contaminada com íons de Fe e Ni; a fase NFO; a fase ZrO_2 e fase a fase $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$ respectivamente.....83
- Figura 4.14 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PZT/NFO a temperaturas de 1220°C e 1240°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.....84
- Figura 4. 15 - Difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PMN-PT, NFO e dos compósitos de PMN-PT/NFO sinterizados pela técnica convencional a temperatura de 1120°C/0,5h e 1140/5h. ..86
- Figura 4. 16 - Micrografia de superfície polida do compósito de PMN-PT/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a)1120°C/0,5h; e (b) 1140°C/5h. Os números 1, 2 e 3 indicam a fase PMN-P; a fase NFO; e uma fase PMN-PT modificada com íons de Ni e Fe, respectivamente.....87
- Figura 4.17 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PMN-PT/NFO a temperaturas de 1120°C e 1140°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.88
- Figura 4. 18 - Difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PBN, NFO e dos compósitos de PBN/NFO sinterizados

pela técnica convencional a temperatura de 1220°C/0,5h e 1240/3h. A seta contínua mostra picos característicos da fase TBT (ficha JCPDS# 34-0375).....89

Figura 4. 19 - Micrografia de superfície polida do compósito de PBN/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a)1220°C/0,5h; e (b) 1240°C/3h. Os números 1, 2 e 3 indicam a fase PBN; a fase NFO; e uma fase líquida com íons de ambas as fases constituintes, com predominância de íons da fase PBN, respectivamente.90

Figura 4. 20 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PBN/NFO a temperaturas de 1220°C e 1240°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.91

Figura 4.21 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PZT/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm O₂). Os perfis das cerâmicas PZT e NFO são mostrados para comparação.93

Figura 4. 22 - Micrografia de superfície polida do compósito de PZT/NFO prensado a quente nas temperaturas de: (a)1100°C; e (b) 1215°C.94

Figura 4.23 - Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PZT/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.95

Figura 4.24 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PMN-PT/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm O₂). Os perfis das cerâmicas PMN-PT e NFO são mostrados para comparação.96

Figura 4.25 -Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PMN-PT/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.97

Figura 4. 26 - Micrografia de superfície polida do compósito de PMN-PT/NFO prensado a quente na temperatura de: (a)1050°C; e (b) 1140°C.98

Figura 4. 27 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PBN/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm

- O₂). Os perfis das cerâmicas PBN e NFO são mostrados para comparação. A seta evidencia a precipitação da fase FeNbO₄ (JCPDS # 16-0357). 100
- Figura 4. 28 - Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PBN/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos..... 100
- Figura 4. 29 - Micrografia de superfície polida do compósito de PBN/NFO prensados a quente a temperatura de: (a)1050°C; e (b) 1240°C..... 102
- Figura 4. 30 – Curva representativa de deformação em função da temperatura utilizada para determinar o mecanismo predominante de sinterização no estágio inicial de sinterização segundo modelo de Bannister [86]. 104
- Figura 4. 31 – Taxa de retração linear normalizada dos compósitos de PMN-PT/NFO, PZT/NFO e PBN/NFO em função da temperatura. Os símbolos fechados representam compósitos sinterizados convencionalmente e os símbolos abertos, compósitos sinterizados por prensagem a quente. As indicações de porcentagem são referentes à densidade aparente de cada compósito..... 105
- Figura 4. 32 - Resistividade elétrica dc e densidade aparente a temperatura ambiente, em função da temperatura de prensagem a quente, para o material compósito de PZT/NFO, PMNPT/NFO; e PBN/NFO..... 108
- Figura 4. 33 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os compósitos de: (a) PZT/CFO; (b) PMN-PT/CFO; e (c) PBN/CFO, sinterizados por prensagem a quente nas condições de ótima densificação. 111
- Figura 4. 34 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de PZT/NFO e PZT/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem a quente. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz..... 114
- Figura 4. 35 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da

freqüência, para os compósitos de PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem a quente. As setas indicam o sentido de aumento de freqüência de 1kHz a 1MHz. 116

Figura 4. 36 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da freqüência, para os compósitos de PBN/NFO e PBN/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem. As setas indicam o sentido de aumento de freqüência de 1kHz a 1MHz. 119

Figura 4. 37 – Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico, a 10Hz, para materiais compósitos prensados a quente formados pelas fases ferroelétricas de: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN; e pelas fases NFO e CFO..... 121

Figura 4. 38 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para os compósitos magnetoelétricos formados pelas fases ferroelétricas de: (a) PMN-PT; (b) PBN; e (c) PZT para as ferrita NFO e CFO. 123

Figura 4. 39 – Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos de PZT, PMN-PT e PBN com: (a) NFO; e (b) CFO a temperatura ambiente com campo magnético ac de 5Oe a 1kHz. 125

Figura 4. 40 – Deformação mecânica em função do campo magnético para as ferritas de níquel e cobalto. 127

Figura 4. 41 - Variação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função da densidade aparente dos materiais compósitos de PMNPT/NFO, PBN/NFO e PZT/NFO. 129

LISTA DE TABELA

Tabela 3. 1 – Procedência, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados para a preparação dos materiais utilizados.	39
Tabela 3. 2 – Valores de temperatura de máxima taxa de retração para as diferentes regiões determinadas pelos testes de dilatometria dos materiais compósitos.	48
Tabela 3. 3 - Valores de temperatura utilizados para a sinterização assistida por pressão nos materiais compósitos com tempo de patamar de 0.5h.....	48
Tabela 4. 1– Densidade aparente das cerâmicas ferroelétricas sinterizadas convencionalmente (1245°C/3,5h, 1240°C/3h e 1280°C/2h para o PZT, PMN-PT e PBN, respectivamente).	73
Tabela 4. 2 – Valores do coeficiente n, da eq. 22, calculados para o estágio inicial, dos materiais compósitos e das fases isoladas.....	106
Tabela 4. 3 – Densidade aparente dos compósitos PZT/CFO, PMN-PT/CFO e PBN/CFO obtidos por sinterização assistida por pressão.	110
Tabela 4. 4 – Valores de densidade aparente e resistividade elétrica para os materiais compósitos em condições otimizadas de processamento obtidas neste trabalho	112
Tabela 4. 5 – Coeficiente de voltagem magnetoelétrica de saturação, α_{ME}^{sat} , remanescente, α_{ME}^{rem} e campo em que ocorre α_{ME}^{sat} para os compósitos dos sistemas ferroelétricos PZT, PMN-PT e PBN com as ferritas de níquel e cobalto. .	126
Tabela 4. 6 – Coeficiente piezelétrico d_{33} para as fases ferroelétricas de PZT, PBN e PMN-PT, utilizadas neste trabalho.	127

RESUMO

Atualmente, a otimização do acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos particulados baseia-se na busca por técnicas de processamento que favoreçam uma interface íntegra entre as fases, e por novas combinações composicionais de fases ferroelétricas e magnéticas. Nesse contexto, este trabalho propõe a síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de diferentes sistemas ferroelétricos, com composições na região de contorno de fase morfotrópico (CFM) – por apresentarem maximização dos coeficientes piezoelétricos nessa região – combinados com ferritas de níquel ou cobalto – por apresentarem relativamente altos coeficientes magnetostrictivos entre as ferritas. Para as fases ferroelétricas, as composições escolhidas foram o titanato zirconato de chumbo, ou $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (estrutura perovskita simples), o niobato de magnésio modificado com titanato de chumbo, ou $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0,325\text{PbTiO}_3$ (perovskita complexa) e o niobato de bário e chumbo, ou $\text{Pb}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (estrutura tungstênio bronze). Compósitos dos sistemas ferroelétrico/ferrita foram obtidos na razão molar de 80/20, utilizando o método convencional de mistura de óxidos. Para densificação dos corpos cerâmicos, em diferentes condições de temperatura/tempo, foram utilizadas as técnicas de sinterização convencional e sinterização assistida por pressão (ou no caso, prensagem uniaxial a quente). A relação entre tipo/combinção de fases, técnicas de sinterização, e parâmetros de processamento, com o grau de densificação e de integridade entre as fases foi determinada a partir da caracterização estrutural, microestrutural, física e elétrica dos corpos cerâmicos compósitos (particularmente para aqueles com ferrita de níquel). Como resultado, foi determinado pela primeira vez, um protocolo de processamento (validado apenas para a sinterização assistida por pressão, já que a convencional gerou corpos cerâmicos condutivos) que, independentemente das fases constituintes, possibilita a obtenção de compósitos adequados para investigação e aplicação como multiferróicos magnetoelétricos. Tal protocolo foi testado e bem sucedido para o caso dos compósitos com ferrita de cobalto. Para todos os casos de condições de processamento otimizadas, foram realizadas a caracterização dielétrica, magnética e magnetoelétrica, para a investigação da influência da fase ferroelétrica e/ou magnética nas propriedades

multiferróicas. Os valores de coeficiente magnetoelétrico (α_{ME}) encontrados foram próximos ou superiores aqueles da maioria dos compósitos particulados já conhecidos, com a combinação PMN-PT/NFO, apresentando a maior razão $d\alpha_{ME}/dH$ entre os compósitos estudados. Um quadro geral da dependência da resposta magnetoelétrica em função dos principais parâmetros utilizados para a investigação, neste trabalho, é apresentado comprovando a estreita relação entre alta densidade e integridade de fases com a maximização do acoplamento magnetoelétrico.

ABSTRACT

Nowadays, the optimized magnetoelectric coupling in particulate composites is based on the optimization of the processing techniques, which support an integrity interface between the phases, and on the novel combinations of the ferroelectric and ferromagnetic phases. In this context, this work suggests the synthesis and characterization of particulate magnetoelectric composites of different ferroelectric systems, of compositions in the morphotropic phase boundary (MPB)- since they show a maximization of the piezoelectric coefficients- coupled with nickel or cobalt ferrites- since they show great magnetostrictive coefficients. As ferroelectric phases, the lead zirconate titanate, or $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (of simple perovskite structure), the lead titanate modified magneion niobate titanate, or $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0,325\text{PbTiO}_3$ (of complex perovskite structure) and the lead barium niobate, or $\text{Pb}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (of tungsten bronze structure), where chosen. The ferroelectric/ferrite system composites were obtained in the molar ratio 80/20, by the conventional solid state and oxide mixing technique. The ceramic bodies were densified in different conditions, as a function of the time and temperature, by the conventional sintering process, or by the uniaxial hot pressing process. The relationship between the kind/combination of the phases, sintering techniques, and processing parameters, with the densification degree and the phases integrity was determined by structural, microstructural, physical and electrical characterization of the ceramic composites (with attention in those composed by nickel ferrite). As the main result, a processing protocol (validated only for the hot pressed composites, since the conventional sintering process generated conductive ceramics), independent of the constituent phases, which allows the synthesis adequate composites for research and application in the industry, were novelty determined. This protocol were also tested with significant results for composites based on cobalt ferrites. For all the cases of optimized processing conditions, dielectric, magnetic and magnetoelectric characterizations locking for the influences of the ferroelectric and/or magnetic phases in the multiferroic properties were performed. The values of magnetoelectric coefficients (α_{ME}) were close or higher than the most of the common particulate composites, and the PMN-PT/NFO shown the highest ratio $d\alpha_{\text{ME}}/dH$ of the

studied materials. A general picture of the relationship between the magnetoelectric response and the research parameters, in this work, is presented, proving the relationship between the high density and integrity of the phases and the maximization of the magnetoelectric coupling.

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais tem sido uma das chaves para a inovação tecnológica presenciada nos dias atuais, e tal desenvolvimento exige desses materiais maiores multi-funcionalidades em menor volume [1,2]. Neste contexto, materiais multiferróicos magnetoelétricos têm sido de grande interesse, pois apresentam diferentes ordenamentos ferróicos (ferroeletricidade, ferromagnetismo e/ou ferroelasticidade), simultâneos [3,4]. Atualmente, um dos principais meios de se armazenar informação são dispositivos construídos com materiais ferromagnéticos [5]. Já o ordenamento ferroelétrico e ferroelástico é utilizado em sensores, assim como em dispositivos de armazenamento de informação (Fe-RAM) e transdutores ultra-sônicos [1]. No caso de materiais multiferróicos ferroeletromagnéticos (ou magnetoelétricos), parâmetros de ordem como ferroeletricidade e ferromagnetismo são observados simultaneamente, e podem ser utilizados em conjunto num mesmo material [6]. Nesta classe de materiais, as propriedades mais interessantes, do ponto de vista tecnológico e científico, não são as ferroelétricas ou ferromagnéticas, mas sim, o estado de acoplamento entre polarização e magnetização, chamado acoplamento magnetoelétrico. No acoplamento magnetoelétrico, por meio da manipulação de campo elétrico externo, os materiais apresentam variação de magnetização, e/ou aplicação de campo magnético externo, e observa-se variação no estado de polarização elétrica [7,8]. Tal propriedade vem sendo apontada como substituinte dos dispositivos de memória de bit convencional (caracterizado pelo estado + ou - para a polarização em memórias ferroelétricas; ou de spin "up" ou "down", para memórias ferromagnéticas) para um sistema quadribit para o armazenamento de memória, onde seria possível se obter quatro diferentes estados (+ *up*, + *down*, - *up* ou -*down*), constituindo-se uma nova revolução em termos de dispositivos de armazenamento de informação [9]. Os materiais magnetoelétricos foram investigados na década de 60, no entanto, somente nos últimos 10 anos é que a pesquisa nessa área se intensificou (somente em 2010 já se tem publicado 123

artigos com o termo “magnetolectric”, segundo pesquisa realizada na base “web of science”) devido às perspectivas de novas composições e arranjo de materiais que apresentam potencialidade de aplicação, principalmente em meios compósitos. Contudo, em meios compósitos, o acoplamento magnetoelétrico é de natureza extrínseca, apresentando influência de fatores como, processamento, conectividade e propriedades das fases constituintes [10,11].

Assim, neste trabalho tem-se a proposta de investigação de síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferrita de níquel e cobalto com os sistemas ferroelétricos no contorno de fase morfotrópico, ou CFM, onde as propriedades piezoelétricas são, em geral, otimizadas. São investigadas as influências de parâmetros como processamento e propriedades das fases constituintes nas propriedades magnetoelétricas de materiais compósitos magnetoelétricos particulados, ou conectividade 0-3. Para isso, as propriedades microestruturais, estruturais, físicas, elétricas, dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas foram estudadas e confrontadas com os reportados em literatura internacional, resultando em um protocolo de processamento para materiais compósitos, que garante a manutenção da integridade entre as fases constituintes, juntamente com a otimização das propriedades elétricas e magnetoelétricas.

Sendo assim, no segundo capítulo desta tese é apresentado um estado da arte no que se refere a Materiais Magnetoelétricos Compósitos. Em seguida, são apresentadas as propriedades básicas destes materiais, assim como, os conceitos de materiais dielétricos, magnéticos e a classificação e propriedades de materiais compósitos em geral.

No terceiro capítulo, descrevem-se os procedimentos experimentais adotados, tanto para a síntese e processamento das fases constituintes e dos materiais compósitos, quanto para a sua caracterização estrutural, microestrutural, dielétrica, ferroelétrica, magnética e magnetoelétrica. Além disso, se detalha a técnica utilizada para a caracterização magnetoelétrica que foi implementada durante este trabalho.

No Capítulo 4 – Resultados e Discussões – são apresentadas e discutidas as propriedades dos materiais compósitos com relação à dependência com parâmetros de processamento e tipos de fases constituintes. Uma discussão entre a relação da integridade das fases constituintes e o processamento é realizada, sendo proposto

um protocolo que garante a integridade entre as fases constituintes em conjunto com alta densidade aparente durante o processo de sinterização. Ainda neste capítulo, para os materiais compósitos com propriedades otimizadas, a resposta magnetoelétrica é apresentada e avaliada quanto às propriedades individuais das fases constituintes, assim como, é apresentada uma discussão geral sobre a relação entre a integridade das fases constituintes e a resposta magnetoelétrica dos materiais compósitos estudados neste trabalho.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, e no capítulo 6, se apresentam sugestões de outros trabalhos que podem ser realizados. A produção bibliográfica (artigos submetidos e publicados) do período de doutoramento é apresentada no capítulo 7.

2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

Neste capítulo, é apresentada, na primeira parte: “*Materiais Magnetoelétricos: Estado da arte*”, uma revisão bibliográfica sobre materiais magnetoelétricos, na qual características e aplicações destes materiais são discutidas. Na segunda parte, “Fundamentos Teóricos”, são apresentadas as propriedades básicas destes materiais, assim como, conceitos de materiais dielétricos e magnéticos. Ao final, são discutidos os tipos, classificação, propriedade e algumas características quanto às técnicas de processamento de materiais compósitos magnetoelétricos, tema deste trabalho.

2.1. Materiais Magnetoelétricos: Estado da Arte

Materiais multiferróicos são aqueles caracterizados pela presença de duas ou mais ordens ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade), para um mesmo intervalo de temperatura [3,4,5,6]. Este grupo de materiais, por apresentar novos efeitos advindos do acoplamento entre diferentes ordens ferróicas, tem tido crescente interesse tecnológico, na aplicação em novos dispositivos multifuncionais [3,12]. A interação entre as diferentes ordens ferróicas gera, nos materiais multiferróicos, novas propriedades como, por exemplo, o efeito magnetoelétrico (ME), em sistemas que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo, simultaneamente, num mesmo intervalo de temperatura [7,8]. Nesses sistemas, a resposta magnetoelétrica é caracterizada pela indução de polarização elétrica por meio da aplicação de um campo magnético externo (designado efeito ME direto, isto é, $P = \alpha_{ME}H$), e/ou pela indução de magnetização quando aplicado sob o material um campo elétrico (designado efeito ME inverso, isto é, $M = \alpha_{ME}E$) [6]. Sendo assim, materiais multiferróicos magnetoelétricos possuem as aplicações potenciais de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, somadas as

propriedades oriundas do acoplamento magnetoelétrico. Exemplos interessantes para o uso de tais materiais são elementos de memória magnética controlável por campo elétrico, assim como o desenvolvimento de novos sensores de campo magnético [7,8].

O primeiro indício de ocorrência de acoplamento magnetoelétrico em materiais foi ainda no final do século XIX, quando foi mostrada a magnetização de um dielétrico na presença de um campo elétrico [13] e o efeito inverso - a polarização de um dielétrico em movimento em um campo magnético [14]. Várias décadas se seguiram antes que as investigações teóricas e experimentais desse fenômeno apresentassem resultados combinados e bem-sucedidos. Isso ocorreu entre 1960 e 1961, com as publicações dos resultados experimentais no sistema antiferromagnético Cr_2O_3 [15,16,17,18]. Embora questões relacionadas à simetria cristalina, apontadas por P. CURIE [19] em 1894, fossem consideradas como essenciais para o entendimento do efeito ME, apenas em 1960, se reconheceu que o efeito se daria somente em meios com inversão temporal assimétrica. Como confirmação, a violação da simetria de inversão temporal no Cr_2O_3 já havia sido observada em 1959, por DZYALOSHINSKII [20]. A partir desta data, diversos trabalhos foram publicados sobre diferentes sistemas que apresentavam o efeito ME [21,22,23,24,25,26,27]. Porém, devido à resposta fraca do acoplamento ME dos materiais estudados; ao número restrito de composições apresentando o efeito; à falta de técnicas adequadas para a observação de estruturas de domínios do material sob o efeito ME; à impossibilidade de aplicação de tais materiais em dispositivos; e à compreensão limitada das causas microscópicas do efeito ME, os estudos deste fenômeno foram reduzidos após meados dos anos 70.

Na busca por novos materiais que apresentassem efeito magnetoelétrico, VAN SUCHTELEN propõe em 1972 [28] a utilização de materiais compósitos para a obtenção do efeito magnetoelétrico. Neste caso, o efeito magnetoelétrico é resultado do acoplamento mecânico entre fases piezoelétricas e fases ferromagnéticas (ou magnetostrictivas), que separadamente não apresentam o efeito magnetoelétrico [10,29]. Em sistemas compósitos, materiais multiferróicos magnetoelétricos têm se mostrado interessantes, do ponto de vista tecnológico e científico, e têm sido intensamente investigados após a década de 90, por apresentarem características multifuncionais e altos coeficientes magnetoelétricos (várias ordens de grandeza

superior aos monofásicos), principalmente a temperatura ambiente. Também os materiais compósitos magnetoelétricos têm a vantagem de que parâmetros como estequiometria, fases constituintes e/ou microestrutura podem ser sintonizados para a otimização da resposta magnetoelétrica [10,29,30].

Após a obtenção dos primeiros compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, obtidos por solidificação eutética [28], diversas composições a base de titanatos/ferritas ou de titanatos/ligas(Tb,Dy) Fe_2 -Terfenol D, ou seja, compósitos piezoelétricos magnetrostrictivos, foram investigadas [10,11]. Entre os titanatos, os mais utilizados são as soluções sólidas comerciais $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ – PZT, que apresentam altos coeficientes piezoelétricos [31,32,33,34,35,36]. Outros materiais piezoelétricos, embora ainda pouco analisados, também têm sido utilizados, tais como titanatos de bismuto, polímero PVDF, soluções sólidas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ [31,37,38,39,40]. Entre os materiais magnetrostrictivos, têm sido utilizadas fases ferritas puras ou dopadas, como por exemplo, ferritas de níquel (NFO) ou cobalto (CFO) [10,11,31,35,37,38,39,40], assim como manganitas, LiFe_5O_8 ou YIG [10].

Para os materiais compósitos com conectividade 0-3 (ou particulados, onde uma das fases do material compósito é embebido em uma matriz com fase diferente), os valores de coeficientes magnetoelétricos estão entre 0,3 e 115 mV/cm Oe [10]. Diferentes valores de coeficiente magnetoelétrico estão relacionados aos mais diversos tipos de processamento, combinação entre fases ferroelétricas e ferromagnéticas (ou magnetrostrictivas), assim como, métodos de caracterização [10,11,41]. Coeficientes magnetoelétricos superiores são esperados para os compósitos que apresentarem, simultaneamente, boa qualidade microestrutural, alta concentração da fase ferrita e altos valores de resistividade elétrica. Todavia, o aumento da concentração da fase ferromagnética (ou magnetrostrictiva), que possui baixa resistividade elétrica ($\sim 10^5 \Omega\text{m}$), comparativamente à fase ferroelétrica ($\sim 10^{12} \Omega\text{m}$), aumenta no compósito a probabilidade de percolação, diminuindo assim, a resistividade elétrica efetiva dos compósitos [42]. Já a boa qualidade microestrutural é resultado do aumento da densidade aparente, que em geral, é alcançado com aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização. Por outro lado, o aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização, em geral, deteriora a

integridade entre as fases constituintes e pode gerar fases secundárias prejudicando assim a resposta magnetoelétrica em materiais compósitos.

Recentemente, técnicas como densificação por prensagem a quente e a “*Spark Plasma Sintering*” (SPS) têm sido utilizadas para minimizar o efeito da difusão entre as fases constituintes no acoplamento ME [43,44] e melhorar a qualidade microestrutural dos compósitos. Os resultados são promissores, pois em baixos tempos de sinterização (~5 min), em conjunto com baixas temperaturas de sinterização, tem sido possível obter compósitos com densidade próxima de 99% sem difusão entre as fases constituintes para compósitos de PZT/NFO, obtido via SPS. Com estas características, REN ET AL [43] obteve valores superiores de coeficiente ME quando comparados à mesma composição sinterizada via sinterização convencional. Apesar destes resultados, a obtenção de materiais compósitos com altos coeficientes ME, por técnicas de SPS e prensagem a quente, ainda necessitam de estudos de processamento que visem buscar uma boa relação entre integridade de fases constituintes e características microestruturais, assim como, investigar a relação entre as propriedades das fases constituintes e a resposta magnetoelétrica dos materiais compósitos magnetoelétricos.

2.2. Fundamentos Teóricos

2.2.1. Ordenamento Ferróico e suas Multi-funcionalidades

Materiais ferróicos são aqueles que possuem dois ou mais estados de orientação (domínios) possíveis, onde sob ação de uma força externa estes estados de orientação são chaveados por meio da movimentação das paredes de domínioⁱ [4,5]. O chaveamento entre os diferentes estados de orientação pode ser acompanhado por tensão mecânica (σ), campo elétrico (E), campo magnético (H), ou uma combinação entre estas possibilidades. Os três possíveis ordenamentos ferróicos primários conhecidos são: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, onde os estados de ordenamentos são definidos pela presença de polarização (P_0), magnetização (M_0) e deformação espontânea (x_0), respectivamente.

A estabilidade de um estado de orientação é regida pela energia livre de Gibbs G, que na sua forma diferencial pode ser escrita como:

$$dG = SdT - x_{ij}dX_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i \quad \text{eq. 1}$$

onde S é a entropia; T a temperatura; x_{ij} a deformação mecânica; X_{ij} a tensão mecânica; P_i a polarização elétrica; E_i o campo elétrico; M_i a magnetização; e H_i o campo magnético. Os índices i j referem-se às coordenadas cartesianas, sendo i j = 1, 2, 3. Os termos correspondentes a temperatura, em geral, podem ser desconsiderados quando suposto em regimes isotérmicos [5].

Os coeficientes x_{ij} , P_i e M_i podem ser escritos como uma soma de termos de natureza espontânea (que caracteriza o estado ferróico) e outros termos de natureza induzida, que podem ser decorrentes de tensão mecânica, campos elétricos e/ou magnéticos, como representados na eq. 2 [5],

$$\begin{aligned} x_{ij} &= x_{(s)ij} + s_{ijkl}X_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k \\ P_{ij} &= P_{(s)ij} + \chi_{ij}^E E_j + d_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ij}H_j \\ M_{ij} &= M_{(s)ij} + \chi_{ij}^M H_j + Q_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ji}E_j \end{aligned} \quad \text{eq. 2}$$

ⁱ Parede de domínio é definida como sendo o contorno entre dois domínios diferentes. Estas paredes apresentam tamanho e propriedades variadas para diferentes estruturas e/ou tipos de domínios.

Neste caso, os parâmetros $x_{(s)ij}$, $P_{(s)ij}$ e $M_{(s)ij}$ são: tensão, polarização elétrica e magnetização espontânea, respectivamente; s_{ijkl} , χ_{ij}^E e χ_{ij}^M são os tensores das constantes elásticas (compliance), susceptibilidade elétrica e magnética, respectivamente; d_{kij} , d_{ijk} e Q_{ijk} são as constantes piezoelétricas e piezomagnéticas; α_{ij} e α_{ji} são os coeficientes magnetoelétricos. Substituindo na eq. 1 os coeficientes escritos como na eq. 2, e combinando os termos, pode-se escrever a variação da energia G , entre dois estados de orientação diferentes, G^1 e G^2 , ou $\Delta G = G^1 - G^2$, como:

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta x_{(s)ij} X_{ij} + \Delta P_{(s)i} E_i + \Delta M_{(s)i} H_i + \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} X_{ij} X_{kl} + \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^E E_i E_j \\ & + \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^M H_i H_j + 2 \Delta d_{ijk} E_i X_{jk} + 2 \Delta Q_{ijk} H_i X_{jk} + 2 \Delta \alpha_{ij} H_i E_j \end{aligned} \quad \text{eq. 3}$$

A partir da eq. 3 verifica-se a possibilidade de uma grande variedade de ordenamentos ferróicos distintos, dependendo do termo principal (ou não nulo) nesta equação. Entre estas possibilidades, os materiais podem apresentar, como citado anteriormente, o comportamento ferróico primário (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade) ou estados multiferróicos, onde é observada a coexistência de mais de um estado ferróico primário simultaneamente. A Figura 2. 1 representa um diagrama dos estados de ordenamento primário possíveis, em conjunto com as possibilidades de interação entre eles, o que gera os estados multiferróicos. Entre os estados multiferróicos possíveis, pode ser observado o estado de ferroeletromagnetismo, também conhecido como, magnetoelasticidade em materiais multiferróicos, onde ferroeletricidade e ferromagnetismo estão presentes e acopladas em um mesmo intervalo de temperatura [3,7].

Assim, observa-se que multiferróicos magnetoelétricos são materiais que apresentam propriedades dielétricas e magnéticas interessantes (ferroeletricidade e ferromagnetismo) e acopladas, para um mesmo intervalo de temperatura.

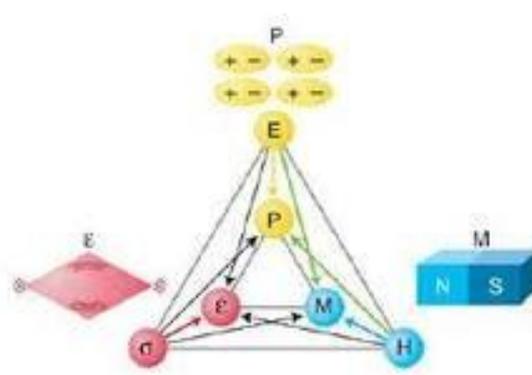


Figura 2. 1 - Controle de fases em materiais ferríticos e multiferríticos[3].

2.2.2. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista Dielétrico

Dielétricos são definidos como sendo materiais que, na presença de um campo elétrico externo E_0 , suas cargas são reorganizadas de modo a neutralizar a presença do campo no seu interior [45,46]. Nesses materiais, a aplicação de um campo elétrico externo gera deslocamento de cargas resultando na indução de polarização elétrica. A quebra na simetria de distribuição da carga, pela aplicação de um campo elétrico externo, pode ser resultado de: deslocamento da nuvem eletrônica (ou polarização eletrônica); deslocamento de íons na rede cristalina (ou polarização iônica); orientação dos dipolos já existentes (polarização dipolar); e ordenamento e redistribuição de cargas espaciais que podem estar presentes em defeitos (polarização de cargas espaciais). Cada contribuição responde até certa frequência de oscilação do campo elétrico. Para a polarização eletrônica, o intervalo de observação é entre THz e PHz (10^{12} e 10^{15} ciclos por segundo); a polarização iônica entre GHz e THz (entre 10^9 e 10^{12} ciclos por segundo); a orientação dipolar entre MHz e GHz e a polarização de cargas espaciais é para frequências próximas de kHz, sendo extremamente dependente da pureza e da perfeição do material [1,46]. Uma representação dos tipos de polarização é mostrada na Figura 2. 2.

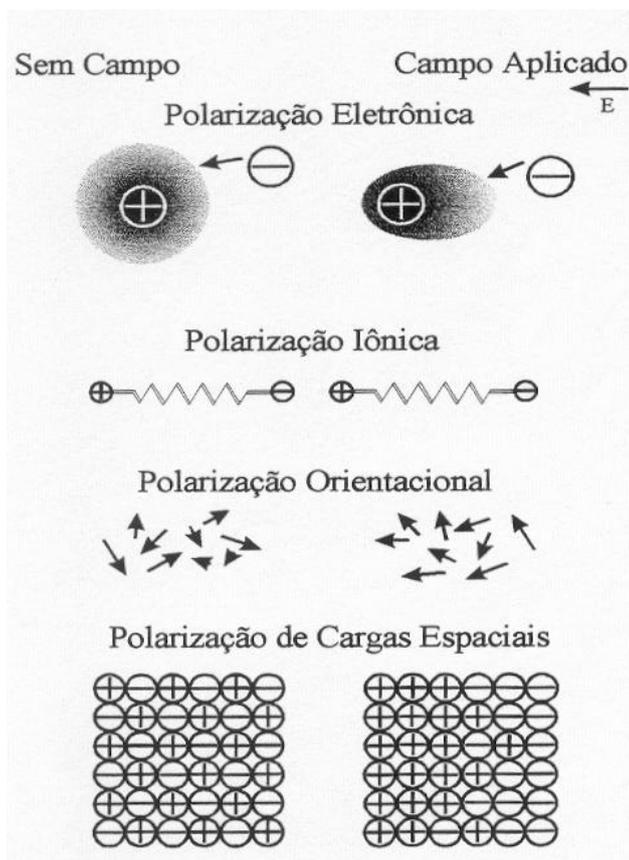


Figura 2. 2 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização em materiais dielétricos.

De acordo com a simetria cristalina, os materiais podem ser classificados em 32 grupos de simetria, que se subdividem em: 21 grupos não-centrossimétricos (ou polares) e 11 centrossimétricos (ou não polares). Dos materiais não-centrossimétricos, 20 grupos são piezoelétricos (polarizáveis sob ação de tensão mecânica). Desses 20, 10 grupos são classificados como materiais piroelétricos (possuem polarização espontânea) entre os quais, por sua vez, se encontra o subgrupo dos materiais ferroelétricos [47,48]. Assim, materiais ferroelétricos diferem-se dos demais materiais polares devido à existência de polarização espontânea em um intervalo de temperatura, e esta pode ser chaveada pela aplicação de um campo elétrico externo, em dois diferentes estados estáveis. Os materiais ferroelétricos, cristalograficamente, podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com distintas simetrias [49].

A propriedade mais geral exibida pelos materiais ferroelétricos é a chamada histerese ferroelétrica. A histerese ferroelétrica é uma curva não linear que evidencia

a inversão da direção dos dipolos elétricos com a aplicação de um campo elétrico alternado [1,47,48]. A Figura 2. 3 mostra uma histerese ferroelétrica, assim como, as principais informações provenientes dela. Se um campo elétrico é aplicado, os dipolos em um ferroelétrico tendem a se orientar na mesma direção do campo, aumentando a polarização até aquela de saturação (P_{sat}). Quando o campo elétrico aplicado é reduzido até zero, estes materiais apresentam uma polarização remanescente (P_{rem}). O campo elétrico necessário para anular a polarização elétrica macroscópica é o campo coercitivo (E_c).

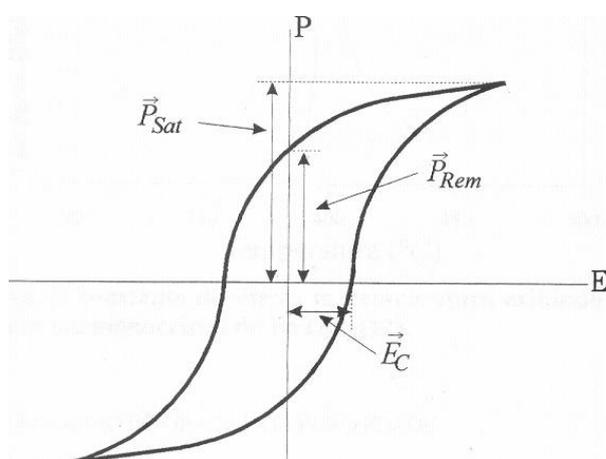


Figura 2. 3 – Curva de polarização elétrica, P, vs. Campo elétrico, E, típica de um material ferroelétrico.

A família dos materiais ferroelétricos é interessante do ponto de vista tecnológico devido a sua grande multi-funcionalidade, pois apresentam propriedades piezoelétricas (polarização induzida por tensão mecânica), piroelétricas (apresentam polarização espontânea, num intervalo definido de temperatura) e ferroelétricas (a polarização espontânea pode ser chaveada entre duas posições de equilíbrio pela aplicação de campo elétrico), em uma mesma fase [1].

Entre as quatro estruturas que apresentam ferroeletricidade, as duas mais importantes são a estrutura perovskita e a tungstênio bronze. Os materiais com estrutura do tipo perovskita possuem a representação química como sendo ABO_3 , onde A e B podem ser íons metálicos, e O são oxigênios, cuja distribuição forma octaedros (Figura 2. 4) [47]. O deslocamento de cargas entre íons do sítio B e o octaedro de oxigênio são os responsáveis pelo surgimento de dipolos elétricos, que geram a polarização espontânea. Exemplos de materiais com estrutura perovskita

são composições formadas por chumbo, titânio e zircônia, ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e composição de bário e titânio, ou BaTiO_3 [47,49]. Por outro lado, existe também a estrutura perovskita complexa, com representação $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$, onde B' e B'' são dois elementos diferentes, em diferentes estados de oxidação, com concentração $x + y = 1$, que disputam a ocupação do sítio B. Como exemplo desta subclasse da estrutura perovskita, tem-se o niobato de magnésio e chumbo, e o niobato de zinco e chumbo, ou $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_5)\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [47], respectivamente.

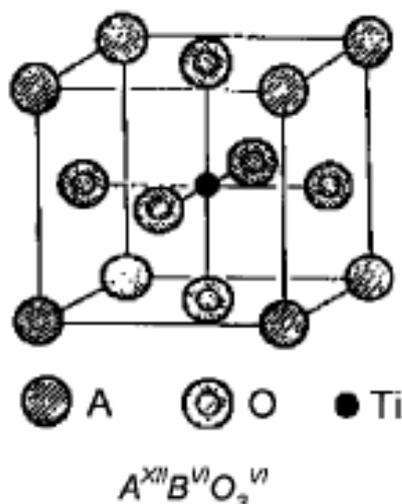


Figura 2. 4 - Representação da estrutura perovskita juntamente com seus respectivos sítios cristalográficos.

Outra importante estrutura dentro da classe dos materiais ferroelétricos é aquela que se assemelha ao arranjo cristalino dos materiais tungstanato de sódio (K_xWO_3) e tungstanato de potássio (Na_xWO_3) [49], ou conhecidas como tungstênio-bronze (TB). Os ferroelétricos com esta estrutura apresentam também, como característica básica, a existência de octaedros de oxigênio em sua estrutura cristalina. A distribuição desses octaedros na rede cristalina é de fundamental importância para a alta polarização espontânea que estes materiais apresentam. Na Figura 2. 5 é representada a cela unitária da estrutura tungstênio-bronze tetragonal paralelepípeda ($4/mmm$). Esta cela unitária possui a altura de um octaedro de oxigênio e sua fórmula química pode ser escrita como $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$. Ela possui dez octaedros de oxigênio ligados entre si através de seus vértices. Esta distribuição dos octaedros possibilita a formação de três diferentes sítios: A_1 , A_2 e C. O sítio A_1 é

quadrangular, o sítio A_2 é pentagonal e o sítio C é triangular. Os outros dois sítios são os B_1 e B_2 localizados nos centros dos octaedros [50].

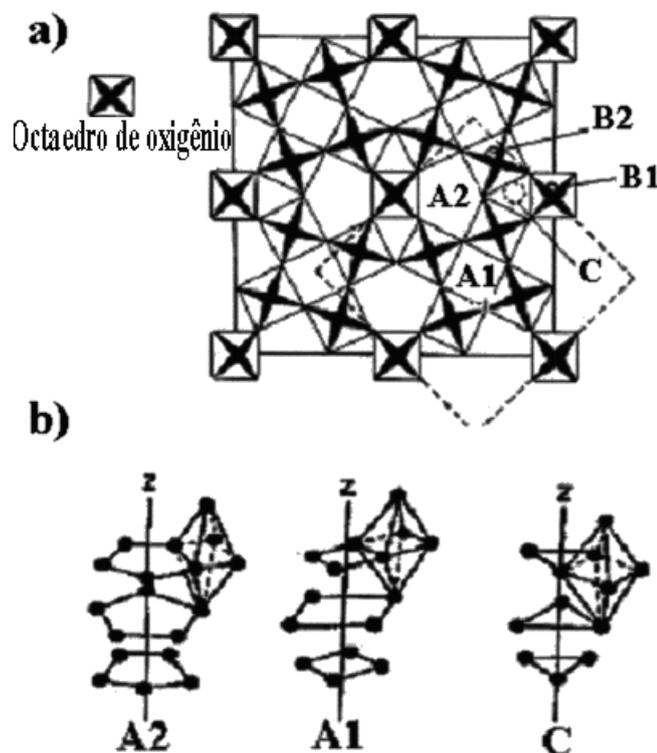


Figura 2. 5 - Estrutura tungstênio-bronze para o caso de simetria tetragonal 4/mmm: (a) projetada ao longo do eixo c, e (b) para os três diferentes sítios cationicos A1, A2 e C.

2.2.3. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista Magnético

As propriedades magnéticas da matéria se originam essencialmente dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos (que em geral pertencem à camada 3d (no caso dos elementos do grupo do ferro) e 4f (nas terras-raras)), e de elétrons desemparelhados na banda de condução [5,51]. De acordo com a interação entre estes momentos, os materiais podem ser classificados, de modo geral, como sendo diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos ou ferromagnéticos.

O diamagnetismo é caracterizado por uma resposta magnética pequena e negativa devido à aplicação de um campo magnético. Nestes materiais, em geral, campos magnéticos geram mudanças no movimento orbital e, como resultado,

verifica-se uma susceptibilidade magnética pequena e negativa ($\chi \sim 10^{-5}$) [5,51]. A curva de magnetização (M) vs campo magnético (H), característica para um sistema diamagnético, é representada na Figura 2. 6a. Observa-se uma oposição entre a magnetização induzida e o campo magnético aplicado, resultando em minimização do campo magnético no interior de um material diamagnético.

O paramagnetismo também é caracterizado pela magnetização proporcionalmente linear com o campo magnético. Porém, diferentemente do caso diamagnético, a susceptibilidade magnética, para estes materiais, é positiva e da ordem de $\chi \sim 10^{-4}$. O paramagnetismo é comum em sais de metais de transição diluídos, nos quais íons metálicos com elétrons desemparelhados interagem fracamente entre si. Os spins são orientados aleatoriamente a temperaturas elevadas, porém, na presença de um campo magnético eles se alinham. O comportamento paramagnético resulta em uma curva de M vs H linear e positiva, na direção de acréscimo do campo magnético, como visto na Figura 2. 6b. O paramagnetismo também é observado acima de uma temperatura de ordem magnética [5,51] (como ferromagnética), quando um material deixa de ser ferromagnético e passa para um estado sem magnetização espontânea.

Por sua vez, materiais antiferromagnéticos são aqueles nos quais os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante nula. Acima da temperatura de ordenamento, chamada temperatura de Néel, o inverso da susceptibilidade elétrica segue uma dependência linear e apresenta características dos materiais paramagnéticos.

O ordenamento ferromagnético é decorrente de uma ordem de longo alcance entre momentos magnéticos de átomos na rede cristalina, fazendo com que todos se alinhem em uma mesma direção cristalina [5,51]. Similarmente aos materiais ferroelétricos (definido na seção 2.2.2), os materiais ferromagnéticos possuem estruturas de domínios, recorrentes da minimização da energia de Gibbs durante a formação da fase ferromagnética, a uma dada temperatura [5]. Devido à presença de dipolos magnéticos, durante a aplicação de campo magnético oscilante, materiais ferromagnéticos apresentam atraso de fase entre a aplicação do campo e a mudança na magnetização, o que caracteriza uma curva de histerese entre magnetização e campo magnético. Um ciclo típico da curva M vs H de um material ferromagnético pode ser visto na Figura 2. 6c. Nestes sistemas propriedades

magnéticas como: magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo podem ser determinados por meio da curva de magnetização em função do campo magnético.

