

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS PARTICULADOS E
LAMINADOS DO SISTEMA MAGNETOELÉTRICO
LIVRE DE CHUMBO $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Gislayne Rayane Alves da Silva

São Carlos-SP

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS PARTICULADOS E
LAMINADOS DO SISTEMA MAGNETOELÉTRICO
LIVRE DE CHUMBO $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Gislayne Rayane Alves da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
DOUTORA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Coorientador: Dra. Claudia Patricia Fernández Perdomo

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.514769/2020-00

São Carlos-SP

2024

DEDICATÓRIA

Aos meus sobrinhos.

VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

(2020)

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri

(2018)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Gislayne Rayane Alves da Silva, realizada em 09/12/2024.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (USP)

Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo suporte e apoio ao longo do doutorado.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues pela orientação e contribuições nesse último ano de doutorado. À minha coorientadora Dra. Claudia Perdomo pela orientação e direcionamento do trabalho ao longo do doutorado e à Profa. Dra. Ruth Kiminami pela orientação e contribuições nos três primeiros anos de doutorado.

Ao Dr. Miguel Alguero pela supervisão e por todo o ensinamento durante o período de doutorado sanduíche, que foi de extrema importância para o desenvolvimento desta tese, e por me recepcionar muito bem em Madrid em seu grupo de pesquisa no *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid* (ICMM). Ao Prof. Dr. Rodrigo Moreno do *Instituto de Cerámica y Vidrio* (ICV) pela contribuição no desenvolvimento dos compósitos laminados multicamadas, assim como ao seu aluno de doutorado Antônio.

Aos meus colegas do ICMM e do ICV por todos os momentos compartilhados tanto nos institutos quanto fora deles, os quais foram especiais.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado durante toda esta trajetória do doutorado tanto nos momentos bons e quanto nos maus momentos. À minha psiquiatra Izabel e à minha terapeuta Vitória por todo o suporte psicológico.

A todos que contribuíram com as caracterizações presentes neste trabalho.

À CAPES/PrInt - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Institucional de Internacionalização pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.717232/2022-00.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.514769/2020-00.

À FAPESP pelo financiamento desta pesquisa, por meio do projeto Temático (Materiais multiferroicos e ferroelétricos para conversores de energia: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações - nº processo 2017/13769-1).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Materiais multifuncionais com heteroestruturas ferroelétricas e ferrimagnéticas, conhecidos como compósitos multiferroicos magnetoelétricos, exibem propriedades de ambos os ordenamentos ferroicos. O acoplamento entre os ordenamentos ferroicos nestes materiais é do tipo extrínseco, sendo principalmente susceptível a fatores como a síntese, processamento, conectividade e propriedades físicas das fases constituintes. Logo, o desenvolvimento destes materiais é desafiador em relação à obtenção de uma homogeneidade adequada entre as fases que os compõem. Diferentes conectividades, como 0-3 (particulados) e 2-2 (laminados), são exploradas para melhorar o acoplamento magnetoelétrico entre estas fases. Além disso, visando o desenvolvimento de compósitos com bom desempenho magnetoelétrico, métodos de síntese química e sinterização não convencional têm sido aplicados na obtenção destes. Assim, o objetivo desta pesquisa foi obter compósitos magnetoelétricos particulados e laminados livres de chumbo, do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (NBT-BT6/CFO) por meio de métodos de síntese e sinterização que proporcionem homogeneidade entre as fases constituintes, além de correlacionar os métodos de obtenção com o desempenho físico dos materiais desenvolvidos. Os compósitos particulados foram, de forma inédita, co-sintetizados em diferentes composições pelo método de síntese dos precursores poliméricos promovendo a cristalização das fases NBT-BT6 e CFO em um único ciclo de tratamento térmico, a $750\text{ }^\circ\text{C}$ em 1 hora, obtendo de pós nanométricos com boa homogeneidade de distribuição entre as fases. Com posterior sinterização convencional e assistida por micro-ondas, as quais promoveram uma boa densificação dos corpos cerâmicos. Os compósitos laminados foram obtidos a partir de nanopós sintetizados das fases constituintes em diferentes configurações do sistema NBT-BT6/CFO, por meio de co-sinterização e pelo método de *hot pressing*, inédito para esse sistema. Os comportamentos dielétricos, piezoelétricos e magnetoelétricos foram avaliados e correlacionados com suas respectivas conectividades, onde a composição contendo 20% de CFO obteve um destaque entre os particulados e entre os laminados, a configuração com 2 camadas de CFO e 1 de NBT-BT6 apresentou o melhor desempenho quanto a resposta magnetoelétrica.

Palavras-chave: Compósitos magnetoelétricos; particulados; laminados; NBT-BT6/CFO

ABSTRACT**OBTAINING AND PROPERTIES OF PARTICULATE AND LAMINATED COMPOSITES OF THE MAGNETOELECTRIC SYSTEM LEAD-FREE****0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})0.06BaTiO₃/CoFe₂O₄**

Multifunctional materials comprising ferroelectric and ferrimagnetic heterostructures, designated as magnetoelectric multiferroic composites, exhibit characteristics associated with both ferroic orderings. The coupling between the ferroic orderings in these materials is extrinsic and is mainly susceptible to factors such as synthesis, processing, connectivity, and the physical properties of the constituent phases. Consequently, the development of these materials presents a significant challenge in terms of achieving adequate homogeneity between the phases that comprise them. Different connectivities, including 0-3 (particulates) and 2-2 (laminates), are investigated to enhance the magnetoelectric coupling between these phases. Furthermore, chemical synthesis and non-traditional sintering techniques have been employed to produce composites with good magnetoelectric performance. The objective of this research was to develop lead-free particulate and laminated magnetoelectric composites from the 0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃/CoFe₂O₄ (NBT-BT6/CFO) system using synthesis and sintering methods that provide homogeneity between the constituent phases, as well as correlating the methods used to obtain them with the physical performance of the materials developed. The particulate composites were, originally, co-synthesized in different compositions using the polymeric precursor synthesis method, promoting the crystallization of the NBT-BT6 and CFO phases in a single heat treatment cycle at 750 °C for one hour, resulting in the formation of nanometric powders with good homogeneity of distribution between the phases. Subsequent conventional and microwave-assisted sintering resulted in the effective densification of the bulk. The laminated composites were obtained from nanopowders synthesized from the constituent phases in different configurations of the NBT-BT6/CFO system. This was achieved by employing co-sintering and the hot pressing method, which represents a novel approach for this system. The dielectric, piezoelectric, and magnetoelectric behaviors were evaluated and correlated with their respective connectivity, where the composition containing 20% CFO stood out among the particulates and the laminates, the configuration with 2 layers of CFO and 1 of NBT-BT6 showed the best performance in terms of magnetoelectric response.

Keywords: Magnetoelectric composites; particulates; laminates; NBT-BT6/CFO.

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional (resumo)

- ALVES DA SILVA G., FERNANDEZ PERDOMO C., KIMINAMI R. Co-synthesis of the magnetoelectric nanocomposite $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ via polymeric precursor – Pechini. In: XVIII ECerS - Congress of the European Ceramic Society. Lyon – França. Julho, 2023.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	vi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS, PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNETOELÉTRICAS DO COMPÓSITO PARTICULADO (1-X) NBT-BT6/(X)CFO OBTIDO VIA CO-SÍNTESE.....	8
2.1 Introdução.....	8
2.2 Revisão Bibliográfica	10
2.2.1 Compósitos Magnetoelétricos Particulados 0-3	10
2.2.2 Método de Síntese	11
2.2.2.1 Co-síntese de compósitos cerâmicos	13
2.2.3 Sinterização de materiais cerâmicos.....	14
2.2.3.1 Sinterização assistida por micro-ondas.....	15
2.3 Materiais e Métodos	19
2.3.1 Síntese e Caracterização dos Pós dos Compósitos Particulados	19
2.3.2 Sinterização e Caracterização dos Compósitos Particulados.....	21
2.4 Resultados e Discussão.....	24
2.4.1 Síntese dos pós do compósito particulado (1-x)(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94} Ba _{0,06} TiO ₃ / (x)CoFe ₂ O ₄	24
2.4.2 Sinterização convencional e assistida por micro-ondas do compósito particulado (1-x)(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94} Ba _{0,06} TiO ₃ / (x)CoFe ₂ O ₄	30
2.4.3 Propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas do compósito particulado (1-x)(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94} Ba _{0,06} TiO ₃ /(x)CoFe ₂ O ₄	38
2.5 Conclusões.....	47