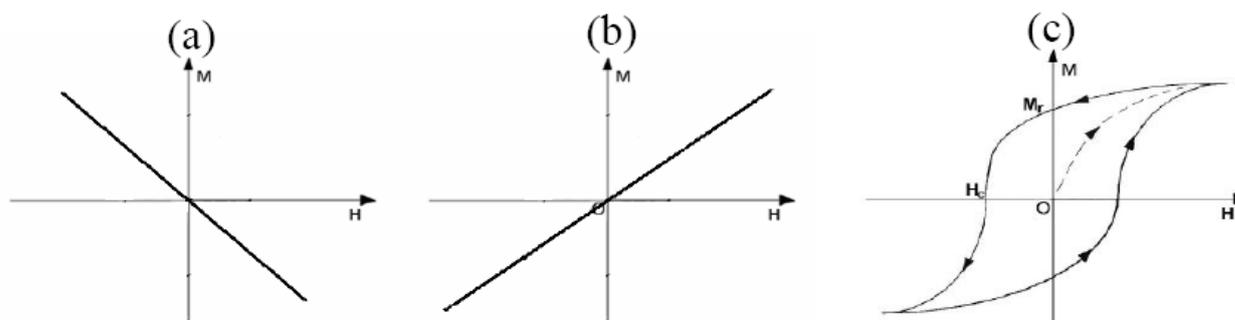


Figura 2. 6 – Curva M vs. H para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnéticos.

Outro importante ordenamento magnético é conhecido como ferrimagnetismo. Do ponto de vista macroscópico, materiais ferrimagnéticos apresentam momento magnético não nulo, como um material ferromagnético, porém em menor magnitude. Microscopicamente, a diferença entre materiais ferromagnéticos e os ferrimagnéticos é a distribuição atômica na rede cristalina [51,52]. Para o caso dos materiais ferromagnéticos, a distribuição atômica dos átomos é tal que o momento magnético individual é somado. Por outro lado, no ferrimagnetismo, os sítios atômicos da rede possuem elementos diferentes, cujos momentos magnéticos são antiparalelos, como no caso de um material antiferromagnético, porém devido a diferentes íons em cada sítio atômico da rede, o momento total difere de zero, resultando em um momento magnético não nulo macroscopicamente. Na Figura 2. 7 é representada a distribuição de momentos magnéticos dos átomos numa rede bi-dimensional de um material: (a) ferromagnético e (b) ferrimagnético.



Figura 2. 7 - Representação esquemática da distribuição de dipolos magnéticos em materiais: (a) Ferromagnéticos; e (b) Ferrimagnéticos.

Entre os materiais magnéticos mais utilizados, estão os que apresentam ferrimagnetismo, ou as ferritas [52]. Dependendo da estrutura cristalina, as ferritas podem ser classificadas em: granadas, hexaferrita e espinélio [52,53]. Devido à maior mobilidade catiônica, que possibilita a sintonização das propriedades, as ferritas mais utilizadas são as com estrutura espinélio [53].

A fórmula mínima da estrutura espinélio é a AB_2O_4 , onde A representa os sítios tetraédricos e B, os octaédricos, os quais estão rodeados por ânions de O^{2-} , como visto na Figura 2. 8 [52]. Quando os sítios A possuem cátions divalentes, e B cátions trivalentes, a estrutura é conhecida como espinélio normal. Já quando íon divalentes tem preferência pelos sítios octaédricos, enquanto que o íon trivalente ocupa, com igual proporção, os íons octaédricos e tetraédricos, a estrutura é denominada de estrutura espinélio invertida. Em geral, íons divalentes de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ou suas combinações são utilizadas para a formação da fase espinélio. Como exemplo de material com estrutura espinélio invertida, tem-se a fase $NiFe_2O_4$. Neste caso, como na condição ideal, íons de Fe^{3+} estão distribuídos de forma igualmente provável nos sítios A e B, o que não contribui para a magnetização total da célula. Assim, o momento magnético total, para a ferrita de níquel, é determinado pelo momento magnético dos íons de Ni^{2+} , que neste caso, resulta em $\sim 2,5 \times 10^5 \text{ Am}^{-1}$ ($\sim 45 \text{ emu/g}$) [52].

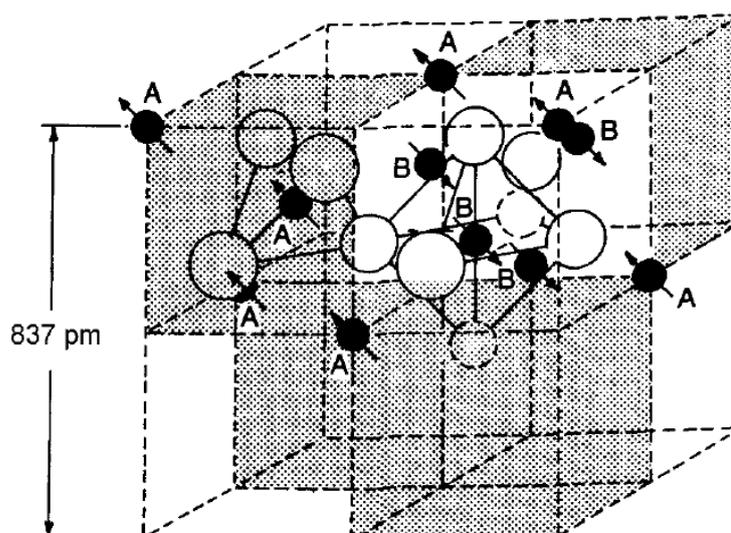


Figura 2. 8 – Representação da célula unitária para uma estrutura espinélio invertida [52].

Entre as várias aplicações que as ferritas possuem, uma das mais interessantes é a magnetostricção. A magnetostricção é a propriedade dos materiais ferromagnéticos (ou com outro tipo de ordenamento magnético) de se deformarem pela presença de campo magnético externo, ou do efeito inverso, onde uma deformação do material induz magnetização [51,52]. A constante magnetostrictiva λ_m é definida como a deformação induzida pelo campo magnético de saturação. Para materiais monocristalinos, λ_m é dependente da direção cristalina, porém, em materiais cerâmicos, o valor de λ_m é uma média dos valores alcançados para os monocristais. Na tabela 2.1 são mostrados alguns dos valores de constante de magnetostricção de saturação para algumas ferritas policristalinas.

Tabela 2. 1- Constante de magnetostricção de saturação para algumas ferritas policristalinas [52].

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

2.2.4. Classificação dos Materiais: Ponto de Vista do Acoplamento Magnetoelétrico

O acoplamento entre propriedades elétricas e magnéticas nos materiais é denominado de acoplamento magnetoelétrico. Nestes materiais é possível induzir magnetização por meio da aplicação de campos elétricos e/ou induzir polarização elétrica pela aplicação de campos magnéticos. Considerando, na eq. 3, termos de ordem elétrica e magnética simultâneas, é possível escrever a energia para um sistema magnetoelétrico multiferróico como sendo:

$$\Delta G = P_{(s)i}E_i + M_{(s)i}H_i + \frac{1}{2}\chi^E_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\chi^M_{ij}H_iH_j + 2d_{ijk}E_iX_{jk} + 2Q_{ijk}H_iX_{jk} + 2\alpha_{ij}H_iE_j \quad \text{eq. 4}$$

Tanto a polarização elétrica, P, como a magnetização, M, do sistema pode ser obtida a partir da derivação parcial da energia livre, G, que resulta respectivamente, nas expressões:

$$P(E, H, X) = \frac{dG}{dE_i} = P_{(s)i} + \frac{1}{2}\chi^E_{ij}E_j + 2d_{ijk}X_{jk} + 2\alpha_{ij}H_j \quad \text{eq. 5}$$

$$M(E, H, X) = \frac{dG}{dH_i} = M_{(s)i} + \frac{1}{2}\chi^M_{ij}H_j + 2Q_{ijk}X_{jk} + 2\alpha_{ij}E_j \quad \text{eq. 6}$$

onde se observa que tanto a polarização quanto a magnetização total do sistema apresentam contribuições da polarização e da magnetização espontânea (características ferróicas primárias), da polarização (magnetização) induzida pelo campo elétrico (campo magnético), caracterizando as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas ordinárias, da polarização (magnetização) induzida por tensão mecânica, caracterizando propriedades piezoelétricas (piezomagnéticas) e uma contribuição onde campos magnéticos (elétricos) geram polarização elétrica (magnetização), o que acopla dois estados ferróicos distintos [5,10,54].

O termo α nas eq. 5 e eq. 6 representa o *acoplamento intrínseco* entre estados de polarização e magnetização, que pode ser gerado por assimetrias cristalinas que favorecem o aparecimento de dipolos elétricos e magnéticos

simultâneos, onde a variação do estado magnético gera variações no estado elétrico dos materiais.

Porém, os termos $2d_{ijk}X_{jk}$ e $2Q_{ijk}X_{jk}$ nas eq. 5 e eq. 6 a possibilidade de existência de um acoplamento indireto entre polarização e magnetização, se escolhidos meios que permitem um acoplamento mecânico entre piezoeletricidade e piezomagnetismo (ou magnetostricção), conhecido como *acoplamento extrínseco* [5,10,30,54].

2.2.4.1. Acoplamento Magnetoelétrico Intrínseco

O efeito ME intrínseco é típico de materiais monofásicos, sendo que os maiores coeficientes ME encontrados têm sido para o sistema LiCoPO_4 ($\alpha_{yx} = 30,6 \text{ ps m}^{-1}$ [55]), para filmes de YIG ($\sim 30 \text{ ps m}^{-1}$ [23]) e para o TbPO_4 ($\alpha_{aa} = 36,7 \text{ ps m}^{-1}$ [56]), mas, mesmo assim, estes coeficientes são consideravelmente baixos para aplicações úteis. Na verdade, a resposta ME é governada pela relação [24,57]:

$$\alpha_{ij}^2 < \varepsilon_{ij}\mu_{jj} \quad \text{eq. 7}$$

De acordo com a eq. 7, o efeito magnetoelétrico apenas poderá ser grande para materiais ferroelétricos e/ou ferromagnéticos. Materiais ferroeletromagnéticos (FEM), em que o ordenamento ferroelétrico e o ordenamento ferromagnético coexistam, são, portanto, candidatos a exibir um efeito magnetoelétrico com real possibilidade de aplicações em dispositivos tecnológicos. No entanto, são poucos os materiais monofásicos que podem apresentar esta classe de multi-ferroísmo [12,57]. O mecanismo que faz com que perovskitas típicas como o BaTiO_3 (BT) ou o niobato de lítio [49] apresentem ferroeletricidade é incompatível com a existência de momento magnético espontâneo. O íon Ti no BT é deslocado de sua posição na estrutura ideal perovskita (que é o centro do octaedro de oxigênio que o circunda), criando uma polarização elétrica característica do estado ferroelétrico. Este deslocamento é estabilizado pela redução da energia total através da formação de uma ligação covalente Ti-O, em que carga é transferida dos orbitais $2p$ do oxigênio para os níveis d do cátion metálico, os quais devem estar vazios para o favorecimento deste

mecanismo. Por outro lado, uma camada d parcialmente cheia é necessária para que o magnetismo ocorra em íons metálicos de transição. Mecanismos alternativos para a estabilização do deslocamento do cátion, que possibilitem a existência de ferroeletricidade, são exigidos para a existência de materiais ferroelétricos [9]. Exemplos desses mecanismos podem ser a atividade estereo-química do “lone-pair” do bismuto em compostos como BiMnO_3 e BiFeO_3 [12,58], a ferroeletricidade geométrica do YMnO_3 , ou a ferroeletricidade gerada por modulações da rede, induzida magnetoelasticamente, como em manganitas de terras-raras [58].

2.2.4.2. Acoplamento Magnetoelétrico Extrínseco

Considerando somente a eq. 5, pode-se escrever, para materiais piezoelétricos que:

$$P(E, X) = \frac{dG}{dE_i} = P_{(s)i} + \frac{1}{2} \chi^E_{ij} E_j + 2d_{ijk} X_{jk} \quad \text{eq. 8}$$

Supondo que esse seja um sistema compósito piezoelétrico-magnetostrictivo (i.e. sistema formado por uma fase piezoelétrica em união a um sistema com fase magnetostrictiva) em que a tensão mecânica X_{jk} seja somente proveniente da deformação de uma fase magnetostrictiva em meio a um campo magnético, então existirá variação de polarização elétrica pela aplicação do campo magnético:

$$\frac{\Delta P_i}{\Delta H_j} = 2d_{ij} c_{ij} \left(\frac{\Delta S_i}{\Delta H_j} \right) \quad \text{eq. 9}$$

onde os coeficientes d_{ij} , c_{ij} e S_i , são coeficientes piezoelétricos, elásticos e magnetostrictivos, respectivamente. Assim, o efeito magnetoelétrico é extrínseco em materiais compósitos. Ele é resultado de uma propriedade tensorial de produto (exemplificado na próxima seção), a qual é o resultado da interação cruzada entre diferentes ordens de duas fases diferentes [28]. Neste caso, nem a fase piezoelétrica, nem a ferromagnética possui propriedades magnetoelétricas, porém o compósito formado possui apreciável efeito magnetoelétrico, como resultado da

interação entre essas fases, via acoplamento mecânico, como exemplificado no esquema da Figura 2. 9.



Figura 2. 9 - Representação esquemática da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compostos via acoplamento piezoelétrico/piezomagnético.

Uma forma geral de escrever o acoplamento magnetoelétrico extrínseco via interação elástica, para materiais compostos é [10,11,30],

$$ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}},$$

$$ME_E = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}}.$$

eq. 10

Neste caso, para o efeito direto, ou ME_H , quando um campo magnético é aplicado no material composto, a fase magnética varia sua forma por meio do efeito magnetostrictivo. A tensão é transmitida para a fase piezoelétrica, que via acoplamento piezoelétrico, resulta em indução de polarização elétrica na fase piezoelétrica. Para o efeito indireto, ou ME_E , a aplicação de campo elétrico na fase piezoelétrica gera deformação mecânica que é transferida, via acoplamento elástico, para a fase magnetostrictiva. Esta deformação na fase magnetostrictiva induz magnetização por meio do efeito magnetostrictivo.

2.2.5. Classificação, Propriedades e Processamento de Materiais Compósitos Magnetoelétricos

2.2.5.1. Classificação dos Materiais Compósitos

Um material compósito é constituído de um sistema de materiais pela mistura ou combinação de dois ou mais macro-constituintes (fases) diferindo-se em forma e/ou composição química que sejam essencialmente insolúveis entre si [59,60]. Estes sistemas são caracterizados pela mistura de duas ou mais fases com propriedades de interesse que, em conjunto, podem responder a um determinado estímulo de maneira maximizada. Os materiais compósitos, em geral, são classificados de acordo com a maneira com que as fases constituintes se distribuem, ou seja, pela sua conectividade no compósito [5,61]. Para compósitos bifásicos, existem várias possibilidades de distribuição das fases, como pode ser visto na Figura 2. 10 [61]. O índice 0 significa que uma fase não está interconectada em nenhuma direção (x, y ou z), já o índice 1 significa que uma fase está percolada em apenas uma única direção, o índice 2 significa que uma fase está distribuída em um plano, e, finalmente, o índice 3 significa que uma fase está percolada nas três direções.

Em materiais compósitos magnetoelétricos, a classificação segundo a conectividade entre as fases constituintes, ou classificação de NEWNHAN [10,61], também é aplicada, pois compósitos com diferentes conectividades apresentam propriedades magnetoelétricas distintas em consequência da natureza mecânica do acoplamento magnetoelétrico nestes materiais. O tipo de conectividade é determinante na resposta magnetoelétrica, visto que, diferentes conectividades recorrem a diferentes tipos de interfaces entre as fases.

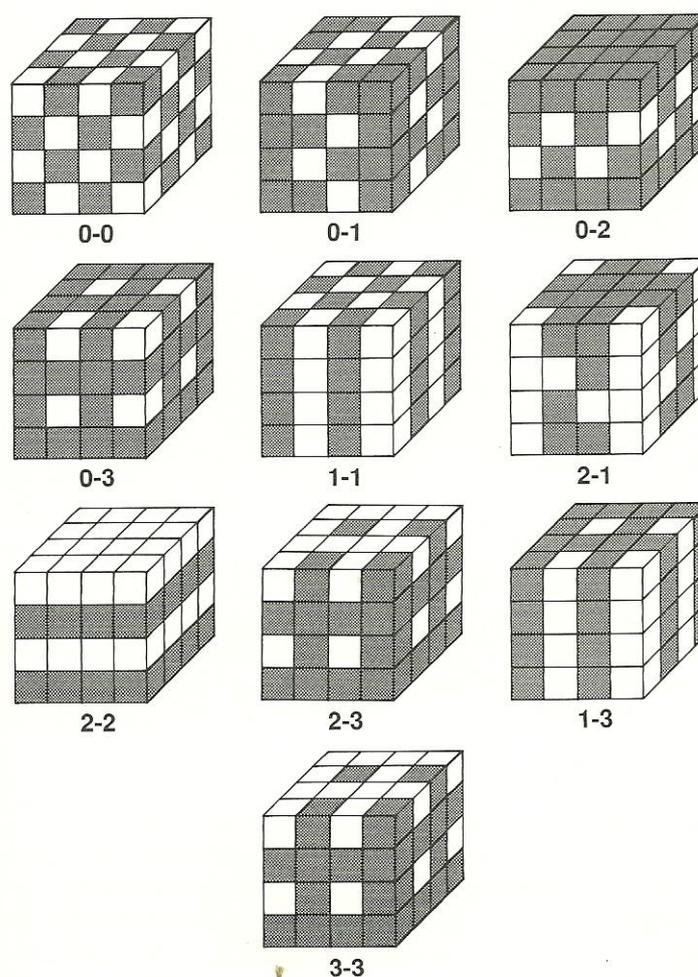


Figura 2. 10 – Representação dos tipos de conectividade em materiais compósitos bifásicos [1].

2.2.5.2. *Propriedades dos Materiais Compósitos*

Materiais compósitos podem apresentar propriedades características de cada fase constituinte, assim como, propriedades advindas da interação entre as fases [1,5]. Em um compósito bifásico, suas propriedades são determinadas pela combinação entre as propriedades das fases constituintes. Existem três diferentes tipos de combinação (mostradas na Figura 2. 11) que são verificadas entre a interação das propriedades das fases constituintes, sendo elas, as propriedades de soma, combinação e produto.

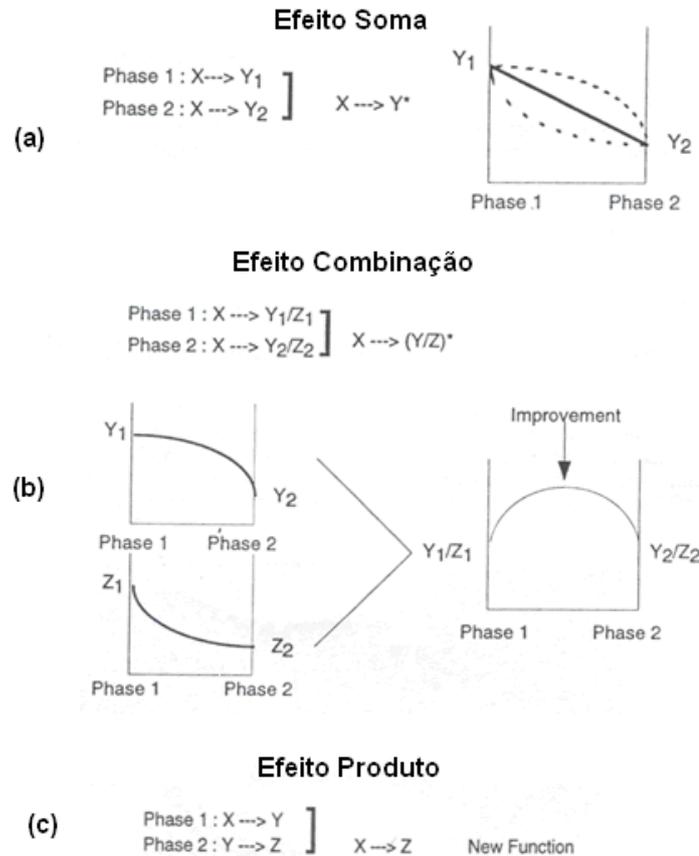


Figura 2. 11 - Efeitos de combinação de propriedades em compósitos: (a) soma, (b) combinação e (c) produto para um compósito bifásico. Modificado da referência [1].

O *efeito soma* é caracterizado pela conversão de um estímulo X para uma resposta Y em um material compósito, sendo que o resultado da soma é proporcional às contribuições de cada fase constituinte, levando-se em conta a fração f_i de cada fase. Para o mesmo estímulo X , as fases 1 e 2 apresentam as respostas Y_1 e Y_2 . No caso do compósito, a resposta é do tipo $Y^* = f_1 X_1 + f_2 X_2$. A Figura 2. 11a mostra a variação de Y^* em função da fração volumétrica da fase 2, com $Y_1 > Y_2$. A variação pode ser uma curva côncava ou convexa, mas nunca excederá a resposta Y_1 ou será menor do que Y_2 . A densidade e resistividade de um material são exemplos de propriedades do tipo soma.

O *efeito combinação* é quando o valor médio de Y^* pode ultrapassar as respostas Y_1 e Y_2 . Isto se dá pelo efeito Y/Z que depende de dois parâmetros de cada fase, Y e Z . Supondo que Y e Z sigam um comportamento de soma convexo e côncavo, respectivamente, como mostra a Figura 2. 11b, o valor de combinação Y/Z exibirá um máximo em uma concentração intermediária das fases. Certos

compósitos piezoelétricos polímero-cerâmicos podem apresentar o efeito de combinação para o coeficiente piezoelétrico g .

O *efeito produto* é quando a fase 1 exibe uma resposta Y a um estímulo X , a fase 2, uma resposta Z a um estímulo Y , assim pode se esperar que, para o compósito bifásico, uma resposta Z será induzida por um estímulo X , conforme exemplificado na Figura 2. 11c. Neste caso, uma nova função resulta da combinação entre as fases. Assim, enquanto que o efeito soma e o efeito combinação geram propriedades que são um resultado médio ou uma melhoria de efeitos já presentes nas fases constituintes, o efeito produto revela novas propriedades geradas pela interação entre as fases, sendo um dos principais exemplos o efeito ME.

Densidade Aparente

Em materiais compósitos, a densidade aparente é governada pela propriedade soma, onde a densidade do compósito será uma média dos valores da densidade das fases constituintes segundo a relação entre as proporções volumétricas entre as fases, ou

$$\rho_{comp} = \rho_1\vartheta_1 + \rho_2\vartheta_2 \quad \text{eq. 11}$$

onde ρ é a densidade aparente e ϑ a fração volumétrica da fase constituinte, sendo os índices *comp*, 1 e 2 indicação de compósito, fase 1 e fase 2.

Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica do material compósito é governada pela propriedade combinação. Para o caso de materiais compósitos com conectividade 0-3, a permissividade elétrica pode ser descrita assumindo que partículas esféricas com permissividade elétrica ε_1 estão idealmente isoladas entre si por uma matriz com permissividade elétrica ε_2 . Fazendo um tratamento estatístico, obtém-se que a permissividade elétrica ε_m é dada por [52]:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \left\{ 1 + \frac{3V(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - V(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right\} \quad \text{eq. 12}$$

onde V é a fração do volume ocupado pela fase dispersa. Neste caso, o resultado independe do tamanho das partículas da fase 1. Considerando que a fase 1 é muito menos dielétrica que a fase 2, ou $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, a eq. 12 pode ser reescrita como:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \left\{ 1 - 3 \frac{V}{2} \right\} \quad \text{eq. 13}$$

As eq. 12 e eq. 13 representam os resultados experimentalmente observados quando o volume da fase dispersa V possui valores de até 0.1. Esta limitação está relacionada com a suposição de uma conectividade idealmente 0-3. Na prática, para valores superiores a 0.1, observa-se que as fases apresentam regiões cuja conectividade é superior a zero, o que influencia nas propriedades dielétricas destes materiais [52].

Por outro lado, para os casos extremos onde as fases estão distribuídas com conectividade 1-3 (Figura 2. 12a) e 2-2 (Figura 2. 12b) ideais, também existem modelos simples para descrever suas propriedades dielétricas [1,52]. No caso do compósito 1-3, ilustrado na Figura 2. 12a, consiste em dois capacitores em paralelo, assim a permissividade elétrica do sistema será dada por:

$$\varepsilon_m = (1 - V)\varepsilon_2 + V\varepsilon_1 \quad \text{eq. 14}$$

Para o caso de um material compósito com conectividade 2-2, o sistema consiste de dois capacitores em série, e fazendo uma análise análoga à realizada para o caso de conectividade 1-3, obtém-se:

$$\varepsilon_m^{-1} = (1 - V)\varepsilon_2^{-1} + V\varepsilon_1^{-1} \quad \text{eq. 15}$$

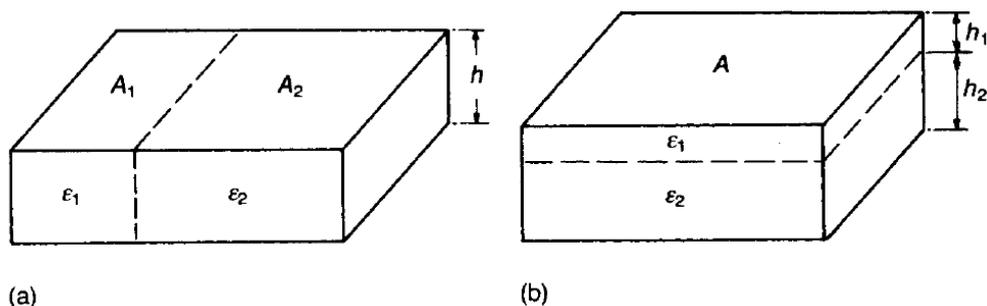


Figura 2. 12 - Estrutura equivalente para materiais dielétricos compósitos com conectividade: (a) 1-3 e (b) 2-2 ideal. A indica área, ϵ , a permissividade elétrica; h a espessura da amostra.

Generalizando este conceito para uma associação de n capacitores em série ou paralelo, pode-se escrever tanto a eq. 14 quanto a eq. 15 como:

$$\epsilon_m^n = \sum_i V_i \epsilon_i^n \quad \text{eq. 16}$$

onde para n=1 obtém-se a eq. 14 e para n=-1 obtém-se a eq. 15.

Utilizando a expansão de Stirling, $x^n = 1 + n \ln x$ (válida para pequenos valores de n) obtém-se uma relação de mistura entre regiões de conectividade 1-3 e/ou 2-2 para materiais compósitos que apresentam conectividade 0-3 não ideal, ou seja:

$$\ln \epsilon_m = \sum_i V_i \ln \epsilon_i \quad \text{eq. 17}$$

que, em geral, representa bem o que é observado experimentalmente. Na Figura 2. 13 são mostrados os comportamentos da permissividade elétrica ϵ_m em função da razão volumétrica V para os diferentes modelos para a permissividade elétrica, abordados anteriormente [52].

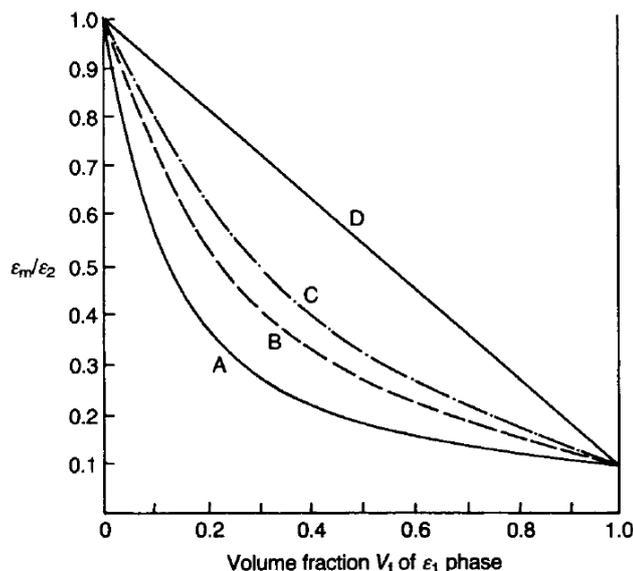


Figura 2. 13 - Comportamento da permissividade elétrica para um material composto entre duas fases para $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = 10$, onde: A representa a eq. 14 (fases idealmente em série); B representa a eq. 13; C representa a eq. 17; e D representa a eq. 15 (fase idealmente em paralelo) [52].

Acoplamento Magnetoelétrico

Um exemplo típico da propriedade produto, onde a combinação entre duas propriedades das fases constituintes resulta em uma nova propriedade nos compósitos, é o efeito magnetoelétrico, de particular interesse nesse trabalho. Neste caso, as propriedades piezoelétricas de uma das fases estão acopladas às propriedades magnetostrictivas da outra fase; sendo que, pela aplicação de um sinal de estímulo se obtém a conversão entre energia elétrica e magnética, ou vice-versa. Um modelo simples para a descrição do efeito magnetoelétrico em materiais compósitos foi proposto por Van den Boomgard [62], que assume a condição de (i) constante dielétrica da fase piezoelétrica é muito maior que a da fase ferrita; (ii) o módulo de young de ambas as fases são iguais; e (iii) existe um perfeito acoplamento entre as fases; assim, com estas condições satisfeitas, tem-se da eq. 10 que

$$\left(\frac{dE}{dH}\right)_{comp} = \left(\frac{dx}{dH}\right)_{comp} \times \left(\frac{dE}{dx}\right)_{comp} = m_{vol} \times \left(\frac{dx}{dH}\right)_{fer} \times \left(\frac{dE}{dx}\right)_{piezo} \quad \text{eq. 18}$$

onde $\frac{dx}{dH}$ ($\frac{dE}{dx}$) é a mudança na dimensão por unidade de campo magnético (campo elétrico). O subscrito “*comp*” refere-se à fase compósito, o *fer* refere-se à fase magnetostrictiva (em geral ferritas) e *piezo* à fase piezoelétrica. Supondo valores otimizados para uma fase de ferrita de níquel e o titanato de bário como fase piezoelétrica, obtêm-se valores de $\frac{dE}{dH}_{comp} = 6,28 \left(\frac{V/m}{A/m}\right)$ ou $\left\{5 \frac{V}{cm.Oe}\right\}$.

Uma modificação deste modelo [11] (quando se assume o fato de que $dE = dE_3 = g_{33}dT_3$ e $dx = \frac{dT_3}{C_{33}}$, com g_{33} e C_{33} sendo os coeficientes de voltagem piezoelétrica e “*stiffness*”, respectivamente) resulta em

$$\frac{dE}{dH}_{comp} = m_{vol} \times \left(\frac{dx}{dH}\right)_{fer} \times (1 - m_{vol}) \times (g_{33}C_{33})_{piezo}. \quad \text{eq. 19}$$

Já com este modelo é possível estimar valores próximos a $\frac{dE}{dH}_{comp} = 1,5 \left(\frac{V/m}{A/m}\right)$ ou $\left\{0,92 \frac{V}{cm.Oe}\right\}$ para o caso do compósito de BaTiO₃/NiFe₂O₄. Nota-se que a resposta magnetoelétrica depende somente de propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas das fases constituintes, não existindo nenhum termo que evidencie o acoplamento magnetoelétrico nas fases constituintes. Os valores estimados por este modelo são superiores aos experimentalmente observados, devido à suposição de que o acoplamento entre as fases é idealmente perfeito. Na prática, este acoplamento também é influenciado fortemente pela relação entre integridade das fases constituintes e pela boa qualidade microestrutural que garante o acoplamento mecânico perfeito entre as fases constituintes.

2.2.5.3. **Processamento dos Materiais Compósitos**

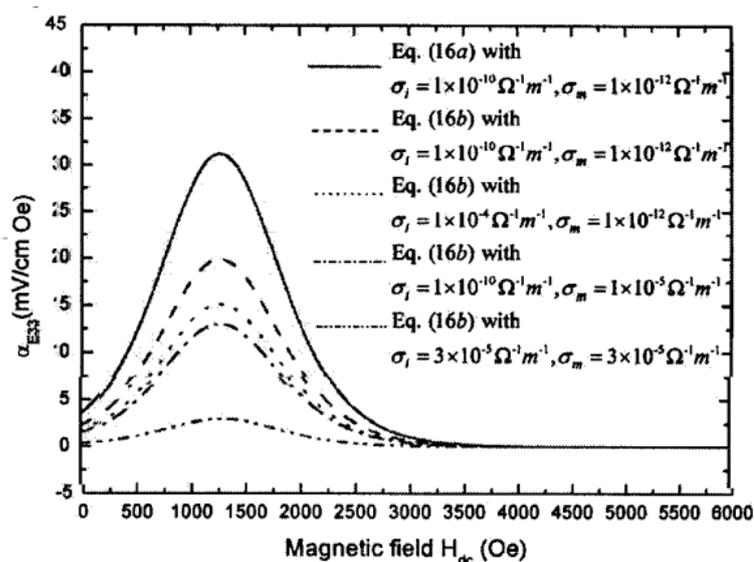
Como o acoplamento magnetoelétrico é dependente do acoplamento mecânico entre as fases constituintes, a ele é adicionada uma contribuição extrínseca relacionada à preparação do material compósito e/ou propriedades específicas das fases constituintes. Boomgaard e Born [62,63] determinaram, através de estudos sistemáticos no sistema compósito BaTiO₃-Ni(Co,Mn)Fe₂O₃ com Síntese e Caracterização de Compósitos Magnetoelétricos Particulados de Ferrita de Ni e Co e Ferroelétricos no CFM

conectividade 0-3, parâmetros de controle durante a obtenção destes compósitos que maximizam o coeficiente magnetoelétrico, sendo estes:

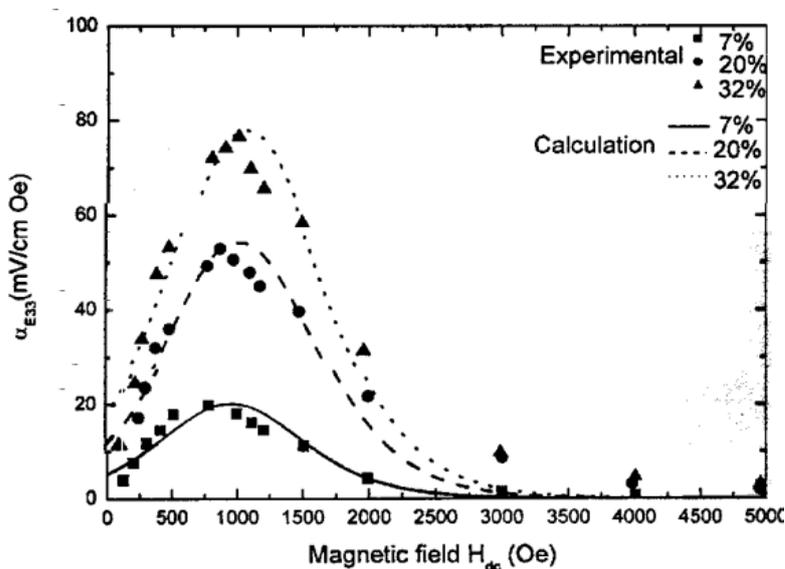
- As fases constituintes devem estar em equilíbrio químico;
- Controlar a sinterização para que não ocorra difusão entre as fases constituintes;
- A porosidade do compósito deve ser minimizada para maximizar o acoplamento mecânico das fases constituintes;
- Os valores dos coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos (ou magnetostrictivos) das fases constituintes devem ser otimizados;
- As fases constituintes devem apresentar altos valores de resistividade para evitar quebra dielétrica durante a polarização elétrica;
- Maximização do estado de polarização elétrica do compósito.

Partindo destas observações, tem-se que para a obtenção de materiais que apresentem altos coeficientes de acoplamento magnetoelétrico é necessário buscar por matrizes que apresentem propriedades químicas, ferroelétricas e/ou ferromagnéticas otimizadas, além de processos de fabricação que resultem em amostras densas e fases íntegras.

Outros fatores, como por exemplo, conectividade entre as fases e a resistividade elétrica, também são parâmetros essenciais para o controle das propriedades magnetoelétricas dos materiais compósitos. Segundo Zhou [42], que modelou matematicamente o efeito de uma fase condutiva na resposta magnetoelétrica de compósitos 0-3, foi visto (Figura 2. 14a) que o coeficiente magnetoelétrico cai drasticamente com o aumento da condutividade elétrica de ambas as fases constituintes. Contudo, foi observado que o aumento da quantidade de fase ferrita, para a condição de conectividade ideal 0-3, melhora a resposta magnetoelétrica do sistema, como mostrado na Figura 2. 14b.



(a)



(b)

Figura 2. 14 - (a) Simulação do efeito do aumento da condutividade elétrica das fases constituintes dos materiais compósitos magnetoelétricos (onde σ_f denota a fase ferrita e σ_m a fase ferroelétrica); e (b) simulação do efeito do aumento concentração da fase ferrita, na resposta magnetoelétrica, segundo Zhou [42].

Dessa maneira, para a maximização do acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos, é importante a alta concentração de fase ferrita, porém com a garantia de manutenção da conectividade zero entre seus grãos. Por outro lado, é necessário utilizar como fase ferroelétrica uma matriz altamente resistiva e com conectividade ideal três. Essas condições são difíceis de serem alcançadas na

prática, pois, em materiais policristalinos, durante a sinterização, geralmente ocorre difusão entre as fases ferroelétricas e magnéticas, o que diminui a resistividade elétrica das fases no compósito [11,28,62,63]. Assim, no estudo de maximização do efeito magnetoelétrico, o fator processamento é fundamental. Em vista destes interesses, recentemente têm sido utilizadas técnicas como a prensagem a quente e “*Spark Plasma Sintering*” (SPS) para melhor controle das características microestruturais e de acoplamento magnetoelétrico em meios compósitos. Essas técnicas são promissoras na obtenção de materiais compósitos, pois evitam o crescimento demasiado dos grãos, além de diminuir a difusão entre as fases, dado que em ambas as técnicas, a densificação dos materiais ocorre em tempos e/ou temperaturas inferiores a sinterização convencional. Tais características são fundamentais para a maximização do efeito magnetoelétrico [62,63]. Porém, são necessários estudos que permitam delimitar características de processamento peculiares a obtenção de materiais compósitos magnetoelétricos com boa relação entre integridade de fases constituintes e características microestruturais, e, além disso, investigar a relação entre as propriedades das fases constituintes e a resposta magnetoelétrica em materiais compósitos magnetoelétricos.

3. Materiais e Métodos

Como discutido na seção anterior, as propriedades dos materiais compósitos magnetoelétricos são dependentes de parâmetros como fases constituintes, conectividade e processamento. Neste contexto, novos materiais, assim como técnicas de processamento, têm sido investigados para a otimização das propriedades magnetoelétricas em materiais compósitos. Neste capítulo, na seção “*Síntese dos pós e processamento dos corpos cerâmicos compósitos*”, são apresentadas as fases ferroelétricas e magnéticas utilizadas neste trabalho para a obtenção dos materiais compósitos particulados, assim como, o seu processamento. Na seção “*Protocolos de caracterização*” são apresentados as técnicas e as condições de caracterização das propriedades de interesse para este trabalho.

3.1. Síntese dos Pós e Processamento dos Corpos Cerâmicos Compósitos

Neste trabalho as fases ferroelétricas utilizadas são pertencentes às duas principais estruturas cristalinas que possuem propriedades ferroelétricas, a perovskita (que, como visto na seção 2.2.2, pode ser subdividida em estrutura simples e estrutura complexa) e a tungstênio-bronze. Da estrutura perovskita simples foi escolhido o titanato zirconato de chumbo na razão Zr/Ti de 0,53/0,47, ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), dopado com 1% em peso de Nb. Pertencente ao grupo de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita complexa, foi escolhido a solução sólida de niobato de chumbo e magnésio modificado com titanato de chumbo, ou $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(1-x)\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) na razão entre PMN/PT de 0,675/0,325. E, para o caso dos materiais ferroelétricos que apresentam estrutura tungstênio-bronze foram escolhidas soluções sólidas de niobato de bário e chumbo, ou $\text{Pb}_{0,615}\text{Ba}_{0,385}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN), na razão Pb/Ba de 0,61.

A escolha das composições e das razões Zr/Ti (no caso do PZT), PMN/PT (no caso do PMN-PT) e Pb/Ba (no caso do PBN) baseia-se nas excelentes propriedades

dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas apresentadas, principalmente por pertencerem a composições próximas ao contorno de fase morfotrópico (CFM) de cada respectivo sistema, onde existe co-existência de simetrias cristalinas [49] distintas.

As fases magnéticas utilizadas neste trabalho são pertencentes à estrutura espinélio, que, como descrito na seção 2.2.3, apresentam altos valores de magnetização e altos coeficientes magnetostrictivos [52], sendo escolhidas as ferritas de níquel, ou NiFe_2O_4 (NFO), e a de cobalto, ou CoFe_2O_4 (CFO). Além de ambas as fases apresentarem ótimas propriedades magnéticas e altos coeficientes magnetostrictivos, uma das fases (a NFO), apresenta características típicas de materiais ferromagnéticos moles, com baixos valores de campo coercitivo, e a outra, (CFO), apresenta características típicas de materiais ferromagnéticos duros, com altos valores de campos coercitivos [29,52].

A síntese das fases constituintes foi realizada pelo método convencional de mistura de óxidos, sendo os precursores utilizados indicados na Tabela 3. 1. Para eliminação de impurezas voláteis e controle de fases polimorfas (como no caso do PbO e TiO_2), os pós precursores foram submetidos a tratamentos térmicos e mecânicos, como indicado na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 – Procedência, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados para a preparação dos materiais utilizados.

Precursor	Marca	Pureza (%)	Condições de tratamento
MgO	Synth	99	1100°C/2h/ 3°Cmin
Nb₂O₅	Alfa Easer	99,9	600°C/3h/3°Cmin
TiO₂	Aldrich	99,9+	1100°C/3h/3°Cmin
PbO	Aldrich	99,9+	650°C/3h/5°Cmin com subseqüente moagem por 2h
Ba(NO₃)₂	Aldrich	99,9	300°C/3h/5°Cmin
ZrO₂	TAM	Alta pureza	650°C/3h/5°Cmin
Fe₂O₃	Alfa Aeser	Alta pureza	350°C/2h/5°Cmin
NiO	Aldrich	99,9	600°C/3h/5°Cmin
Co₃O₄	Aldrich	99,9	600°C/3h/5°Cmin

Para a preparação do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\%$ em peso de Nb (PZT), os precursores foram pesados na proporção estequiométrica em balança analítica (Microwa Swiss CH-9428, com 0,1mg de precisão). A mistura foi realizada em moinho de bolas, utilizando água destilada como meio aquoso, com bolas de zircônia, por 200rpm por 2h. Após esta etapa, foi realizada a calcinação do material na temperatura de 1050°C/3h, com subsequente moagem, a 250rpm por 10h. Procedimento semelhante foi utilizado para a preparação do $\text{Pb}_{0,615}\text{Ba}_{0,385}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN). Os precursores foram pesados em balança analítica e colocados em frascos de polietileno com bolas de zircônia. No caso do PBN, foi utilizado álcool isopropílico como meio líquido de moagem (baseados em estudos anteriores que mostrou a melhor eficiência da homogeneização de dos pós precursores a base de nitratos e carbonatos, quando comparados aos mesmos sistemas homogeneizados em água). A mistura foi feita durante 10h, a 200 rpm, e a calcinação foi realizada a temperatura de 1240°C/3h. Foi realizada a moagem, subsequente a calcinação, a 200rpm por 24h. A preparação do $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0,325\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) foi realizada através do método da columbita, pois a mistura convencional dos óxidos proporciona a formação de uma grande quantidade de fase paraelétrica tipo pirocloro neste material [64]. O método da columbita consiste na pré-reação dos óxidos do sítio B da estrutura do PMN (os íons de Mg e o Nb) formando o niobato de magnésio (MN), em temperaturas de 1100°C/4h. Após a formação da fase MN, é adicionado PbO e TiO_2 nas proporções estequiométricas. O pó foi calcinado a 900°C/4h, e, então, moído por 10h.