CAPÍTULO 3 – DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS LAMINADOS MAGNETOELÉTRICOS (2-2) LIVRES DE CHUMBO BASEADOS EM $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	49
3.1 Introdução.....	49
3.2 Revisão Bibliográfica	51
3.2.1 Compósitos Magnetoelétricos Laminados 2-2	51
3.2.2 <i>Tape casting</i> na obtenção de compósitos magnetoelétricos laminados.....	53
3.2.3 <i>Hot pressing</i> na obtenção de compósitos magnetoelétricos laminados.....	55
3.3 Materiais e Métodos	58
3.3.1 Síntese e caracterização dos pós de NBT-BT6 e CFO	58
3.3.2 Obtenção dos compósitos laminados com estruturas de bicamada e sanduíche	59
3.3.3 Obtenção dos compósitos laminados com estrutura multicamada	60
3.3.4 Caracterização dos compósitos laminados	61
3.4 Resultados e Discussão.....	63
3.4.1 Síntese e sinterização das fases CFO e NBT-BT6.....	63
3.4.2 Sinterização dos compósitos laminados NBT-BT6/CFO.....	70
3.4.3 Propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas do NBT-BT6 e dos compósitos laminados NBT-BT6/CFO	77
3.5 Conclusões.....	84
CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	86
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÊNDICE A	105
A.1 Difractogramas dos Compósitos Particulados Sinterizados	105
APÊNDICE B.....	107
B.1 Medidas de impedância complexa dos compósitos particulados sinterizados.....	107

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Materiais multiferroicos, apresentam coexistência de no mínimo dois ordenamentos ferroicos, sendo estes, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. A interação de acoplamento entre os ordenamentos é capaz de promover magnetização e polarização em resposta a campos externos, gerando efeitos, como o magnetoelétrico, o qual é definido como o acoplamento dos campos magnéticos e elétricos [1–4].

A indução de uma polarização elétrica através da aplicação de um campo magnético (efeito ME direto) no material ou pela indução de uma magnetização devido a aplicação de um campo elétrico (efeito ME inverso) produz uma resposta magnetoelétrica, promovendo um controle das propriedades elétricas e magnéticas pelo controle da polarização pelo campo magnético e da magnetização pelo campo elétrico [1,4,5]. A representação destes acoplamentos está ilustrada na Figura 1.1.

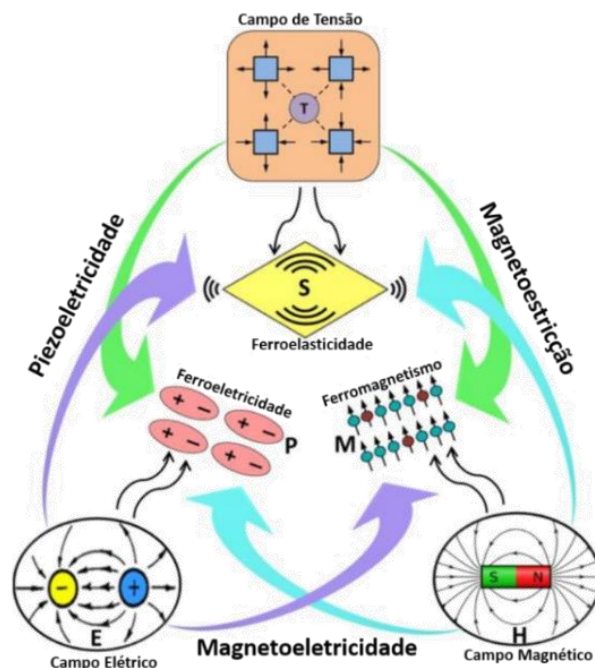


Figura 1.1: Representação dos acoplamentos magnético-elástico-elétrico nos materiais multiferroicos, na qual, M, S e P representam, respectivamente, a magnetização, a tensão e a polarização dielétrica. Fonte: Modificado de [5].

Os materiais multiferroicos magnetoelétricos são divididos em monofásicos e compósitos. Os monofásicos, sendo isotrópicos e quimicamente homogêneos, possuem acoplamento magnetoelétrico intrínseco, no qual uma única fase exibe naturalmente os ordenamentos de ferroeletricidade e ferrimagnetismo, mas apresentam limitações, como baixa permissividade e temperatura de Curie inferior a ambiente, resultando em baixo acoplamento entre as ordens ferroicas. Em contrapartida, os compósitos vêm ganhando destaque devido à sua flexibilidade de *design* e à forte resposta magnetoelétrica gerada pelo acoplamento entre as fases piezoelétrica e magnética, que ocorre na interface dessas fases, proporcionando um efeito magnetoelétrico extrínseco [1,5–7].

Os compósitos magnetoelétricos apresentam duas fases constituintes, uma fase ferroelétrica e uma fase ferrimagnética. Neste tipo de materiais, nenhuma das fases que os constituem apresenta o efeito magnetoelétrico separadamente, porém, a interação cruzada entre estas pode produzir um notável efeito magnetoelétrico. Assim, a manipulação de propriedades magnéticas/elétricas por um campo elétrico/magnético em materiais multiferroicos magnetoelétricos (ME) tem gerado pesquisas com o objetivo de atingir bons acoplamentos entre as fases [1–3,6,7].

O efeito magnetoelétrico surge da interação entre os efeitos magnetoestritivo e piezoelétrico das fases ferrimagnética e ferroelétrica de um material, respectivamente. Quando um campo magnético é aplicado, ele induz uma tensão mecânica na fase ferrimagnética (efeito magnetoestritivo), que é transferida mecanicamente para a fase ferroelétrica, gerando uma polarização (efeito piezoelétrico). Inversamente, ao aplicar um campo elétrico na fase ferroelétrica, a tensão mecânica resultante é transmitida para a fase magnética, produzindo magnetização via efeito piezomagnético [3,5,8]. Estes efeitos estão representados pelas Equações 1.1 e 1.2 e Figura 1.2.

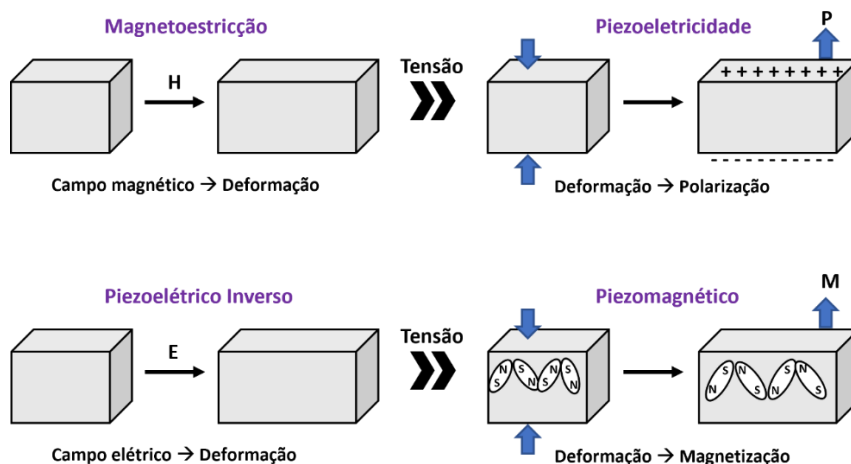


Figura 1.2: Representação dos produtos dos efeitos magnetoelétrico direto (ME_H) e magnetoelétrico inverso (ME_E). Autoria Própria.

$$\text{Efeito } ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad \text{Equação 1.1}$$

$$\text{Efeito } ME_E = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad \text{Equação 1.2}$$

Um dos fatores mais importantes no desenvolvimento dos compósitos é o acoplamento magnetoelétrico. Dessa forma, tem sido estudados e projetados diferentes tipos de arquiteturas com variadas conectividades visando a otimização desse acoplamento entre as fases ferroelétricas e ferromagnéticas. O modelo de conectividade entre as fases do material possibilita um detalhamento da topologia estrutural, desempenhando uma forte influência na definição das propriedades dos compósitos [2,3,6,7].

Nos compósitos, são identificados os seguintes tipos de conectividade (0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 e 3-3), onde o índice representa as dimensões das fases que compõe o material [4,5,7]. Os tipos mais comuns são: 0-3, compósitos particulados; 2-2, compósitos laminados e 1-3 que são formados por fibras de uma fase dispersas em outra. Esses tipos de conectividade estão representados na Figura 1.3. Tanto compósitos ME 0-3, como 2-2 exibem uma grande capacidade de acoplamento em temperatura ambiente, o que indica que esses materiais possuem potencial em aplicações tecnológicas

como sensores magnéticos, memórias, aquisição e armazenamento de energia, entre outros dispositivos [2,7,9,10].

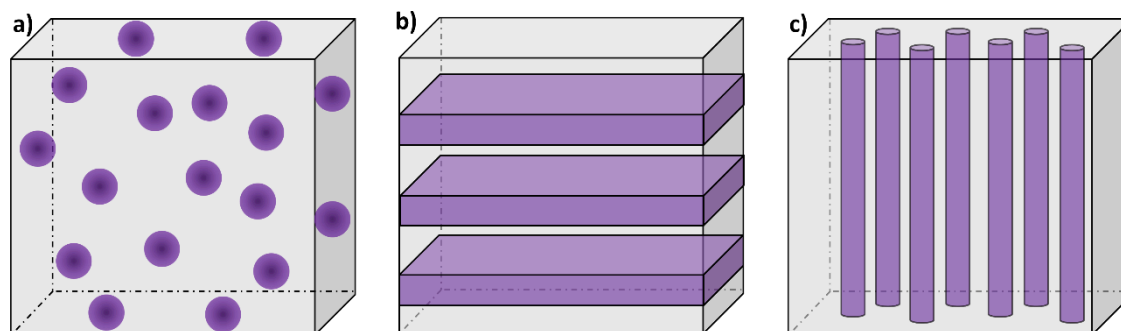


Figura 1.3: Ilustração dos tipos de conectividade mais comuns em compostos ME, em que (a) 0-3 composto particulado, (b) 2-2 composto laminado, (c) 1-3 composto fibroso. Autoria Própria.

A performance de compostos magnetoelétricos é avaliada pelo coeficiente magnetoelétrico (α_{ME}), que mede a tensão elétrica gerada em resposta a um campo magnético aplicado a uma dada frequência, sua unidade de medida padrão é $V\ cm^{-1}\cdot Oe^{-1}$ [4,9]. Esse coeficiente é influenciado pela conectividade entre as fases do composto, estequiometria, técnicas de processamento, assim como pelas propriedades elétricas e magnéticas das fases constituintes. Para alcançar uma resposta magnetoelétrica eficaz, é essencial combinar um material piezoelétrico de baixa perda dielétrica com um material magnético de alto coeficiente de magnetoestricção [2,5,9,11].

Um considerável número de compostos tem sido desenvolvido, buscando alcançar elevados valores de α_{ME} . Parte destes materiais é composta por sistemas piezoelétricos a base de chumbo tais como $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_4$ (PZT) e fases ferrimagnéticas como $CoFe_2O_4$ (CFO) e $NiFe_2O_4$ (NFO) [12–14]. No entanto, devido aos danos que podem ser causados pelo chumbo ao meio ambiente, há uma crescente necessidade de desenvolvimento de materiais livres desse elemento, abrindo perspectivas para aplicações tecnológicas de outros materiais como, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$; $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_{2,06}BaTiO_3$; $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ [15–18].

$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, com estrutura do tipo perovskita, é um candidato promissor para substituição dos materiais a base de chumbo, por apresentar boa resposta piezoelétrica. Soluções sólidas com $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ vem sendo desenvolvidas, como o sistema (1-

$x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - (x)\text{BaTiO}_3$. Por exibir um menor valor de campo coercivo comparado ao $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, este material apresenta boas respostas a tensões induzidas por campo elétrico [19–21]. As propriedades desse sistema apresentam dependência em relação à temperatura, assim como mudança na sua estrutura cristalina, o que pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 1.4. Na composição $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ é exibido um contorno de fase morfotrópico (MBP), onde suas propriedades são maximizadas, como um alto valor de coeficiente piezoelétrico $d_{33} \approx 167$ pC/N, tornando-o viável para constituir compósitos magnetoelétricos [19–23].

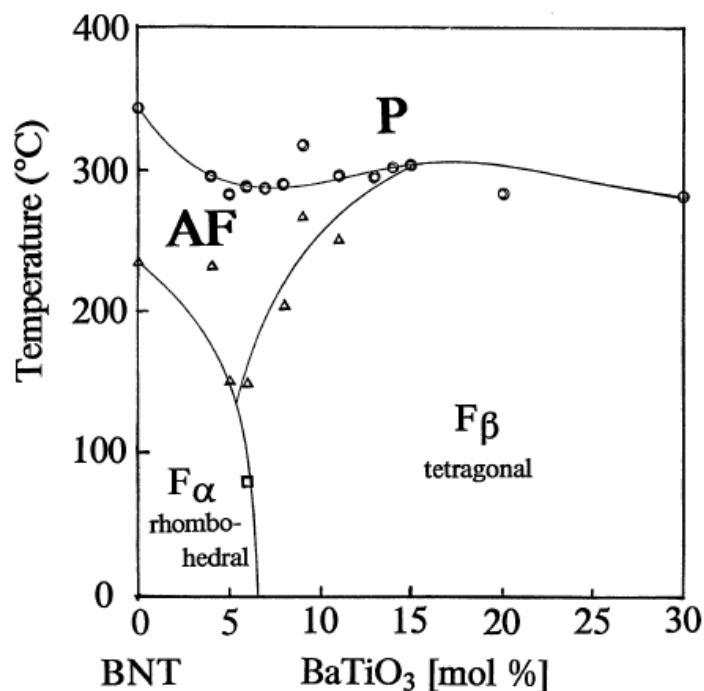


Figura 1.4: Diagrama de fases do sistema NBT-BT (F_α : fase ferroelétrica romboédrica, F_β : fase ferroelétrica tetragonal, AF: fase antiferroelétrica e P: fase paraelétrica). Fonte: Retirado de Takenaka *et al.* [24].

Por outro lado, a ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 (CFO), é um importante material magnético, ela apresenta estrutura de espinélio inverso, um alto valor de anisotropia magnetocristalina ($1,8\text{-}3,0 \times 10^6$ erg/cm³ a 573°C), alta temperatura de Curie (520 °C), alta coercividade (5400 Oe), excelente estabilidade química-estrutural, boa resistência mecânica a temperatura ambiente, magnetização de saturação relativamente alta (80

emu/g), magnetoestricção ($\lambda_m \approx 163$ ppm) e alta resistividade elétrica. Estas propriedades da CFO a fazem uma boa candidata a compor materiais ME [25–27].

A combinação e o controle das ordens ferroicas simultâneas é desafiadora, exigindo a obtenção de novas composições magnetoelétricas. Considerando que nos materiais compósitos, o acoplamento magnetoelétrico é de natureza extrínseca, parâmetros como a estequiometria, distribuição das fases e a microestrutura influenciam no efeito magnetoelétrico dos materiais obtidos. Estes parâmetros estão diretamente relacionados a fatores como o método de síntese e sinterização. Assim, visando um bom acoplamento magnetoelétrico é necessário que estes materiais sejam obtidos por métodos que favoreçam homogeneidade adequada entre as fases que os compõem [1,6,28].

O compósito formado pelas fases $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 e CoFe_2O_4 foi reportado como capaz de exibir bom acoplamento magnetoelétrico, tanto na configuração de particulados (0-3) quanto laminados (2-2) [16,29–31]. Apesar das boas propriedades exibidas pelo compósito NBT-BT6/CFO não há estudos relacionados à obtenção desses compósitos particulados obtidos por co-síntese a partir do método dos precursores poliméricos e nem a sua sinterização assistida por micro-ondas. Em relação aos laminados, existem trabalhos na literatura do compósito com fases ferroelétricas baseadas na solução sólida $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3/\text{BaTiO}_3$ e CoFe_2O_4 , no entanto, ainda não há publicações relacionadas a obtenção destes em diferentes configurações por meio de co-sinterização.

Aliada à importância de desenvolver compósitos magnetoelétricos com bom acoplamento magnetoelétrico, esta pesquisa objetivou a obtenção de compósitos particulados por meio da co-síntese a partir do método dos precursores poliméricos, sinterização convencional e assistida por micro-ondas, visando garantir uma alta homogeneidade tanto microestrutural quanto de distribuição da fase ferromagnética na fase ferroelétrica. Assim como o desenvolvimento de compósitos laminados em diferentes configurações, do sistema NBT-BT6/CFO, proporcionando uma adequada interface entre camadas de cada fase, e por fim correlacionar tanto os protocolos de obtenção dos materiais, quanto a conectividade com as propriedades físicas finais dos compósitos.

No capítulo 2, é discorrido o desenvolvimento do compósito particulado (0-3) NBT-BT6/CFO, desde a síntese de nanopartículas do material em diferentes

composições, passando pela sinterização pelo método não-convencional assistido por micro-ondas até a correlação com as propriedades dielétricas e magnetoelétricas das peças obtidas. Para a síntese do compósito, foi empregada a técnica de co-síntese com o método dos precursores poliméricos, que possibilitou a obtenção de nanopartículas em apenas uma etapa a 750°C, com boa distribuição entre as fases. Além disso, foram avaliadas diferentes temperaturas e tempos de sinterização para otimizar a obtenção dos conformados cerâmicos visando uma alta densificação destes. Em relação às propriedades magnetoelétricas, todas as amostras exibiram um valor de coeficiente magnetoelétrico. O uso de micro-ondas demonstrou eficácia na redução do tempo de sinterização em relação ao método convencional, comprovando sua eficiência na produção do NBT-BT6/CFO com respostas magnetoelétricas.