Assim como no caso das fases ferroelétricas, a obtenção das fases magnéticas foi realizada pelo método de mistura dos óxidos. Os pós precursores de cada fase (NFO ou CFO) foram pesados em balança analítica, colocados em frasco de polietileno com bolas de zircônia, e misturados em água destilada, a 200rpm por 2h. Após a mistura estar seca, os pós foram calcinados a 900°C/3h, e então moídos a 200 rpm por 10h.

Obtidos os pós das fases ferroelétricas e das magnéticas, os materiais compósitos particulados (conectividade 0-3) foram obtidos por meio da mistura (em meio aquoso, com bolas de zircônia por 200 rpm/2h) das matrizes calcinadas, na proporção de 20% molar da fase magnética (NFO ou CFO) e 80% molar da fase

ferroelétrica (PZT, PMN-PT ou PBN). Após o processo de mistura os pós foram secos em estufa a $\sim 80^{\circ}\text{C}$, macerados e então peneirados (60 MESH).

Os pós das fases constituintes e dos materiais compósitos foram conformados em pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial a frio (10 MPa). Para evitar defeitos durante a compactação, como a formação de trincas ou cisalhamento, foi adicionado 3,0% em peso de material ligante, poly(vinyl butyrol-covinyl alcohol-covinyl) acetate, Aldrich. Para a redução de gradientes de densidade, causados no processo de conformação por prensagem uniaxial, e para a melhor compactação a frio, os corpos cerâmicos foram prensados isostaticamente, a 120 MPa e, em seguida, o material ligante foi retirado por meio de tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$.

3.1.1. Determinação da Temperatura de Sinterização

Depois de conformado na geometria desejada, o compacto segue para o processo de sinterização. A sinterização é um processo de tratamento térmico que permite aumentar a rigidez mecânica de um corpo. Neste processo, o material é sujeito a temperaturas relativamente elevadas, em que pode ocorrer: mudança na forma/volume dos poros e dos grãos, crescimento dos grãos e mudanças de fase.

Os modelos teóricos de sinterização via fase sólida [59,65], subdividem esse processo em três estágios: o *estágio inicial*, caracterizado pela formação e engrossamento de pescoços inter-partículas; o *estágio intermediário*, pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros; e, o *estágio final*, pelo isolamento e eliminação gradual da porosidade, com baixa taxa de densificação [59,65,66]. Como resultado da eliminação de poros, no processo de sinterização, há diminuição das dimensões do material. Nesse caso, existe uma temperatura na qual a taxa de retração será máxima, sendo que os mecanismos de sinterização densificantes (estágio inicial e intermediário), estão no entorno, ou abaixo da temperatura de máxima taxa de retração, ou T_{max} [59,65,66]. E, para temperaturas acima de T_{max} , prevalecem mecanismos de coalescência de grãos sem densificação (estágio final de sinterização). Então, a análise da curva de retração linear em função da temperatura, por exemplo, pode identificar as diferentes faixas em que os diferentes estágios de sinterização de um determinado material ocorrem.

Um exemplo que representa essas faixas em uma curva de retração linear, associadas à evolução microestrutural do material, pode ser observado na Figura 3. 1. Nesse caso, uma faixa de temperatura adicional, a região 1, foi também representada, que é geralmente identificada como sendo a de um estágio pré-inicial, em que ocorrem o rearranjo e a aproximação entre as partículas [59].

Portanto, para a determinação da temperatura de sinterização dos materiais cerâmicos das fases ferroelétricas (PZT, PMN-PT e PBN), magnéticas (NFO e CFO), assim como dos materiais compósitos (PZT/NFO, PMN-PT/NFO, PBN/NFO, PZT/CFO, PMN-PT/CFO e PBN/CFO) foi utilizado a análise da retração linear relativa dos materiais a taxa constante de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até temperaturas próximas de 1300°C . Para determinação curva de retração linear em função da temperatura, durante aquecimento, foi utilizado um dilatômetro (marca NETZSCH TASC 414/2-DILATOMETER 402 EP), com as amostras conformadas em forma de barra nas dimensões de $8 \times 2 \times 2$ mm. Todas as curvas estão sendo apresentadas a seguir, onde as regiões I, II, III e IV determinam os intervalos onde ocorre o estágio pré-inicial, inicial, intermediário e final de sinterização, respectivamente.

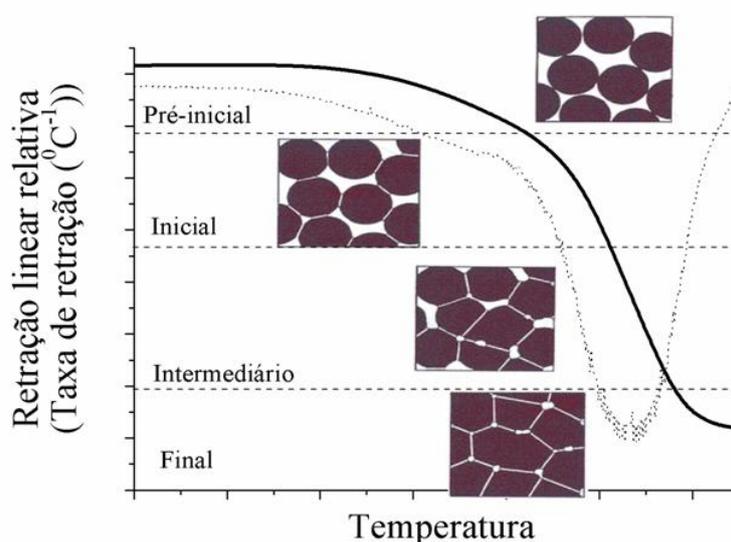


Figura 3. 1 - Curva típica de retração linear em função da temperatura e a evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização no estágio pré-inicial; estágio inicial; estágio intermediário; e estágio final de sinterização.

Os testes de retração linear em função da temperatura (por taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), para as fases magnéticas NFO e CFO são mostradas na Figura 3. 2. Observa-se, para o caso do NFO (Figura 3. 2a), três

regiões distintas. A região I, entre as temperaturas de 800°C e 1000°C, com retração de ~4%, relacionada ao estágio pré-inicial de sinterização; a região II, entre as temperaturas de 1000°C e 1190°C, com retração linear próxima de até 10%, relacionada ao estágio inicial de sinterização; e a região III, com taxa de retração próxima de 12%, relacionada ao estágio intermediário de sinterização. No intervalo analisado não foi verificadas características do estágio IV, relacionado ao estágio final de sinterização. Na região II, em temperaturas entre 1000°C e 1100°C, é observada uma anomalia na curva de taxa de retração, que pode ser ou associada à sinterização de aglomerados, ou à difusão da fase Fe_2O_3 (que pode não ter reagido totalmente durante o processo de calcinação) previsto no diagrama de fases para $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. Na temperatura de 1220°C, pertencente à região III, ocorre a temperatura de máxima taxa de densificação, que é característica do estágio intermediário de sinterização. Para o caso da fase CFO (Figura 3. 2b) foram observadas as regiões apresentadas para o caso da fase NFO, adicionada a região IV, característica do estágio final de sinterização. A região I, entre as temperaturas de 800°C e 1000°C, com retração linear próxima de 4%; a região II, entre as temperaturas de 1000°C e 1115°C, com retração linear de ~10%; a região III, para temperaturas entre 1115°C e 1170°C, com retração linear de ~16%; e a região IV, acima de 1170°C, com retração total de 19%. Para a ferrita de cobalto é possível identificar a presença de todos os estágios de sinterização no intervalo de temperatura analisado.

Com base nos estágios de sinterização acima identificados, pela técnica de dilatométrica, foi realizada a densificação por isoterma, sendo os resultados discutidos na seção 4.1.1, no intervalo de temperatura entre 1000°C e 1250°C (que abrange todos os estágios de sinterização). Nestes casos, a influência das condições de sinterização nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas foi analisada e discutida na 4.1.1.

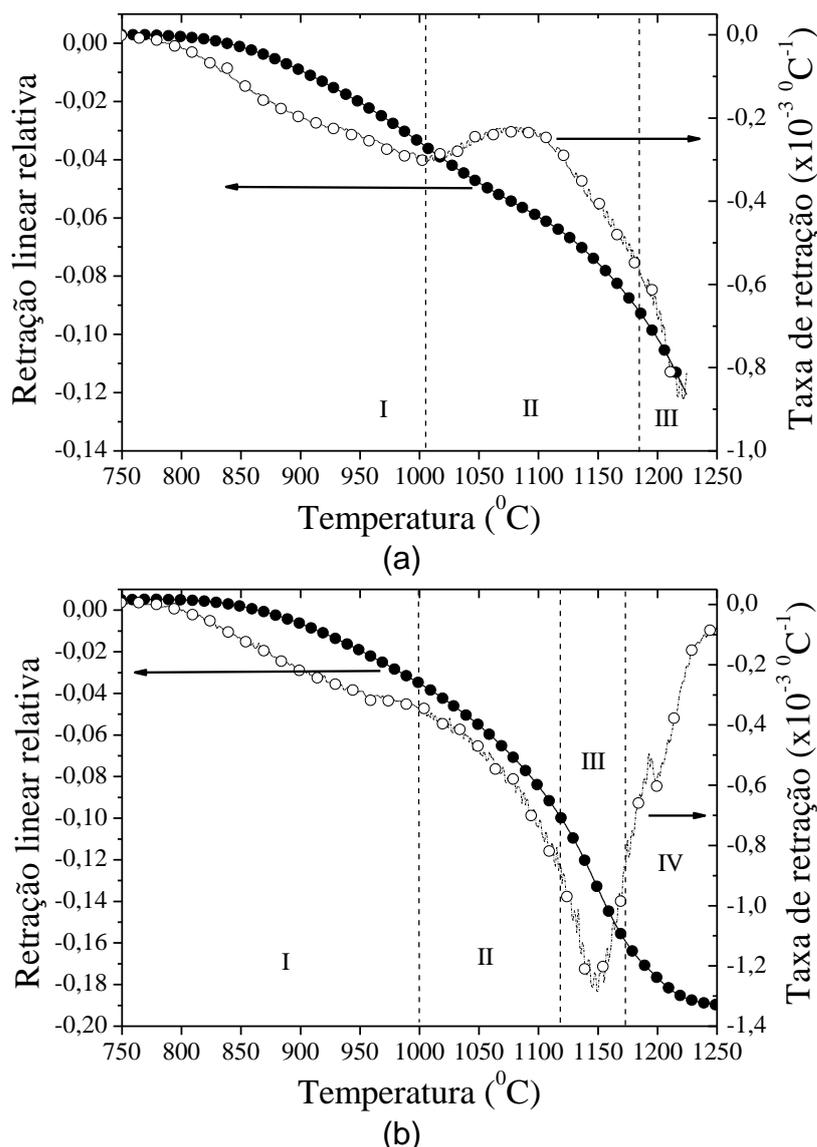


Figura 3. 2 – Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) ferrita de níquel; e (b) ferrita de cobalto. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

Na Figura 3. 3 são mostrados os resultados dos testes de retração linear e a taxa de retração para as fases ferroelétricas de PMN-PT, PZT e PBN. Observa-se em todos os sistemas a presença das regiões I, II, e III. A região I é observada para intervalos de temperatura entre 800 $^\circ\text{C}$ e 1000 $^\circ\text{C}$ e 800 $^\circ\text{C}$ e 1150 $^\circ\text{C}$, para o caso do PZT e PMN-PT e PBN, respectivamente. A região II foi observada para intervalos de temperatura entre 1000 $^\circ\text{C}$ e 1200 $^\circ\text{C}$, 1150 $^\circ\text{C}$ e 1210 $^\circ\text{C}$, e 1150 $^\circ\text{C}$ e 1240 $^\circ\text{C}$, para o PZT, PMN-PT e PBN, respectivamente. E, finalmente, a região III é observada para temperaturas acima de 1200 $^\circ\text{C}$, 1210 $^\circ\text{C}$ e 1240 $^\circ\text{C}$ para o PZT, PMN-PT e PBN,

Síntese e Caracterização de Compósitos Magnetoelétricos Particulados de Ferrita de Ni e Co e Ferroelétricos no CFM

respectivamente. Para a fase PZT, como visto na Figura 3. 3, as regiões II e III apresentam comportamento semelhante para a taxa de retração, o que indica características similares dos estágios de sinterização. O PMN-PT apresentou na região I, entre 800°C e 1150°C, uma anomalia a temperaturas próximas a 850°C, podendo ser relacionada à formação de fase líquida devido à fusão do PbO (que pode ocorrer a temperaturas acima de 890°C [67]), ou a sinterização de aglomerados. O PBN apresenta o início da cinética de sinterização, para temperaturas superiores a 1150°C, para um intervalo de temperatura pequeno, quando comparado com as fases PZT e PMN-PT. Com base nestas informações, e em estudos anteriores no próprio grupo (GCFerr), onde este trabalho foi desenvolvido, as amostras com fase ferroelétrica foram sinterizadas pela técnica convencional, a temperaturas de 1240°C/ 3h para o caso do PMN-PT, a 1245°C/3,5h para o PZT, e 1290°C/2h para o PBN. Tais temperaturas foram escolhidas por estarem localizadas no estágio intermediário de sinterização sendo este estágio, como dito anteriormente, o de maior densificação.

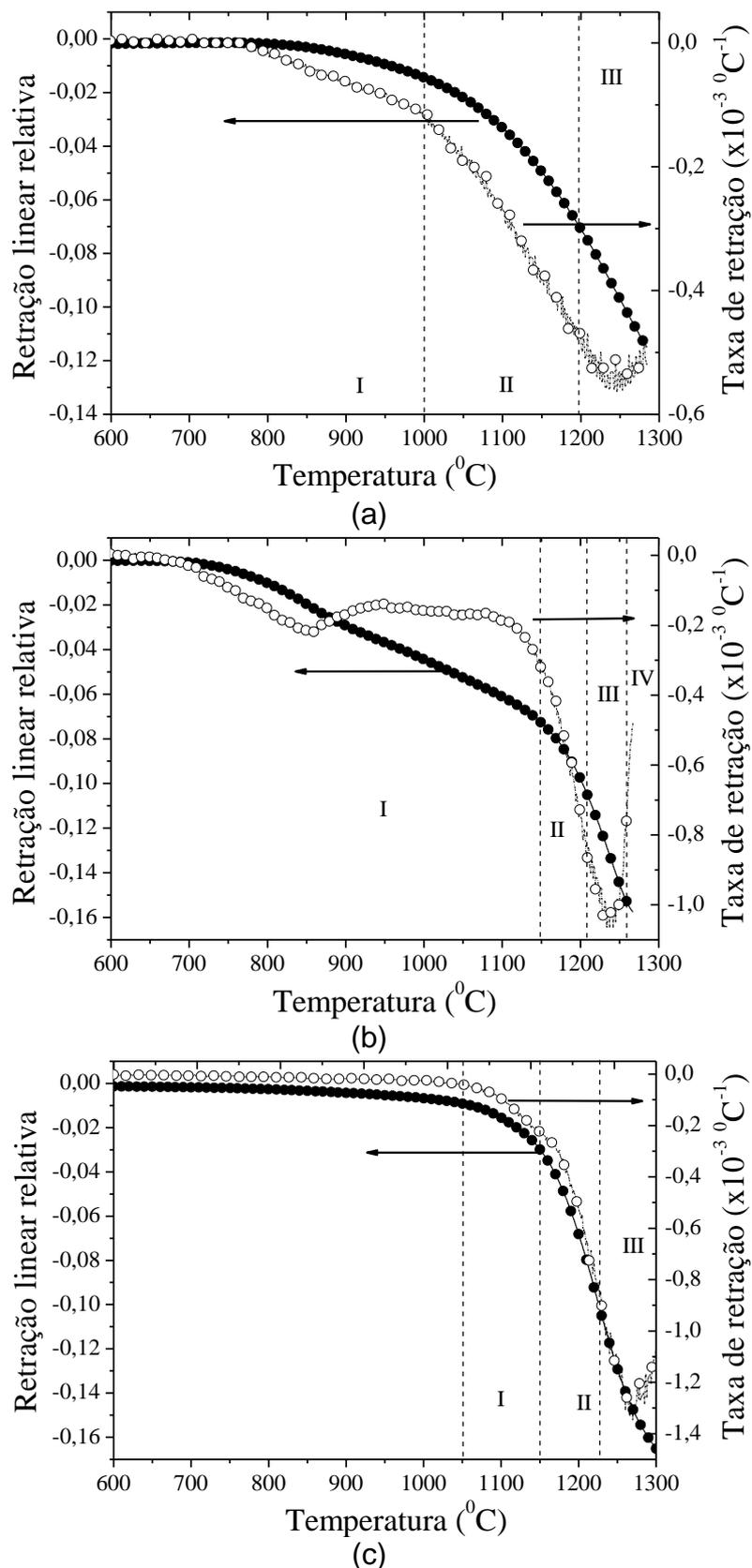


Figura 3. 3 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PMN-PT; (b) PZT; e (c) PBN. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

Após os testes de retração linear relativa das fases constituintes, foram realizados os testes de retração linear relativa para os materiais compósitos investigados neste trabalho, sendo eles o: PMN-PT/NFO, PMN-PT/CFO, PZT/NFO, PZT/CFO, PBN/NFO e PBN/CFO. (apresentados da Figura 3. 4 a Figura 3. 6). Em todos os casos a curva de retração linear é regida pelas curvas das matrizes ferroelétricas, porém, a temperatura de máxima taxa de retração depende do par ferroelétrico-ferrita. Na Tabela 3. 2 são indicadas as temperaturas de máximas taxas de retração para os compósitos. É observado que a temperatura onde ocorrem o estágio inicial e o intermediário de sinterização diminui entre 40°C e 60°C, para os compósitos formados com a fase CFO. Observando-se a taxa de retração para as fases NFO e CFO, nota-se que também ocorreu uma diminuição de ~50°C, para o caso da fase de CFO quando comparada com a fase NFO. Com base nestas informações, o estudo detalhado das condições de sinterização para diferentes métodos de sinterização foi realizado para o caso dos compósitos formados pelas três matrizes ferroelétricas e a fase NFO. No caso da sinterização convencional (utilizando fornos do tipo mufla), optou-se por temperaturas próximas à temperatura de máxima taxa de retração do sistema compósito, onde o tempo de sinterização foi variado entre 0,5h até 3h. A escolha do parâmetro taxa máxima de densificação como referencial para o estudo de sinterização convencional é pela indicação da região onde ocorre o estágio intermediário de sinterização [59]. Para os compósitos de PMN-PT/NFO, as temperaturas escolhidas foram 1120°C e 1140°C. E, para o compósito de PBN/NFO e de PZT/NFO, as temperaturas escolhidas foram de 1220°C e 1240°C. A análise da integridade entre as fases constituintes com relação à temperatura e o tempo de sinterização foi realizada pelas caracterizações estruturais, microestruturais, físicas e elétricas dos corpos cerâmicos. Neste caso, foi realizado um controle de atmosfera rica em chumbo para os casos dos compósitos de PZT e PMN-PT. No caso do compósito de PBN, tal controle não foi realizado, pois estudos anteriores indicam que a atmosfera de chumbo, neste sistema, prejudica as propriedades dos corpos cerâmicos devido à formação de fases espúrias [68].

Ensaio de sinterização assistida por pressão, utilizando a técnica de prensagem a quente (utilizando uma prensa a quente marca Thermal Technology, INC), foram realizados nos materiais compósitos para temperaturas pertencentes a

diferentes estágios de sinterização, por 0,5h em atmosfera de O₂ e com pressão inicial de 6MPa. Neste caso, a integridade das fases constituintes também foi analisada pelas caracterizações estruturais, microestruturais, físicas e elétricas. As temperaturas de prensagem a quente, para os materiais compósitos, são mostradas na Tabela 3. 3.

Tabela 3. 2 – Valores de temperatura de máxima taxa de retração para as diferentes regiões determinadas pelos testes de dilatométrica dos materiais compósitos.

Compósito	Temperatura de máxima taxa de retração (°C)
PMN-PT/NFO	1140
PMN-PT/CFO	1090
PZT/NFO	1220
PZT/CFO	1190
PBN/NFO	1250
PBN/CFO	1180

Tabela 3. 3 - Valores de temperatura utilizados para a sinterização assistida por pressão nos materiais compósitos com tempo de patamar de 0.5h.

Compósito	Temperatura sinterização assistida por pressão (°C)
PMN-PT/NFO	950°C, 1050°C, 1080°C, 1120°C e 1140°C
PZT/NFO	1100°C, 1150°C, 1190°C e 1215°C
PBN/NFO	1050°C, 1120°C, 1200°C, 1220°C e 1240°C
PMN-PT/CFO	1050°C
PZT/CFO	1170°C
PBN/CFO	1120°C

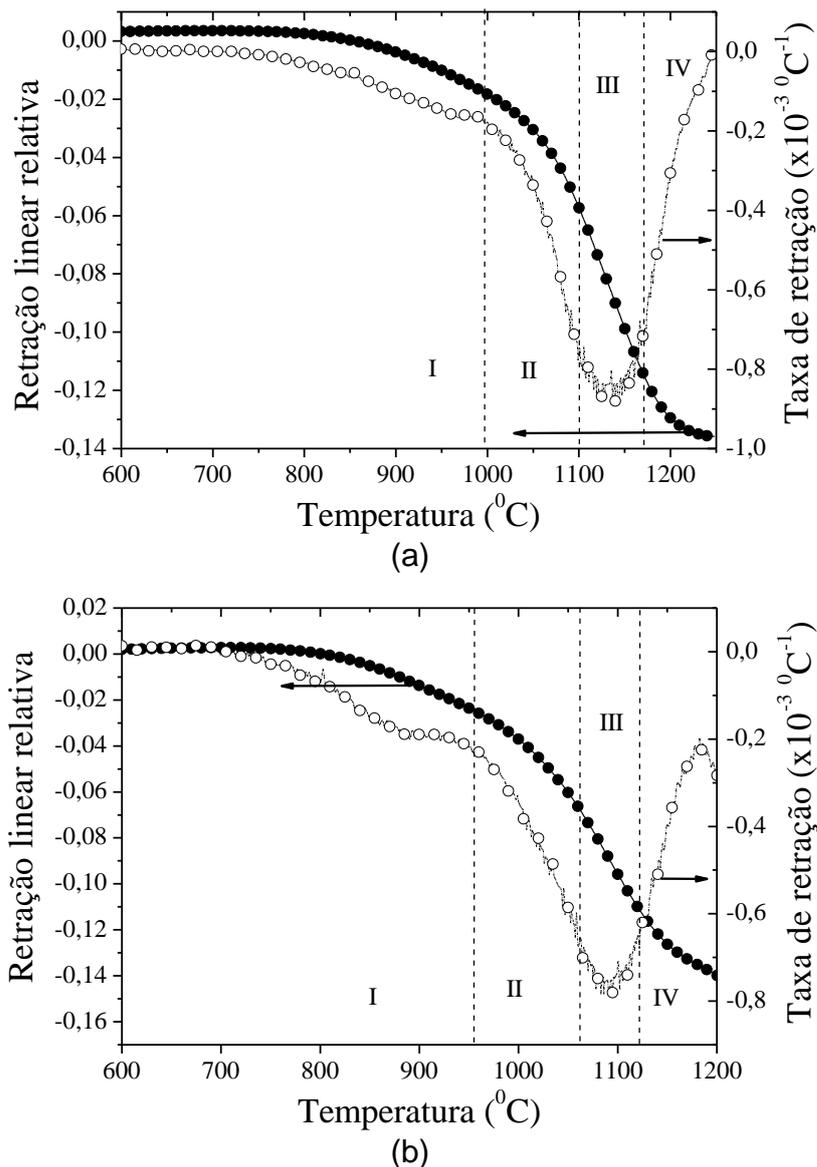
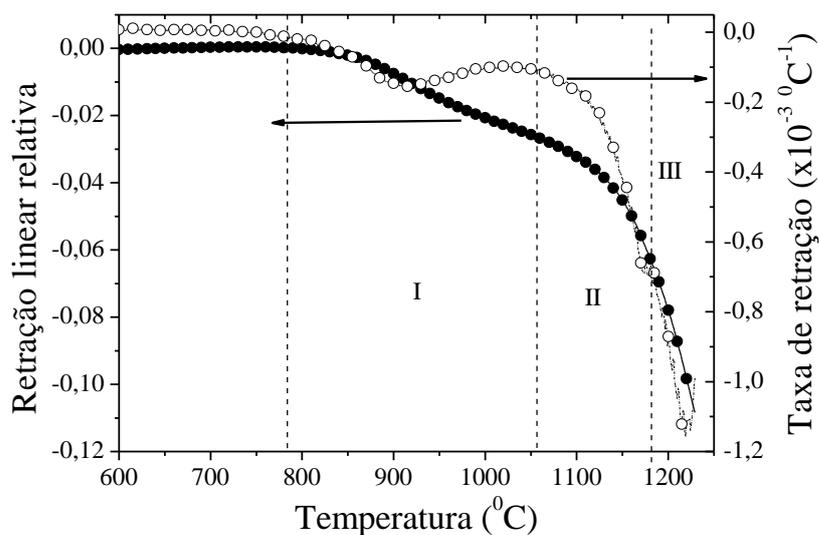
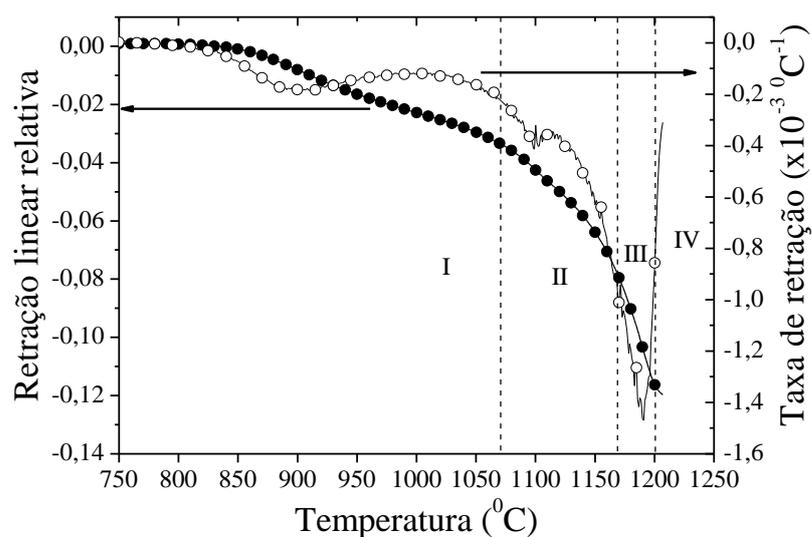


Figura 3. 4 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PMN-PT/NFO; e (b) PMN-PT/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

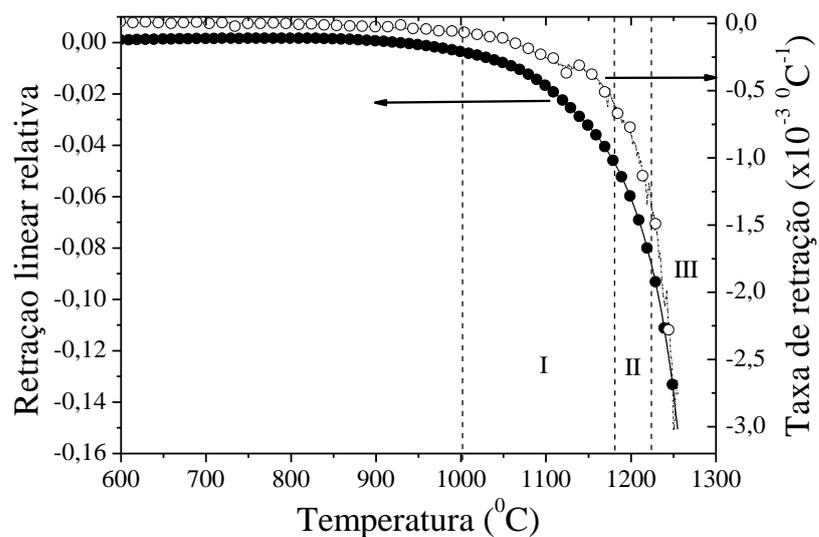


(a)

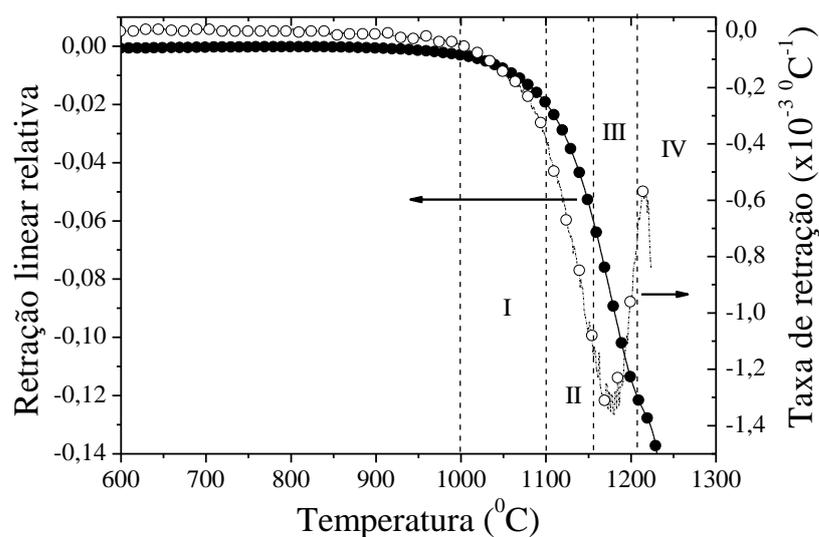


(b)

Figura 3. 5 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PZT/NFO; e (b) PZT/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.



(a)



(b)

Figura 3. 6 - Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para: (a) PBN/NFO; e (b) PBN/CFO. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

Após a obtenção de corpos cerâmicos dos materiais compósitos, assim como, das fases constituintes, as caracterizações estruturais, microestruturais, físicas, dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas foram realizadas.

3.2. Protocolos de Caracterização

3.2.1. Análise Estrutural e de Composição Química

Para a investigação das características estruturais como fases e simetria cristalina, foi utilizada a técnica de difração de raios x. A verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas das cerâmicas e dos compósitos foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, utilizando fichas padrões de bancos de dados, como o JCPDS-ICDD e CRYSTMET. Os perfis de difração de raios X das cerâmicas maceradas, após tratamento térmico a 500°C/30 min, foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura do tipo contínua, filtro de Ni, com 2θ entre 10° e 60° , a $2^\circ/\text{min}$, a temperatura ambiente. Esta técnica permitiu avaliar a integridade das fases constituintes após o processamento dos materiais compósitos, por meio de mudanças nos perfis de difração para diferentes condições de processamento.

Para a análise composicional dos compósitos foi utilizado a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios x, acoplada a um microscópio FEG, marca Philips, modelo XL30-FEG. A verificação da estequiometria macroscópica dos pós e dos corpos cerâmicos foi realizada utilizando um equipamento EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) da marca Shimadzu modelo EDX 800HS, com spot de 5mm.

3.2.2. Análise Microestrutural e Física

A análise microestrutural das fases constituintes e dos compósitos foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), JEOL (modelo JSM 5800 LV), para imagens no modo de elétrons retroespalhados (que permite identificar regiões cuja composição química). Foram realizadas micrografias de superfície de fratura e de superfícies polidas (em pasta de diamante de granulometria de $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$).

A análise de densidade aparente dos materiais foi realizada pelo método do empuxo (método de Arquimedes), a temperatura ambiente. Para as medidas, as amostras foram pesadas, primeiro fora d'água e, depois, dentro d'água. Daí, o valor da densidade aparente foi obtido a partir da expressão:

$$\rho(c) = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad \text{eq. 20}$$

onde $\rho(c)$ é a densidade aparente do corpo, $\rho(f)$ é a do fluido (na temperatura de medida), $W(a)$ é o peso do corpo na atmosfera, e $W(f)$ é o peso do corpo no fluido. A balança utilizada para esta medida foi a da marca Sartorius modelo BP 210D.

A densidade dos materiais compósitos foi calculada por meio da média ponderada (utilizando a propriedade soma) entre as densidades de cada fase dos materiais compósitos. Para o caso dos compósitos de PZT/NFO, a densidade calculada foi de $7,45\text{g/cm}^3$, o compósito ME de PBN/NFO apresentou densidade calculada de $6,01\text{g/cm}^3$ e o compósito formado por PMN-PT/NFO apresentou densidade calculada de $7,59\text{g/cm}^3$. O valor de densidade aparente foi calculado a partir da média entre 3 e 5 medidas, e o erro, o desvio médio entre as medidas.

3.2.3. Análise das Propriedades Dielétricas

Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica real e imaginária das cerâmicas em função da temperatura (25°C a 450°C) e frequência (de 100Hz a 1MHz) foi determinada a partir dos valores de condutância, G , e susceptância, B , obtidos por meio de um analisador de impedâncias marca HP, modelo HP 4194A. Supondo um circuito equivalente com um capacitor de placas paralelas, para a condição de espessura da amostra muito menor que o diâmetro, é possível determinar que as partes real e imaginária da permissividade elétrica é dada por:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad \text{eq. 21}$$

onde G é definido como sendo condutância e B como sendo a susceptância do material, sendo a admitância complexa definida como $Y = G + iB$.

As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e com eletrodos de ouro, depositados via *sputtering*, no intervalo de freqüências de campo de excitação de 100Hz a 1 MHz, entre 25°C e 450°C, com a taxa de 2 K/min, durante o resfriamento. Para isso foi utilizado um sistema de aquecimento construído no próprio grupo de cerâmicas ferroelétricas (GCFerr). O sistema de temperatura e o analisador de impedâncias são interfaceados a um microcomputador para a aquisição dos dados, cálculo de ϵ' e ϵ'' e o controle da temperatura do sistema. Um esquema representativo do sistema de medida é apresentado na Figura 3. 7.

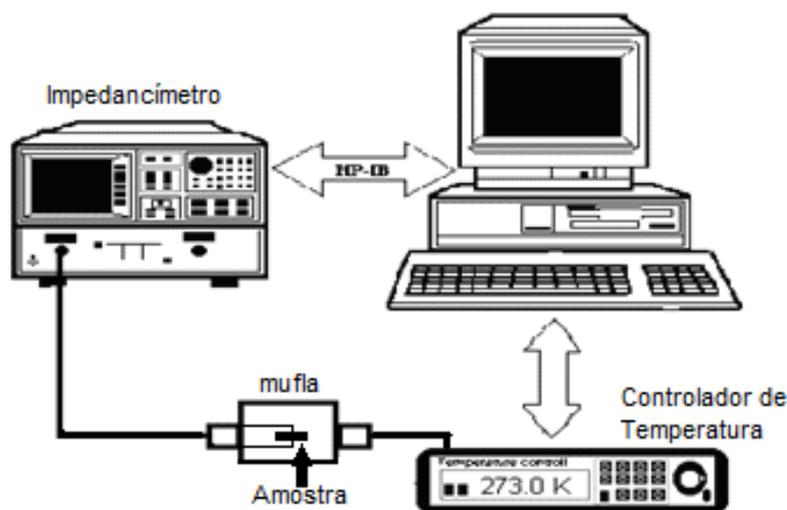


Figura 3. 7 - Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica.

Resistividade Elétrica dc

As medidas de resistividade elétrica dc foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e com eletrodos de ouro, depositados via *sputtering*, no intervalo de temperatura entre 25°C e 450°C, com a taxa de 2 K/min. Para isso foi utilizado um sistema de aquecimento construído no próprio grupo de cerâmicas ferroelétricas (GCFerr). A resistividade dc foi calculada pela medida da resistência das amostras medidas por meio de um eletrômetro (marca Keithley modelo 617).

Ciclos de Polarização Elétrica vs Campo Elétrico

As medidas do ciclo de polarização elétrica em função do campo elétrico foram realizadas em uma interface computadorizada, aplicando um campo elétrico bipolar de frequência de 10 Hz, a temperatura ambiente, até o campo elétrico de saturação de cada amostra. As amostras possuíam a dimensão de 4x4x1mm. Os dados foram coletados com base em um circuito de dois ramos do tipo *Sawer-Tower* [69], representado na Figura 3. 8. O sistema é constituído por um circuito elétrico de dois ramos, um capacitivo e outro resistivo, associados em paralelo. Neste circuito, o ramo capacitivo possui dois capacitores, C_a e C , ligados em série que correspondem a um capacitor de um material dielétrico desconhecido e um capacitor comercial de valor conhecido, respectivamente. O ramo resistivo é formado por duas resistências comerciais de valores conhecidos R e r . Assim, é possível calcular a polarização elétrica como uma função do campo elétrico como sendo:

$$P = \frac{V_c C}{A} \quad \text{eq. 22}$$

onde V_c é a tensão medida no capacitor de capacitância C , e A é a área da amostra.

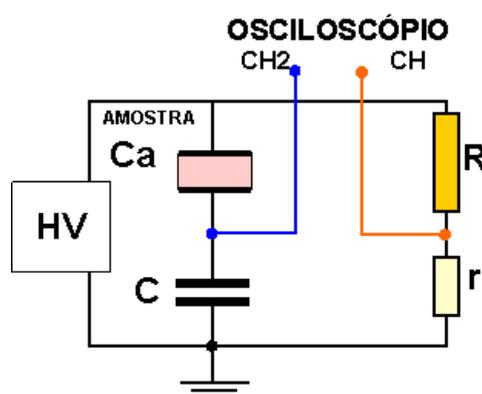


Figura 3. 8 - Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização da histerese ferroelétrica em materiais.

3.2.4. Análise das Propriedades Magnéticas

Curva de Magnetização vs. Campo Magnético

As propriedades magnéticas das fases ferritas e dos compósitos magnetoelétricos, sinterizados por prensados a quente, foram caracterizadas em um sistema PPMS da marca Quantum Design modelo 7100, em colaboração com o professor Dr. Adilson J. A. Oliveira e o aluno de mestrado Alexandre J. Gualdi, ambos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. As curvas de $M \times H$ foram obtidas a temperatura ambiente para campos magnéticos de até 9T.

Curva de Deformação vs. Campo Magnético

As medidas de deformação mecânica em função do campo magnético das fases ferritas e dos compósitos magnetoelétricos foram realizadas pela técnica capacitiva, sendo que o detalhamento do aparato experimental pode ser encontrado na referência [70]. Esta caracterização também foi realizada em parceria com o professor Dr. Adilson J. A. Oliveira e o aluno de mestrado Alexandre J. Gualdi, ambos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. As amostras utilizadas para a caracterização possuíam as dimensões de 4x4x1mm e foram utilizados campos magnéticos de até 9T.

3.2.5. Análise do Acoplamento Magnetoelétrico

Para a montagem do sistema de medida do coeficiente magnetoelétrico, partiu-se do fato de que a variação do campo magnético, em um material magnetoelétrico, gera polarização elétrica e, em consequência, diferença de potencial, se o material estiver no formato de um capacitor [41].

Assumindo que a voltagem induzida no capacitor, com a aplicação de um campo magnético, depende somente deste campo, ou seja, $V = f(H)$, é possível expandi-lo em séries de potência, como:

$$V = f(H) = \text{const.} + \alpha H + \beta H^2 + \gamma H^3 + \eta H^4 + \dots \quad \text{eq. 23}$$

fazendo a variação de V com relação a H, tem-se que

$$\frac{\partial V}{\partial H} = \alpha + 2\beta H + 3\gamma H^2 + 4\eta H^3 + \dots \quad \text{eq. 24}$$

Se o campo magnético H for uma sobreposição entre um sinal H dc e um pequeno sinal ac, tem-se que o campo magnético total terá a forma

$$H_{\text{tot}} = H + h_0 \sin(\omega t) \quad \text{eq. 25}$$

Substituindo a equação de H_{tot} na equação para a voltagem, e considerando $\left(\frac{h_0}{H}\right) \ll 1$, tem-se uma equação para a voltagem de medida V_{out} (podendo ser coletada por um amplificador Lock-in)

$$\begin{aligned} V_{\text{out}} &= \frac{H^4}{8} \left(\frac{8\alpha}{H^3} + \frac{16\beta}{H^2} + \frac{24\gamma}{H} + 32\delta \right) \left(\frac{h_0}{H} \right) \\ &= h_0 (\alpha + 2\beta H + 3\gamma H^2 + 4\delta H^3) = h_0 \left(\frac{dV}{dH} \right) \end{aligned} \quad \text{eq. 26}$$

Por outro lado, o coeficiente magnetoelétrico α pode ser re-escrito, para um capacitor de placas paralelas sob influência de um campo magnético, como:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial H_j} = \frac{\partial E_i}{\partial H_j} = \frac{1}{d} \frac{dV}{dH} = \frac{V_{\text{out}}}{h_0 d} \quad \text{eq. 27}$$

Uma montagem experimental para a determinação do coeficiente α é mostrada na Figura 3. 9. Como considerado nas equações acima, esta técnica é limitada a baixos campos alternados e isso influencia na amplitude do sinal de saída medido pelo lock in, como observado na eq. 27. A calibração do sistema é realizada verificando a voltagem de saída nula quando é inserida uma amostra não magnetoelétrica no sistema.

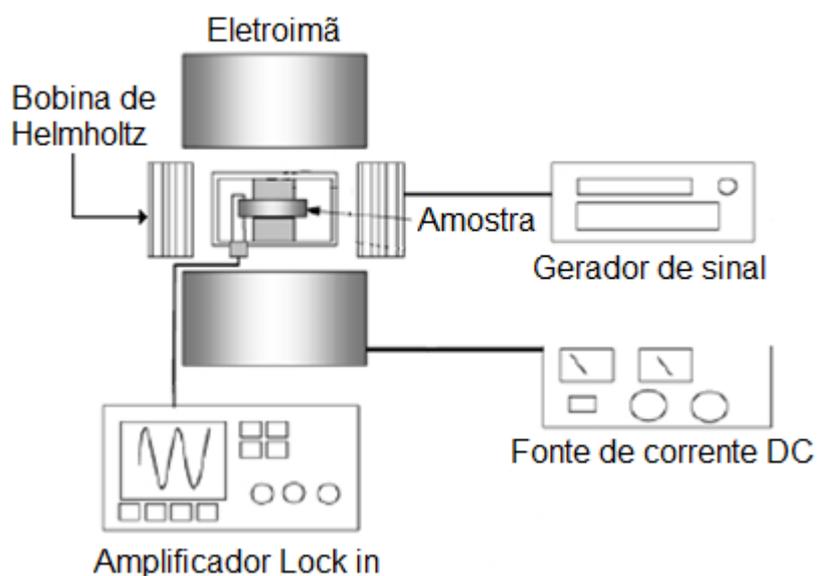


Figura 3. 9 - Esquema de montagem experimental para a determinação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, α .