O capítulo 3 aborda a obtenção de compósitos laminados (2-2) em diferentes configurações do sistema NBT-BT6/CFO. Os compósitos foram desenvolvidos a partir de nanopós sintetizados das fases NBT-BT6 e CFO, separadamente, pelo método dos precursores poliméricos. Corpos cerâmicos contendo camadas destas fases foram obtidos, configurados em bicamadas, sanduíche e multicamadas, com posterior co-sinterização pelo método de *hot pressing*. A técnica de co-sinterização possibilitou obter compósitos laminados densos com tamanho médio de grão submicrométrico. Além disso, foi verificada a influência da configuração nas propriedades magnetoelétricas, sendo que, a amostra contendo 2 camadas de CFO e 1 camada de NBT-BT6 (sanduíche), apresentou o melhor valor de α_{ME} .

Finalizando, no capítulo 4, estão apresentadas as conclusões gerais relacionadas ao desenvolvimento dos compósitos magnetoelétricos do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com conectividades 0-3 (particulados) e 2-2 (laminados), estabelecendo uma relação entre os métodos de obtenção dos compósitos e a conectividade com as propriedades finais destes.

CAPÍTULO 2 – SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS, PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNETOELÉTRICAS DO COMPÓSITO PARTICULADO (1-X) NBT-BT6/(X)CFO OBTIDO VIA CO-SÍNTESE

2.1 Introdução

Materiais multifuncionais apresentam uma eficiente interação entre propriedades magnéticas, elétricas e ópticas à temperatura ambiente. Dentre estes, existem sistemas particulados que apresentam um acoplamento entre os ordenamentos de ferroeletricidade e ferrimagnetismo sendo capazes de promover magnetização e polarização em resposta a campos externos, gerando efeitos, como o magnetoelétrico, o qual é definido como o acoplamento dos campos magnéticos e elétricos [1,2,5,32]. Estes materiais podem ser compostos por partículas das fases piezoelétrica e magnética, nos quais, usualmente, partículas magnéticas estão dispersas em matrizes ferroelétricas, apresentando uma conectividade 0-3 [5,7].

Há uma ampla variedade de combinações entre óxidos ferroelétricos e magnéticos que podem ser selecionadas para a constituição de um compósito magnetoelétrico particulado. Perovskitas complexas e ferritas têm despertado interesse devido ao seu potencial para formar estes tipos de sistemas. Dentre estes, se destacam perovskitas baseadas em BaTiO_3 [33–35], $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [12,36], $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ [37,38], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [30,39,40], e em relação aos magnéticos CoFe_2O_4 [30,41], NiFe_2O_4 [35,42].

A perovskita $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6), à base de NBT, é uma alternativa promissora para a composição de sistemas com propriedades magnetoelétricas, devido à presença de um contorno de fases morfotrópico (MPB) nessa composição, que tende a otimizar as propriedades piezoelétricas e ferroelétricas desta perovskita [43,44]. Por outro lado, a ferrita de cobalto - CoFe_2O_4 (CFO) é um importante material magnético, ela apresenta excelente estabilidade química-estrutural, boa resistência mecânica a temperatura ambiente, alto valor de anisotropia magnetocristalina, magnetização de saturação relativamente alta (80 emu/g) e magnetoestricção [25,26]. Estas características de ambas as fases as tornaram interesse de pesquisa para a formação de sistemas bifásicos, tal como reportado por [29,30,45,46], que obtiveram o sistema NBT-BT6/CFO por meio de reação no estado sólido e método de sinterização convencional. Deng *et al.* [30] observaram um coeficiente magnetoelétrico em torno de

9.2 mV/cm.Oe para uma composição de 80NBT-BT6/20CFO, sintetizada e sinterizada pelos métodos mencionados anteriormente.

No entanto, alguns parâmetros na obtenção de compósitos particulados como cristalinidade, tamanho e homogeneidade de distribuição das fases constituintes dos pós precursores, tamanho de grão, grau de percolação da fase menos resistiva, temperatura e tempo de sinterização, além do método de compactação dos pós, atrelada ao grau de densificação e integridade de cada uma das fases, são relevantes para um bom acoplamento entre as fases [2,5,6].

Estes fatores podem ser beneficiados pelo uso de métodos químicos aliados com a co-síntese das fases e métodos de sinterização não-convencionais, como sinterização assistida por micro-ondas na obtenção desses materiais [17,47–49]. A co-síntese consiste na cristalização de ambas as fases constituintes do sistema em uma única etapa de tratamento térmico, promovendo homogeneidade da distribuição das fases nos pós precursores, evitando etapas de moagem, contaminação e difusão entre as fases [17,47,50].

As micro-ondas são utilizadas em diversos processos, como síntese, secagem e sinterização de materiais cerâmicos. O aquecimento por micro-ondas ocorre volumetricamente, diretamente no material, reduzindo o consumo de energia, aumentando as taxas de aquecimento e diminuindo o tempo e a temperatura do processo [51,52]. Alguns desses fatores, foram verificados por Mane *et al.* [34,48] e Perdomo *et al.* [47] na sinterização assistida por micro-ondas dos sistemas particulados, BST/CNFO, CNFO/BCT-BZT, PMN-PT/CFO, respectivamente, reportando altas taxas de aquecimento e curtos tempos de sinterização.

Apesar das propriedades promissoras exibidas pelo compósito NBT-BT6/CFO não há estudos relacionados à obtenção desses compósitos particulados obtidos por co-síntese e nem a sua sinterização assistida por micro-ondas. Aliado à importância de desenvolver compósitos magnetoelétricos livres de chumbo com bom acoplamento magnetoelétrico, este capítulo visou obter o sistema particulado NBT-BT6/CFO, em diferentes composições, por meio da co-síntese a partir do método dos precursores poliméricos, sinterizados convencionalmente e assistido por micro-ondas visando garantir uma boa distribuição da CFO no NBT-BT6. Por fim, correlacionar o método de

obtenção e sinterização do sistema com suas propriedades dielétricas e magnetoelétricas.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Compósitos Magnetoelétricos Particulados 0-3

Há um grande número de combinações entre óxidos ferroelétricos e magnéticos que podem ser escolhidos para constituir um compósito magnetoelétrico com conectividade 0-3. Entre os ferroelétricos mais utilizados estão as cerâmicas piezoelétricas baseadas em chumbo devido a sua alta resposta piezoelétrica e flexibilidade para mudança de composição [2,5,6]. Dos materiais magnéticos, as ferritas se destacam ao compor os magnetoelétricos, por apresentar uma boa estabilidade estrutural e resposta magnetostrictiva considerável dentre as ferritas, as compostas por Co e Ni são as mais estudadas [1,6].

Compósitos particulados são usualmente obtidos através da sinterização de uma mistura de óxidos cerâmicos a altas temperaturas. Este processo apresenta algumas variáveis importantes que influenciam nas características físicas e microestruturais dos materiais desenvolvidos, como: temperatura, tempo e taxa de sinterização e, para alguns métodos, temperatura de tratamentos térmicos posteriores com o intuito de manter a integridade das fases. Além disso, o método de compactação, como a prensagem, dos pós é um fator relevante pois uma compactação adequada é essencial para promover uma redução da porosidade do material [1,5,6].

De modo geral, a obtenção de compósitos particulados apresenta vantagens em relação ao controle do tamanho dos pós precursores, razão molar das fases, microestrutura, densificação, além do controle sobre os parâmetros do processamento e a possibilidade de combinar fases com estruturas cristalinas diferentes [2,5,28]. No entanto, o coeficiente magnetoelétrico desses materiais podem ser afetados por problemas como interdifusão ou reações químicas entre a ferrita e a fase piezoelétrica durante a sinterização em temperaturas muito altas, que podem promover a cristalização de fases não desejadas no compósito em detrimento do acoplamento magnetoelétrico [1,2,5].

Outro fator que pode afetar o coeficiente magnetoelétrico é uma significativa diferença entre os coeficientes de retração/expansão térmica de cada uma das fases, o que tende a dificultar a densificação dos compósitos, levando à formação de defeitos microestruturais como microtrincas nas interfaces grão-grão de fases diferentes. Por outro

lado, é relatado na literatura que o valor mais alto de resposta magnetoelétrica em um compósito particulado é alcançado quando são usadas proporções próximas de cada uma das fases constituintes, com frações em torno de 0,4 – 0,5 molar [2,6].

Entretanto, um alto grau de percolação da fase com baixa resistividade elétrica dispersa na fase ferroelétrica (alta resistividade elétrica), dificulta a polarização elétrica desta, indo em detrimento do acoplamento magnetoelétrico do compósito. Dessa forma, uma boa dispersão das partículas de ferrita na matriz piezoelétrica é um fator importante para suprimir a ocorrência de um alto grau de percolação no material [2].

Com o propósito de se obter uma boa dispersão com uma alta concentração de ferrita nos compósitos magnetoelétricos, métodos de síntese química como sol-gel, precursores poliméricos aliados a técnica de co-síntese têm sido utilizados na produção destes materiais, para a obtenção de pós com fases homoganeamente distribuídas. Assim como, a sinterização por métodos não convencionais, como sinterização assistida por micro-ondas e *spark-plasma*, os quais podem promover redução no tempo e temperatura de sinterização, um melhor controle da microestrutura e menor porosidade comparado ao método de síntese convencional [1,2,47,49,53,54].

2.2.2 Método de Síntese

A obtenção de óxidos cerâmicos, se tornou essencial para diversas aplicações, inclusive na obtenção de magnetoelétricos. Com o crescimento das pesquisas nessa área, diferentes métodos de síntese foram desenvolvidos, incluindo rotas químicas por via úmida, como o método dos precursores poliméricos - Pechini [55,56]. Esse método foi desenvolvido por Maggio Pechini, em 1963, com a finalidade de preparar niobatos, titanatos e outras combinações por meio de resinas intermediárias [57].

O método Pechini pode ser aplicado tanto na obtenção de partículas nanoestruturadas quanto de filmes finos. Este consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos (usualmente dissolvidos em água), ácido cítrico e etilenoglicol. Os quelatos de metais-citratos são formados com ligações cruzadas que induzem a formação de um gel por meio de reações de esterificação. O ponto chave da síntese é a poliesterificação entre o etilenoglicol e os citratos durante o aquecimento da solução [55,58]. As reações que ocorrem durante o processo de polimerização estão ilustradas na Figura 2.1.

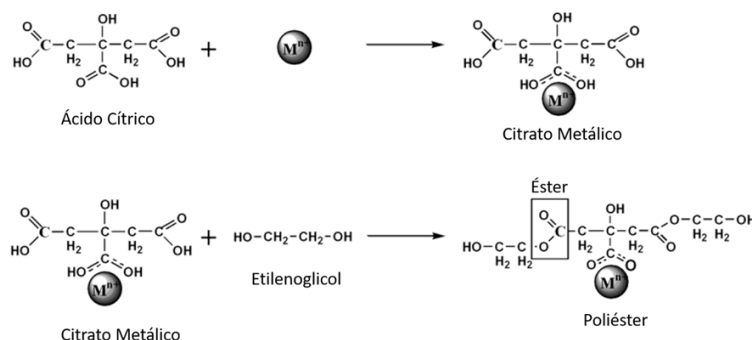


Figura 2.1: Processo de poliesterificação no método *Pechini*. Fonte: Modificado de [55].

Durante o processo de síntese ocorrem as reações químicas relacionadas à quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico e a poliesterificação referente ao excesso de ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) com o poliálcool (etilenoglicol) [55]. Após a preparação da solução, esta é aquecida até aproximadamente 110 °C – 150 °C para remoção da água, aumento da viscosidade e formação da resina, a qual pode ser utilizada para produção de pós cerâmicos nanoestruturados ou filmes finos [55,56].

Na produção de pós cerâmicos, a resina formada passa por um processo de desidratação, onde ocorre a liberação da água dos quelatos hidratados, a decomposição de alguns compostos orgânicos e do complexo de íons dos agentes precursores. Nesse processo, a resina desidratada forma um material esponjoso, que após desaglomerado, é tratado termicamente para a cristalização do material e remoção da parte orgânica [56].

Fatores como temperatura de tratamento térmico, tempo, precursores utilizados, relação molar entre ácido cítrico e etilenoglicol e pH da solução influenciam a formação do material. O controle do pH é essencial no controle da homogeneidade e do tamanho final da partícula, pois para valores baixos de pH pode ocorrer protonação do citrato e em pH altos, há riscos de precipitação de hidróxidos metálicos [55,56,58].

A síntese de materiais cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos - *Pechini*, apresenta vantagens como baixa temperatura de cristalização comparado a método como reação no estado sólido, controle estequiométrico e preparação de óxidos homogêneos sem restrição de número de cátions na solução, possibilitando a cristalização de materiais complexos [56–58]. Diferentes materiais já foram sintetizados por esse método, inclusive fases piezoelétricas, como $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ [59],

$\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ [60] e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ [61] que podem constituir compósitos magnetoelétricos, assim como os compósitos PMN-PT/ CoFe_2O_4 [47], SBN/NFO [17].

2.2.2.1 Co-síntese de compósitos cerâmicos

No desenvolvimento de materiais compósitos cerâmicos, as fases que os compõem são, normalmente, sintetizadas separadamente e após a obtenção, ambas são misturadas mecanicamente, para a formação do compósito [15,30,37,54]. Entretanto, para melhorar fatores como tamanho e uniformidades dos grãos das fases, homogeneidade da distribuição das fases e maiores valores de coeficientes magnetoelétricos, outras técnicas vem sendo utilizadas aliadas a métodos de síntese química, como a hibridização *in situ* e a co-síntese ou metodologia *in situ* [28,50,62].

A síntese híbrida baseia-se na adição de uma das fases anteriormente sintetizada no decorrer da síntese da outra fase. Por outro lado, a co-síntese consiste na cristalização simultânea de ambas as fases constituintes do compósito em uma única etapa de tratamento térmico, seguindo os protocolos de obtenção de sínteses químicas como sol-gel, hidrotermal e método dos precursores poliméricos - *Pechini* [28,50,62,63]. Na Figura 2.2 está ilustrada a obtenção de um compósito por co-síntese.

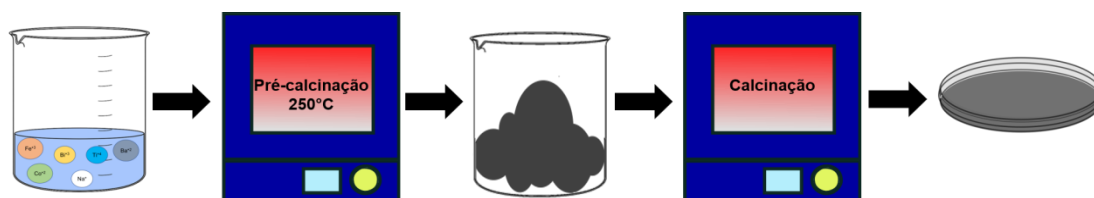


Figura 2.2: Representação da obtenção de um compósito magnetoelétrico por co-síntese. Autoria Própria.

Compósitos magnetoelétricos obtidos pela implementação desta metodologia foram reportados em métodos de síntese por rota química como sol-gel, na obtenção de sistemas livres de chumbo, como $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [50], hidrotermal na síntese dos compósitos, por exemplo $\text{SrTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ [63], e precursores poliméricos - *Pechini*, na síntese de sistemas a base de chumbo como $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [62] e livres de chumbo, por exemplo o sistema $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [17]. A co-síntese aliada ao método dos precursores

poliméricos foi reportada pela primeira vez por Perdomo [62] na obtenção de $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Esta técnica mostrou-se relevante para o desenvolvimento de compósitos magnetoelétricos com partículas em escala nanométrica, alta concentração de fase ferrita, reduzindo o grau de percolação desta fase e proporcionando uniformidade de distribuição das fases no compósito. Além disso, evitou a difusão entre as fases.

2.2.3 Sinterização de materiais cerâmicos

A consolidação de materiais cerâmicos usualmente ocorre através do processo de sinterização, no qual os pós precursores do material após conformados são submetidos a um tratamento térmico em que são convertidos em corpos densos. A sinterização normalmente ocorre em escala atômica via transporte de massa e em temperaturas no intervalo de 50 – 80% da temperatura de fusão do material [64,65].

O processo de sinterização é influenciado por diversos parâmetros como tamanho de partícula dos pós precursores, assim como sua distribuição e formato de partículas, taxa de aquecimento, temperatura, tempo de sinterização, atmosfera e pressão aplicada. A força motriz da sinterização é baseada na redução da energia superficial do material pela diminuição da área superficial interna associada com os poros. Durante o aquecimento do material ocorre crescimento dos grãos, mudanças no formato dos poros e no tamanho destes, diminuindo a porosidade do corpo cerâmico e aumentando sua densidade [64,66].

Na sinterização por estado sólido a difusão atômica provoca a aproximação entre as partículas diminuindo a área superficial e a porosidade do material, nesse tipo de sinterização não há presença de fase líquida. A sinterização por fase líquida ocorre quando uma certa quantidade de líquido está presente na temperatura de sinterização, esta fase líquida facilita o transporte de massa para o poros, aumentando a densificação do material [64].