A caracterização magnetoelétrica dos materiais compósitos, baseada no esquema da figura acima, foi implementada em colaboração com o professor Doutor Adilson A. J. de Oliveira e o aluno de doutorado Alexandre J. Gualdi, do laboratório GSM do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com a variação do campo magnético dc entre 0 e 1T sobreposto a um campo magnético AC de 10 Oe com frequência de 1kHz. Todas as amostras foram polarizadas eletricamente, a temperatura ambiente, com um campo elétrico de 2,5kV/cm por 30 min. A caracterização magnetoelétrica foi realizada na condição de direção de polarização elétrica e campo magnético paralelos, sendo caracterizado o coeficiente magnetoelétrico longitudinal ou α_{33} .

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentadas e discutidas as propriedades dos materiais compósitos com relação à dependência com parâmetros de processamento e tipos de fases constituintes utilizadas (ferroelétrica e/ou magnética). O capítulo está dividido em três seções. A primeira discute a obtenção e caracterização das fases constituintes. A segunda discute o processamento detalhado de todos os materiais compósitos, analisados neste trabalho, em busca da manutenção da integridade das fases constituintes combinada com características adequadas para a maximização do efeito magnetoelétrico. Também neste capítulo, é apresentado um protocolo de análise experimental que permitiu determinar condições de processamento por prensagem uniaxial a quente que garantisse uma relação otimizada entre integridade das fases constituintes e qualidade microestrutural dos compósitos. Finalmente, na terceira seção, a resposta magnetoelétrica é apresentada e avaliada quanto às propriedades individuais das fases constituintes para os materiais compósitos obtidos em condições otimizadas. Também nesta seção, é apresentada uma discussão geral sobre a relação entre integridade entre as fases constituintes e a resposta magnetoelétrica dos materiais compósitos estudados neste trabalho.

4.1. Propriedades Físicas, Estruturais, Microestruturais e Ferróicas das Cerâmicas Ferritas e Ferroelétricas

4.1.1. Fases Ferritas

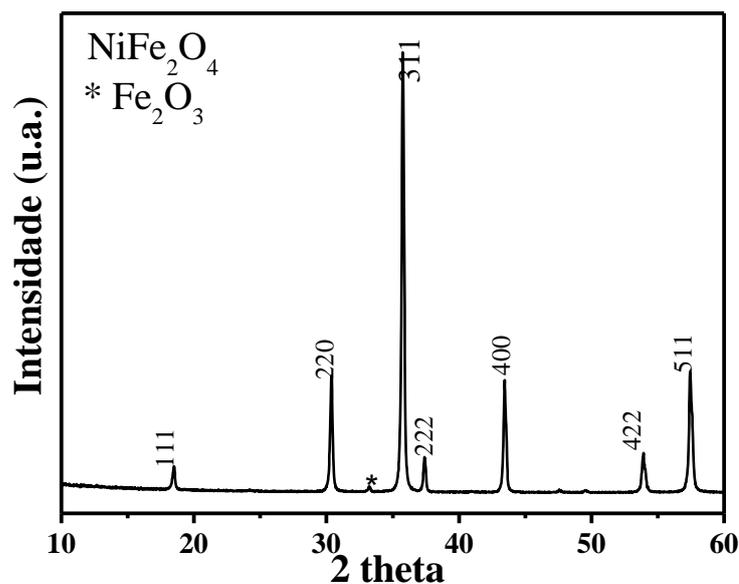
4.1.1.1. Caracterização dos Pós

Na Figura 4. 1 é apresentado os perfis de difração de raios X para os pós das composições NFO (Figura 4. 1a) e CFO (Figura 4. 1b), após o processo de calcinação. Para ambas as composições foram identificadas majoritariamente picos

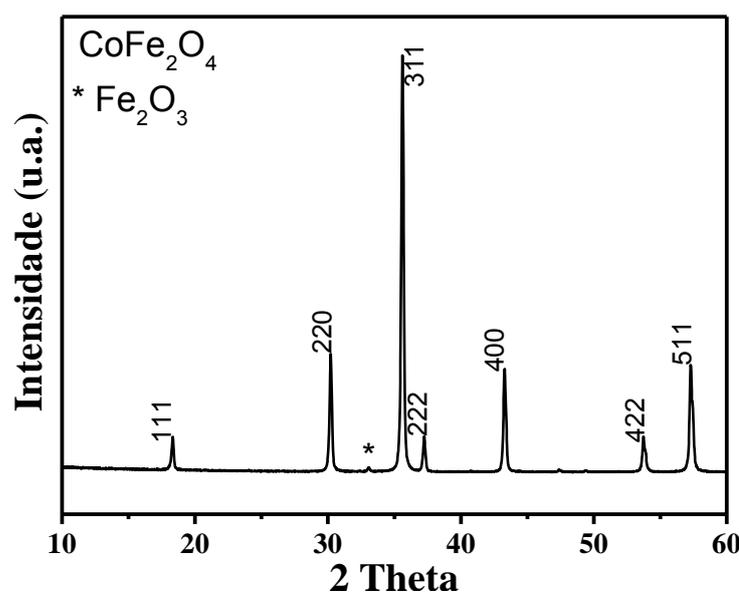
da estrutura espinélio, com simetria cúbica, esperada para esta classe de materiais, segundo base de dados JCPDS (ficha # 44-1485). Foram observados também, picos da fase precursora Fe_2O_3 não reagida (indicado pelo símbolo *, na Figura 4. 1), porém, com concentração inferior a 2% para o caso das duas composições.

Para a fase NFO, o parâmetro de rede a é $\sim 8,33 \text{ \AA}$, o que resulta em densidade esperada de aproximadamente $5,36 \text{ g/cm}^3$. Este valor é próximo ao esperado pela base de dados JCPDS (ficha # 44-1485). A estimativa do tamanho médio de cristalito utilizando a fórmula de Scherrer [71] resultou em valores de $\sim 180 \text{ nm}$. Este resultado é próximo ao tamanho estimado de grão, como é mostrado na micrografia de pó da Figura 4. 2a. Devido ao tamanho de partícula reduzida obtidos (pós nanométricos), é verificada regiões de aglomeração de partículas. Tal efeito é resultado da alta energia superficial das partículas devido ao aumento de sua área superficial [59].

A fase CFO apresentou parâmetro de rede a de $8,37 \text{ \AA}$, e densidade calculada de $\sim 5,32 \text{ g/cm}^3$. Assim como no caso da fase NFO, para a fase CFO foi encontrada concordância maior que 98% dos valores encontrados e os esperados (ficha padrão da base de dados JCPDS (#22-1086)), caracterizando a qualidade estrutural obtida para estes materiais. Para a fase CFO, o tamanho estimado de cristalito foi de 200 nm . Pela micrografia de pó da fase CFO, Figura 4. 2b, o tamanho de partícula é próximo aos valores estimados para o tamanho de cristalito. Comparando o parâmetro de rede a das fases NFO e CFO, observa-se um aumento de $\sim 0,6\%$, que é relacionado à troca dos íons de Ni^{2+} , com raio iônico de $0,69 \text{ \AA}$, por íons de Co^{2+} com raio iônico de $0,72 \text{ \AA}$ [67], na rede cristalina, assim como já observado em outros trabalhos, para diferentes substituições do íon Ni^{2+} , por Cu^{2+} . [72].



(a)



(b)

Figura 4. 1 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os pós calcinados de: (a) NFO; e (b) CFO. A indexação dos índices de Miller (hkl) refere-se às fases espinélio, ficha JCPDS #44-1485 e # #22-1086, para o NFO e CFO, respectivamente. O símbolo * indica a fase precursora de Fe₂O₃, com proporção menor que 2%, indexada pela ficha JCPDS # 39-0238.

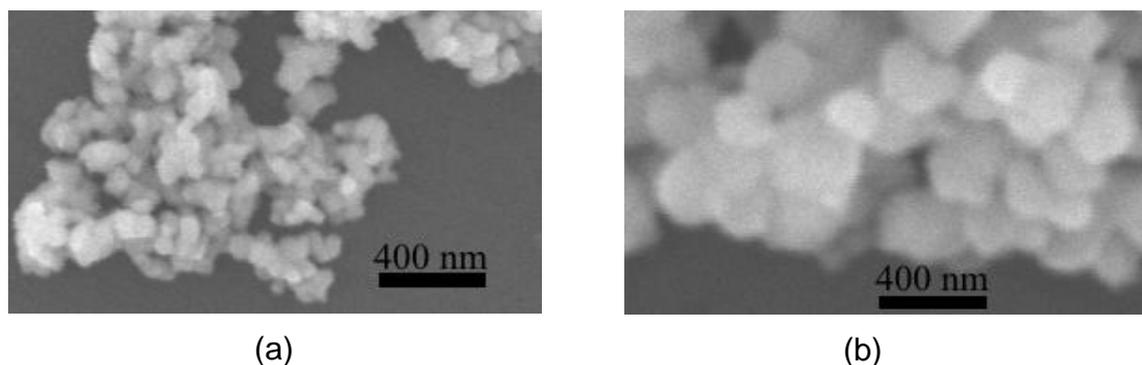


Figura 4. 2 - Micrografia dos pós calcinados (900°C/3h) e moídos de: (a) NFO; e (b) CFO.

4.1.1.2. Caracterização das Propriedades Estruturais e Microestruturais dos Corpos Cerâmicos

Os pós obtidos e analisados na seção anterior foram utilizados para o estudo de densificação e de caracterização das propriedades estruturais, microestruturais, elétrica e magnética das fases NFO e CFO. Como discutido na seção 3.1.1, foi escolhido um intervalo de temperatura entre 1000°C e 1250°C, com rampa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min e patamar de 4h.

Assim como no caso dos pós, os corpos cerâmicos sinterizados apresentam perfil de difração de raios X típico da fase espinélio cúbica (mostrado na Figura 4. 1), porém, sem presença da fase Fe_2O_3 , indicando que durante o processo de sinterização, ocorreu difusão dessa fase na estrutura espinélio, como é esperado segundo o diagrama de fases desse sistema. O cálculo do parâmetro de rede, para os corpos cerâmicos de NFO e CFO, é mostrado na Figura 4. 3. O parâmetro de rede a apresenta dependência com as regiões de sinterização (indicadas pelas linhas pontilhadas na Figura 4. 3). Na região II, que se estende de 1000°C a 1170°C para o NFO e entre 1000°C e 1120°C para a fase CFO, o parâmetro de rede aumenta com o acréscimo da temperatura. Na região III, entre 1170°C e 1240°C para o NFO e entre 1120°C e 1180°C para o CFO, o parâmetro de rede a decresce com o aumento de temperatura, e, finalmente, na região IV, acima de 1240°C para a fase NFO, e acima de 1180°C para a fase CFO, o parâmetro de rede tem ligeiro acréscimo. Observa-se que apesar de haver a tendência apresentada entre as regiões citadas acima para as duas ferritas, a dispersão do valor de parâmetro de rede para as ferritas de cobalto é menor, em comparação com os valores da ferrita

de níquel. O acréscimo do parâmetro a observado na região II pode evidenciar a formação de Fe^{2+} durante a sinterização, já que este íon possui maior raio iônico (0,76 Å) quando comparados com o íon Fe^{3+} (0,64 Å) (esperado para as fases NFO e CFO) e/ou a difusão da fase Fe_2O_3 observada nos perfis de DRX na estrutura da fase espinélio (como esperado para esta região de temperatura). A maior variação de a , nesta região, para o caso da fase NFO, pode evidenciar que os processos de formação de Fe^{2+} e/ou a difusão da fase Fe_2O_3 foi maximizada. Outro fato observado é que a formação e o aumento da concentração de Fe^{2+} em ferritas, principalmente de níquel [52,73,74] é facilitada com o aumento da temperatura de sinterização. Por outro lado, na região III, o parâmetro a cai passando por um mínimo, que pode evidenciar o final da difusão da fase Fe_2O_3 , gerando melhor acomodação dos íons na estrutura espinélio. Outro fator que pode diminuir o parâmetro a é a formação dos íons de Ni^{3+} , para o caso do NFO e formação de Co^{3+} , no caso da fase CFO. Estes íons possuem raio iônico menor (0,62 Å e 0,61 Å, respectivamente) que os íons esperados para estas estruturas ($\text{Ni}^{2+}=0,72$ Å e $\text{Co}^{2+}=0,75$ Å). Já a região IV, que apresenta um pequeno aumento quando comparada a região III, pode ser resultado de alta taxa de formação de Fe^{2+} , assim como, do início de formação de uma liga Ni-Fe (liga γ) que pode ser vista a altas temperaturas de tratamento térmico [75].

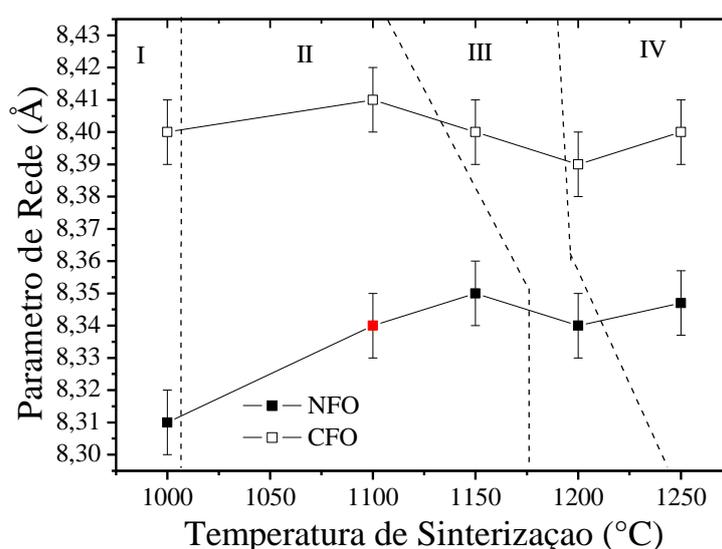
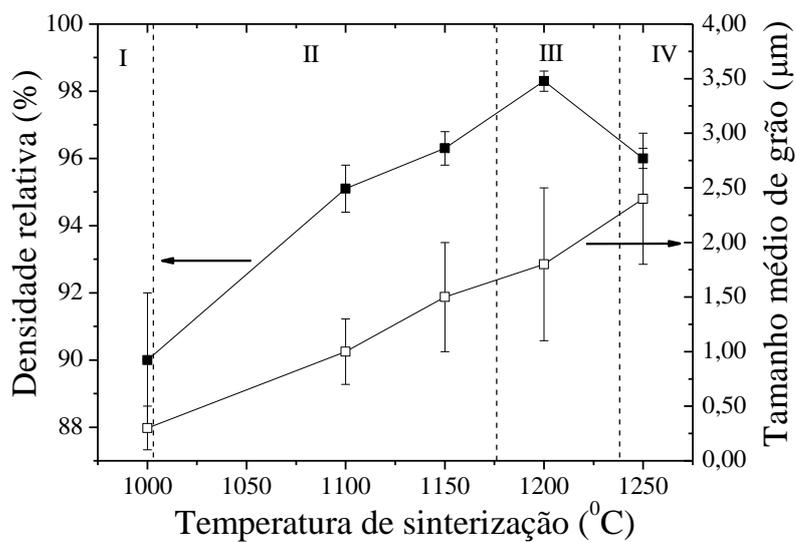
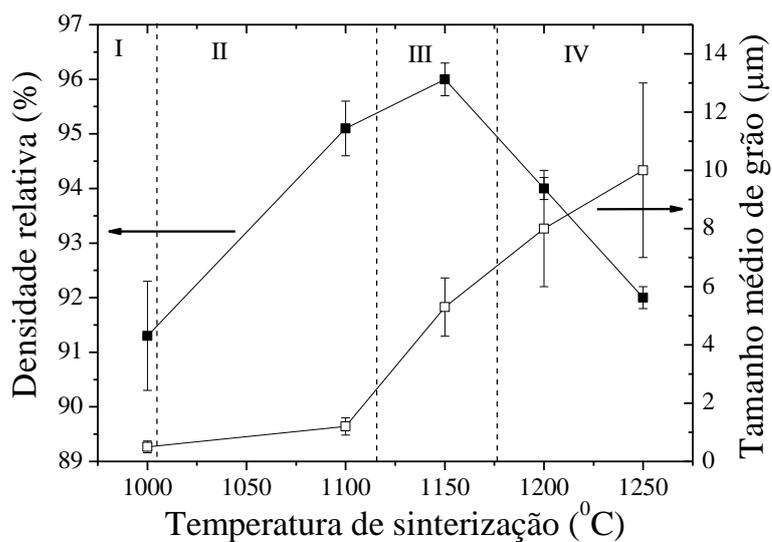


Figura 4. 3 – Parâmetro de rede estimado a partir dos perfis de DRX para as ferrita de níquel e de cobalto, sinterizadas a diferentes temperaturas. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

Na Figura 4. 4 são mostradas a dependência da densidade aparente e do tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização para as fases NFO e CFO. Observa-se que o valor de densidade aparente foi maximizado, para ambos os sistemas (~98% para NFO e 96% para CFO), na região III, que é a região do estágio intermediário de sinterização. Para as regiões I e II, é observado acréscimo da densidade aparente. O aumento da densidade aparente, nessas regiões de temperatura, é relacionado ao tipo de cinética de sinterização, visto que da região I para II, a sinterização se aproxima dos estágios densificantes (principalmente intermediário). Para região IV, é observado decréscimo da densidade aparente. Tal fato é relacionado ao processo final de sinterização, onde ocorre crescimento de grão, sem densificação, ou mesmo, aparecimento de poros intra-grãos [65,76]. Como consequência da evolução dos estágios de sinterização, no intervalo de temperatura estudado, observa-se, para ambas as fases, o aumento do tamanho médio de grão (cerca de sete vezes para o caso da fase NFO e vinte vezes para a fase CFO).



(a)



(b)

Figura 4. 4 – Dependência da densidade aparente e do tamanho médio de partícula com a temperatura de sinterização para: (a) NFO; e (b) CFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

4.1.1.3. *Propriedades Elétricas e Magnéticas dos Corpos Cerâmicos*

Na Figura 4. 5, é visto o comportamento da resistividade elétrica a temperatura ambiente para as ferritas de níquel e de cobalto em função da temperatura de sinterização. Como esperado, observa-se a diminuição da resistividade elétrica da ferrita de níquel (de 2,5MΩm para 0,1 MΩm). Para a de cobalto, os valores de resistividade elétrica são da ordem de $10^5 \Omega\text{m}$, independente da temperatura de sinterização. Como discutido na seção 4.1.1.2, o aumento da temperatura de sinterização resultou em modificações no parâmetro de rede a que sugere a formação de íons de Fe^{2+} , com maior concentração para as ferritas de níquel. Sabe-se que o principal mecanismo de condução em ferritas é devido a elétrons de íons de mesmo elemento, com diferentes valências, em sítios cristalográficos equivalentes, ou condução via “*hopping*” [52,74]. Também foi observado que a concentração de íons de Fe^{2+} aumenta com o acréscimo da temperatura de sinterização [52,73,74], principalmente para as de níquel. Assim, o decréscimo da resistividade elétrica das ferritas de níquel com o aumento da temperatura de sinterização devido à formação do par $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ é o que permite condução eletrônica. Já para o caso da ferrita de cobalto, o fato do cobalto assumir vários estados de valência (o que gera balanceamento de cargas), no mesmo intervalo de temperatura de formação dos íons de Fe^{2+} , pode inibir o aumento da condutividade elétrica devido à maior concentração de Fe^{2+} com o aumento da temperatura de sinterização. Em geral, devido a esta propriedade, o cobalto é utilizado como dopante para aumento da resistividade elétrica em materiais formados por sistemas que possuem ferro em sua constituição, como no caso dos materiais ferroelétricos tungstato de ferro e chumbo (PFW), niobato de ferro e chumbo (PFN) e tantalato de ferro e chumbo (PFT) [77].

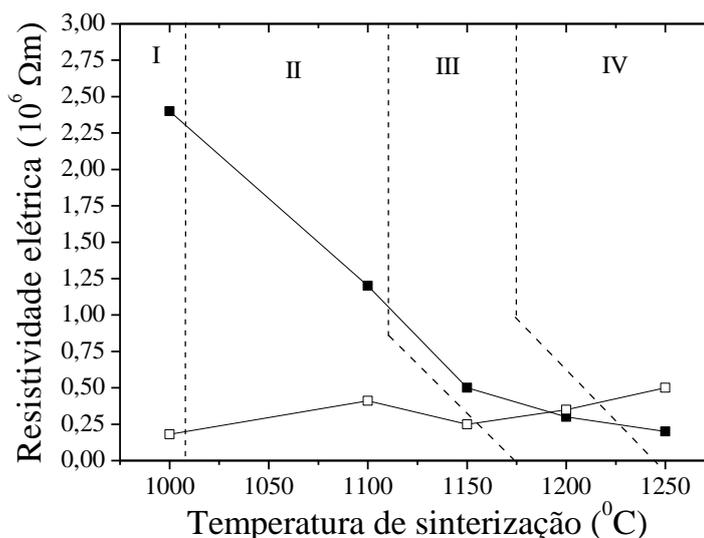


Figura 4. 5 – Resistividade elétrica, a temperatura ambiente, para as ferritas de níquel (símbolo cheio) e de cobalto (símbolo vazio) em função da temperatura de sinterização. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas pontilhadas delimitam a região de temperatura estimada para o estágio: I, pré-inicial; II, inicial; III, intermediário; e IV, estágio final de sinterização.

Na Figura 4. 6 é apresentada a dependência da magnetização de saturação (a campos de 5T) e do campo coercitivo das ferritas de níquel (Figura 4. 6a) e de cobalto (Figura 4. 6b) em função da temperatura de sinterização. Observou-se que, independente da fase analisada, os valores de campo coercitivo diminuem e de magnetização de saturação aumentam com o acréscimo da temperatura de sinterização. A diminuição dos valores de campo coercitivo ocorre como conseqüência do aumento do tamanho médio de grão, verificado para as duas fases na Figura 4. 4. O decréscimo do campo coercitivo com o aumento do tamanho de grão foi observado em outros trabalhos que investigam a influência do processamento nas propriedades magnéticas de sistemas ferritas [72,73,74,78]. Estes trabalhos relacionam o acréscimo do tamanho de grão com o aumento do número de domínios magnéticos e, em conseqüência, o número de paredes de domínio. A magnetização via movimento de parede de domínio requer menor energia que a rotação desses domínios [52]. Assim, um maior número de paredes de domínios exigiria menor energia para a magnetização do material, ou seja, menor campo coercitivo, como observado.

O aumento do valor da magnetização de saturação das fases NFO e CFO, com o aumento da temperatura, pode estar relacionado com características microestruturais como densidade aparente que aumenta a tensão mecânica, ou

devido à formação de Fe^{2+} durante o processo de sinterização. Como visto na seção 2.2.3, as propriedades magnéticas das ferritas de níquel e de cobalto, são determinadas, no caso ideal, somente pela magnetização dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} presentes no sítio B (ou octaedral). Nesta configuração, o momento magnético dos íons de Fe^{+3} se distribui igualmente nos sítios A (tetraedral) e B, e, devido ao alinhamento antiparalelo destes sítios, se cancelam [51,52]. Assim, somente os íons Fe^{2+} e Co^{2+} são os responsáveis pelos valores de magnetização das ferritas NFO e CFO. Porém, a formação de Fe^{+2} , durante a sinterização, que possui momento magnético menor que o Fe^{+3} ($\text{Fe}^{+2} = 4\mu_B$ e $\text{Fe}^{+3} = 5\mu_B$), pode gerar desbalanceamento do momento magnético resultante das células unitárias, aumentando o valor total da magnetização. Outro fato observado é que, na comparação da resposta magnética das fases NFO e CFO, se verifica o caráter de material ferromagnético duro, no caso do CFO, e de ferromagnético mole para o caso do NFO. Segundo MOULSON [52], ferritas de cobalto apresentam altos valores de H_c (10^5 Am^{-1} (10^3 Oe)), pois possuem altos valores de anisotropia magnética, e são uma das únicas exceções ao grupo das ferritas, que apresentam propriedades de materiais ferromagnéticos moles.

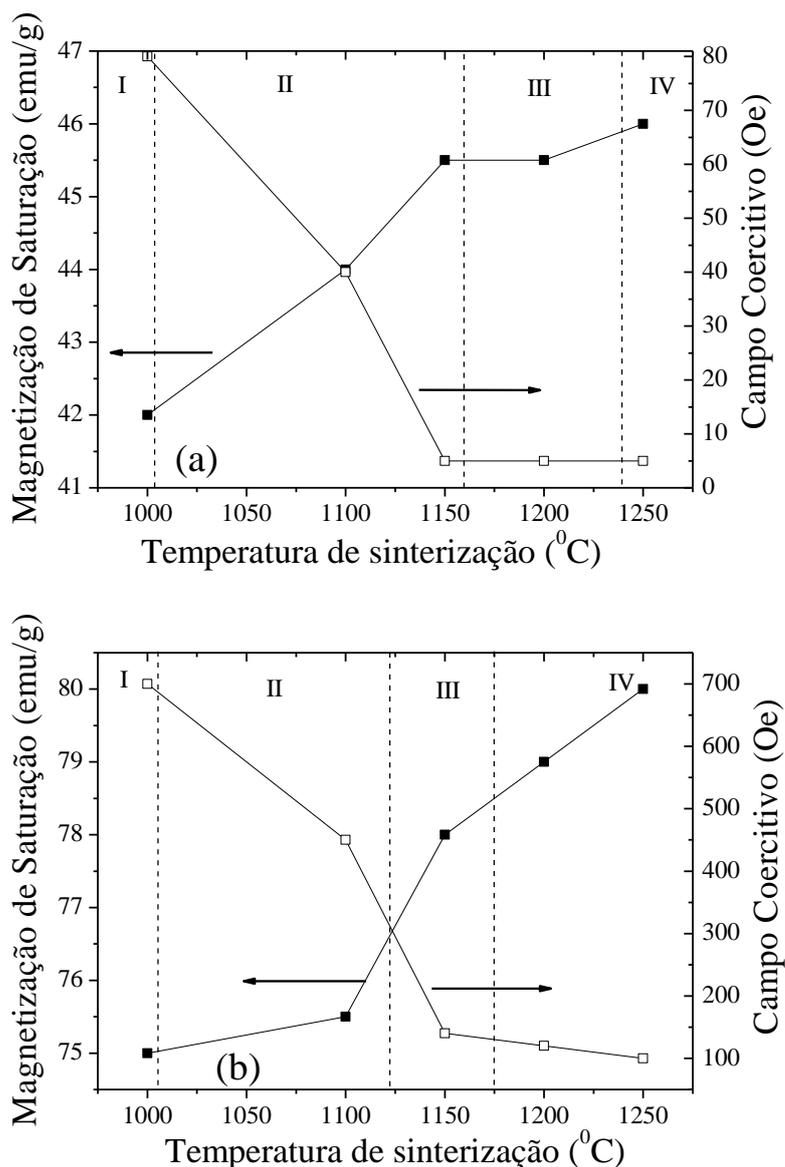


Figura 4. 6 - Dependência da magnetização de saturação e do campo magnético coercitivo com a temperatura de sinterização para: (a) NFO; e (b) CFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos. As linhas tracejadas delimitam as regiões de retração linear determinadas pela Figura 3. 2.

Como discutido na seção 2.2.5, em meios compósitos, é desejado que as ferritas apresentem altos valores de resistividade elétrica, combinados com altos valores de magnetização de saturação e de densidade aparente. Como visto nesta seção, as condições que exibem tais características foram aquelas sinterizadas a 1100°C para o caso da fase NFO. Por outro lado, para a fase CFO, temperaturas de

sinterização entre 1100°C e 1200°C podem ser utilizadas na obtenção de materiais compósitos magnetoelétricos.

4.1.2. Fases Ferroelétricas

Cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT, PZT e PBN foram obtidas segundo método descrito na seção 3.1, que foi baseado em condições otimizadas de processamento por estudos realizados por outros membros do GCFerr [91-93]. Assim, esta seção discutirá as propriedades microestruturais e dielétrica dessas fases, do ponto de vista de resposta maximizada para cada sistema ferroelétrico.

4.1.2.1. Caracterização dos Pós

Na Figura 4. 7 são mostrados os perfis de difração de raios X dos pós das fases ferroelétricas de PZT, PMN-PT e PBN, respectivamente. As fases esperadas foram observadas em todos os casos, sem presença de traços de fases espúrias. A cerâmica de PZT apresentou a coexistência das fases perovskita com simetria tetragonal e romboédrica [79]. No caso do PMN-PT, a cerâmica apresentou fase pseudo-cúbica perovskita [80]. E no caso da cerâmica de PBN, foi observada a mistura das fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e ortorrômbica (TBO) [81]. Estas características são esperadas, pois estes sistemas estão localizados no CFM de cada sistema, onde é observada a coexistência de duas simetrias da mesma estrutura.

Na Figura 4. 8 observa-se as micrografias dos pós calcinados e moídos das fases ferroelétricas utilizadas. Em geral, observa-se que para os casos do PZT e do PMN-PT, há partículas com tamanho abaixo de 1 μ m, porém com regiões de aglomeração. Para o caso do PBN, observaram-se partículas de tamanhos dispersos, desde grãos com tamanho menor que 1 μ m até partículas com tamanho próximo de 2 μ m. O aumento do tamanho de partícula para o caso do PBN é resultado da alta temperatura de calcinação relativamente aos outros sistemas estudados.

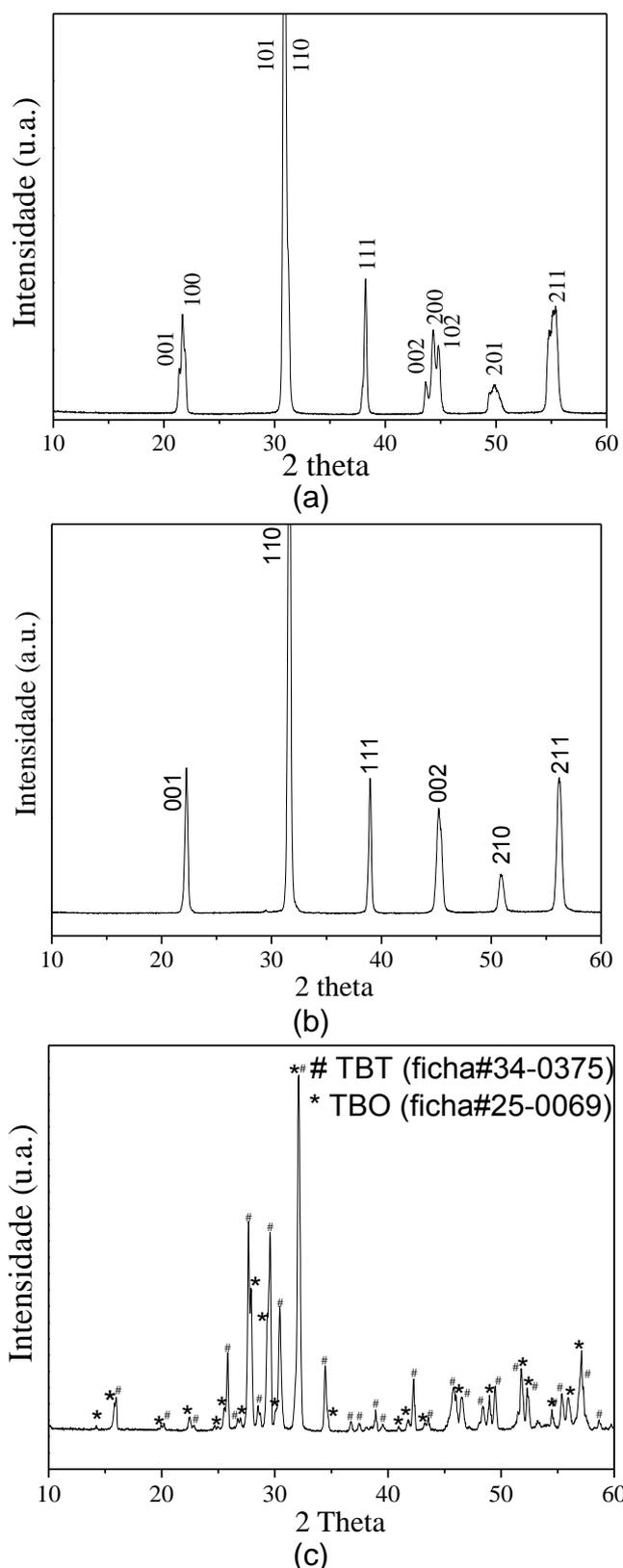


Figura 4. 7 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os pós calcinados e moídos das fases ferroelétricas de: (a) PZT (ficha JCPDS # 33-0784); (b) PMN-PT (ficha JCPDS # 39-1007); e (c) PBN (fichas # 34-0375 e #25-0069 para as fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e tungstênio-bronze ortorrômbica (TBO), respectivamente).

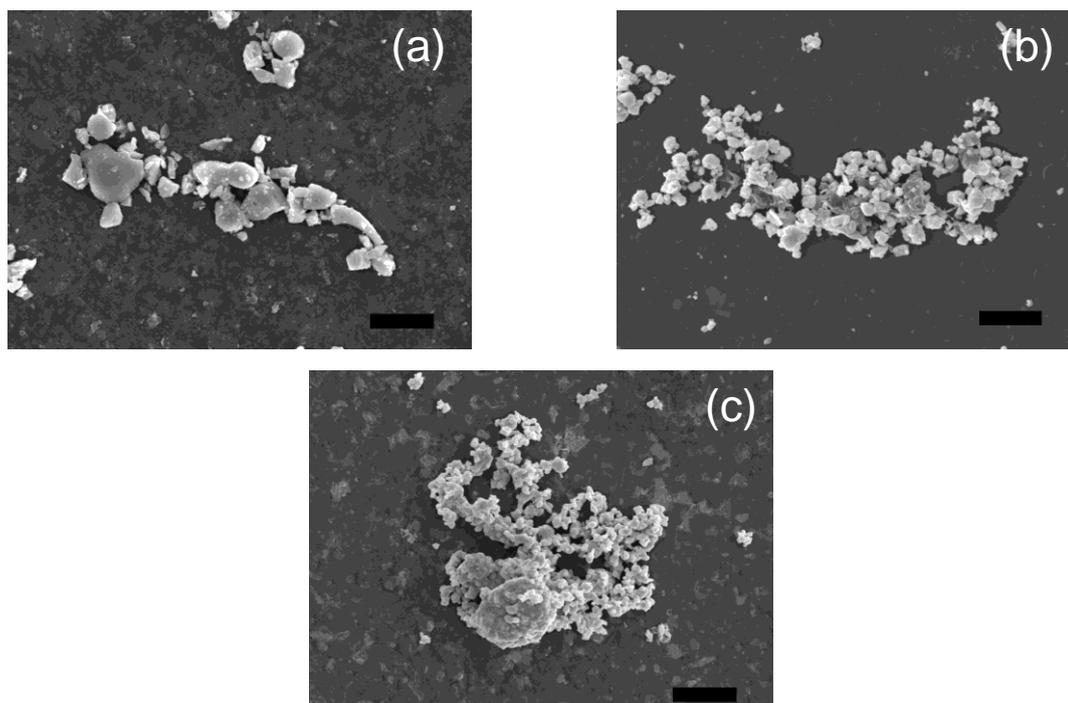


Figura 4. 8 - Micrografia dos pós calcinados e moídos de: (a) PBN (1240°C/2h); (b) PMN-PT (900°C/4h); e (c) PZT (1100°C/3h). Barra de 2 μ m.

4.1.2.2. Caracterização das Propriedades Estruturais e Microestruturais dos Corpos Cerâmicos

Os pós obtidos e analisados na seção anterior foram utilizados na densificação dos corpos cerâmicos ferroelétricos, para subsequente caracterização das propriedades dielétrica e ferroelétrica destas fases. Os perfis de difração de raios X das amostras sinterizadas (nas condições descritas na seção 3.1.1) e maceradas de PZT, PMN-PT e PBN estão apresentados na Figura 4. 9. As fases esperadas foram observadas como majoritárias em todos os casos. A cerâmica de PZT apresentou a fase perovskita com simetria tetragonal, todavia com traços da fase ZrO₂. No caso do PMN-PT, a cerâmica apresentou fase perovskita pseudo-cúbica. E no caso da cerâmica de PBN, foi observada a mistura das fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e ortorrômbica (TBO). Traços da fase ZrO₂, para cerâmica de PZT, podem ser provenientes ou da entrada preferencial do nióbio (utilizado como dopante), no sítio ocupado pelos íons Zr⁴⁺ (sítios B da estrutura perovskita), tal que uma pequena concentração de ZrO₂ não tenha reagido, ou que, durante o

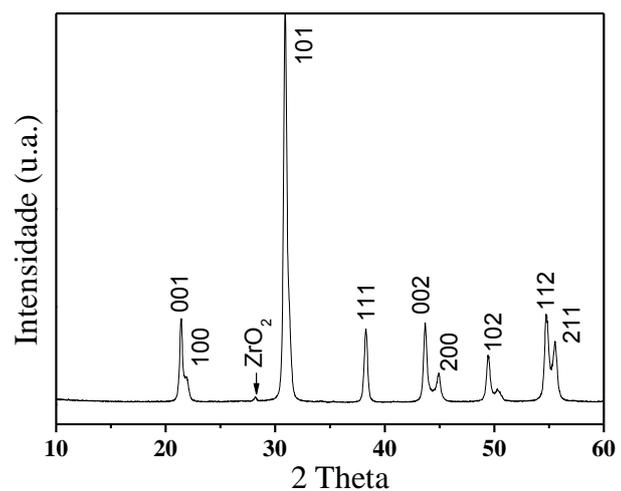
tratamento térmico (calcinação e/ou sinterização), a perda de PbO, por volatilização tenha resultado na precipitação da fase ZrO_2 devido a sua menor estabilidade na estrutura do PZT[47]. No entanto, como não foi visto traços desta fase no perfil de DRX do PZT calcinado (Figura 4. 7), esta fase pode ser proveniente de perda de PbO na sinterização, mesmo com o controle de atmosfera rica em óxido de chumbo.

Na

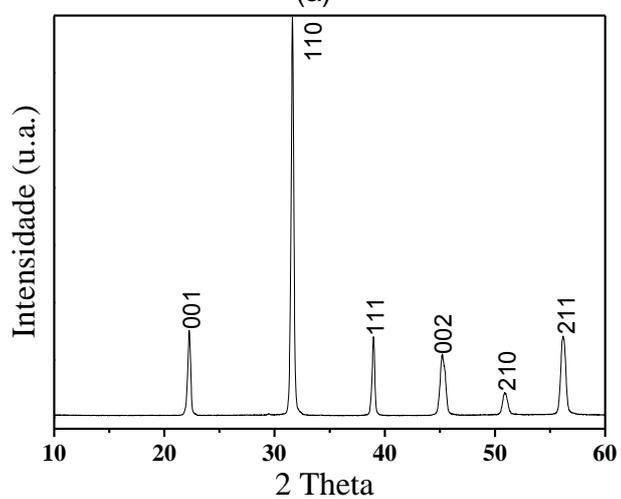
Tabela 4. 1 pode ser visto os valores de densidade aparente para as cerâmicas ferroelétricas de PZT, PMN-PT e PBN. Observa-se que, para as três composições, foram obtidos valores acima de 96%, o que permitiu realizar as caracterizações elétricas.

Tabela 4. 1– Densidade aparente das cerâmicas ferroelétricas sinterizadas convencionalmente (1245°C/3,5h, 1240°C/3h e 1280°C/2h para o PZT, PMN-PT e PBN, respectivamente).

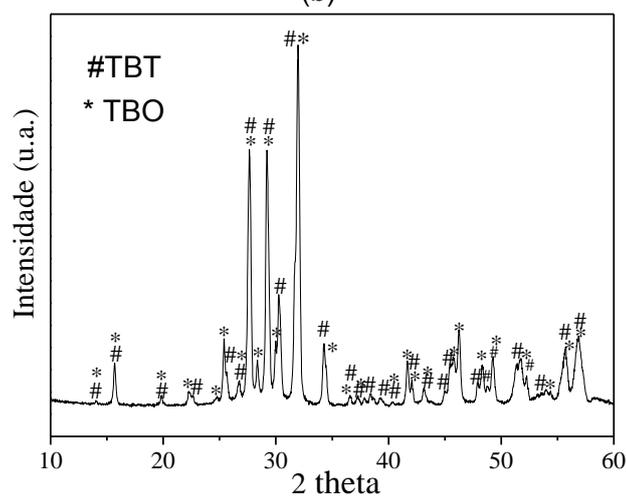
Material	Densidade Aparente (%)
PZT	96,3±0,3
PMN-PT	97,5±0,2
PBN	96,2±0,4



(a)



(b)



(c)

Figura 4. 9 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas para: (a) PZT (ficha JCPDS # 33-0784). A fase indicada com a seta foi indexada por ZrO_2 (ficha JCPDS # 01-0750); (b) PMN-PT (indexação baseada na ficha JCPDS # 39-1007); e (c) PBN (indexação foi baseada nas fichas # 34-0375 e #25-0069 para as fases tungstênio bronze tetragonal (TBT) e tungstênio-bronze ortorrômbica (TBO), respectivamente.

4.1.2.3. Caracterização das Propriedades Dielétricas e Ferroelétricas dos Corpos Cerâmicos

A Figura 4. 10 representa o comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura para frequências entre 1kHz e 1MHz para as cerâmicas de PZT, PMN-PT e PBN. Para o caso da cerâmica de PZT (Figura 4. 10a) é observado um máximo nos valores de permissividade elétrica associado à transição de fase ferroelétrica para a temperatura de 362°C, próximo a esperada, para esta composição segundo o seu diagrama de fases (365°C) [79]. Nesta temperatura são observados valores de permissividade elétrica real de ~38000. Este material apresenta, a temperatura ambiente, permissividade elétrica próxima de 1100 e perdas dielétricas (ϵ'/ϵ'') próximas de 0,01.

É possível observar que, para o caso da cerâmica de PMN-PT (Figura 4. 10b), a curva de permissividade elétrica vs temperatura, apresenta um máximo para temperaturas de ~155°C com valor da permissividade elétrica relativa de ~29000. Também é possível verificar a presença de dispersão dos valores de permissividade elétrica com a frequência, assim como, aumento da temperatura de máximo com relação à frequência. Tal comportamento é típico de materiais relaxores [48,80], e já esperado para essa composição. A temperatura ambiente, este material apresenta permissividade elétrica relativa de ~4000 com perdas dielétricas de ~0,02. Os resultados obtidos a permissividade elétrica para este material são aquelas esperadas pelo diagrama de fase deste sistema e próximas ao encontrado por outros autores [80,82].

Para o sistema PBN (Figura 4. 10c) foi observado uma anomalia associada à transição de fase em temperaturas próximas de 290°C, com valores de permissividade elétrica relativa de ~9000. A temperatura ambiente, foram encontrados valores de ~ 1100 e fator de perda dielétrica de ~0,01. Para esta composição, monocristais de PBN apresentam transição de fase a uma temperatura de 290°C[50,83], o que confirma a qualidade das fases obtidas neste trabalho. Outro fator importante, é a variação da permissividade elétrica para temperaturas próximas a ambiente. Para um intervalo de temperatura entre 25°C e 75°C, o PZT apresenta variação da constante dielétrica de ~3%, o PMN-PT, de ~20% e o PBN de ~11%. Nota-se que esta variação é relacionada à temperatura de transição de fase do

sistema, onde quanto maior a temperatura de transição de fase, menor é a variação da permissividade elétrica.

Assim, pelas características apresentadas pelas propriedades dielétricas das fases PZT, PMN-PT e PBN, atesta-se indiretamente a manutenção da estequiometria das cerâmicas, pois temperaturas de transição próximas as esperadas mostram a qualidade estequiométrica da composição.

O ciclo de polarização em função do campo elétrico, a temperatura ambiente, para as cerâmicas ferroelétricas de PZT, PMN-PT e PBN são mostradas na Figura 4.11. Observa-se que todas as cerâmicas apresentaram ciclo histerese entre polarização e campo elétrico aplicado, esperado para esta classe de materiais. Para o caso da fase PZT, foram obtidos valores de polarização de saturação (P_r) de $\sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, de polarização remanescente de $\sim 21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e valores de campo coercitivo de $\sim 14\text{kV}/\text{cm}$. Tais valores são esperados para este sistema [79,84], e também maximizados, quando comparados aos valores obtidos para outras concentrações de Ti/Zr, mostrando que este material apresenta-se na região de CFM deste sistema, como esperado. Para o caso do PMN-PT, valores obtidos de P_s , P_r e E_c são de $\sim 35\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $31\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $7\text{kV}/\text{cm}$, respectivamente. Esta composição apresenta propriedades maximizadas, quando comparadas aos valores de polarização encontrados para outras concentrações de PMN/PT [82]. Nas cerâmicas de PBN foram encontrados valores de P_s , P_r e E_c de $\sim 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $13\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $13 \text{ kV}/\text{cm}$, o que concorda em $\sim 90\%$ aos valores encontrados [83]. Outro fato observado é que a área da curva de histerese ferroelétrica é diferente para os sistemas estudados, onde a maior é a das cerâmicas de PZT, seguida pela cerâmica de PBN e, a com área menor, a de PMN-PT. O processo de histerese no ciclo de P vs E é resultado do gasto de energia necessário para orientar a polarização na direção do campo elétrico. Este fato está diretamente relacionado à mobilidade dos domínios ferroelétricos, que aumenta para temperaturas mais próximas a temperatura de transição de fase ferroelétrica. Como pode ser observada para o caso do PZT, que apresenta transição de fase a temperaturas próximas de 365°C , a área da curva foi maior, mostrando que a mobilidade dos domínios elétricos é baixa. Essa mobilidade aumenta para o caso da cerâmica de PBN, que apresenta transição de fase em 290°C , e também para o caso da cerâmica de PMN-PT, que apresenta temperatura

de transição de fase em $\sim 150^{\circ}\text{C}$, que apresenta menor área na curva de histerese ferroelétrica.

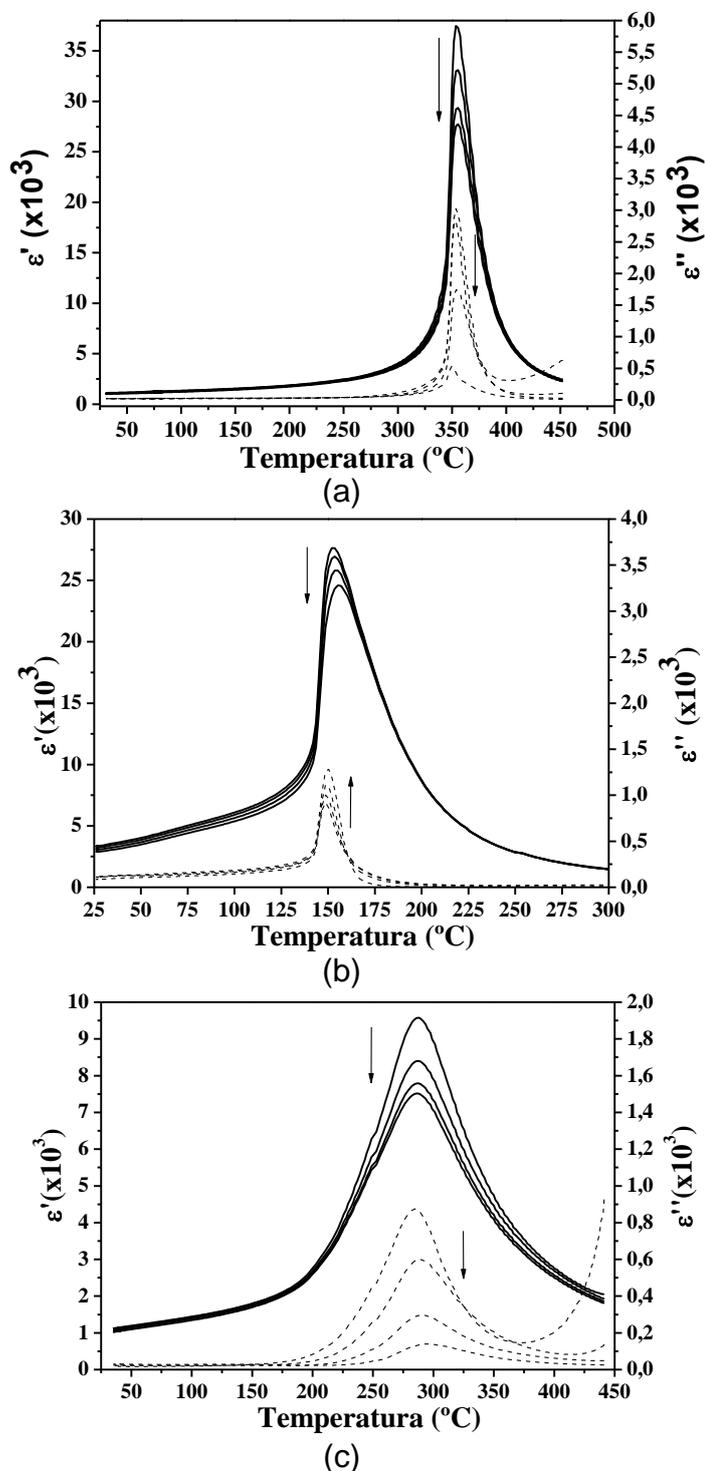
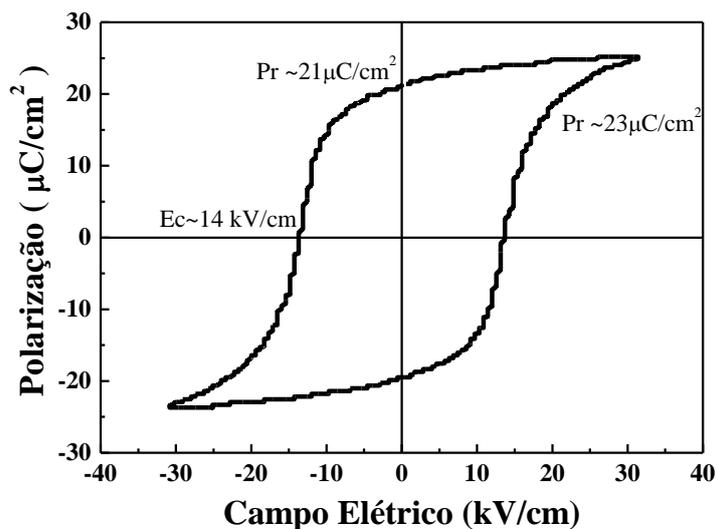
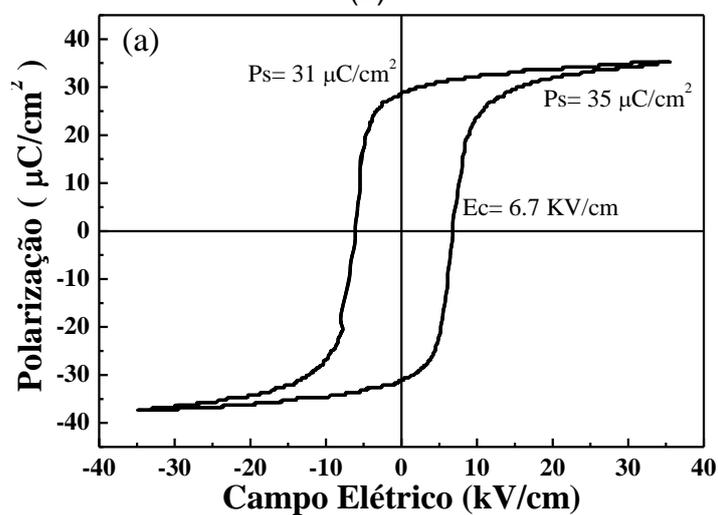


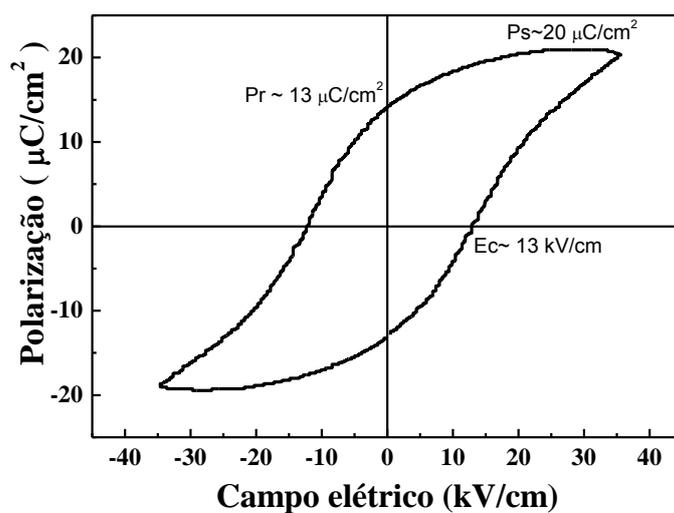
Figura 4. 10 - Partes real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para cerâmicas de: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN, sinterizadas convencionalmente. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. 11 – Ciclo de polarização elétrica versus campo elétrico, a temperatura ambiente, para as cerâmicas ferroelétricas: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN; para campos elétricos de saturação.

Estes resultados comprovam que a resposta ferroelétrica é maximizada para as cerâmicas de PZT, PMN-PT e PBN utilizadas neste trabalho, quando comparadas com outras composições dos seus diagramas de fases. Como visto na seção 2.2.4, é essencial que a fase ferroelétrica utilizada para a obtenção de materiais compósitos possua propriedades ferroelétricas otimizadas. Nesta seção foi visto que, as fases ferroelétricas de PZT, PMN-PT e PBN, utilizadas neste trabalho, apresentaram maximização da resposta ferroelétrica, como consequência da escolha das composições no CFM e do processamento adequado, mostrando que as fases ferroelétricas escolhidas satisfazem este pré-requisito para a utilização em materiais compósitos magnetoelétricos.

4.2. Parâmetros de Processamento dos Compósitos e sua Influência nas Propriedades Estruturais, Microestruturais e Físicas em Função da Estrutura da Fase Ferroelétrica

Nesta seção é apresentada a influência do método de densificação (a saber, sinterização convencional e por prensagem a quente) nas propriedades físicas, estruturais e microestruturais finais dos corpos cerâmicos compósitos em função da estrutura da fase ferroelétrica (perovskita simples, caso do PZT; perovskita complexa, caso do PMN-PT; e tungstênio-Bronze, caso do PBN). A análise foi realizada para compósitos com a fase ferrita NFO.

4.2.1. Sinterização Convencional

4.2.1.1. Sistema Perovkista Simples: PZT

Como discutido na seção 3.1.1, para o caso dos materiais compósitos de PZT/NFO, foram escolhidas as temperaturas de 1220°C e 1240°C para os ensaios de sinterização (em regime isotérmico), com o objetivo de analisar a influência dos parâmetros temperatura e/ou tempo de sinterização na integridade das fases, assim como, na densidade final dos corpos cerâmicos.

Na Figura 4. 12 são mostrados perfis de difração de raios X representativos para os materiais compósitos de PZT/NFO (para os limites de menor e maior temperatura e tempo de sinterização), e os perfis das cerâmicas de PZT e NFO (reproduzidos aqui para comparação). É observada, nos compósitos, a presença da fase ZrO_2 (também presente em menor quantidade na cerâmica de PZT) e da fase Fe_2O_3 (indicadas na Figura 4. 12 pelos símbolos * e #, respectivamente). A intensidade dos picos, de ambas as fases espúrias, aumenta (relativamente aos picos de maior intensidade das fases ferrita e ferroelétrica) com o acréscimo da temperatura e/ou tempo de sinterização, indicando o aumento da concentração dessas fases. Por outro lado, a intensidade relativa dos picos da fase NFO cai. O favorecimento da precipitação de ZrO_2 , com o aumento da temperatura de sinterização, poderia ser justificado por duas razões: a degradação progressiva da fase PZT, devido à volatilização do óxido de chumbo (esperada em tratamentos

térmicos acima de 890°C), com preferência de ocorrer no caso das celas unitárias em que o zircônio está presente (por causa da menor estabilidade desse cátion na coordenação octaédrica, como já comentado na seção 4.1.2.2); e, pela degradação e difusão da fase ferrita (cuja concentração está diminuindo) na rede do PZT. Nesse segundo caso, difusão dada preferencialmente por íons de Ni, já que se observa a precipitação da fase $\text{Pb}_2\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$. Tendo em vista que o processo de sinterização foi realizado com controle de atmosfera rica em óxido de chumbo, e de que há indícios de mudanças na distorção das celas unitárias do PZT (em uma análise qualitativa do perfil de DRX, observa-se um aumento da separação entre os picos em $\sim 20^\circ$ e $\sim 44^\circ$, relativos as famílias de planos $\{100\}$ e $\{200\}$, respectivamente, provavelmente favorecendo a simetria tetragonal), sugerindo a dopagem dessa fase, infere-se que a segunda hipótese é a mais provável ou a de efeito predominante.

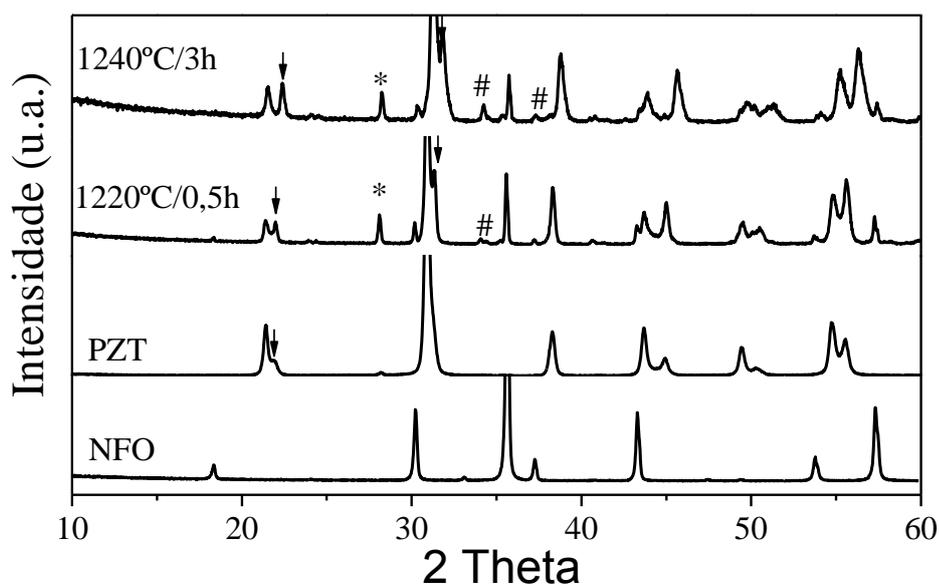
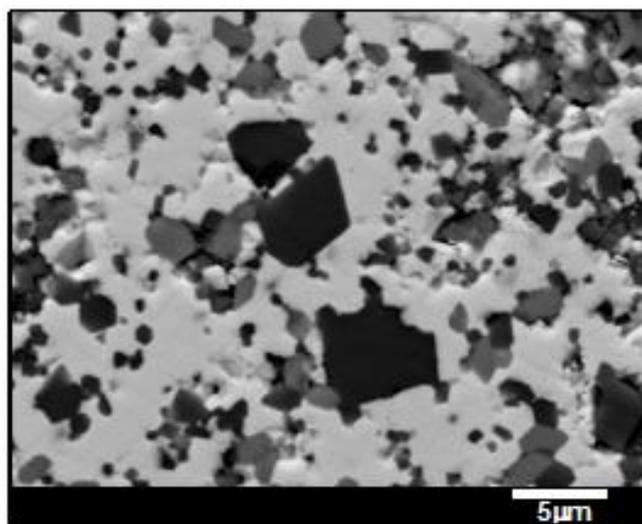


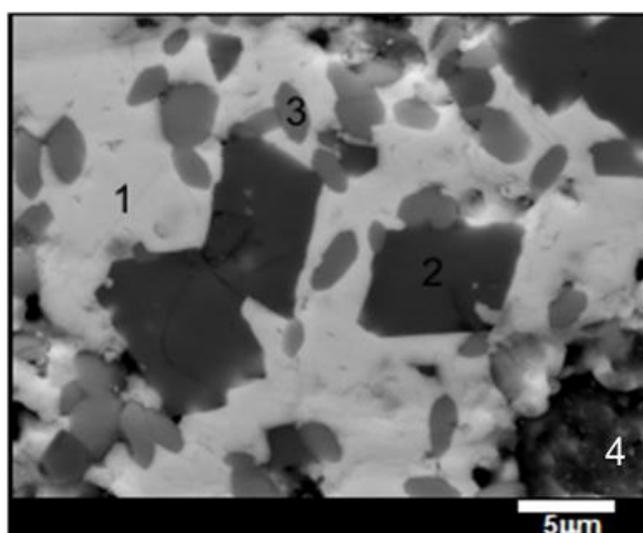
Figura 4. 12 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PZT, NFO e dos compósitos de PZT/NFO sinterizados pela técnica convencional a temperatura de 1220°C/0,5h e 1240/3h. A seta contínua evidencia os picos da fase tetragonal do PZT; o símbolo * evidencia o pico da fase ZrO_2 (ficha JCPDS # 24-1165); e o símbolo # evidencia os picos da fase $\text{Pb}_2\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ (JCPDS # 50-0445).

Como resultado da precipitação das fases ZrO_2 e $\text{Pb}_2\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ nos materiais compósitos de PZT/NFO, observa-se nas micrografias da Figura 4. 13 (também exemplificadas apenas para os limites de menor e maior temperatura e tempo de sinterização), compósitos com microestrutura heterogênea e grãos de diversas

geometrias e composições, porém sem presença de poros. Em ambos os compósitos, foram observadas quatro regiões com diferentes composições químicas, destacadas pelo modo de observação de elétrons retroespalhados. Na análise pela técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDX, utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG-SEM, em condições descritas na seção 3.2.2), identificou-se a região marcada como 1, ou a mais clara, como sendo da fase PZT, porém com a presença dos íons Fe e Ni. A região 2, mais escura, como sendo a fase NFO. A região 3, a fase ZrO_2 , confirmando o observado nos perfis de DRX (Figura 4. 12). E, finalmente, a região 4, em maior concentração e volume para o compósito sinterizado na condição de maior tempo e temperatura, uma fase rica em íons de chumbo, nióbio e ferro, a $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$ (também identificada por DRX, Figura 4. 12). Ainda em concordância com os resultados de DRX, também se observou o aumento das fases ZrO_2 e $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$, com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Assim, conclui-se que a degradação da fase ferrita foi acompanhada pela difusão dos íons de Ni e Fe na rede do PZT, com a precipitação das fases espúrias de zircônia e a fase rica em chumbo, nióbio e ferro, como colocado em hipótese acima.



(a)



(b)

Figura 4. 13 – Micrografia (no modo de elétrons retroespalhados) de superfície polida do compósito de PZT/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a)1220°C/0,5h; e (b) 1240°C/3h. Os números 1, 2, 3 e 4 indicam a fase PZT contaminada com íons de Fe e Ni; a fase NFO; a fase ZrO₂ e fase a fase Pb₂Fe₄Nb₄O₂₁ respectivamente.

Na Figura 4.14 são mostrados os valores da densidade relativa (calculados em relação à densidade ideal ponderada, como descrito na seção 3.2.2), em função do tempo de sinterização, para os compósitos de PZT/NFO a 1220°C e a 1240°C (no intervalo regido pelo estágio intermediário de sinterização, indicado pela região III, na Figura 3. 50). Nota-se que, para tempos curtos e/ou baixas temperaturas de

sinterização, a densidade aparente dos compósitos é próxima de 94%, independente da temperatura de sinterização. O aumento da temperatura e tempo de sinterização diminui o valor da densidade em até 15%, como visto para os compósitos sinterizados a 1240°C. Como não foi observada a presença de poros, nas micrografias da Figura 4. 13, tal decréscimo da densidade pode ser associado ao aumento da concentração das fases zircônia e pirocloro (que possuem menor densidade ($\sim 5,6 \text{ g/cm}^3$ e $7,6 \text{ g/cm}^3$, respectivamente) em relação à fase PZT ($\sim 8 \text{ g/cm}^3$)). Observa-se que na temperatura de 1240°C, a cinética de sinterização aumenta a formação de fases espúrias, devido aos regimes de altas temperaturas e longos tempos de sinterização.

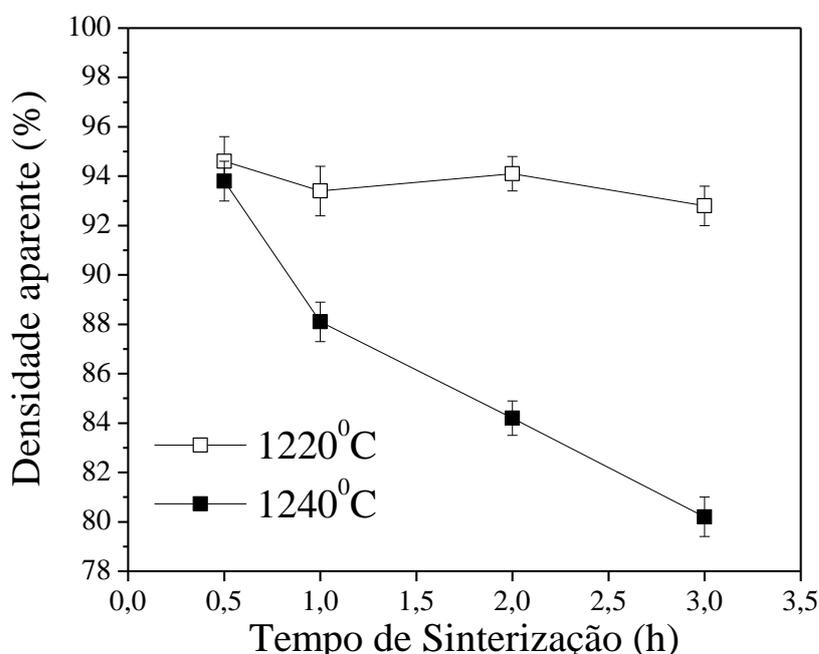


Figura 4.14 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PZT/NFO a temperaturas de 1220°C e 1240°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.

4.2.1.2. Sistema Perovskita Complexa: PMN-PT

Assim como no caso dos compósitos PZT/NFO, as temperaturas de 1120°C e 1140°C foram escolhidas (como discutido na seção 3.1.1) para a análise da influência dos parâmetros temperatura e/ou tempo de sinterização.

Na Figura 4. 15 são mostrados os perfis de difração de raios X para os materiais compósitos de PMN-PT/NFO, sinterizados a 1120°C/0,5h e a 1140°C/5h (ou seja, também exemplificadas apenas para os limites de menor e maior temperatura e tempo de sinterização), e os das fases PMN-PT e NFO (para comparação). Diferente do observado para os compósitos de PZT/NFO (mostrados na seção anterior), nos de PMN-PT/NFO, não foi detectada a presença de fases espúrias. Entretanto, a modificação estrutural da fase PMN-PT, nos compósitos (independentemente das condições de sinterização), pode estar ocorrendo já que se observa o aumento da separação entre os picos localizados em $\sim 45^\circ$, relativos as famílias de planos {200}. Esse fato pode estar relacionado com a difusão de íons da fase NFO na rede da fase PMN-PT, como ocorrido nos compósitos a base de PZT/NFO. Contudo, não há evidências de alteração da concentração da fase NFO quando se analisa a intensidade relativa dos picos nos perfis de DRX dos compósitos.

Na Figura 4. 16 são mostradas as micrografias (no modo de observação de elétrons retroespalhados, ou BEI) para os compósitos de PMN-PT/NFO sinterizados nas temperaturas de 1120°C/0,5h e 1140°C/5h (também exemplificadas apenas para os limites de menor e maior temperatura e tempo de sinterização). Observa-se que a microestrutura, para ambas as condições de sinterização dos compósitos, possui duas diferentes fases, distribuídas de forma homogênea. Novamente, pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva, verificou-se a região 1, clara, como sendo a fase ferroelétrica, porém, neste caso, de PMN-PT. E, a região 2, escura, a fase NFO. Para o compósito sinterizado a 1120°C/0,5h, observa-se formação de poros, principalmente nos contornos de grãos das fases NFO e PMN-PT. Por outro lado, para os compósitos sinterizados em temperatura e tempo superiores, observa-se a formação de uma terceira região (região III, na micrografia da Figura 4. 16b), identificada como sendo a fase PMN-PT com íons de Fe e Ni. Assim, conclui-se que, para os compósitos sinterizados a altas temperaturas e longos tempos, ocorreu difusão de íons da fase NFO na fase PMN-PT. Possivelmente, a incorporação do ferro e do níquel se deu pela compensação de valência da saída de Pb^{+2} dos sítios A da rede perovskita, a partir da volatilização da fase PbO .

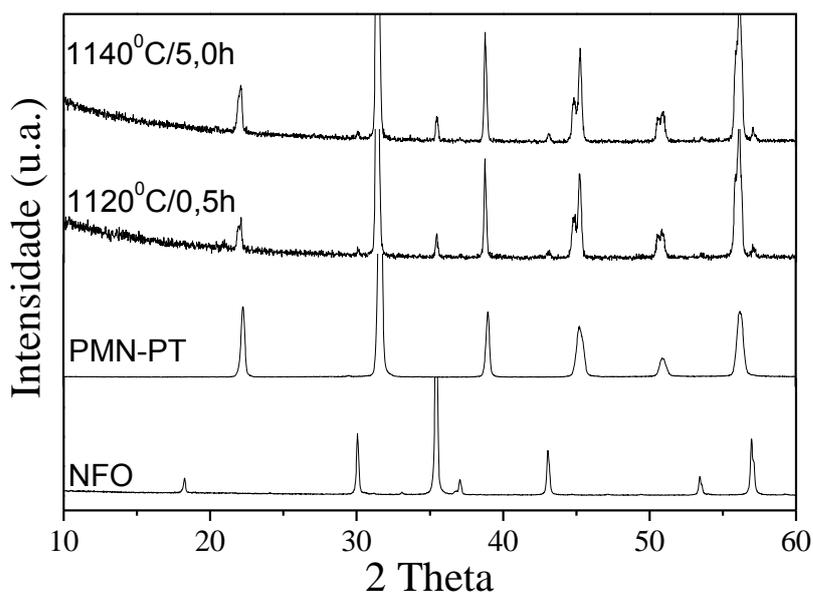
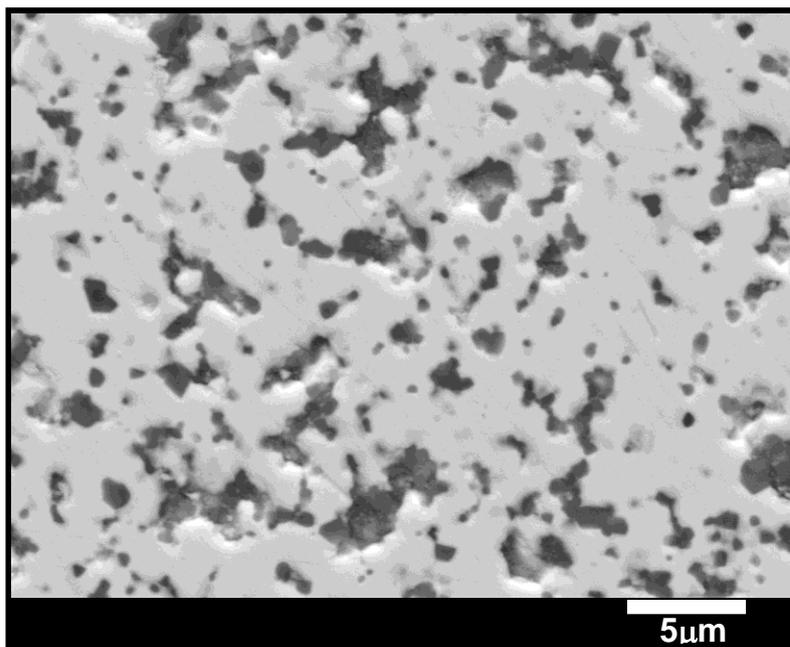


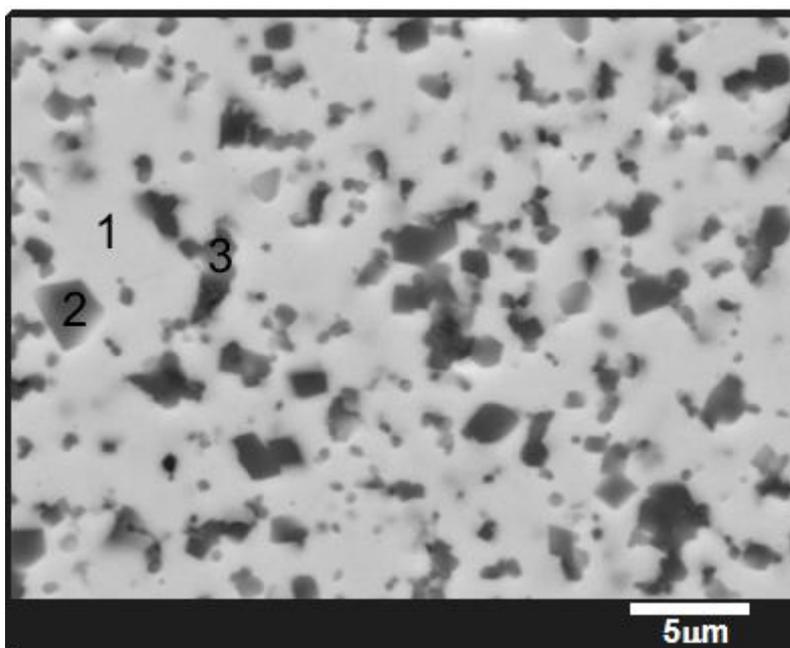
Figura 4. 15 - Difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PMN-PT, NFO e dos compósitos de PMN-PT/NFO sinterizados pela técnica convencional a temperatura de 1120°C/0,5h e 1140/5h.

Na Figura 4.17 são mostrados os valores de densidade aparente para diferentes tempos de sinterização, em temperaturas de 1120°C e 1140°C. Observe-se o aumento da densidade aparente dos materiais compósitos, com o aumento da temperatura/tempo de sinterização. Para tempos de sinterização superiores a 2 h, em ambas as temperaturas, materiais com densidade aparente relativa entre 95% e 97%, foram obtidas. Por outro lado, para os compósitos sinterizados a temperatura de 1120°C, em 0,5h e 1h, são observados baixos valores de densidade aparente (~91% da densidade esperada).

Os resultados observados sugerem que as fases PMN-PT e NFO possuem baixa reatividade em temperaturas próximas ao estágio intermediário de sinterização dos compósitos. Ao contrário dos compósitos a base de PZT e NFO, nos compósitos a base de PMN-PT e NFO não foram verificadas formação de fases espúrias durante o processo de sinterização. Observaram-se somente pequenas variações nos perfis de DRX que indicam mudanças estruturais na fase PMN-PT. Tal fato pode ser relacionado à contaminação da matriz PMN-PT por íons da fase NFO, neste intervalo de temperatura/tempo, devido aos mecanismos de difusão presentes no estágio intermediário de sinterização [59].



(a)



(b)

Figura 4. 16 - Micrografia de superfície polida do composto de PMN-PT/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a) 1120°C/0,5h; e (b) 1140°C/5h. Os números 1, 2 e 3 indicam a fase PMN-P; a fase NFO; e uma fase PMN-PT modificada com íons de Ni e Fe, respectivamente.

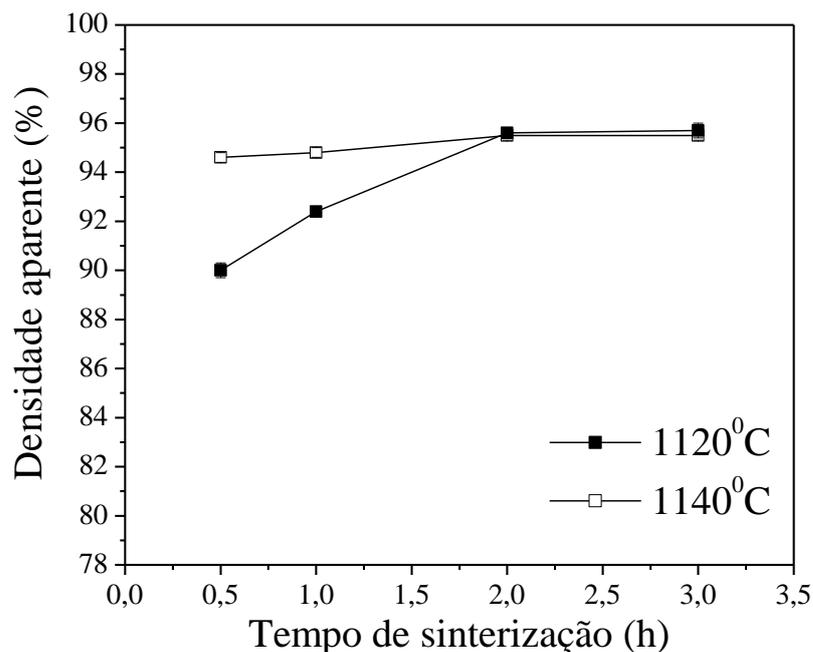


Figura 4.17 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PMN-PT/NFO a temperaturas de 1120°C e 1140°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.

4.2.1.3. Sistema Tungstênio-Bronze: PBN

Para o caso dos compósitos de PBN/NFO, a análise da influência dos parâmetros temperatura e/ou tempo de sinterização na integridade das fases, assim como, na densificação dos corpos cerâmicos compósitos pela técnica de sinterização convencional, foi realizada para as temperaturas de 1220°C e 1240°C, com patamar entre 0,5h a 5,0h (como discutido na seção 3.1.1).

Na Figura 4. 18 são mostrados os perfis de difração de raios X para os materiais compósitos de PBN/NFO sinterizados a 1220°C/0,5h e a 1240°C/3h (limites inferior e superior de temperatura/tempo no intervalo analisado), e das fases PBN e NFO (para comparação). Pela análise dos perfis de DRX, não foi verificada a formação de fases espúrias. Contudo, nos compósitos, é verificado que a intensidade de alguns dos picos característicos da fase com simetria tetragonal da estrutura tungstênio bronze (identificados com setas na figura) aumenta com o tempo e temperatura. Novamente, o favorecimento da simetria tetragonal pode ser resultado de volatilização de óxido de chumbo e/ou pela incorporação de íons

dopantes na rede do PBN. Sabe-se que o PbO possui alta pressão de vapor na estrutura tungstênio bronze (o que permite a obtenção desses materiais sem perda de óxido de chumbo até temperaturas de sinterização de $\sim 1300^{\circ}\text{C}$) e que o PBN apresenta estrutura aberta com vários sítios vacantes, podendo aceitar vários tipos de íons dopantes [50]. Como é visto que a intensidade dos picos característicos da fase NFO diminui com o acréscimo da temperatura/tempo de sinterização, é mais provável que o favorecimento da estrutura a tetragonal seja causada pela difusão da fase NFO na estrutura do PBN.

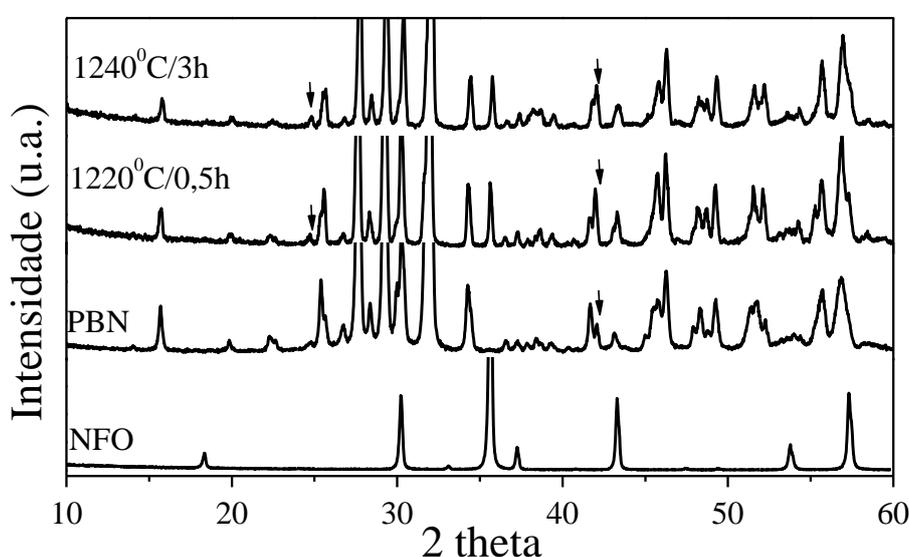
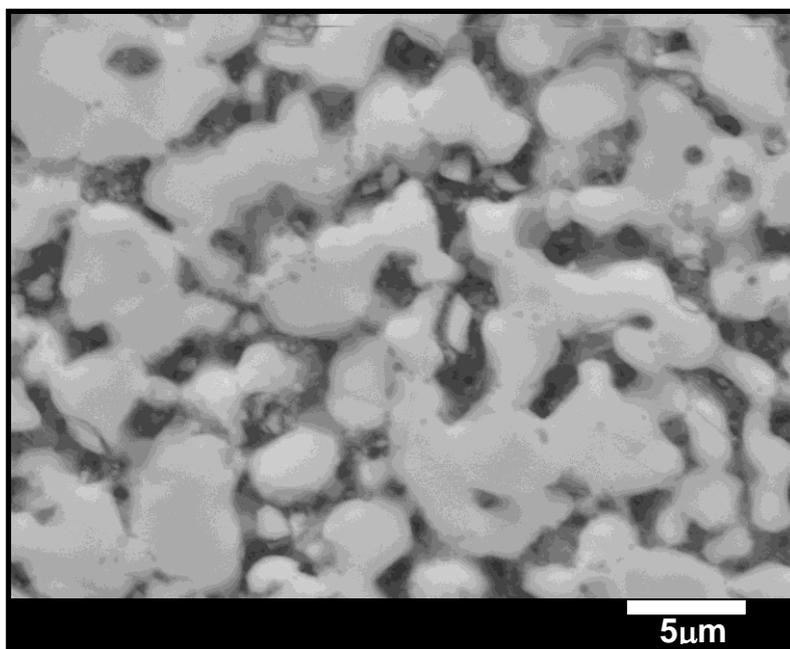


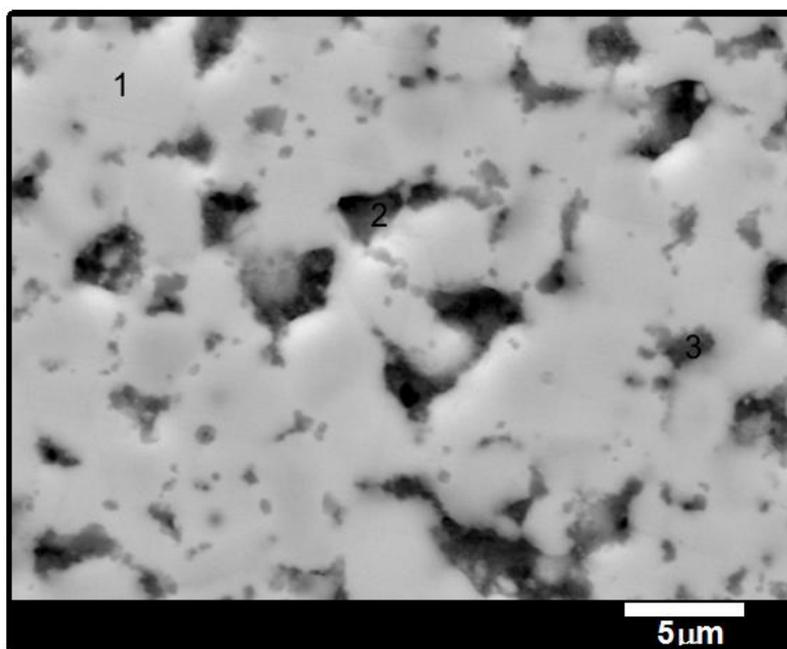
Figura 4. 18 - Difração de raios X, a temperatura ambiente, para as cerâmicas sinterizadas e maceradas de PBN, NFO e dos compósitos de PBN/NFO sinterizados pela técnica convencional a temperatura de $1220^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ e $1240^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. A seta contínua mostra picos característicos da fase TBT (ficha JCPDS# 34-0375).

Na Figura 4. 19 são mostradas as micrografias (no modo de observação de elétrons retroespalhados) para os compósitos de PBN/NFO sinterizados nas temperaturas de $1220^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ e de $1240^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. Verificam-se indícios da presença de fase líquida durante o processo de sinterização, como já observado anteriormente para a fase PBN [68]. Observam-se três diferentes regiões com composição química distinta. A análise das regiões por espectroscopia dispersiva de raios X indicou que, a região 1 é a fase PBN; a região 2 a fase NFO; e a região 3, resultado da presença da fase líquida, uma fase PBN dopada com íons da fase NFO. Em conjunto com as

análises de DRX, é possível concluir que o favorecimento da estrutura a tetragonal seja causada pela difusão da fase NFO na estrutura do PBN.



(a)



(b)

Figura 4. 19 - Micrografia de superfície polida do composto de PBN/NFO sinterizado convencionalmente na condição de: (a) 1220°C/0,5h; e (b) 1240°C/3h. Os números 1, 2 e 3 indicam a fase PBN; a fase NFO; e uma fase líquida com íons de ambas as fases constituintes, com predominância de íons da fase PBN, respectivamente.