O método de sinterização mais aplicado é o convencional, no qual não há aplicação de pressão durante o processo e o aquecimento segue os mecanismos de transferência de calor de condução/irradiação. No entanto, métodos não convencionais de sinterização, como métodos que aplicam pressão podem promover uma maior densificação no corpo cerâmico. Outro método não convencional que se destaca é a

sinterização assistida por micro-ondas, a qual promove altas taxas de aquecimento e menor tempo de sinterização do material [64,67].

2.2.3.1 Sinterização assistida por micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1mm e 1m. As frequências mais utilizadas com o intuito de aquecimento são 915 MHz e 2,45 GHz. As micro-ondas são aplicadas em uma variedade de processos, desde secagem de madeira até sinterização de materiais metálicos e cerâmicos. Nestes últimos, as micro-ondas podem ser aplicadas nos processos de síntese, secagem e sinterização [51,52].

O aquecimento por micro-ondas é dado de forma volumétrica, pois o material entra em contato diretamente com a fonte de aquecimento, ao contrário do aquecimento convencional que ocorre por mecanismos de condução, radiação e convecção. Deste modo, os processos por micro-ondas reduzem o consumo de energia, atingem altas taxas de aquecimento, menor tempo de processamento, promovem processos difusionais mais rápidos e podem diminuir a temperatura do processo [51,67]. O processamento por micro-ondas depende principalmente das propriedades dielétricas, elétricas e magnéticas do material, as quais determinam a interação deste com o campo eletromagnético.

A interação dielétrica do material com as micro-ondas é baseada em dois parâmetros importantes, a potência absorvida e a profundidade de penetração. O grau de absorção das micro-ondas a uma determinada frequência e temperatura é dado pela tangente de perda $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ onde ε'' é a perda dielétrica, a qual representa a eficiência de conversão da radiação eletromagnética em calor e ε' é a constante dielétrica, a qual descreve a resposta do material ao campo elétrico, manifestando-se mediante a polarização induzida ou permanente dos momentos de dipolo atômicos ou moleculares do sólido quando submetido a um campo elétrico externo [51,67,68].

A potência absorvida no material é diretamente proporcional à frequência, quanto maior a frequência maior será a absorção das micro-ondas pelo material, $P = \omega \varepsilon'' E^2$, onde ω é a frequência e E o campo aplicado. No entanto, a frequência é inversamente proporcional à profundidade de penetração das micro-ondas no material. Quanto maior os valores da $\tan \delta$ e ε'' menor será a profundidade de penetração a um determinado comprimento de onda [51,67].

Baseado na interação das micro-ondas, os materiais podem ser divididos em: transparentes, caracterizados por uma alta profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas, baixa interação com essas ondas e, conseqüentemente, baixa perda dielétrica; opacos, materiais que refletem integralmente as ondas eletromagnéticas, não há penetração das ondas eletromagnéticas; absorvedores, materiais que apresentam altas perdas dielétricas originadas pela energia perdida na transformação do movimento de oscilação das cargas em agitação térmica, podem absorver as ondas eletromagnéticas parcial ou totalmente; e os materiais de absorção mistas, os quais são compostos por fases com baixas perdas e altas perdas dielétricas [52,67].

Materiais que possuem baixas perdas dielétricas em temperatura ambiente, em geral, não interagem de forma significativa com campos elétricos alternados, devido à limitada relaxação térmica associada ao movimento dos dipolos. Esse comportamento é observado, por exemplo, em alguns materiais cerâmicos. Por outro lado, no caso de interações diretas destes materiais com as micro-ondas podem ocorrer instabilidades térmicas, levando ao fenômeno de *thermal runaway*, onde o material pode superaquecer descontroladamente, afetando a integridade física do sólido. Além disso, durante o aquecimento volumétrico podem ser gerados gradientes excessivos de temperatura, o que pode gerar heterogeneidades microestruturais. Dessa forma, a técnica mais apropriada para aquecimento desses materiais é a sinterização híbrida assistida por micro-ondas [51,52,67].

A sinterização híbrida combina aquecimento por micro-ondas com fontes de aquecimento por infravermelho. Esta técnica é ideal para materiais que possuem baixa perda dielétrica em temperatura ambiente e altas perdas dielétricas a altas temperaturas. O aquecimento é realizado com o auxílio de um material suscepto, o qual possui como característica principal uma alta perda dielétrica em temperatura ambiente, transformando em agitação térmica a interação do campo elétrico com o sólido, tornando-se uma fonte de calor [51,52]. Este, é transferido pelo mecanismo de condução e convecção para o material, até atingir a temperatura necessária (crítica), na qual as perdas dielétricas do material são consideráveis e este passa a interagir diretamente com as micro-ondas na geração de calor [51,52].

Compósitos magnetoelétricos formados por fases de óxidos cerâmicos foram sintetizados por diferentes métodos e sinterizados tanto por métodos convencionais de

aquecimento, como não convencionais [15,30,47,50,54]. Thakur *et al.*[15] reportou a obtenção do compósito livre de chumbo $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ pelo métodos de síntese sol gel (fase ferroelétrica) e decomposição metal-orgânica (ferrita), os pós de cada fase foram misturados e prensados em diferentes composições e sinterizados convencionalmente por 2h a 1100 °C. Neste estudo, os autores cristalizaram o compósito sem fases secundárias, verificaram que o compósito apresentou propriedades magnetoelétricas na temperatura ambiente e coeficiente magnetoelétrico de 64 $\mu\text{V}/\text{Oe.cm}$.

A sinterização híbrida aliada ao método dos precursores poliméricos foram aplicados na obtenção do compósito $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)\text{-}0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [47], no estudo foi reportado que o método de síntese promoveu a cristalização das fases sem fases secundárias e uma distribuição de fases homogênea. Além disso, em relação ao método de sinterização foi verificado uma redução de 90% no ciclo térmico em relação a sinterização convencional. O valor do coeficiente magnetoelétrico apresentado pelo compósito sinterizado hibridamente foi de 8.2 mV/cm.Oe.

Entre os poucos trabalhos reportados em relação ao compósito $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, o principal método de obtenção utilizado foi reação no estado sólido aliado à sinterização convencional em temperaturas acima de 1000 °C [29,30,45]. No estudo de Deng *et al.* [30] foi verificado um forte acoplamento entre as fases e um coeficiente magnetoelétrico de 9.2 mV/cm.Oe, este valor de coeficiente magnetoelétrico se aproxima do reportado por [47] em compósitos à base de chumbo.

Em outro trabalho, o compósito $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [29] também apresentou um bom acoplamento entre as fases, com melhores resultados nas composições de 25 e 35% mol de CFO, os autores inferiram que o material é promissor em aplicações relacionadas a nanoeletrônicos e dispositivos multifuncionais. Apesar de estudos mostrarem que este compósito apresenta potencial para aplicações magnetoelétricas, ainda não existem estudos explorando outros métodos de síntese e sinterização além dos que já foram mencionados anteriormente. Na Tabela 2.2 estão apresentados métodos que vêm sendo aplicados na obtenção de magnetoelétricos particulados.

Tabela 2.1: Métodos de síntese e sinterização aplicados no processamento de compósitos magnetoelétricos particulados reportados nos últimos 6 anos.

Material	Método de Síntese	Método de Sinterização	Referência
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	Sol-gel e Decomposição metal-orgânica	Convencional	[15]
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	Sol-gel <i>in situ</i>	Convencional	[50]
$0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)\text{-}0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Pechini + co-síntese	Híbrida (micro-ondas)	[47]
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$	Estado sólido	Convencional	[69]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$	Estado sólido	Convencional	[18]
$(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4) / [0.5 (\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3) - 0.5 (\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3)]$	Estado sólido	Híbrida (micro-ondas)	[70]
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3/ \text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Hidrotermal	Micro-ondas	[53]
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3/ \text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Sol-gel	<i>Spark plasma</i>	[54]
$0,92\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-}0,08\text{BaTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Sol-gel	Convencional	[71]
$0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Estado sólido	Convencional	[29,30,46]
$\text{BaTiO}_3/\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Sol-gel + Combustão	<i>Spark Plasma</i>	[72]
$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/ \text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Co-precipitação	Micro-ondas	[34]
$\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	Estado sólido	Convencional	[73]

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Síntese e Caracterização dos Pós dos Compósitos Particulados

Os pós nanoparticulados do compósito $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/(\text{x})\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$; foram co-sintetizados pelo método de síntese dos precursores poliméricos. Esta rota química de síntese foi escolhida por promover pós com alta cristalinidade e bom controle estequiométrico. Para a realização da síntese dos compósitos, foram utilizados os precursores descritos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Precursores que utilizados na síntese dos pós do compósito NBT-BT6/CFO.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Bismuto	$\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,0	Aldrich
Carbonato de Bário	BaCO_3	99,0	Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	98,0	Aldrich
Butóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	97,0	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Synth
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,0	Merck
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0	Aldrich
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62,07	Synth
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	Synth
Álcool Etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	Synth
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Synth

Na síntese dos compósitos, inicialmente, o etilenoglicol foi dissolvido no ácido cítrico em uma proporção molar de 4:1 e aquecido à 70 °C. Os reagentes precursores dos íons de Bi^{3+} , Na^{1+} , Ba^{2+} , Co^{2+} e Fe^{3+} , calculados de acordo com a estequiometria, foram dissolvidos em água destilada e ácido nítrico (1M para o nitrato de bismuto e 0,5M para os demais reagentes). O butóxido de titânio, precursor do íon de Ti^{4+} , foi dissolvido em álcool etílico. Todos os precursores dissolvidos foram adicionados à solução de ácido

cítrico e etilenoglicol e mantidos em contínua agitação. Em seguida, o pH da mistura foi elevado até $\approx 9,0$ pela adição controlada de hidróxido de amônio, seguida, de agitação contínua e aquecimento a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a eliminação de solvente e a formação da resina polimérica.