Na Figura 4. 20 são mostrados os valores de densidade aparente para o compósito de PBN/NFO em função do tempo de sinterização para as temperaturas de 1220°C e 1240°C. É visto que os compósitos apresentaram densidade aparente acima de 95% da densidade esperada. A alta densificação observada para estes compósitos, provavelmente foi devido à formação de fase líquida durante a sinterização. Observa-se assim como no caso dos compósitos de PZT/NFO, que para altas temperaturas e tempos de sinterização, ocorre decréscimo na densidade aparente, podendo evidenciar a mudança na cinética de sinterização, visto que estas temperaturas e tempos podem fazer com que os compósitos apresentem mecanismos de evaporação e condensação, como resultado do processo final de sinterização [59,65].

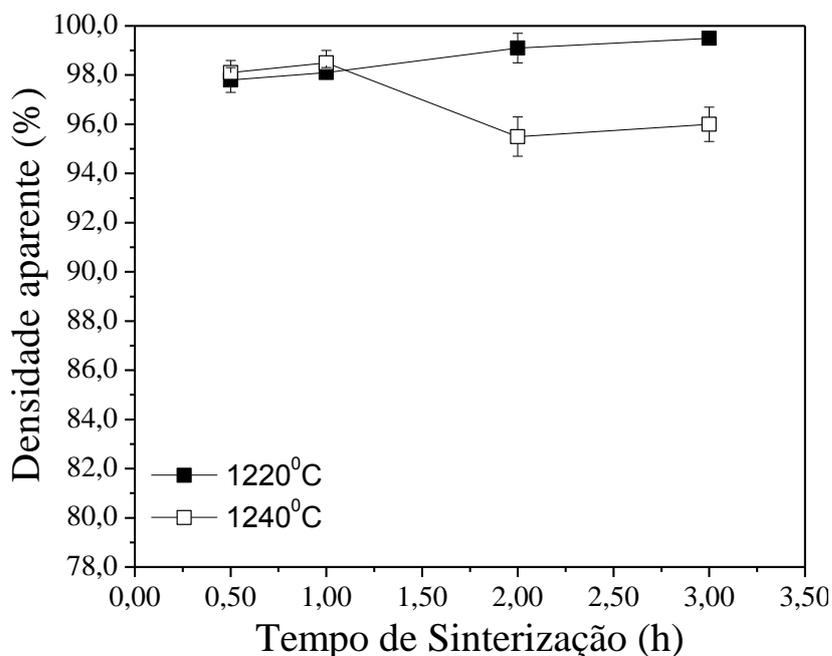


Figura 4. 20 - Densidade aparente em função do tempo para a sinterização convencional para os compósitos de PBN/NFO a temperaturas de 1220°C e 1240°C. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.

4.2.2. Sinterização Assistida por Pressão Utilizando a Técnica de Prensagem Uniaxial a Quente

Como visto no estudo de sinterização convencional, o aumento do tempo de sinterização, em todos os casos, favorece a difusão entre as fases, para as temperaturas de sinterização estudadas. Por outro lado, também foi visto que em regimes de baixas temperaturas e tempos curtos, nos casos onde a integridade da fase foi mantida, os materiais compósitos apresentam densidade relativa baixa. Dessa forma, observa-se a necessidade de reduzir o tempo e a temperatura de sinterização de processamento dos compósitos, para manutenção e integridade das fases nos materiais compósitos. Assim, nesta seção, é apresentado o estudo de obtenção dos materiais compósitos de PZT, PMN-PT e PBN com a fase NFO pelo método de sinterização assistida por pressão em diferentes intervalos de temperatura (escolhidas com base nas regiões de retração linear, discutidas na seção 3.1.1), utilizando patamar de 0,5h e atmosfera positiva de O₂.

4.2.2.1. Sistema Perovskita Simples: PZT

Os perfis de DRX para os compósitos prensados a quente em função da temperatura de prensagem a quente, e das cerâmicas isoladas de PZT e NFO (para comparação) são mostrados na Figura 4.21. Observa-se, independentemente da temperatura de sinterização, somente picos característicos das fases PZT e NFO, diferentemente do caso da sinterização convencional, que mesmo para tempos curtos, como de 0,5h, foi observada a formação de fases espúrias (seção 4.2.1.1). Essa divergência de resultados pode ser devido às diferenças entre as condições desses processamentos, além daquelas de temperatura e tempo. Por exemplo, a atmosfera utilizada (O₂ para o caso da prensagem a quente, e rica em PbO, para o caso da sinterização convencional).

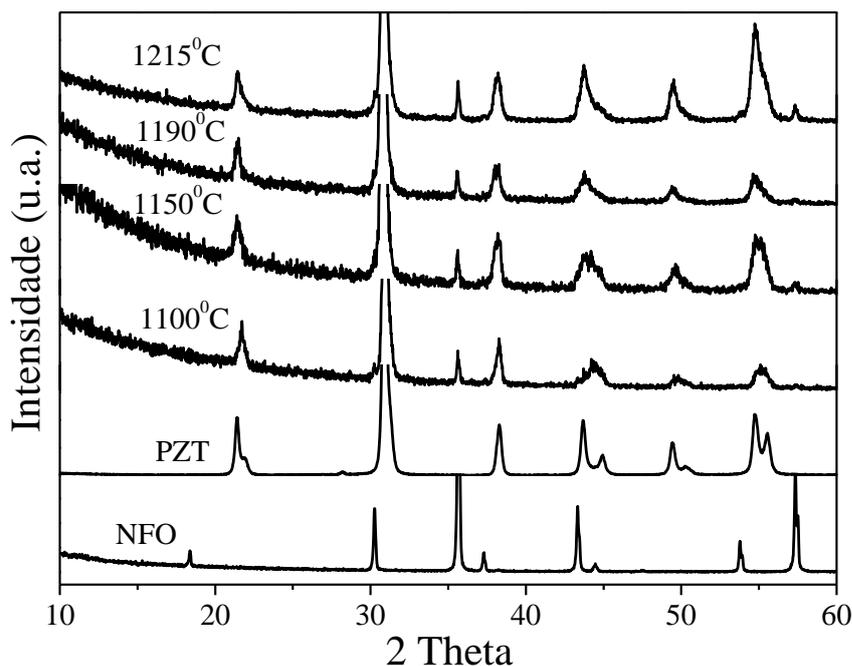


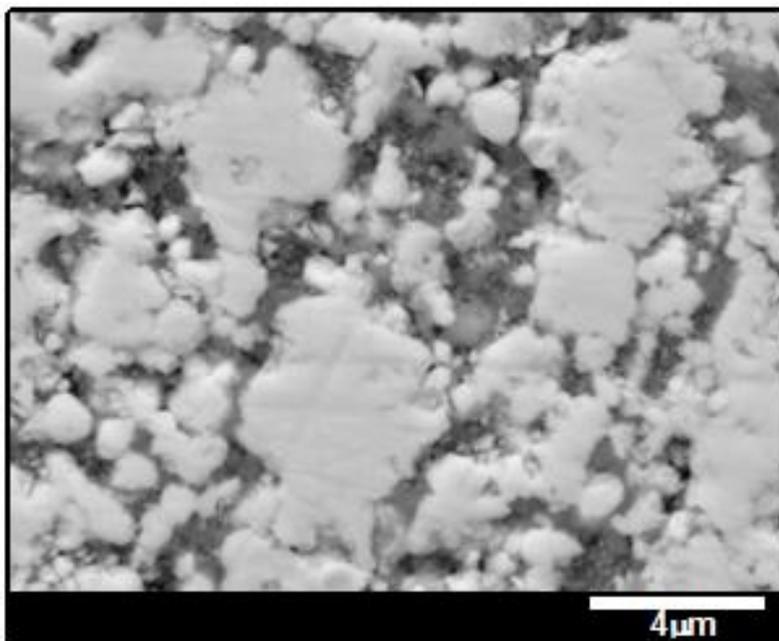
Figura 4.21 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PZT/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm O₂). Os perfis das cerâmicas PZT e NFO são mostrados para comparação.

Na Figura 4. 22, são apresentadas as micrografias (no modo de observação de elétrons retroespalhados) para os compósitos de PZT/NFO, prensados a quente nas temperaturas de 1100°C/0,5h e 1215°C/0,5h (limites de temperaturas analisados). Foi possível verificar, pelas micrografias, somente duas fases distintas, sendo que pelos perfis de DRX são das fases PZT e NFO. Para a temperatura de 1100°C (Figura 4. 22a), é observada presença de poros, que com o acréscimo da temperatura de sinterização são eliminados (Figura 4. 22a).

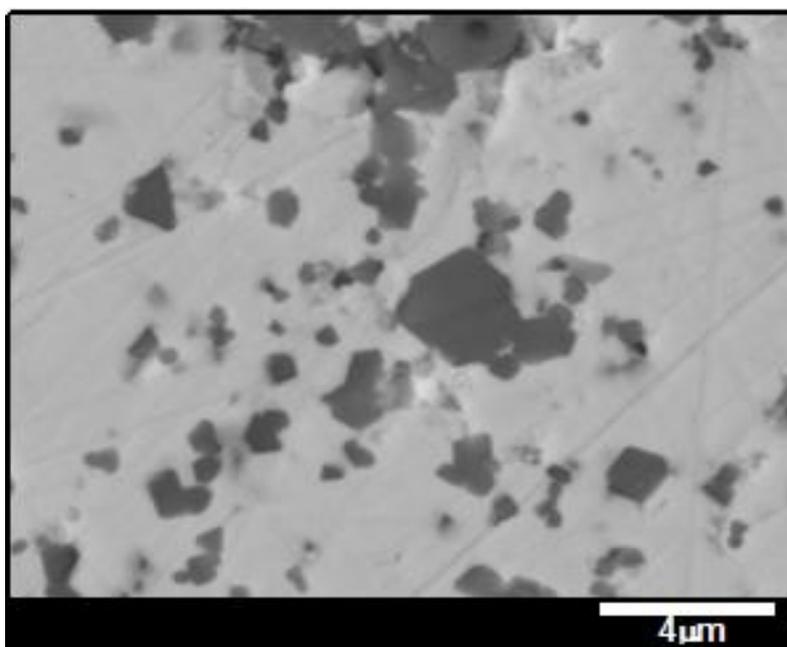
A curva de densidade aparente para os compósitos de PZT/NFO pode ser vista na Figura 4.23, em função da temperatura de prensagem a quente. Verifica-se que a maior variação de densidade aparente, nos compósitos, ocorre entre as temperaturas de 1100°C e 1190°C, sendo que para esta região de temperatura, são esperados mecanismos de densificação via fluxo plástico/viscoso (estágio inicial, região II da Figura 3. 5, do estudo de dilatometria).

Assim, a sinterização dos compósitos de PZT/NFO, em temperaturas no estágio inicial de sinterização, que tem como mecanismos predominantes os de fluxo plástico/viscoso, permitiu obter compósitos, com alta densificação (>96% da

densidade esperada), e com integridade entre as fases conservadas, como visto pelos perfis de DRX.



(a)



(b)

Figura 4. 22 - Micrografia de superfície polida do composto de PZT/NFO prensado a quente nas temperaturas de: (a) 1100°C; e (b) 1215°C.

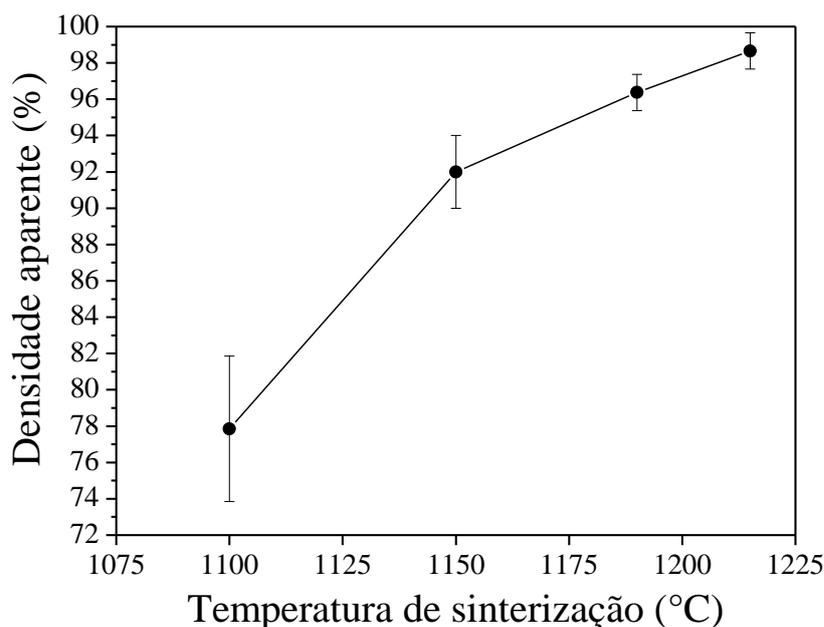


Figura 4.23 - Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PZT/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.

4.2.2.2. Sistema Perovskita Complexa: PMN-PT

Os perfis de difração de raios X para os compósitos prensados a quente, para temperaturas entre 950°C e 1140°C, em conjunto com os das cerâmicas isoladas de NFO e PMN-PT (para comparação) são apresentados na Figura 4.24. Somente as estruturas perovskita, da fase ferroelétrica PMN-PT, e a espinélio da fase ferrita NFO foram observadas. Não foram identificados traços de fases espúrias, mostrando que não houve reação entre as fases durante a sinterização, assim como, nos compósitos de PZT/NFO obtidos por prensagem a quente.

Na Figura 4.25 pode ser observada a curva de densidade aparente para os compósitos PMN-PT/NFO em função da temperatura de prensagem a quente. Verifica-se, que assim como visto para os compósitos de PZT/NFO, a maior variação de densidade aparente, nos compósitos, ocorre na região de temperatura no intervalo do estágio inicial de sinterização (região II da Figura 3. 4), que neste sistema ficou entre 950°C e 1100°C. Também se observa que a prensagem a quente, em mesmas condições de temperatura e tempo (1120°C/0,5h) da sinterização convencional, maximiza o processo de densificação no sistema PMN-PT/NFO.

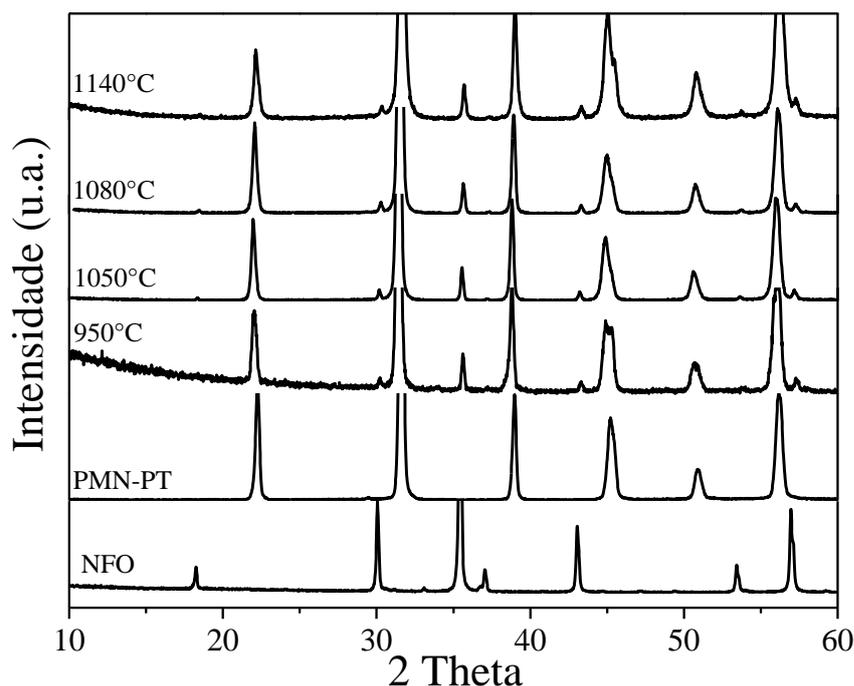


Figura 4.24 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PMN-PT/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm O₂). Os perfis das cerâmicas PMN-PT e NFO são mostrados para comparação.

Assim como no caso do PZT/NFO prensado a quente, compósitos de PMN-PT/NFO prensados a quente apresentaram microestrutura homogênea (podendo ser vistas na Figura 4. 26), somente com 2 regiões distintas que, de acordo com os perfis de DRX, corresponde a fase PMN-PT e a fase NFO. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre aumento do tamanho de grão, principalmente para as partículas da fase NFO, partindo de grãos sub-micrométricos, para temperaturas de sinterização abaixo de 1050°C, para grãos com tamanho de ~2µm para a temperatura de 1140°C. O acréscimo do tamanho de grão é acompanhado pelo aumento de poros, que pode ser resultado ou da diferença entre coeficiente de expansão térmica das fases, nestas temperaturas, ou pela proximidade com o estágio final de sinterização.

Pode-se concluir que, como observado na sinterização dos compósitos de PZT/NFO, em temperaturas no estágio inicial de sinterização, foi permitido obter compósitos com alta densificação (>96% da densidade esperada), e com integridade entre as fases conservadas, como visto pelos perfis de DRX.

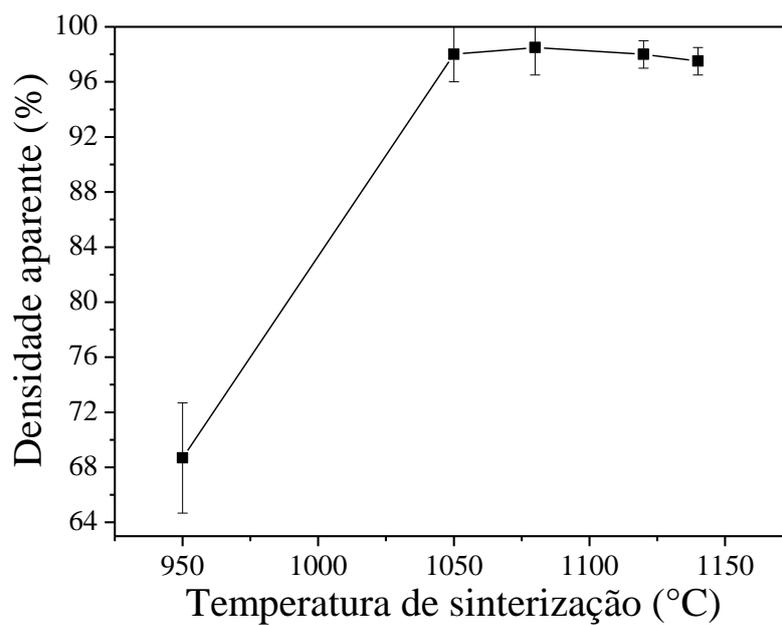
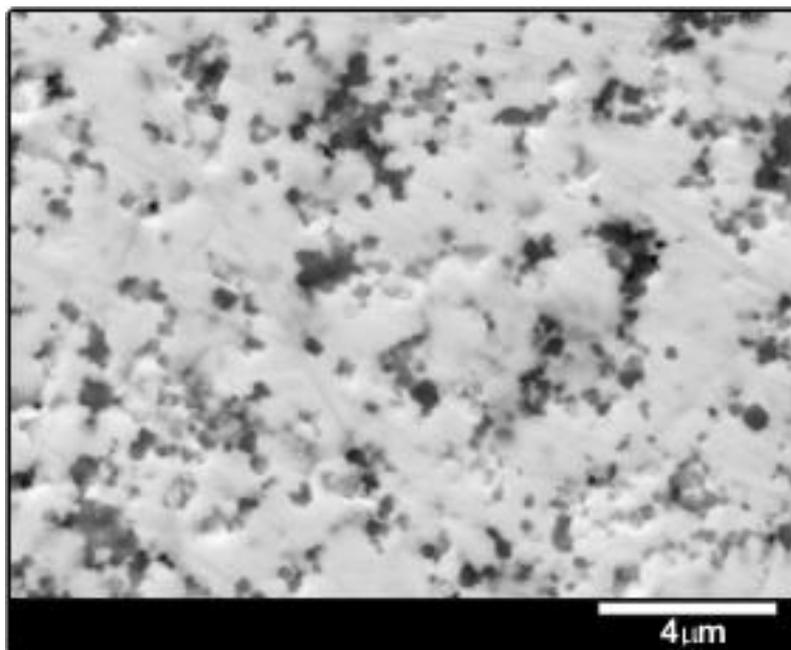
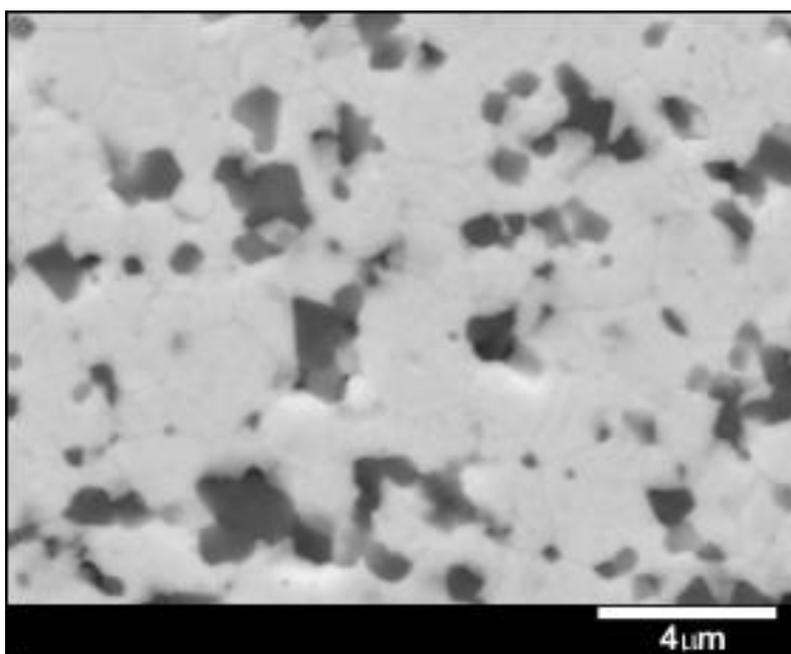


Figura 4.25 -Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PMN-PT/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.



(a)



(b)

Figura 4. 26 - Micrografia de superfície polida do composto de PMN-PT/NFO prensado a quente na temperatura de: (a) 1050°C; e (b) 1140°C.

4.2.2.3. Sistema Tungstênio-Bronze: PBN

Os perfis de DRX dos materiais compósitos de PBN/NFO prensados a quente, para o intervalo de temperatura entre 1050°C e 1250°C, e os das fases isoladas de PBN e NFO (para comparação) podem ser vistos na Figura 4. 27. É observado, para os compósitos obtidos até as temperaturas de prensagem a quente de 1200°C, somente picos pertencentes à estrutura tungstênio bronze (simetria ortorrômbica (TBO) e tetragonal (TBT)) e à estrutura espinélio cúbica (da fase NFO). Para os compósitos sinterizados acima de 1200°C, picos de difração em ângulos próximos de 35° e de 53°, que não são pertencentes às estruturas tungstênio bronze ou espinélio são observados. Estes picos foram identificados como sendo pertencentes à fase FeNbO₄ (ficha JCPDS#16-0357). A precipitação da fase niobato de ferro pode ser consequência da entrada de íons de Ni ou de Fe na estrutura do PBN. O PBN, como dito na seção 2.2.2, possui uma estrutura com vários sítios vacantes podendo acomodar diversos tipos de íons em sua rede [50]. Sabe-se que a entrada de íons de Ni e Fe na estrutura tungstênio bronze ocorre, predominantemente, no sítio B, ocupado pelo nióbio [85]. Assim, a formação da fase FeNbO₄, para temperaturas suficientemente altas, pode ser resultado da difusão da fase NFO na rede do PBN, possivelmente no sítio B da rede cristalina do PBN, o que possibilitaria a saída do Nb e formação do niobato de ferro. Como não foi observada a formação da fase FeNbO₄ nos compósitos sinterizados convencionalmente, diferenças entre as condições de processamento, como por exemplo, a pressão de oxigênio, poderia ter facilitado a difusão dos íons de Ni e/ou cobalto na rede do PBN.

Em concordância com o que foi observado para os compósitos de PZT/NFO e PMN-PT/NFO, é visto na Figura 4. 28 o acréscimo inicial da densidade aparente dos compósitos de PBN/NFO, passando por valores máximos (~98%), neste caso para temperaturas próximas de 1200°C, localizada na região II da curva de retração linear. Acima desta temperatura, foi observado um pequeno decréscimo para valores próximos de 96% da densidade esperada, que pode ser relacionado à precipitação da fase niobato de ferro (que tem menor densidade aparente, 5,25 g/cm³, quando comparado a fase PBN, 6,0 g/cm³), para altas temperaturas, assim como observado pelas análises dos perfis de DRX (Figura 4. 27).

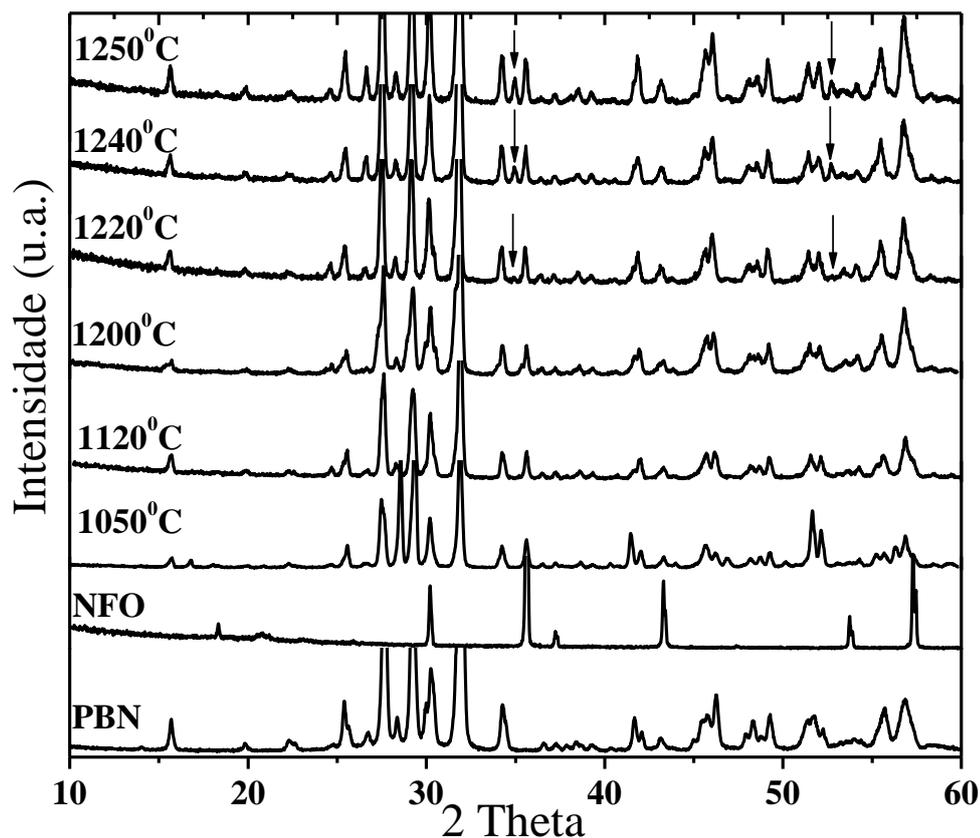


Figura 4. 27 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos compósitos de PBN/NFO para diferentes temperaturas de prensagem a quente (0,5h, 6MPa, atm O₂). Os perfis das cerâmicas PBN e NFO são mostrados para comparação. A seta evidencia a precipitação da fase FeNbO₄ (JCPDS # 16-0357).

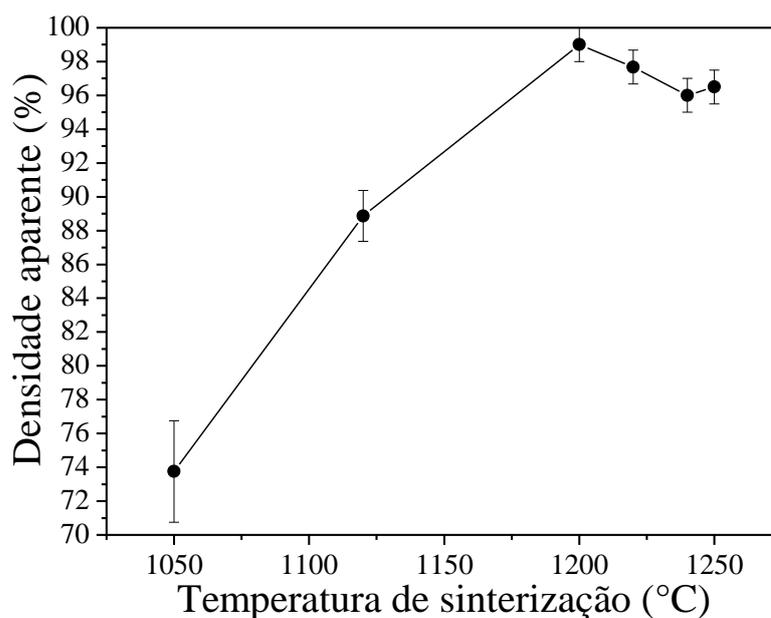
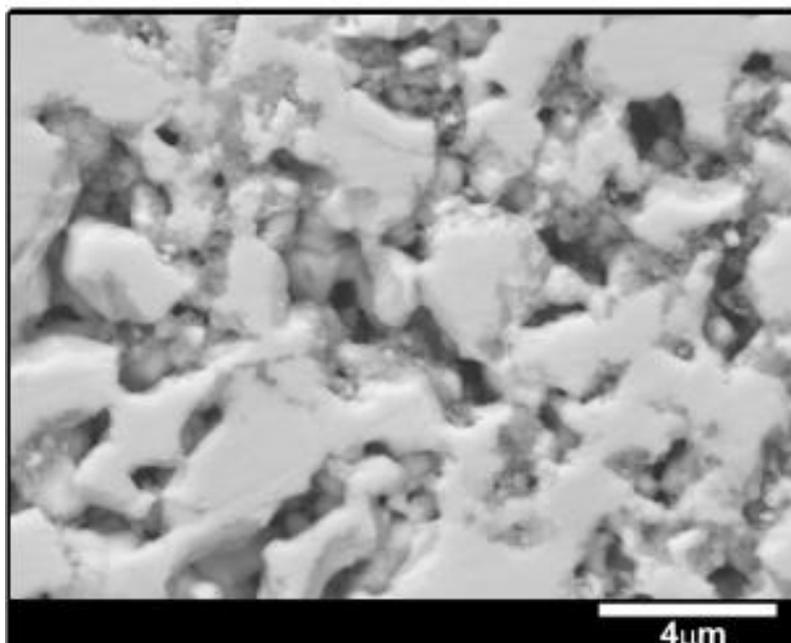


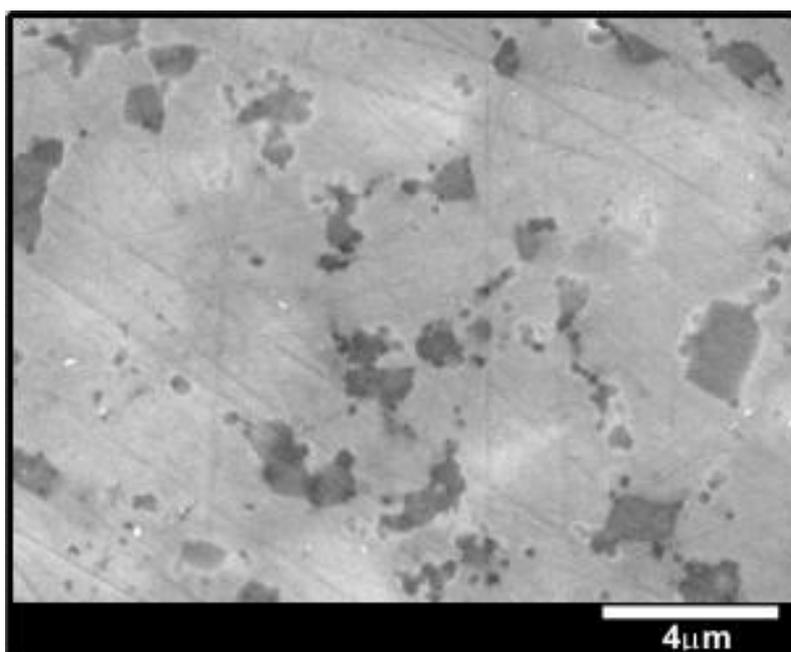
Figura 4. 28 - Densidade aparente em função da temperatura de prensagem a quente, para os materiais compósitos de PBN/NFO. As linhas que unem os pontos são apenas guias para os olhos.

Na Figura 4. 29 são mostradas as micrografias (no modo de observação de elétrons retroespalhados) para os compósitos de PBN/NFO prensados a quente nas temperaturas de 1050°C/0,5h e 1240°C/0,5h. É observada, para o material sinterizado a 1050°C, a existência de alta concentração de poros e partículas pouco empacotadas. Com o aumento da temperatura de prensagem a quente (1240°C) não foi observado a presença de poros, sendo possível distinguir três regiões distintas, uma pertencente à fase PBN, a outra, à fase NFO, e uma terceira, pequena quando comparada às outras, que pode ser pertencente à fase FeNbO_4 , como indicado pelos perfis de DRX.

Em geral, para os compósitos de PBN/NFO, ao contrário do observado para os compósitos formados pelas fases PZT e PMN-PT, não foi visto melhora da integridade entre as fases durante a sinterização assistida por pressão. A difusão da fase NFO no PBN pode ser decorrente das características próprias do PBN, que possui vários sítios vacantes, o que permite a fácil incorporação de outros elementos na sua estrutura, e das altas temperaturas de máxima taxa de retração, que rege os mecanismos de sinterização, permitindo inclusive, a formação de fase líquida durante o processo de sinterização.



(a)



(b)

Figura 4. 29 - Micrografia de superfície polida do compósito de PBN/NFO prensados a quente a temperatura de: (a)1050°C; e (b) 1240°C.

4.2.3. Relação entre Densificação e o Processamento de Compósitos Ferroelétricos/Ferrita com Conectividade 0-3

Como visto nas seções 4.2.1 e 4.2.2, existe uma relação entre processamento, densificação e integridade das fases, para cada sistema compósito estudado com os estágios de sinterização, determinados a partir das curvas de retração linear. Geralmente, a sinterização em estágios que apresenta mecanismos de difusão facilita o processo de densificação, porém com possibilidade maior de difusão entre fases, quando em meios compósitos. Por outro lado, processos que apresentem mecanismos de fluxo plástico/viscoso podem resultar em corpos cerâmicos densos, quando processados de forma adequada, e ainda com difusão entre fase reduzida, em meios compósitos. Portanto, passa a ser interessante a comparação integrada, para todas as fases ferroelétricas combinadas com a ferrita NFO, da dependência entre taxa de retração, processamento e densificação dos compósitos, em função dos estágios de sinterização de cada sistema ferroelétrico-ferrita.

Na Figura 4. 31 são apresentadas a taxa de retração linear normalizada dos compósitos de PMN-PT/NFO, PZT/NFO e PBN/NFO em função da temperatura. As regiões indicadas como sendo I, II, e III, são aquelas identificadas (pelo estudo de retração linear relativa dos materiais compósitos, seção 3.1.1) como sendo regidas pelo estágio pré-inicial, inicial e intermediário de sinterização, respectivamente; porém agora representadas em função da taxa de retração linear. Para o estágio intermediário, sabe-se que os mecanismos predominantes são os de difusão. Porém, o estágio inicial pode ser regido, ou por mecanismos difusivos, ou de fluxo plástico/viscoso. Utilizando a curva de retração linear, no estágio inicial de sinterização, o mecanismo de sinterização é determinado, segundo Bannister [86], por:

$$T^2 \frac{d\left(\frac{dL}{L_0}\right)}{dT} = \frac{2Q}{nR} \left(\frac{dL}{L_0}\right) \quad \text{eq. 28}$$

onde dL/L_0 é a retração linear do material, T é a temperatura (a taxa de aquecimento constante), Q é a energia de ativação do estágio inicial de sinterização (calculada pelo modelo de Dorn [59]), R a constante dos gases ideais e n o

parâmetro que determina qual é o estágio de sinterização predominante. Para valores de n próximos de 0, o mecanismo predominante é o de fluxo plástico, para n próximo de 1, o de difusão por volume, para n próximo de ~ 2 , o de difusão por contorno de grão [86]. Assim, o ajuste da curva de T^2 em função de dL/L_0 (como exemplificado na Figura 4. 30), para regiões de temperatura no estágio inicial de sinterização, permite determinar qual o mecanismo de sinterização predominante neste intervalo de temperatura.

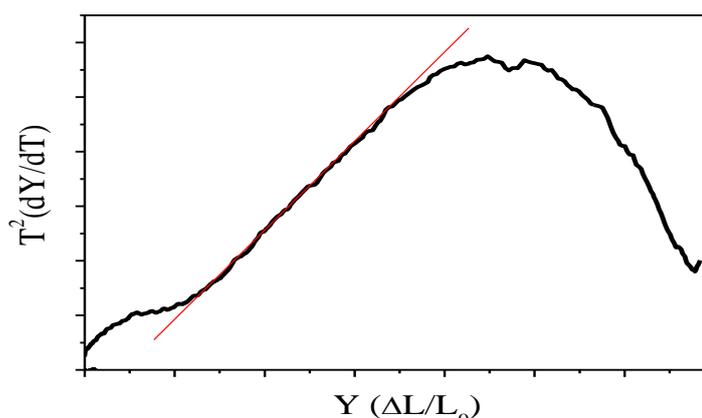


Figura 4. 30 – Curva representativa de deformação em função da temperatura utilizada para determinar o mecanismo predominante de sinterização no estágio inicial de sinterização segundo modelo de Bannister [86].

Na Tabela 4. 2 são mostrados os valores de n e de energia de ativação calculados para as fases isoladas (PZT, PBN, PMN-PT e NFO), assim como, para os compósitos (PZT/NFO, PMN-PT/NFO e PBN/NFO). Observa-se que, em geral, para as concentrações de fase ferrita utilizadas neste trabalho, o mecanismo que rege a sinterização, no estágio inicial, é o da fase ferroelétrica. Em todos os casos, exceto para o compósito de PBN e para a fase PBN, os materiais apresentaram predominância de mecanismo de fluxo viscoso. A fase PBN e o compósito de PBN/NFO apresentaram predominância do mecanismo de difusão volumétrica, no estágio inicial de sinterização.

Ainda na Figura 4. 31, são indicados os valores de densidade aparente obtidos para os materiais compósitos sinterizados pelo método convencional (indicado na figura pelos símbolos abertos) e pelo método de prensagem a quente (indicados na figura pelos símbolos fechados), todos a um patamar de 0,5h. É visto

que para todos os compósitos, em geral, é obtido densidade aparentemente alta, para temperaturas acima do estágio pré-inicial de sinterização. Contudo, como visto na seção anterior, os compósitos sinterizados em regiões com predominância de mecanismos de difusão, apresentaram evidências de reação entre as fases, durante o processo de sinterização. Já para os compósitos sinterizados pela técnica de prensagem a quente em regiões com predominância de mecanismos de sinterização via fluxo plástico/viscoso, observou-se densidades otimizadas, como pode ser visto na região II da Figura 4. 31.

Com isso, pode-se concluir que a obtenção de corpos cerâmicos compósitos densos e sem difusão entre fases, é facilitada no estágio inicial de sinterização devido aos mecanismos de sinterização predominantes, que são o de fluxo plástico e/ou fluxo viscoso.

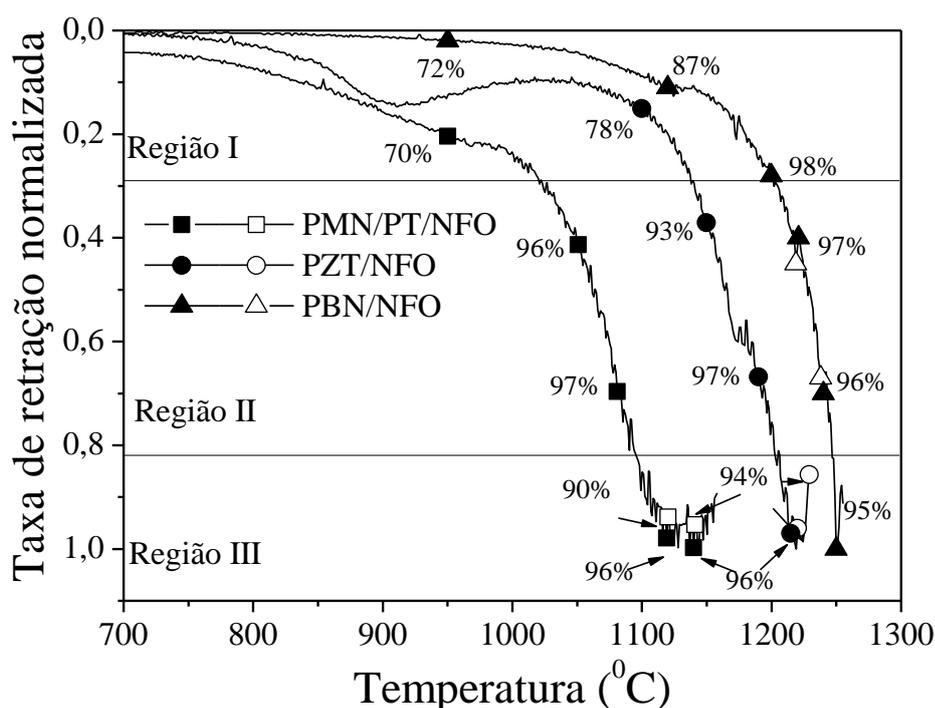


Figura 4. 31 – Taxa de retração linear normalizada dos compósitos de PMN-PT/NFO, PZT/NFO e PBN/NFO em função da temperatura. Os símbolos fechados representam compósitos sinterizados convencionalmente e os símbolos abertos, compósitos sinterizados por prensagem a quente. As indicações de porcentagem são referentes à densidade aparente de cada compósito.

Tabela 4. 2 – Valores do coeficiente n, da eq. 22, calculados para o estágio inicial, dos materiais compósitos e das fases isoladas.

Compósito	Energia de ativação (kJ mol⁻¹)	Parâmetro n
PZT	185	0,27
PMN-PT	225	0,22
PBN	502	0,89
NFO	175	0,35
PZT/NFO	228	0,20
PMN-PT/NFO	212	0,27
PBN/NFO	305	0,75

4.2.4. Relação entre Integridade das Fases Constituintes e o Processamento dos Materiais Compósitos

Uma análise quantitativa de propriedade, para a verificação de difusão e, conseqüentemente, do grau de integridade entre as fases, poderia ser a da resistividade elétrica. Espera-se um aumento da condutividade elétrica da fase ferroelétrica, quando contaminada com íons de ferro, ou do compósito, pela percolação das possíveis fases espúrias (condutivas) formadas pela difusão. Portanto, passa a ser interessante a caracterização e comparação generalizada (como realizada na seção anterior), para todas as fases ferroelétricas combinadas com a ferrita NFO, da dependência da resistividade elétrica dos compósitos, em função da temperatura de sinterização para cada método de processamento investigado neste trabalho.

No caso dos materiais sinterizados pela técnica convencional, apresentada na seção 4.2.1, a resistividade elétrica foi abaixo de $10^5 \Omega\text{m}$ (o valor da ordem de $10^5 \Omega\text{m}$ foi obtido para o compósito PMN-PT/NFO sinterizado a 1120°C por 0,5h). Embora pudesse ser realizada a generalização de como o processamento poderia influenciar nos valores de resistividade elétrica para estas amostras obtidas convencionalmente, os valores absolutos de resistividade elétrica encontrados não permitem a subsequente caracterização das propriedades multiferróicas, e por essa razão não foram discutidos neste trabalho.

A dependência da resistividade elétrica em função da temperatura de sinterização, para os materiais compósitos de PZT, PMN-PT e PBN com a ferrita NFO, prensados a quente, são mostradas na

Figura 4. 32. É observado um decréscimo do valor da resistividade elétrica com o aumento da temperatura de sinterização. Para baixas temperaturas de sinterização, independente das fases utilizadas, os valores de resistividade elétrica é na ordem de $1 \times 10^9 \Omega m$. Para altas temperaturas de sinterização, os valores de resistividade elétrica são inferiores a ordem de $10^4 \Omega m$, exceto para o material compósito a base de PZT. Neste caso, os valores encontrados estão na ordem de $10^9 \Omega m$ (

Figura 4. 32a). A análise dos valores de resistividade elétrica, a temperatura ambiente, em função dos estágios de sinterização (

Figura 4. 32), mostra que: compósitos sinterizados na região pré-inicial de sinterização, representado pela região I, na

Figura 4. 32, apresentam valores maximizados de resistividade elétrica ($\sim 1 \times 10^9 \Omega m$); e, aqueles sinterizados na região III, representativa da região do estágio intermediário de sinterização, apresentaram valores de resistividade elétrica de $\sim 10^4 \Omega m$. Altos valores de resistividade elétrica, para o caso dos compósitos sinterizados na região I, pode ser devido à maior integridade entre as fases constituintes, já que neste estágio não ocorrem mecanismos difusivos, somado a presença de poros, que não permitem a percolação da fase ferrita. Por outro lado, para aqueles compósitos sinterizados no estágio intermediário ou final de sinterização (região III), a resistividade elétrica encontrada foi próxima de $10^4 \Omega m$, mostrando percolação da fase ferrita (ou fases condutivas), pois esses valores são comparáveis com os da fase ferrita NFO, como visto na seção 4.1.1.3. Na região II, onde, em geral, os materiais apresentam alta densidade aparente, foi possível obter valores de resistividade elétrica próximas de $10^8 \Omega m$. A variação dos valores de resistividade elétrica em função da temperatura de sinterização (e dos mecanismos de sinterização) pode ser compreendida com base no aumento da conectividade entre as fases, no compósito. O compósito, no início do processo de sinterização (região I) possui conectividade ideal 0-3, e devido à maior densificação relativa (região II) passa para uma conectividade mista (regiões com conectividade 2-2 e 3-1). Com o aumento da temperatura, para próximas do estágio intermediário de sinterização

(região III) ocorre nova mudança na conectividade, indo para 3-1, devido aos mecanismos difusivos.

Assim, compósitos com a relação entre integridade das fases e densidade aparente maximizada são obtidos por meio da prensagem a quente para temperaturas pertencentes ao estágio inicial de sinterização. Nestes casos, valores de resistividade elétrica de $\sim 10^8 \Omega\text{m}$ são obtidos, o que obedece a lei de mistura entre fases, como visto na seção 2.2.5.2.

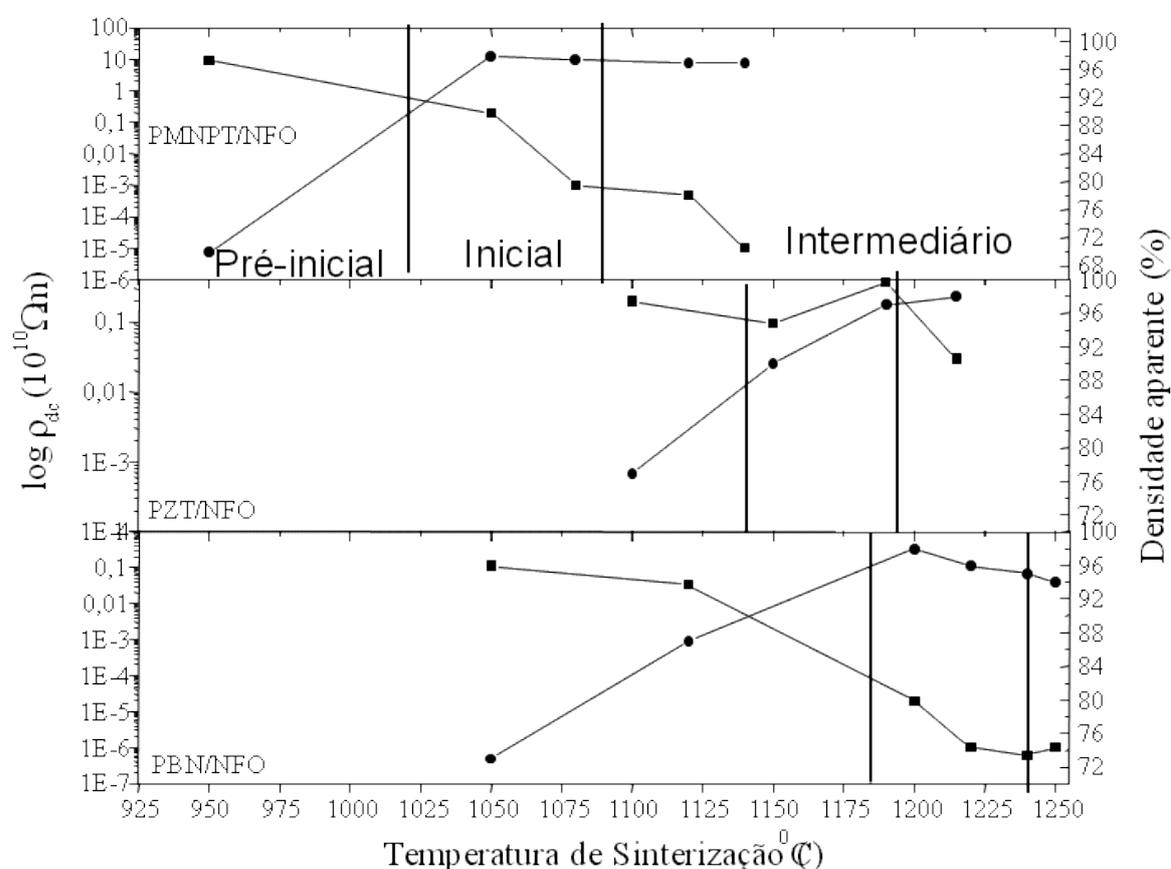


Figura 4. 32 - Resistividade elétrica dc e densidade aparente a temperatura ambiente, em função da temperatura de prensagem a quente, para o material compósito de PZT/NFO, PMNPT/NFO; e PBN/NFO.

4.2.5. Processamento e Caracterização Estrutural, Física e Elétrica dos Compósitos a Base de Ferrita de Cobalto

A análise conjunta dos resultados de densidade aparente (seção 4.2.3) e de resistividade elétrica em função dos estágios de sinterização (seção 4.2.4) indica um protocolo experimental, que permite determinar a temperatura de processamento adequada, para a obtenção de materiais compósitos com qualidade microestrutural e integridade entre as fases constituintes. Estas condições de processamento são aquelas que utilizam a prensagem a quente em temperaturas, as quais, os compósitos apresentam o estágio inicial de sinterização, com presença de fluxo plástico/viscoso.

Existe a importância de investigar, em materiais compósitos magnetoelétricos, a relação da resposta magnetoelétrica com a fase magnetostrictiva. Então, para posterior comparação das propriedades magnetoelétricas em função da fase ferrita, há a necessidade da obtenção de materiais compósitos constituídos pelas fases ferroelétricas (PZT, PMN-PT e PBN) e a ferrita de cobalto. Assim, também como validação do protocolo de processamento, discutido nas seções anteriores, compósitos formados pelas matrizes ferroelétricas (PZT, PMN-PT e PBN) e pela fase CFO foram obtidos por meio da sinterização por prensagem a quente. Para cada sistema compósito, a temperatura foi determinada, por meio da análise das curvas de retração linear (seção 3.1.1), como sendo aquela no estágio inicial de sinterização, para cada compósito. Determinada a temperatura de sinterização no estágio inicial de sinterização, foi realizada a prensagem a quente, com patamar de 0,5h, com pressão inicial de 6 MPa e pressão positiva de O₂.

Como visto na seção 3.1.1, as temperaturas na qual os compósitos estão no estágio inicial de sinterização, são de 1170°C/0,5h, 1050°C/0,5h, e 1120°C/0,5h, para os compósitos de PZT/CFO, PMN-PT/CFO e PBN/CFO, respectivamente.

Na Tabela 4. 3 são apresentados os valores de densidade aparente para os diferentes compósitos. Foram obtidos materiais compósitos, independente do sistema ferroelétrico, com densidade aparente acima de 97%.

Os perfis de DRX, para os materiais compósitos dos sistemas ferroelétricos com a fase ferrita CFO, são mostrados na Figura 4. 33. Verifica-se que não há traços de picos de fases secundárias, o que possivelmente indica que não ocorreu difusão

entre as fases constituintes durante o processo de sinterização. Outro parâmetro que indica a integridade entre as fases, como visto, é o valor da resistividade elétrica, também apresentado na Tabela 4. 3. Para todos os compósitos, foi obtido valores de resistividade elétrica na ordem entre $10^7 \Omega\text{m}$ e $10^8 \Omega\text{m}$, o que confirma o controle da integridade entre as fases constituintes, e em consequência, o controle da conectividade nestes materiais compósitos.

Tabela 4. 3 – Densidade aparente dos compósitos PZT/CFO, PMN-PT/CFO e PBN/CFO obtidos por sinterização assistida por pressão.

Material	Densidade aparente (%)	Resistividade elétrica (Ωm)
PZT/CFO	97,6%	8×10^7
PBN/CFO	97,2%	6×10^7
PMNPT/CFO	97,1%	5×10^8

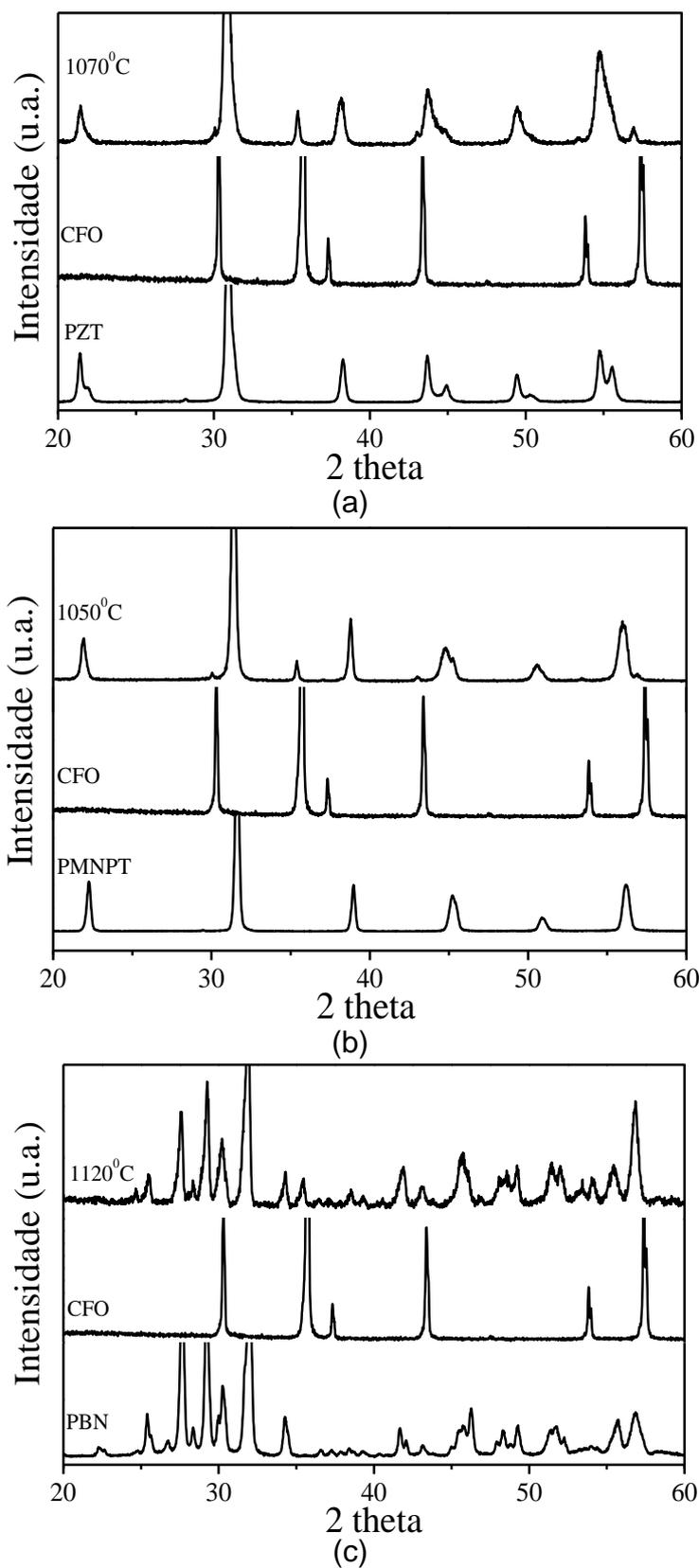


Figura 4. 33 – Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os compósitos de: (a) PZT/CFO; (b) PMN-PT/CFO; e (c) PBN/CFO, sinterizados por prensagem a quente nas condições de ótima densificação.

4.3. Propriedades Dielétricas, Magnéticas e de Acoplamento Magnetoelétrico dos Materiais Compósitos Obtidos nas Condições Otimizadas de Processamento

Na Tabela 4. 4 são mostrados os valores de densidade aparente e resistividade elétrica para os materiais compósitos obtidos nas condições de máxima densificação e com integridade entre as fases constituintes, segundo o protocolo experimental desenvolvido nas seções 4.2.3 e 4.2.4. Os valores de densidade aparente e de resistividade elétrica encontrados para estes compósitos são similares ou superiores aos encontrados na literatura (que apresentam densidade média para os compósitos de aproximadamente 94%, com valores de resistividade elétrica dc próximas de $1 \times 10^6 \Omega m$ [39,87,88]). Nesta seção são apresentadas e discutidas as propriedades dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas dos materiais compósitos com a relação integridade entre fases e resistividade elétrica otimizada, para uma investigação da influência da fase ferroelétrica e/ou magnética nas propriedades multiferróicas.

Tabela 4. 4 – Valores de densidade aparente e resistividade elétrica para os materiais compósitos em condições otimizadas de processamento obtidas neste trabalho

Material	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (%)	Resistividade elétrica (Ωm)
PMNPT/NFO	1080°C	97%	1×10^7
PMNPT/CFO	1050°C	97%	5×10^8
PBN/NFO	1120°C	90%	7×10^8
PBN/CFO	1120°C	97%	6×10^7
PZT/NFO	1190°C	97%	3×10^8
PZT/CFO	1170°C	97%	8×10^7

4.3.1. Propriedades Dielétricas dos Materiais Compósitos

4.3.1.1. Estrutura Perovskita Simples: PZT

O comportamento da parte real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade elétrica em função da temperatura, para as frequências entre 1kHz e 1MHz, dos materiais compósitos de PZT/NFO e PZT/CFO obtidos pelo método prensagem a quente, para a relação densidade aparente e integridade entre fases otimizadas, pode ser visto na Figura 4. 34. Os valores de ϵ' e ϵ'' caem com o aumento da frequência, para ambos os compósitos. Este fato pode ser relacionado à contribuição de polarização interfacial gerada pela diferença dos valores de permissividade e condutividade elétrica entre a fase ferroelétrica e ferritas, e é geralmente observado em materiais compósitos[35,38,40,89,90,91,92]. Observa-se a temperatura de máxima permissividade elétrica, T_m , para os materiais compósitos, de $\sim 380^\circ\text{C}$, para a frequência de 1MHz. Esta temperatura é relacionada à temperatura de transição de fase ferroelétrica da matriz PZT, que ocorre em 365°C , como visto na Figura 4. 10.

A temperatura ambiente, são obtidos valores de permissividade elétrica, $\epsilon'_{1\text{MHz}}$, de ~ 560 , com perda dielétrica, $\tan\delta$, de $\sim 0,02$, para o caso do PZT/NFO, e $\epsilon'_{1\text{MHz}} \sim 450$ com $\tan\delta \sim 0,02$, para o compósito de PZT/CFO. Nessas condições o PZT puro apresenta $\epsilon'_{1\text{MHz}} \sim 1000$, e $\tan\delta \sim 0,01$. A redução do valor da constante dielétrica, a temperatura ambiente, é esperada, pois em um sistema compósito, a permissividade é resultado da propriedade combinação, como visto na seção 2.2.5.2. Segundo a relação de mistura, representada pela eq. 17, $\epsilon'_{1\text{MHz}} \sim 620$ (para o caso onde a fase PZT possui $\epsilon' \sim 1000$, e as ferritas, $\epsilon' \sim 100$).

Em comparação com os resultados da literatura [34,44,88,93], é observado que os compósitos de PZT/NFO e PZT/CFO, obtidos neste trabalho, apresentaram propriedades dielétricas similares ou melhores, com menores valores de dispersão dielétrica e valores de T_m mais próximos da fase PZT, o que indica menor difusão entre as fases constituintes.

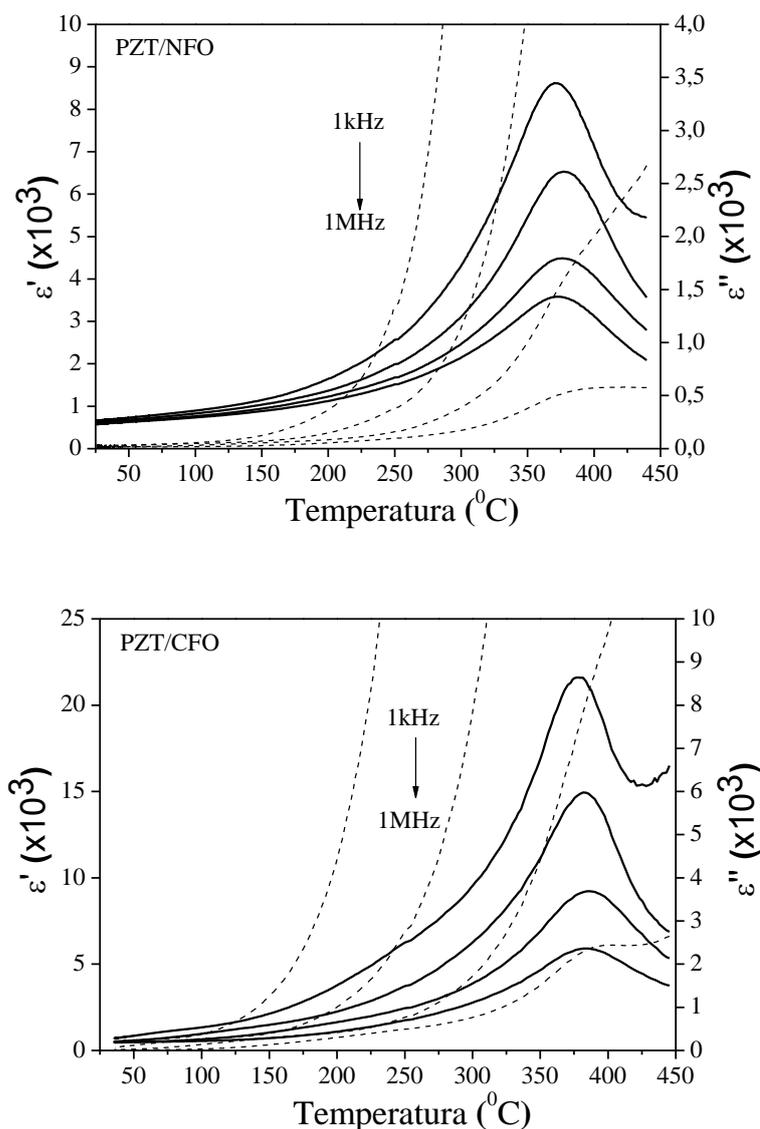


Figura 4. 34 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de PZT/NFO e PZT/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem a quente. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz.

4.3.1.2. Estrutura Perovskita Complexa: PMN-PT

Na Figura 4. 35 é mostrado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, para frequências entre 1kHz e 1MHz, dos materiais compósitos de PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO prensados a quente.

Assim como no caso dos compósitos de PZT, observa-se que o valor de máxima constante dielétrica apresenta dispersão com frequência. Esta dispersão em frequência pode ser relacionada com a polarização interfacial, devido à diferença entre os valores de constante dielétrica e condutividade elétrica nestes materiais. Em ambos os compósitos, pode-se determinar uma temperatura, T_m , onde os valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}}$ é máximo. Para o caso do PMN-PT/NFO, foram obtidos valores T_m de $\sim 135^\circ\text{C}$, e para o caso do PMN-PT/CFO foram obtidos valores de $T_m \sim 160^\circ\text{C}$. No caso da fase isolada de PMN-PT, a permissividade elétrica é máxima para T_m de $\sim 155^\circ\text{C}$, como visto na Figura 4. 10. Observa-se também que, para o caso do PMN-PT/NFO, existe uma anomalia a baixas frequências, para temperaturas superiores ($\sim 325^\circ\text{C}$) a T_m . Como a temperatura em que foi observada essa anomalia possui dependência com a frequência, ela poderia estar associada a uma contribuição condutiva. Em vários trabalhos, onde a manutenção da integridade entre as fases não foi totalmente garantida, é observada uma contribuição, devido ao processo de condução via “hopping” (em geral devido à formação de Fe^{2+} , juntamente com Fe^{3+} , presentes na fase NFO), para os valores de permissividade elétrica em frequências de até 10kHz [38,39,40]. Nesses trabalhos, é verificado que à medida que a difusão entre as fases aumenta, maior é a contribuição deste processo na resposta dielétrica dos compósitos. Este fato mostra que, possivelmente, para o sistema PMN-PT/NFO ocorreu uma pequena contaminação entre as fases, que não foi observada por técnicas de DRX, mas que influenciou na resposta dielétrica destes compósitos.

Para a temperatura ambiente, os valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}}$ é de ~ 1900 , e de 1800 , para os compósitos de PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO, respectivamente, com valores similares de perda dielétrica ($\tan\delta \sim 0,1$). Utilizando os valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}}$ da matriz PMN-PT (de ~ 4300) e das fases ferritas (de ~ 100), estima-se um valor para a permissividade elétrica de ~ 2000 , para os materiais compósitos. Assim, observa-se neste caso, que o modelo de mistura de conectividade também é o mais aplicável em ambos os compósitos.

Comparando as propriedades dielétricas dos compósitos de PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO, com os encontrados em literatura, verifica-se uma melhora significativa nas propriedades dielétricas principalmente devido ao controle do processo condutivo via “hopping”, que como comentado anteriormente, contribui para o valor de permissividade elétrica para frequências de até 10kHz.

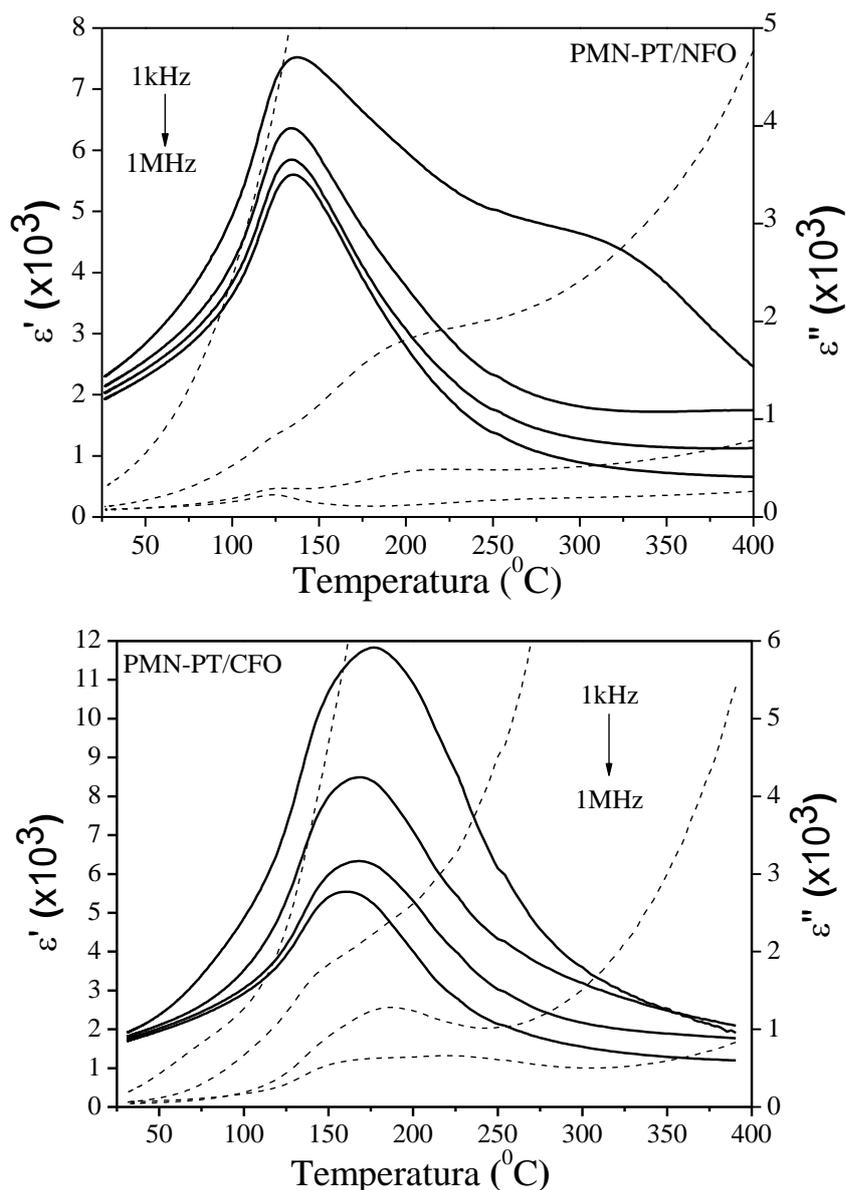


Figura 4. 35 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem a quente. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz.

4.3.1.3. Sistema Tungstênio-Bronze: PBN

A curva da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, para as frequências entre 1kHz a 1MHz, dos materiais compósitos de PBN/NFO e PBN/CFO, é apresentada na Figura 4. 36. Para o caso do PBN/NFO, o valor de ϵ' passa por um máximo, dependente da frequência, em temperaturas entre

290°C (em 1kHz) para ~ 275°C (em 1MHz). Segundo os resultados apresentados na seção 4.1.2, em conjunto com o diagrama de fases desse sistema [81], observa-se que os valores de máxima permissividade elétrica no compósito, para frequências de 1MHz, são próximos ao da fase PBN. A dispersão observada, assim como nos casos dos outros compósitos, pode ser relacionada à polarização interfacial devido aos grãos das fases ferritas e ferroelétrica apresentarem diferentes valores de permissividade e condutividade elétrica. Somada a esta característica, outro fator que pode estar influenciando a curva de permissividade elétrica é a baixa densidade aparente apresentada por este compósito (~90%), relativamente aos compósitos de PZT e PMN-PT.

A temperatura ambiente, observa-se valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}} \sim 750$, e perda dielétrica de ~0,03. Para este sistema compósito, considerando uma mistura entre conectividade, como nos casos dos compósitos de PZT e PMN-PT, os valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}}$ seriam próximos de 650. Já considerando uma conectividade ideal entre as fases, segundo a pela eq. 13, valores de $\epsilon'_{1\text{kHz}}$ de ~ 770, são obtidos. A melhor concordância com os valores de $\epsilon'_{1\text{MHz}}$ encontrados para a conectividade ideal 0-3, mostra que como visto para o caso da resistividade elétrica, os poros evitam a percolação da fase ferrita nestes compósitos, mantendo uma melhor conectividade 0-3 entre as fases ferroelétricas e magnéticas.

Para o caso do PBN/CFO, Figura 4. 36 b, o comportamento da curva de permissividade elétrica em função da temperatura e frequência indica um grau de dispersão em frequência e temperatura elevado, quando comparada com o compósito de PBN/NFO, assim como, com os compósitos formados pelas fases ferroelétricas de PMN-PT e PZT. Para frequências de 1kHz, é observado um pico a temperaturas próximas de 325°C, com grande difusividade e valores elevados de ϵ' . Com o aumento da frequência, o valor de permissividade elétrica diminui ~ 45% no intervalo de frequência entre 1kHz e 10kHz e de ~100°C em T_m . Devido ao deslocamento com frequência, é provável que ele não seja relacionado ao máximo valor de permissividade elétrica da fase PBN (associada à transição de fase ferroelétrica na cerâmica de PBN), mas sim, a uma contribuição condutiva, de igual natureza a encontrada no compósito PMN-PT/NFO (que apresentou uma anomalia para frequências de 1kHz em temperaturas próximas de 325°C). Com o aumento da frequência, esta contribuição deixa de ser dominante, e, para frequência de 1MHz,

observa-se que a permissividade elétrica apresenta um máximo, em temperaturas de $\sim 225^{\circ}\text{C}$, com menor difusividade. Este máximo poderia ser relacionado com o máximo valor de permissividade elétrica da fase PBN, porém em mais baixas temperaturas. Tal fato poderia indicar a contaminação de íons da rede do PBN por íons da fase CFO, que modificaria suas propriedades dielétricas. Apesar desta contaminação entre as fases não terem sido detectadas pelos perfis de DRX, esta hipótese é viável, pois se sabe que a rede do PBN é uma estrutura aberta e pode alocar vários tipos de íons dopantes. Também já foi observado que a dopagem de apenas 2% em peso de óxido de lantânio, nas cerâmicas ferroelétricas de PBN, modifica o intervalo de transição de fase, de $\sim 290^{\circ}\text{C}$ para temperaturas próximas a ambiente [94], sem que seja visto modificações significativas nos perfis de DRX.

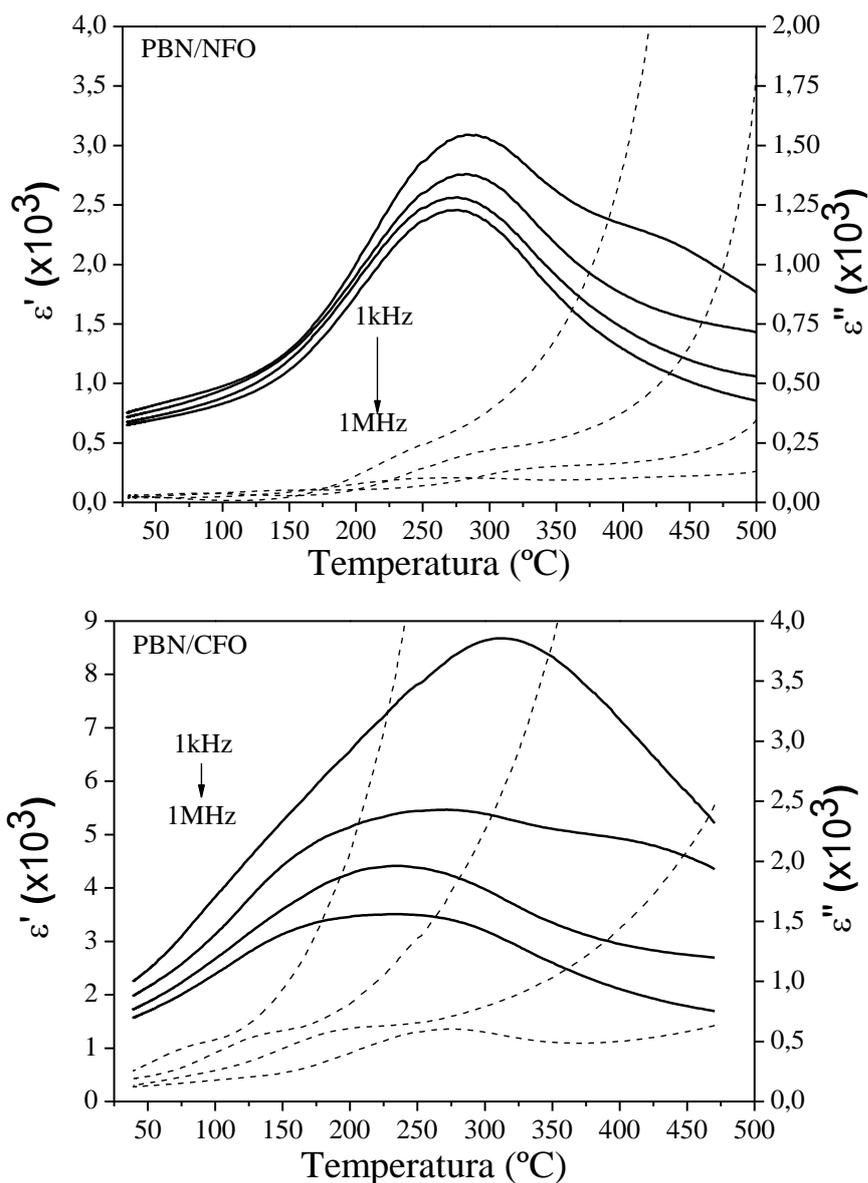


Figura 4. 36 - Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para os compósitos de PBN/NFO e PBN/CFO, sinterizados pela técnica de prensagem. As setas indicam o sentido de aumento de frequência de 1kHz a 1MHz.

Em geral, foi visto que as propriedades dielétricas dos materiais compósitos são determinadas pelas propriedades dielétricas das fases constituintes, onde a lei da mistura entre fases é a que mais se ajusta aos valores de permissividade elétrica encontrados. Em todos os casos, foi observada dispersão dielétrica, principalmente entre temperaturas próximas a T_m , que são características tipicamente observadas em materiais compósitos, e são relacionadas à polarização interfacial. Porém, também foi visto que as propriedades dielétricas apresentaram, para os caso do

compósito de PMN-PT/NFO e PBN/CFO, características típicas de sistemas compósitos com difusão entre fases, mesmo nas condições otimizadas de processamento. Mas de maneira geral, o processo de densificação por prensagem a quente permitiu melhorar as propriedades dielétricas destes materiais compósitos, quando comparados com os compósitos obtidos pela técnica convencional[38,39,40].

4.3.2. Propriedades Ferróicas

A dependência entre polarização elétrica e campo elétrico para os compósitos de PZT, PMN-PT e PBN com as ferritas NFO e CFO, prensados a quente nas condições otimizadas de processamento, para a frequência de 10Hz, são mostradas na Figura 4. 37. É observado que em todos os casos, a resposta entre polarização elétrica e campo elétrico é típica dos materiais ferroelétricos, com histerese entre polarização elétrica e campo elétrico aplicado.

Os compósitos do sistema PZT, independentemente da fase ferrita, apresentaram valores de polarização de saturação, P_s , e de polarização remanescente, P_r , e campo coercitivos, E_c , de $\sim 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $10\text{kV}/\text{cm}$, respectivamente. Para os compósitos do sistema PMN-PT, para ambas as fases ferritas, possuem valores de $P_s \sim 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \sim 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c \sim 10\text{KV}/\text{cm}$. Já os materiais compósitos formados com a fase ferroelétrica PBN apresentaram características ferroelétricas distintas, em função das fases NFO e CFO. Nota-se o acréscimo de $\sim 50\%$ nos valores de polarização, chegando a valores de $P_s \sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c \sim 20\text{kV}/\text{cm}$. O aumento das propriedades ferroelétricas para o caso do compósito de PBN/CFO pode ser resultado do aumento da densidade relativa deste compósito ($\sim 97\%$) em relação ao compósito de PBN/NFO (93%). Em comparação com os valores de polarização de saturação das fases ferroelétricas, nota-se um decréscimo de $\sim 50\%$. Nesse caso, a diminuição dos valores de polarização elétrica, quando comparada com as fases ferroelétricas isoladas, pode ser associada à diminuição no valor do campo elétrico local devido à presença de uma fase com valor de permissividade elétrica menor que a fase ferroelétrica no interior do dielétrico [49].

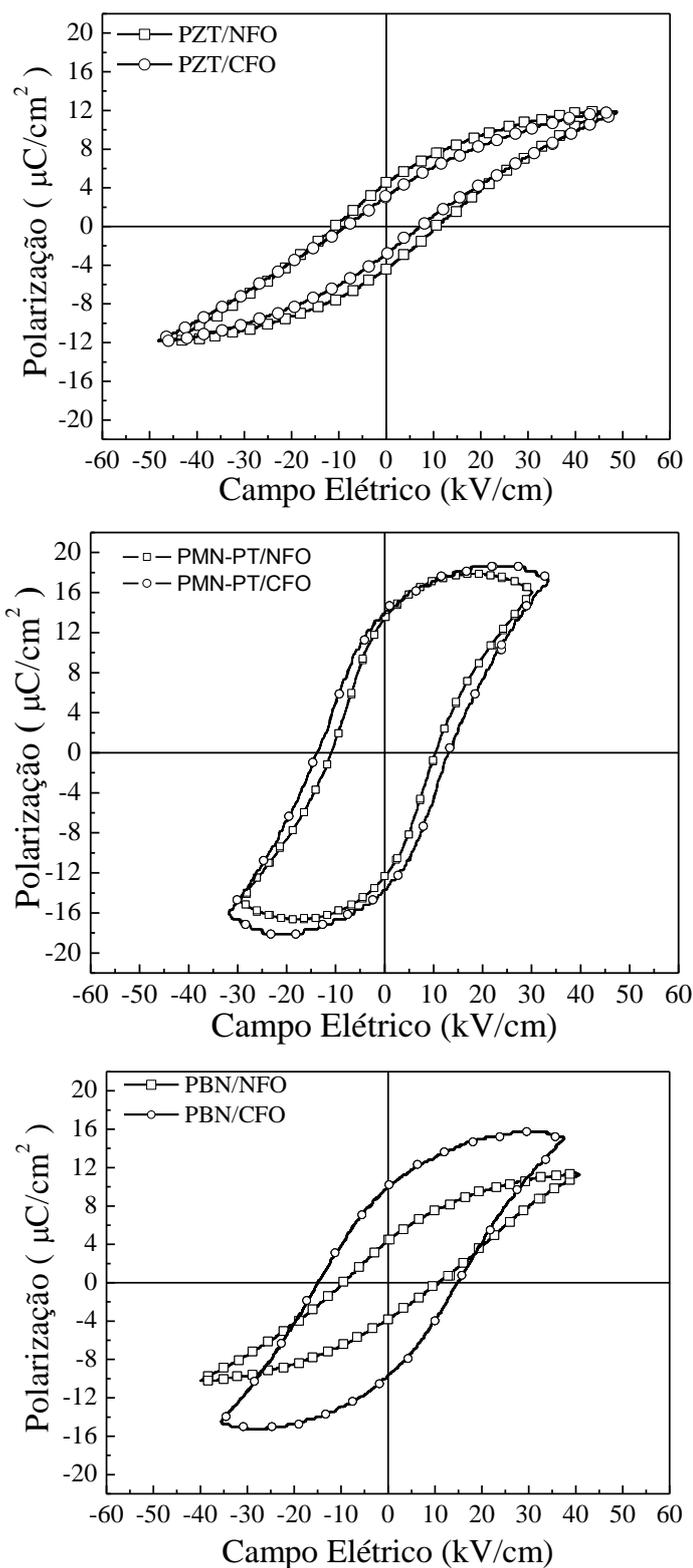


Figura 4. 37 – Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico, a 10Hz, para materiais compósitos prensados a quente formados pelas fases ferroelétricas de: (a) PZT; (b) PMN-PT; e (c) PBN; e pelas fases NFO e CFO.

Do ponto de vista magnético, estes materiais compósitos são constituintes de partículas com características ferromagnéticas dispersas em um meio diamagnético. Neste caso a resposta magnética é predominantemente regida pela resposta da fase ferrita. Na Figura 4. 38 a curva de magnetização é mostrada como uma função do campo magnético aplicado, para os compósitos magnetoelétricos formados pelas fases ferroelétrica PMN-PT, PBN e PZT e pelas fases ferromagnéticas de NFO e CFO. Assim como no caso das propriedades ferroelétricas, é observado que todos os materiais compósitos apresentaram comportamento de histerese, os quais podem ser classificados como sendo materiais ferromagnéticos.

O gráfico da Figura 4. 38a representa a dependência da magnetização em função do campo magnético para os materiais compósitos das fases ferroelétricas de PZT, PMN-PT e PBN com a ferrita de níquel. Observa-se que os valores de magnetização de saturação, M_s , para todos os casos, são próximos de 20 emu/g_{ferrita}, com valores de campo coercitivo de ~ 40 Oe. Como esperado, os materiais compósitos obtidos com CFO apresentaram maiores valores de magnetização de saturação, assim como, valores superiores de campo magnético coercitivo, independente da matriz utilizada, quando comparados com os valores dos compósitos obtidos com a ferrita de níquel. Este fato é decorrente das próprias características das ferritas, sendo que, como visto na Figura 4. 6, as ferritas de cobalto apresentam características típicas de materiais ferromagnéticos duros, enquanto que a ferrita de níquel apresenta características de materiais ferromagnéticos moles [52].