Após esse procedimento, a resina viscosa de cada composição foi submetida a uma etapa de aquecimento a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas em um forno do tipo mufla EDG (3000) para garantir a desidratação da resina, a qual foi desaglomerada em um almofariz de ágata. Posteriormente, a resina seca da composição 50/50 foi submetida à análise térmica para determinar as condições iniciais de tratamento térmico do material para cristalização. Esta análise foi realizada a partir da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em um DSC Q100 V9.9 Build 303 e TGA Q50 V20.13 Build 39, no Laboratório de Manufatura Aditiva e Caracterização de Polímeros, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar.

O material proveniente da desidratação de cada composição foi tratado termicamente a 750°C com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante 1 hora em um forno do tipo mufla (EDG 3000). Após o tratamento, os pós foram desaglomerados e caracterizados estruturalmente por meio de DRX (Bruker D8 Advance ECO) radiação $\text{CuK}\alpha$, com variação de 2θ de 20 a 70° , passo de $0,02^{\circ}$ e adição de correção de fluorescência, no laboratório de caracterização estrutural, LCE, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. Os difratogramas das amostras foram analisados qualitativamente em relação às simetrias cristalinas com as fichas cristalográficas: NBT-BT6 (ICSD: 230439), e CFO (ICSD: 41257). O tamanho de cristalito das amostras foi calculado a partir da fórmula de *Debye-Scherrer* (Equação 2.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \text{ Eq. (2.1)}$$

Sendo que, D representa o tamanho de cristalito, k é fator de correção ou constante de *Scherrer* com valor igual a $0,9$, λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada na análise de DXR. Nesse caso, $\text{Cu K}\alpha = 1,54051\text{ \AA}$. β é a largura à meia altura (FWHM) do pico analisado e θ é o ângulo de difração do pico em radianos.

A morfologia dos pós foi analisada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando os microscópios FEI Magellan 400 L e FEI TECNAI G² F20 HRTEM, do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, Departamento de Engenharia de

Materiais, UFSCar. As análises de MEV foram realizadas utilizando detectores de elétrons secundários (SE). As imagens de MET da amostra 50/50 foram obtidas em campo claro e campo escuro e HRTEM. Além disso, foi realizada uma análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia EDS e obtenção de padrões de difração.

As amostras utilizadas para as análises de MEV e MET foram preparadas por meio da dispersão dos nanopós em álcool isopropílico, com o auxílio de um equipamento de ultrassom. Para as análises em MEV, os pós dispersos foram depositados sobre um porta-amostra de alumínio e recobertos com uma fina camada de ouro. Já para as análises em MET, os nanopós foram gotejados sobre uma grade (*grid*) de cobre.

2.3.2 Sinterização e Caracterização dos Compósitos Particulados

A determinação das curvas de retração linear em função da temperatura, durante aquecimento convencional das amostras foi realizada com o auxílio de um dilatômetro horizontal NETZSCH DIL 420C horizontal. Para a realização da análise, os pós das amostras sintetizadas foram prensados uniaxialmente a frio a aproximadamente 200 MPa em formatos de barras com seção transversal simétrica e constante (10mm x 3mm x 3mm) e aquecidos a uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C. As curvas de retração foram utilizadas para determinar as temperaturas iniciais de sinterização das amostras.

Os pós caracterizados de todas as composições foram conformados em formatos de corpos cilíndricos com 5 mm de diâmetro por prensagem uniaxial a frio a aproximadamente 98 MPa. Em uma etapa subsequente, para otimizar a compactação das pastilhas, estas foram submetidas a prensagem isostática (AIP CP360) a frio a 200 MPa. Posteriormente, os corpos conformados foram sinterizados assistidos por micro-ondas de forma híbrida com o auxílio de susceptor em cavidade multimodal 2.45 GHz e 1,8 kW (Cober Electronics, MS6K) e convencionalmente em um forno do tipo mufla (EDG 3000). Ambos os processos de sinterização foram realizados em cadinhos de alumina sem a adição de excesso dos precursores bismuto e sódio e sem controle de atmosfera. Para a otimização dos melhores parâmetros de sinterização foram realizados ciclos térmicos em diferentes temperaturas e tempos.

Após a sinterização das amostras foi medida a densidade aparente destas pelo método de imersão (baseado no princípio de Arquimedes). As medidas foram realizadas em água à temperatura ambiente e calculadas de acordo com a seguinte equação (2.2):

$$D_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} * \rho \quad (2.2)$$

Onde, D_a é a densidade aparente da amostra (g/cm^3), m_s (g) é a massa da amostra na atmosfera, m_u (g) é a massa da amostra úmida, m_i (g) é a massa da amostra imersa e (g/cm^3) é a densidade do líquido utilizado para imersão na temperatura medida, nesse caso, a água em temperatura ambiente. A densidade teórica (g/cm^3) das amostras foi calculada por meio da média ponderada da densidade das fases em relação à composição de cada sistema formado por NBT-BT6 e CFO.

A integridade das fases cristalizadas nas amostras foi verificada após sinterização por meio da técnica de DRX (Bruker D8 Advance ECO) radiação $\text{CuK}\alpha$, com variação de 2θ de 20 a 70° , passo de $0,02^\circ$ e adição de correção de fluorescência, no laboratório de caracterização estrutural, LCE, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. Para a avaliação das fases foram utilizadas as fichas cristalográficas: NBT-BT6 (ICSD: 230435 e 230439), e CFO (ICSD: 41257).

As microestruturas dos sólidos com a superfície fraturada e polida das composições foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips XL-30 FEG) em modo de elétrons retro espalhados (BSE), no laboratório de caracterização estrutural, LCE, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. Com as imagens obtidas, foram medidos os grãos de cada fase e realizada a análise do tamanho médio de grãos das amostras por meio de histogramas ajustados por *LogNormal*.

Na preparação das superfícies analisadas por MEV, as amostras sinterizadas foram fraturadas perpendicularmente ao diâmetro da pastilha, embutidas em resina epóxi e desbastadas mecanicamente com lixas de carbetto de silício, com granulações variando de 400 a 2000 *mesh*. O polimento final foi realizado com pastas de diamante de 6 μm , 3 μm , 1 μm , 0,5 μm e 0,25 μm , nesta ordem, a fim de garantir uma superfície adequada para análise microestrutural.

Para a caracterização das propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas, foram usados eletrodos de prata depositados cuidadosamente sobre as superfícies polidas dos corpos cilíndricos e, curados a 750°C por 1h.

As medidas das propriedades dielétricas em função da temperatura foram realizadas em um HP4284A *Precision LCR Meter* (Agilent), com ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras desde a temperatura ambiente até 500 °C a 2 °C/min em um intervalo de frequência de 100 – 1 MHz.

Os coeficientes piezoelétricos (d_{33}), d com índice 33 é relacionado ao sentido longitudinal de deformação do material ao qual a medida é realizada – sendo esse paralelo à polarização do mesmo, foram medidos diretamente, com aplicação de diferentes valores de campo elétrico, dependendo de cada amostra, por meio de um equipamento *Berlincourt - Channel Products Inc.* nas amostras previamente polarizadas em temperatura ambiente em banho de silicone em 0,3 mA por 5 minutos.

As respostas magnetoelétricas (α_{33}), o índice 33 é relacionado ao sentido longitudinal de aplicação do campo magnético no material ao qual a medida é realizada – sendo esse paralelo à polarização do mesmo, das amostras polarizadas foram medidas com a aplicação de campo magnético através de um sistema composto por 2 bobinas de Helmholtz com amplificador *lock-in* que realiza as medidas com resposta elétrica sob campo magnético (estático até 10 kOe e alternado até 30 Oe na faixa de frequência entre 10 Hz e 100 kHz – que funciona como o estímulo da análise).

Todas as propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas foram caracterizadas em parceria com o grupo de óxidos eletroativos para dispositivos inteligentes, EOSMAD, *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid* (ICMM).