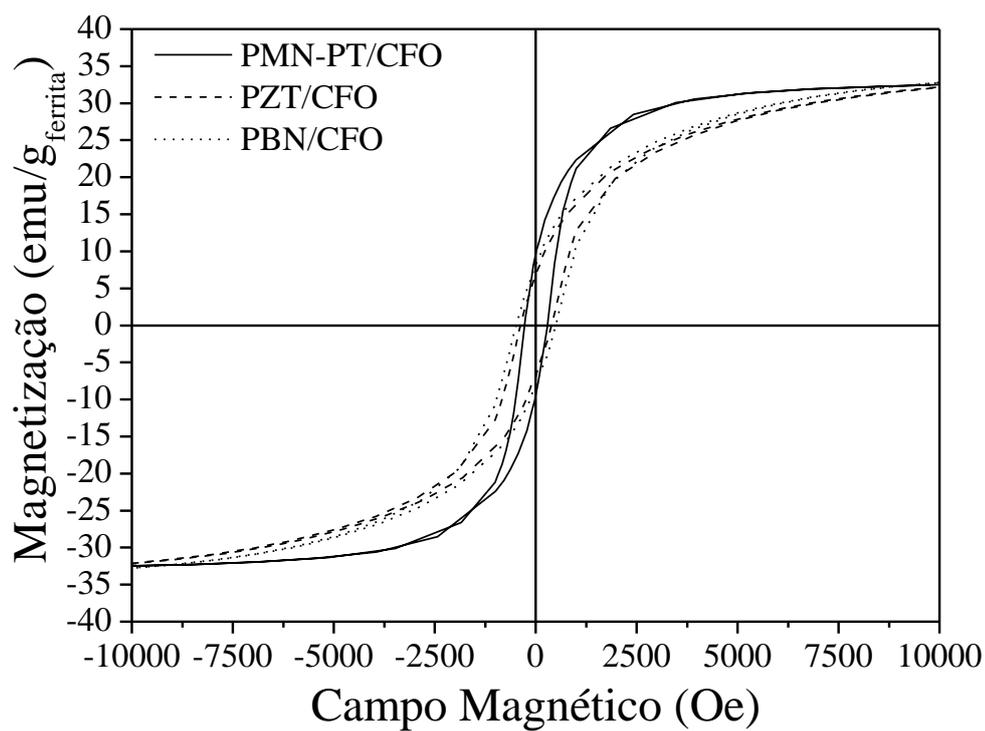
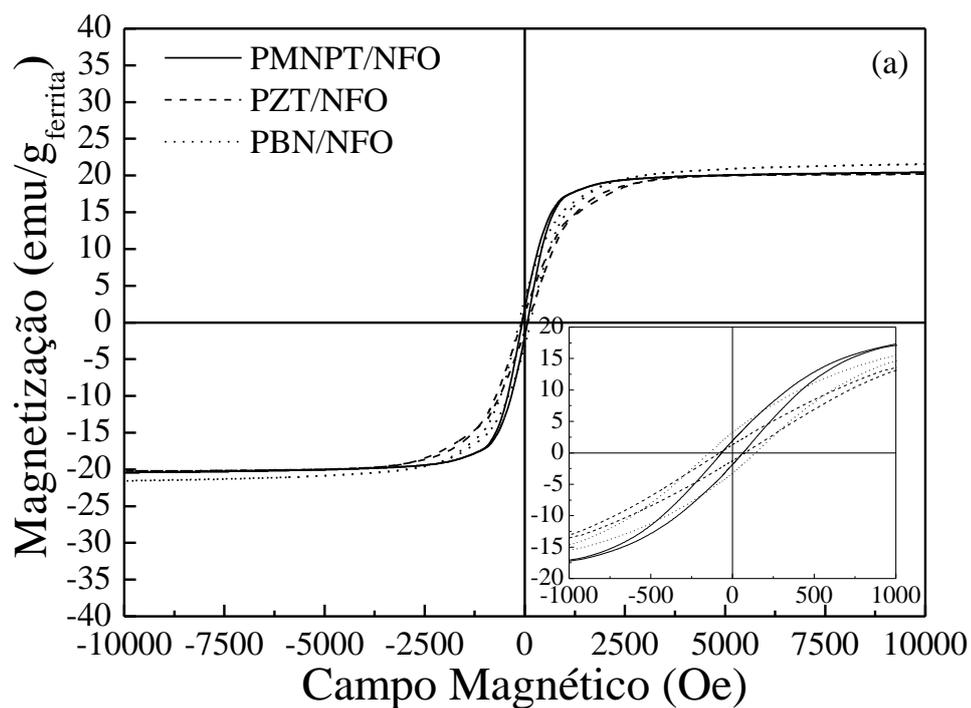
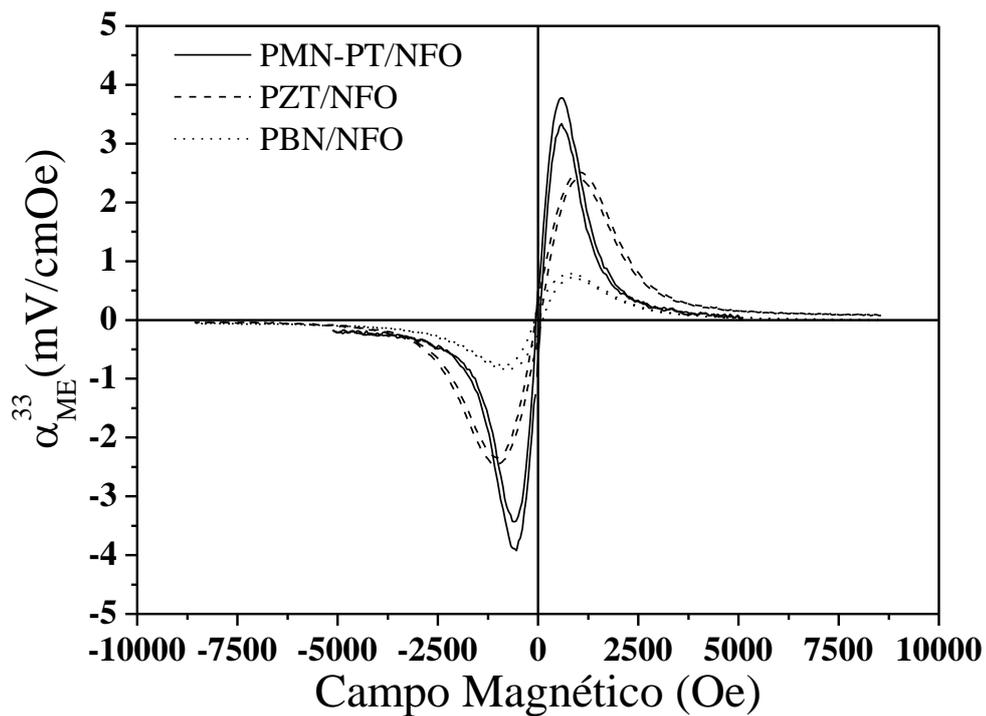


Figura 4. 38 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para os compósitos magnetoelétricos formados pelas fases ferroelétricas de: (a) PMN- PT; (b) PBN; e (c) PZT para as ferrita NFO e CFO.

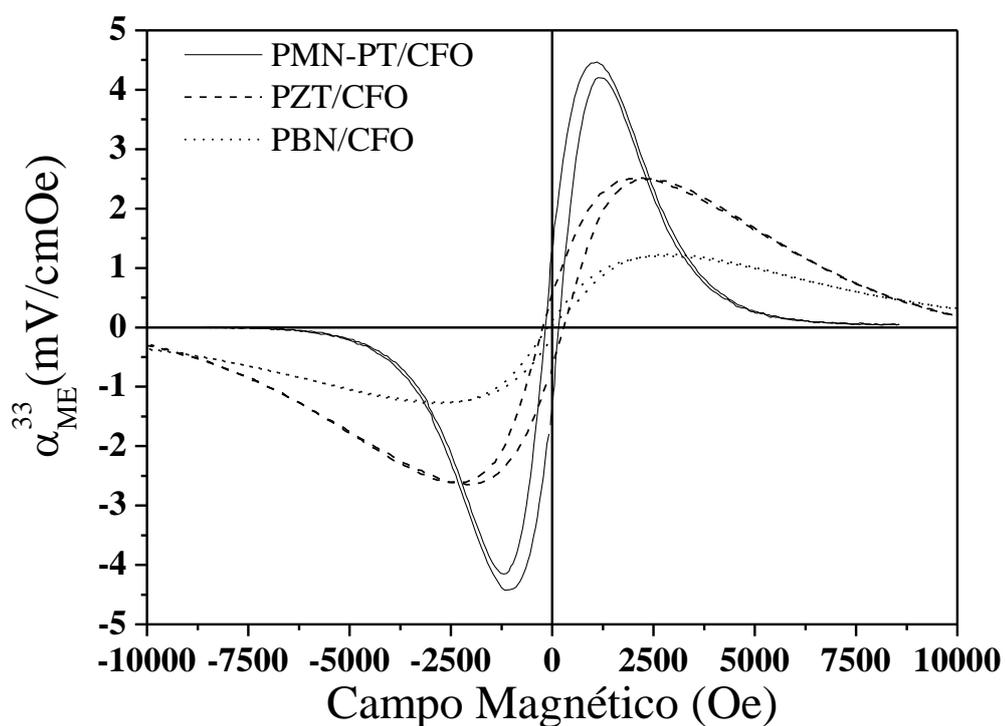
4.3.3. Propriedades Magnetoelétrica

Nas caracterizações anteriores, os materiais compósitos obtidos por prensagem a quente, apresentam características ferroelétricas e ferromagnéticas, a temperatura ambiente, o que os caracteriza como sendo materiais multiferróicos (extrínseco). Nesta seção são apresentadas e discutidas as propriedades de acoplamento entre polarização e campo magnético, ou seja, o acoplamento magnetoelétrico destes materiais.

Os valores do coeficiente de voltagem magnetoelétrica, α_{ME}^{33} , em função do campo magnético para os compósitos de PZT, PMN-PT e PBN com as fases ferritas de níquel e de cobalto, são mostrados na Figura 4. 39. Observa-se que para todos os compósitos, o valor do coeficiente magnetoelétrico passa por um valor máximo, chamado de α_{ME}^{sat} , em um determinado campo magnético, H_{max} , dependente do par ferroelétrico-ferrita. Na Tabela 4. 5 são representados os valores de α_{ME}^{sat} , H_{max} e os valores de coeficiente magnetoelétrico remanescente, α_{ME}^{rem} para os compósitos estudados nesta seção. Verifica-se que os maiores valores de α_{ME}^{sat} foram encontrados para o sistema PMN-PT, PZT e PBN, respectivamente, independente das fases ferritas utilizadas. Comparando a resposta entre as fases ferritas, verifica-se que os materiais compósitos que apresentaram os maiores valores de α_{ME}^{sat} foram para a combinação das fases ferroelétricas com a fase CFO, porém para campos H_{max} superiores aos encontrados para os compósitos obtidos com a fase NFO.



(a)



(b)

Figura 4. 39 – Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético para os compósitos magnetoelétricos de PZT, PMN-PT e PBN com: (a) NFO; e (b) CFO a temperatura ambiente com campo magnético ac de 5Oe a 1kHz.

Tabela 4. 5 – Coeficiente de voltagem magnetoelétrica de saturação, α_{ME}^{sat} , remanescente, α_{ME}^{rem} e campo em que ocorre α_{ME}^{sat} para os compósitos dos sistemas ferroelétricos PZT, PMN-PT e PBN com as ferritas de níquel e cobalto.

Compósito	α_{ME}^{sat} (mV/cm Oe)	α_{ME}^{rem} (mV/cm Oe)	H_{max} (Oe)
PZT/NFO	2,5	0,3	1030
PBN/NFO	0,8	0,2	570
PMN-PT/NFO	3,5	0,3	650
PZT/CFO	2,5	0,4	2020
PBN/CFO	1,1	0,15	2600
PMN-PT/CFO	4,5	1,12	1050

A comparação do comportamento da curva de α_{ME} vs H, entre os compósitos obtidos com diferentes ferritas, mostra que o acoplamento magnetoelétrico apresenta maior histerese para o caso das ferritas de cobalto. Este comportamento é consequência da resposta magnetoelétrica da fase ferrita isolada, que como pode ser visto na Figura 4. 40, a ferrita de cobalto apresenta maior histerese mecânica e maiores coeficientes magnetostrictivo de saturação. Também pode ser observada uma variação de H_{max} para diferentes fases ferroelétricas. Esta modificação no valor de H_{max} pode ser relacionada à mudança no comportamento da curva de histerese magnética, como visto na seção anterior, pois o coeficiente magnetostrictivo pode ser escrito como [52]:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{sat} \left(\frac{M}{M_s} \right)^2$$

onde $\frac{M}{M_s}$ é a razão da magnetização pela magnetização de saturação, e λ_{sat} o coeficiente magnetostrictivo de saturação. Neste caso, os compósitos que possuem maior variação $\frac{M}{M_s}$ para baixos campos, apresentam o máximo coeficiente magnetoelétrico a menores campos magnéticos. Assim, verifica-se que o compósito com a fase ferroelétrica de PMN-PT, independentemente da fase ferrita, apresentou uma variação maior da razão $\frac{M}{M_s}$, menores campos magnéticos, o que resultou em respostas magnetoelétricas máximas em menores H_{max} .

A comparação dos valores de máxima resposta magnetoelétrica dos materiais compósitos mostra que aqueles obtidos com a fase PMN-PT apresentaram os

maiores coeficientes, independente da fase ferrita. Seguido dos compósitos de PZT e depois os de PBN. Comparando com os valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} de cada sistema (Tabela 4. 6), observa-se que o PMN-PT possui valores de $\sim 234 \times 10^{-12} \text{m/V}$, seguido do PZT de $\sim 180 \times 10^{-12} \text{m/V}$ e o PBN possui menores valores de d_{33} $\sim 70 \times 10^{-12} \text{m/V}$. Assim, esta variação dos valores do coeficiente piezoelétrico indica que ele pode ser um dos fatores predominantes na resposta magnetoelétrica máxima dos compósitos. Adicionalmente, vale ressaltar que para o caso do compósito de PBN/NFO, existe um efeito de porosidade ($\sim 8\%$) que também pode contribuir para a diminuição da resposta magnetoelétrica neste material compósito.

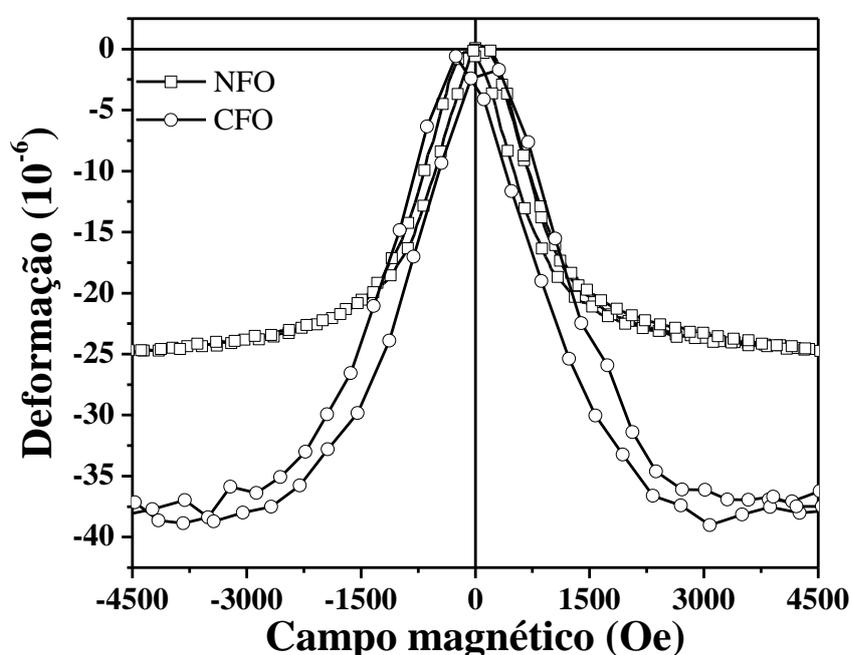


Figura 4. 40 – Deformação mecânica em função do campo magnético para as ferritas de níquel e cobalto.

Tabela 4. 6 – Coeficiente piezoelétrico d_{33} para as fases ferroelétricas de PZT, PBN e PMN-PT, utilizadas neste trabalho.

Material	d_{33} ($\times 10^{-12}$ m/V)
PZT	180
PBN	70
PMN	234

4.4. Considerações finais

Como discutido, os materiais compósitos obtidos por prensagem a quente, apresentam multiferroísmo (extrínseco), pois num mesmo intervalo de temperatura os compósitos apresentam ordenamento elétrico e magnético. Porém, como também foi discutido, as condições de preparação modificam estas e outras propriedades substancialmente, sendo esperados materiais que apresentem maior ou menor grau de acoplamento entre as fases, segundo propriedades estruturais, elétricas e/ou magnéticas.

O valor do coeficiente magnetoelétrico para cada material compósito (mesmo aqueles que não apresentaram condições de processamento otimizadas) em função da densidade relativa é mostrado na Figura 4. 41. É visto que, independente da matriz utilizada, pode-se agrupar os valores de coeficiente magnetoelétrico em três blocos. O primeiro é aquele em que a densidade aparente dos materiais compósitos é baixa, com valores de até 90% da densidade esperada. Neste bloco, os valores de coeficiente magnetoelétricos encontrados foram abaixo de 1mV/cmOe. Assim, observa-se que independente da matriz utilizada, altos valores de coeficiente magnetoelétricos não serão obtidos sem alta densidade dos compósitos. Tal fato é decorrente de que poros agem como centros atenuadores no acoplamento mecânico entre as fases ferroelétricas e magnéticas, impossibilitando que a energia mecânica seja totalmente transmitida entre as fases. O segundo bloco é aquele onde a densidade aparente dos materiais compósitos é alta (acima de 97%), o que permitiria um bom acoplamento mecânico entre fases constituintes, porém os compósitos apresentaram alta condutividade elétrica em decorrência da difusão entre as fases (devido à sinterização em temperaturas no estágio intermediário de sinterização). Neste caso, o coeficiente magnetoelétrico também foi baixo em consequência da difusão entre as fases, que prejudica as propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas das fases constituintes. Também a alta condutividade elétrica prejudica tanto o processo de ativação piezoelétrica (processo de polarização elétrica) quanto a medida da voltagem induzida pelo acoplamento magnetoelétrico, pois ocorrem processos de descarga elétrica. Assim, também se observa que independente das matrizes utilizadas, se ocorrer difusão entre fases durante o processo de sinterização, não é possível obter materiais compósitos com

altos valores de coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. O terceiro bloco, que apresenta coeficientes magnetoelétricos otimizados independente das matrizes utilizadas, é decorrente de alta densificação (97%) aliada à alta resistividade elétrica dos compósitos ($>1 \times 10^7 \Omega m$). Estas características foram obtidas em consequência da otimização do processamento dos compósitos, segundo o protocolo de processamento proposto. Neste bloco, fica claro a dependência do coeficiente magnetoelétrico com a fase ferroelétrica utilizada, onde independentemente da fase ferrita, os maiores valores de acoplamento magnetoelétrico foram observados para a fase PMN-PT. Por outro lado, nota-se que o compósito PBN/CFO encontra-se acima do bloco no qual os compósitos apresentaram difusão entre fases, e conseqüentemente, baixa resistividade elétrica, porém também abaixo do bloco no qual as propriedades magnetoelétricas foram otimizadas. Este fato pode ser decorrente das propriedades piezoelétricas da matriz PBN ser menor em comparação com as matrizes PMN-PT e PZT.

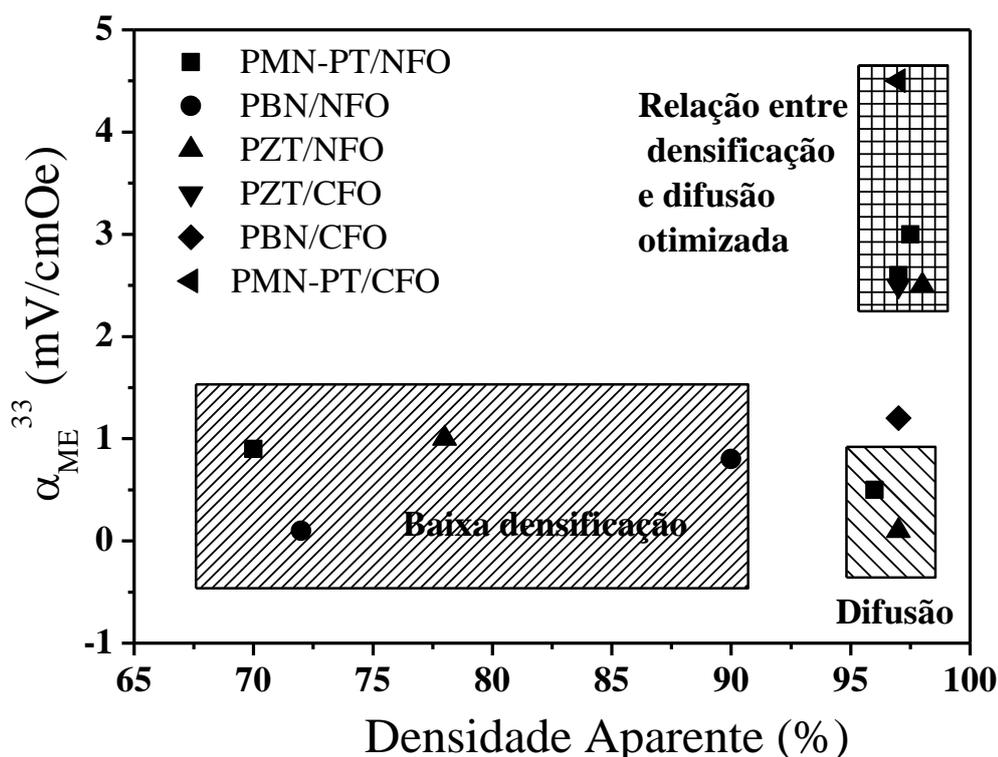


Figura 4. 41 - Variação do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico em função da densidade aparente dos materiais compósitos de PMNPT/NFO, PBN/NFO e PZT/NFO.

5. Conclusões

Neste trabalho propôs-se a investigação do processamento e da caracterização de materiais compósitos cerâmicos magnetoelétricos, com a combinação de materiais piezoelétricos e magnetostrictivos, baseados em sistemas ferroelétricos PZT, PMN-PT e PBN e ferritas de níquel e cobalto, na proporção molar do par ferroelétrico-ferrita de 80/20 (ferroelétrico/ferrita). Como método de sinterização dos corpos cerâmicos foram utilizadas as técnicas de sinterização convencional e sinterização assistida por pressão (prensagem uniaxial a quente). A relação entre técnicas de sinterização, integridade entre as fases e controle da microestrutura foi determinada por meio das propriedades estruturais, microestruturais, físicas e elétricas dos corpos cerâmicos compósitos. Para aqueles compósitos em que, a relação integridade entre fases e qualidade de microestrutura foi otimizada, e as propriedades multiferróicas e magnetoelétricas foram investigadas.

Para todos os compósitos, em geral, são obtidos valores de densidade aparente relativamente altos em temperaturas acima do estágio pré-inicial de sinterização. Contudo, aqueles compósitos sinterizados em regiões com predominância de mecanismos de difusão, apresentaram evidências de reação entre as fases, durante o processo de sinterização. Para os compósitos prensados a quente, em regiões com predominância de mecanismos de sinterização via fluxo plástico/viscoso, observaram-se valores de densidade otimizados. Uma consequência da difusão entre as fases, durante o processo de sinterização nos compósitos, foi o aumento dos valores de condutividade elétrica. Os compósitos, processados em temperaturas do estágio pré-inicial de sinterização, possuem conectividade ideal 0-3, resultado da ausência de difusão e da presença de poros entre as fases. Este último caso, o de maior porosidade relativa, não estaria favorecendo a percolação entre grãos da fase mais condutiva, a ferrita. Assim, obter maior densificação relativa, em temperaturas de processamento no estágio inicial de sinterização (via mecanismos de fluxo plástico/viscoso), gera mudança na conectividade, passando de 0-3 ideal para uma conectividade mista (regiões com conectividade 2-2 e 3-1). Já para temperaturas próximas ao estágio intermediário de

sinterização (em geral, com presença de mecanismo de difusão), ocorreu nova mudança na conectividade, para a 3-1. Portanto, compósitos com integridade das fases e densidade aparente maximizadas são obtidos por prensagem a quente, para temperaturas pertencentes ao estágio inicial de sinterização devido à predominância de mecanismos de fluxo plástico/viscoso. Nesses casos, valores de resistividade elétrica de $\sim 10^8 \Omega\text{m}$ foram encontrados, dentro dos valores esperados pela lei de mistura entre fases. Com base nesse estudo, se propôs um protocolo de processamento, que permite obter materiais compósitos, independentemente das fases ferroelétricas utilizadas, com a relação entre integridade entre fases e densificação otimizada. Tal protocolo de processamento foi utilizado para obtenção dos materiais compósitos das fases ferroelétricas com a ferrita de cobalto, também na razão 80/20. Para estes compósitos, resistividade elétrica da ordem de $10^8 \Omega\text{m}$ e densidade aparente acima de 97% foram obtidas, mostrando a eficácia do protocolo de processamento.

Para compósitos com a relação densidade e integridade das fases otimizada, foi visto que as propriedades magnetoelétricas são determinadas pelas propriedades magnetostrictivas e piezoelétricas dos compósitos, com estreita dependência com as propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas das fases constituintes. Valores máximos do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico, próximos a 4,5 mV/cmOe, encontram-se na faixa dos maiores valores encontrados para os compósitos particulados, entre 0,5 e 10 mV/cmOe (quando obtidos pela técnica utilizada neste trabalho). Também foi verificado que, pela escolha do par ferroelétrico-ferrita, é possível sintonizar a resposta magnetoelétrica máxima (com valores entre $\sim 1,5$ mV/cmOe e 4,0 mV/cmOe) para campos magnéticos em 500 Oe e 3000 Oe.

6. Propostas de outros trabalhos

Como continuidade deste trabalho propõe-se:

Investigar as conseqüências do aumento da concentração da fase ferrita nos mecanismos de sinterização, e em conseqüência, nas propriedades estruturais, microestruturais, elétricas, dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas dos materiais compósitos particulados. Neste caso, esta investigação se iniciou com a aluna de iniciação científica Carolina L. M. Nogueira.

Investigar a relação entre o acoplamento magnetoelétrico destes materiais compósitos e as propriedades piezoelétricas e magnetostrictivas, em função do ângulo entre o vetor polarização elétrica e o campo magnético. Trabalho iniciado em colaboração com o Prof. Dr. Adilson A. J. de Oliveira e com o aluno de doutorado Alexandre J. Gualdi.

Investigar o efeito de tamanho (e dimensionalidade) nas propriedades de acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos particulados. Proposta que será desenvolvida no projeto de Pós-Doutoramento (FAPESP- 2010/07518-7) por Fabio Luis Zabotto

7. *Produção Científica*

VENET, M. ; **ZABOTTO, F. L.** ; EIRAS, J. A. ; GARCIA, D. ; GARCIA, D. . Improvement of the phase diagram for the pseudobinary PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 system. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 124106, 2009.

VENET, Michel ; M Peko, Jean-Claude ; **ZABOTTO, F. L.** ; Guerrero, Fidel ; GARCIA, D. ; Eiras, Jose Antonio. Dynamics of normal to diffuse and relaxor phase transition in lead metaniobate-based ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 94, p. 172901, 2009.

VENET, Michel ; **ZABOTTO, F. L.** ; EIRAS, J. A. ; RINCON, M. ; PIZANI, Paulo S ; GARCIA, D. . Characterization of La-Doped PBN Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics*, v. 337, p. 213-218, 2006.

ZABOTTO, F. L.; VENET, M.; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. . Dependência da Morfologia dos Grãos na Textura de Cerâmicas Ferroelétricas de PBN. *Cerâmica*, v. 52, n. 321, p. 76-81, 2006.

VENET, M. ; VENDRAMINI, A. ; **ZABOTTO, F. L.** ; GUERRERO, F. ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. . Piezoelectric properties of undoped and titanium or barium-doped lead metaniobate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 2443-2446, 2005.

F. L. ZABOTTO, M. VENET, R. MACHADO, J.A. EIRAS, AND D. GARCIA, "Control of the Powder Morphology for the Texture Enhancement of Lead Barium Niobate Ferroelectric Ceramics", submetido a revista *Material Science and Engineer B*.

F. L. ZABOTTO, A. J. GUALDI, A. J. A. OLIVEIRA, J. A. EIRAS AND D. GARCIA, "Influence of the Sintering Conditions on the magnetic and electric properties of the NiFe_2O_3 ferrites", submetido à *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.

ZABOTTO, F. L., GUALDI, A. J., OLIVEIRA, A. J. A., EIRAS, J. A., GARCIA, D. "Angular Dependence Of The Magnetoelectric Effect On Pmn-Pt/Cfo Particulate Composites". Sumetido à Integrated Ferroelectrics.

F. L. ZABOTTO, A. J. GUALDI, M. VENET, A. J. A. OLIVEIRA, J. A. EIRAS AND D. GARCIA "Influence of the microstructure and electric properties on magnetoelectric coupling in PMNPT/NFO hot pressing particulate composites, a ser submetido para Journal Physics D. (em fase de revisão).

F. L. ZABOTTO, A. J. GUALDI, M. VENET, A. J. A. OLIVEIRA, J. A. EIRAS AND D. GARCIA "Influence of the Magnetic Phase on the Magnetoelectric Coupling in PMN-PT/ferrite Particulate Composites" (em fase de revisão).

8. Referências Bibliográficas

1. UCHINO, K. *Ferroelectric Devices*. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2000.
2. SUZDALEV, I. P. **Multifunctional nanomaterials**. *Russian Chemical Reviews*, v. 78, n. 3, p. 249-282, 2009.
3. EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. **Multiferroic and magnetoelectric materials**. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
4. NEWNHAM, R. E. **Domains in Minerals**. *American Mineralogist*, v. 59, n. 9-10, p. 906-918, 1974.
5. NEWNHAM, R. E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2005.
6. SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. **The renaissance of magnetoelectric multiferroics**. *Science*, v. 309, n. 5733, p. 391-392, 2005.
7. BIBES, M.; BARTHELEMY, A. **Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory**. *Nature Materials*, v. 7, n. 6, p. 425-426, 2008.
8. LOTTERMOSER, T.; LONKAI, T.; AMANN, U.; HOHLWEIN, D.; IHRINGER, J.; FIEBIG, M. **Magnetic phase control by an electric field**. *Nature*, v. 430, n. 6999, p. 541-544, 2004.
9. HILL, N. A. **Why are there so few magnetic ferroelectrics?** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
10. NAN, C. W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S. X.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G. **Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions**. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 3, p. 031101-1 - 031101-35, 2008.
11. RYU, J.; PRIYA, S.; UCHINO, K.; KIM, H. E. **Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials**. *Journal of Electroceramics*, v. 8, n. 2, p. 107-119, 2002.
12. EDERER, C.; SPALDIN, N. A. **Magnetoelectrics - A new route to magnetic ferroelectrics**. *Nature Materials*, v. 3, n. 12, p. 849-851, 2004.
13. RONTGEN, W. C. *Ann. Phys.*, v. 35, p. 264, 1888.
14. WILSON, H. A. **Phil. Trans. R. Soc. A**. 204, p. 129, 1905.
15. ASTROV, D. N. **The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics**. *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 11, n. 3, p. 708-709, 1960.

16. ASTROV, D. N. **Magnetoelectric Effect in Chromium Oxide.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 13, n. 4, p. 729-733, 1961.
17. RADO, G. T.; FOLEN, V. J. **Observation of Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains.** *Physical Review Letters*, v. 7, n. 8, p. 310-311, 1961.
18. FOLEN, V. J.; RADO, G. T.; STALDER, E. W. **Anisotropy of Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃.** *Physical Review Letters*, v. 6, n. 11, p. 607-608, 1961.
19. CURIE, P. J. *Physique*, v. 3, p. 393, 1894.
20. DZYALOSHINSKII, I. E. **On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 10, n. 3, p. 628-629, 1960.
21. ALSHIN, B. I.; ASTROV, D. N. **Magnetoelectric Effect in Titanium Oxide Ti₂O₃.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 17, n. 4, p. 809-811, 1963.
22. ASCHER, E.; RIEDER, H.; SCHMID, H.; STOSSEL, H. **Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite Ni₃B₇O₁₃I.** *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 3, p. 1404-1405, 1966.
23. KRICHEVTSOV, B. B.; PAVLOV, V. V.; PISAREV, R. V.; GRIDNEV, V. N. **Spontaneous Nonreciprocal Reflection of Light from Antiferromagnetic Cr₂O₃.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 5, n. 44, p. 8233-8244, 1993.
24. O'DELL, T. H. *The electrodynamics of magneto-electric media* New York: North-Holland Pub. Co., 1970.
25. RADO, G. T. **Observation and Possible Mechanisms of Magnetoelectric Effects in Ferromagnet.** *Physical Review Letters*, v. 13, n. 10, p. 335-337, 1964.
26. SANTORO, R. P.; NEWNHAM, R. E.; NOMURA, S. **Magnetic Properties of Mn₂SiO₄ and Fe₂SiO₄.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 27, n. 4, p. 655-658, 1966.
27. SANTORO, R. P.; SEGAL, D. J.; NEWNHAM, R. E. **Magnetic Properties of Lincosil and Lincolnsil.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 27, n. 6-7, p. 1192-1197, 1966.
28. SUCHTELEN, J. V. **Product Properties: A new application of composite materials.** *Philips Res. Rep.*, v. 27, p. 28-37, 1972.
29. PRIYA, S.; ISLAM, R.; DONG, S. X.; VIEHLAND, D. **Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites.** *Journal of Electroceramics*, v. 19, n. 1, p. 147-164, 2007.
30. PARK, J. H.; SHIN, H. H.; JANG, H. M. **Quasi-intrinsic magnetoelectric coupling in multiferroic nanocomposite thin films.** *Physical Review B*, v. 77, n. 21, p. 212409-1 - 212409-4, 2008.

31. DONG, S. X.; CHENG, J. R.; LI, J. F.; VIEHLAND, D. **Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O-3 under resonant drive.** *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 23, p. 4812-4814, 2003.
32. DONG, S. X.; LI, J. F.; VIEHLAND, D. **Longitudinal and transverse magnetoelectric voltage coefficients of magnetostrictive/piezoelectric laminate composite: Theory.** *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 50, n. 10, p. 1253-1261, 2003.
33. DONG, S. X.; LI, J. F.; VIEHLAND, D. **Characterization of magnetoelectric laminate composites operated in longitudinal-transverse and transverse-transverse modes.** *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 5, p. 2625-2630, 2004.
34. RYU, J.; CARAZO, A. V.; UCHINO, K.; KIM, H. E. **Piezoelectric and magnetoelectric properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite particulate composites.** *Journal of Electroceramics*, v. 7, n. 1, p. 17-24, 2001.
35. RYU, J.; CHOI, J. J.; KIM, H. E. **Effect of heating rate on the sintering behavior and the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 4, p. 902-904, 2001.
36. WAN, J. G.; LIU, J. M.; CHAND, H. L. W.; CHOY, C. L.; WANG, G. H.; NAN, C. W. **Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites.** *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 12, p. 9916-9919, 2003.
37. CAI, N.; ZHAI, J. Y.; LIU, L.; LIN, Y. H.; NAN, C. W. **The magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/terfenol-D/PVDF laminate composites.** *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 99, n. 1-3, p. 211-213, 2003.
38. SHEIKH, A. D.; MATHE, V. L. **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.
39. SHEIKH, A. D.; MATHE, V. L. **Effect of the piezomagnetic NiFe₂O₄ phase on the piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})(0.67)Ti_{0.33}O₃ phase in magnetoelectric composites.** *Smart Materials & Structures*, v. 18, n. 6, p. 065014-1 - 065014-10, 2009.
40. SHEIKH, A. D.; MATHE, V. L. **Diffuse phase transition and magnetoelectric effect in (f) Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄ + (1-f) PMN-PT particulate composites.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, n. 3, p. 395-401, 2010.
41. DUONG, G. V.; GROESSINGER, R.; SCHOENHART, M.; BUENO-BASQUES, D. **The lock-in technique for studying magnetoelectric effect.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, n. 2, p. 390-393, 2007.

42. ZHOU, Y.; SHIN, F. G. **Magnetoelectric effect of mildly conducting magnetostrictive/piezoelectric particulate composites.** *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 4, p. 043910-1 - 043910-5, 2006.
43. JIANG, Q. H.; SHEN, Z. J.; ZHOU, J. P.; SHI, Z.; NAN, C. W. **Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 1, p. 279-284, 2007.
44. SRINIVASAN, G.; DEVREUGD, C. P.; FLATTERY, C. S.; LALETSIN, V. M.; PADDUBNAYA, N. **Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites.** *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 13, p. 2550-2552, 2004.
45. REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Fundation of Electromagnetic Theory*. 4. ed.: Addison-Wesley, 1993.
46. RIPPEL, A. R. V. *Dielectrics and Waves*. Massachusetts: MIT Press, 1954.
47. BHALLA, A. S.; GUO, R. Y.; ROY, R. **The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology.** *Materials Research Innovations*, v. 4, n. 1, p. 3-26, 2000.
48. SHIRANI, G.; JONA, F. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications, 1993.
49. JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.
50. XIAO, X. Y.; XU, Y.; ZENG, Z. G.; GUI, Z. L.; LI, L. Y.; ZHANG, X. W. **The role of ordered A(1)-site vacancies in belt nano-domains of $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (PBN) solid solution.** *Journal of Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 650-656, 1996.
51. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Material*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
52. MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
53. HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. **Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: A multi-element EXAFS study.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 19, n. 7, p.076214-1 - 076214-26, 2007.
54. FIEBIG, M. **Revival of the magnetoelectric effect.** *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 38, n. 8, p. R123-R152, 2005.
55. RIVERA, J. P. **The linear magnetoelectric effect in $LiCoPO_4$ Revisited.** *Ferroelectrics*, v. 161, n. 1, p. 147, 1994.

56. RADO, G. T.; FERRARI, J. M.; MAISCH, W. G. **Magnetoelectric Susceptibility and Magnetic Symmetry of Magnetoelectrically Annealed Tbpo₄**. *Physical Review B*, v. 29, n. 7, p. 4041-4048, 1984.
57. HILL, N. A. **Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics**. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, p. 1-37, 2002.
58. KHOMSKII, D. I. **Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, n. 1, p. 1-8, 2006.
59. GERMAN, R. M. *Sintering Theory And Practice*. 1. ed. New York: John Willy & Sons, INC, 1996.
60. HAGE, E. *Introdução aos Materiais Compósitos*. São Carlos: EDUFSCar, 1991.
61. NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. **Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites**. *Materials Research Bulletin*, v. 13, n. 5, p. 525-536, 1978.
62. BOOMGAARD, J. V. D.; RUN, A. M. J. G. V.; SUCHTELEN, J. V. **Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites**. *Ferroelectrics*, v. 10, n. 1, p. 295, 1976.
63. BOOMGAARD, J. V. D.; RUN, A. M. J. G. V.; SUCHTELEN, J. V. **Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect** *Ferroelectrics*, v. 14, n. 1, p. 405, 1976.
64. SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. **Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate**. *Materials Research Bulletin*, v. 17, n. 10, p. 1245-1250, 1982.
65. KINGERY, W. *Introduction to Ceramics*. New York: John Willy & Sons, 1996.
66. KINGERY, W. *Physical Ceramics*. New York: John Willy & Sons, 1997.
67. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, INC, 68th ed., 1987 - 1988.
68. ZABOTTO, F. L. *Relatórios de iniciação científica FAPESP*. São Carlos, 2002-2005.
69. C. B. SAWER; TOWER, C. H. **“Rochelle Salt as a Dielectric”**. *Physics Review*, v.35, p.269-273, 1930.
70. GUALDI, A. J. *Caracterização magnética do compósito multiferróico (1-x)Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})-xPbTiO₃/NiFe₂O₄*. (2010). (Mestrado) - Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, 2010.
71. PATTERSON, A. L. **The Scherrer formula for X ray particle size determination**. *Physical Review A*, v. 56, p. 978-982, 1939.
72. PATIL, D. R.; CHOUGULE, B. K. **Effect of copper substitution on electrical and magnetic properties of NiFe₂O₄ ferrite**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 117, n. 1, p. 35-40, 2009.

73. REZLESCU, N.; REZLESCU, E.; PASNICU, C.; CRAUS, M. L. **Effects of the Rare-Earth Ions on Some Properties of a Nickel-Zinc Ferrite.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 6, n. 29, p. 5707-5716, 1994.
74. HAMMAD, S. M. **Structure, electrical conductivity, and dielectric constant of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄.** *Chemical Papers-Chemicke Zvesti*, v. 52, n. 2, p. 107-113, 1998.
75. SOCIETY, A. C. *Phase diagrams for ceramists.* Ohio, 1975.
76. GROSSINGER, R.; DUONG, G. V.; SATO-TURTELLI, R. **The physics of magnetoelectric composites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 14, p. 1972-1977, 2008.
77. SZWAGIERCZAK, D.; KULAWIK, J. **Influence of MnO₂ and Co₃O₄ dopants on dielectric properties of Pb(Fe₂/3W₁/3)O₃ ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 9, p. 1657-1662, 2005.
78. COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, n. 1-3, p. 174-182, 2003.
79. NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; GUO, R.; PARK, S. E.; COX, D. E.; SHIRANE, G. **Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃.** *Physical Review B*, v. 61, n. 13, p. 8687-8695, 2000.
80. NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z. G. **Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃.** *Physical Review B*, v. 66, n. 5, p.054104-1 - 054104-10, 2002.
81. GUO, R. *A thesis in a solid state science: Ferroelectric properties of lead barium niobate compositions ner the mofphotropic phase boundary.* (1990). (PhD) - The Pennsylvania State University, 1990.
82. LENTE, M. H.; ZANIN, A. L.; ASSIS, S. B.; SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. **Effect of the composition and sintering process on the electrical properties in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 6, p. 1529-1533, 2004.
83. NEURGAONKAR, R. R.; OLIVER, J. R.; NELSON, J. G.; CROSS, L. E. **Piezoelectric and Ferroelectric Properties of La-Modified and Unmodified Tungsten Bronze Pb_{0.6}ba_{0.4}nb₂o₆ Dense Ceramics.** *Materials Research Bulletin*, v. 26, n. 8, p. 771-777, 1991.
84. LENTE, M. H.; PICININ, A.; RINO, J. P.; EIRAS, J. A. **Polarization switching relaxation in Pb(ZrTi)O₃ ceramics.** *Integrated Ferroelectrics*, v. 62, p. 115-118, 2004.
85. LANFREDI, S. G., D.H.M; NOBRE, M.A.L. Efeito da Dopagem Não Isovalente sobre a Permissividade Dielétrica de Cerâmica de Niobato de Potássio e Estrôncio. *Congresso Brasileiro de Cerâmica.* Foz do Iguaçu: Associação brasileira de Cerâmica, 2010.

86. WOOLFREY, J. L.; BANNISTE, M. J. **Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 55, n. 8, p. 390-395, 1972.
87. PATANKAR, K. K.; NIPANKAR, R. P.; MATHE, V. L.; MAHAJAN, R. P.; PATIL, S. A. **Role of sintering on magneto-electric effect in $\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4\text{-Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ composite ceramics.** *Ceramics International*, v. 27, n. 8, p. 853-858, 2001.
88. 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.
89. CHEN, X. M.; TANG, Y. H.; CHEN, I. W.; XU, Z. C.; WU, S. Y. **Dielectric and magnetoelectric characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ composites.** *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 11, p. 6520-6522, 2004.
90. ISLAM, R. A.; PRIYA, S. **Enhanced magnetoelectric effect in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-xNiFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ particulate composites - Electrical and magnetic properties.** *Integrated Ferroelectrics*, v. 82, p. 1-24, 2006.
91. LI, Y. J.; CHEN, X. M.; LIN, Y. Q.; TANG, Y. H. **Magnetoelectric effect of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ composites.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 13, p. 2839-2844, 2006.
92. ZHAI, J. Y.; CAI, N.; SHI, Z.; LIN, Y. H.; NAN, C. W. **Magnetic-dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PZT}$ particulate composites.** *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 37, n. 6, p. 823-827, 2004.
93. ISLAM, R. A.; VIEHLAND, D.; PRIYA, S. **Doping effect on magnetoelectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composite.** *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 4, p. 1497-1500, 2008.
94. VENET, M.; ZABOTTO, F. L.; EIRAS, J. A.; RINCON, M.; PIZANI, P. S.; GARCIA, D. **Characterization of La-doped PBN ferroelectric ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 337, p. 1385-1390, 2006.