Para facilitar a identificação durante a discussão dos resultados das amostras sintetizadas e sinterizadas, foram nomeadas de acordo com os códigos apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Identificação das amostras presentes no estudo.

Composição	Pós sintetizados	Sinterizados Convencionalmente	Sinterizados assistidos por micro-ondas
50NBT-BT6/50CFO	50/50 NP	50/50 CS	50/50 MWS
60NBT-BT6/40CFO	60/40 NP	60/40 CS	60/40 MWS
80NBT-BT6/20CFO	80/20 NP	80/20 CS	80/20 MWS

2.4 Resultados e Discussão

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados sobre a síntese, sinterização convencional e assistida por micro-ondas, assim como as propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas do compósito NBT-BT6/CFO, obtidos em diferentes composições.

2.4.1 Síntese dos pós do compósito particulado $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/$ $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

A análise termogravimétrica (TG-DTG/DSC), Figura 2.3, revelou que a resina desidratada apresentou uma redução total de 60% em sua massa, partindo de um material com alto teor de compostos orgânicos. Inicialmente, foi observado um pico indicando atividade endotérmica abaixo de 100°C, o que sugere a remoção de água da amostra. Em seguida, ocorreu a decomposição da fração orgânica, manifestada em três estágios distintos. Esses estágios foram identificados por mudanças abruptas na inclinação da curva, evidenciadas pelos máximos de derivada da TG (DTG).

Por meio da curva de DTG verificou-se que as larguras dos dois últimos picos (300-450 °C / 450-600 °C) foram relativamente estreitas, indicando uma rápida decomposição do material orgânico e oxidação da resina, indicando o início dos processos de cristalização. Em contraste, o primeiro pico (100-300 °C) indicou um processo de decomposição e oxidação mais lento, possivelmente associado à quebra de cadeias orgânicas complexas. De acordo com a análise DSC, os picos exotérmicos identificados não correspondem às temperaturas onde ocorreu a máxima perda de massa. Os picos localizados a 250°C e 360°C estão associados ao início da cristalização de CFO em um sistema bifásico, conforme relatado por Fernandez *et al.* [74], e possivelmente à base de Bi_2O_3 do NBT. Por outro lado, os picos exotérmicos entre 500°C e 600°C são geralmente associados à cristalização de fases perovskitas [59,74].

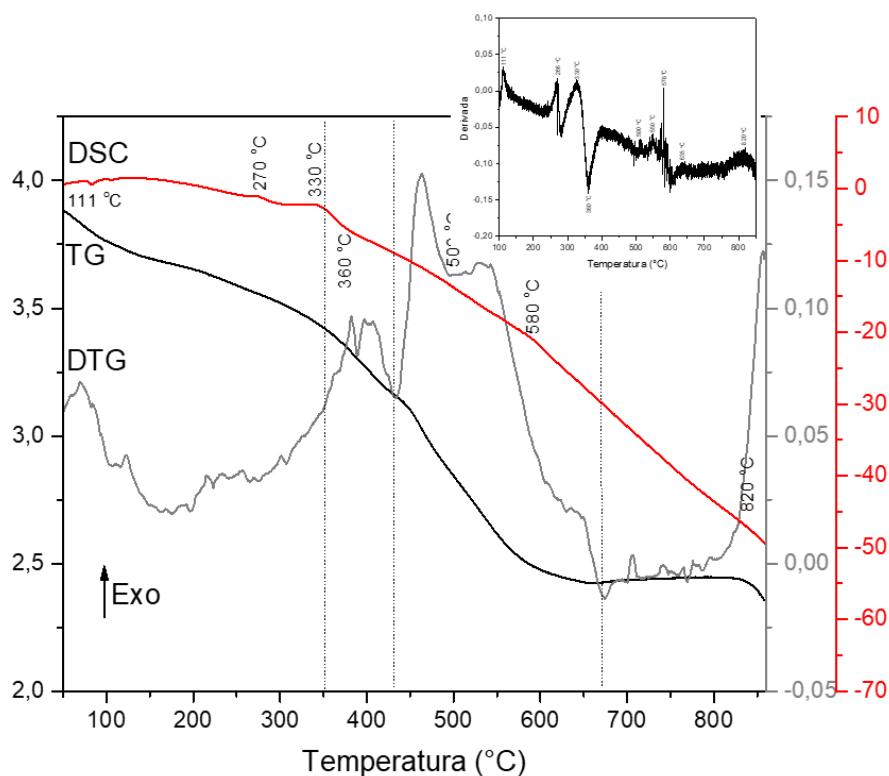


Figura 2.3: TG-DTG/DSC da resina desidratada da amostra 50/50 NP.

De acordo com a análise estrutural dos nanopós, Figura 2.4, foi verificada apenas a presença das fases de interesse o NBT-BT6, perovskita (ICSD: 230439), e CFO, espinélio inverso (ICSD: 41257), em todas as composições avaliadas (50/50, 60/40 e 80/20). O método de obtenção em apenas uma etapa demonstrou eficácia na cristalização do compósito particulado NBT-BT6/CFO a 750°C sem a presença de fases secundárias e sem necessidade de etapa de moagem. Sendo altamente vantajoso quando comparado aos estudos reportados relacionados à síntese do NBT-BT6/CFO, esta tem sido realizada por reação do estado sólido, com cada fase sintetizada separadamente em temperaturas mais elevadas, adicionando ciclos de moagem para homogeneização dos pós e alcance da estequiometria pretendida entre NBT-BT6 e CFO [22,29,45].

Os resultados observados por meio dos difratogramas, plotados sem a linha de base, Figura 2.4, também evidenciaram uma tendência consistente de aumento na intensidade dos picos atribuídos à CFO conforme seu teor foi incrementado na matriz, tal como era esperado. Nas amostras 50/50 NP e 60/40 NP estes se tornam mais evidenciados, destacando-se o pico em 56.9° referente ao plano (511), não sendo observado na composição 80/20. Esta verificação é coerente com a estequiometria das

composições sintetizadas neste trabalho e de estudos que reportaram a cristalização de diferentes composições do sistema NBT-BT6 e CFO [22,29].

Os valores calculados de tamanho médio de cristalito dos pós estão apresentados na Tabela 2.4. O cálculo foi realizado utilizando os picos com as maiores intensidades das fases por meio dos difratogramas das amostras. Por meio dos resultados, foi verificado que a fase CFO apresentou um menor tamanho de cristalito em comparação com o NBT-BT para todas as composições avaliadas. Ambas as fases apresentaram tamanho médio de cristalito menor que 25 nm. No geral, os valores dos tamanhos de cristalitos não apresentaram uma grande diferença em relação à composição. Nos estudos de Fernandez [28] e Pal *et al.* [29], também foi verificado esse comportamento, no qual a quantidade de adicionada de CFO não alterou expressivamente o tamanho de cristalito dos compósitos avaliados.

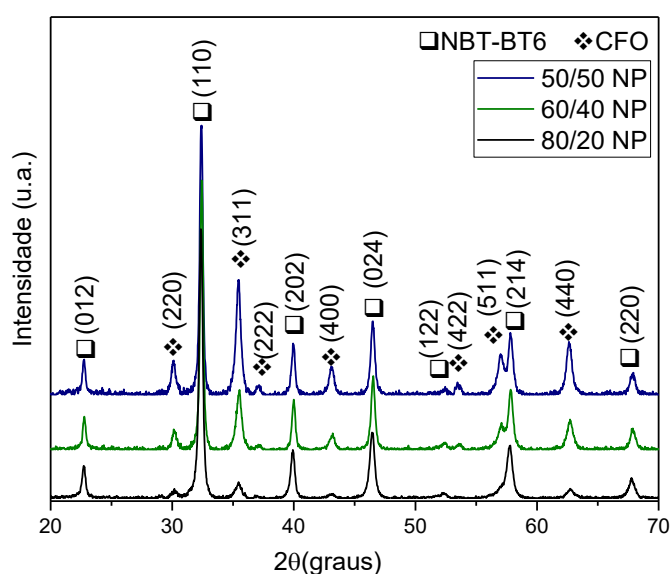


Figura 2.4: Difratogramas das diferentes composições sintetizadas a 750 °C.

Tabela 2.4: Tamanho médio de cristalito e de partícula das amostras do compósito em diferentes composições.

Amostra	Tamanho médio de cristalito do NBT-BT6 (nm)	Tamanho médio de cristalito da CFO (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
50/50 NP	23,4	16,8	64,9
60/40 NP	24,2	16,3	66,2
80/20 NP	20,1	13,3	95,1

Na Figuras 2.5 estão apresentadas as microestruturas dos pós sintetizados em diferentes composições observadas por MEV. Em todas as amostras, os pós apresentaram a formação de aglomerados facilmente pulverizáveis, formados por partículas primárias nanométricas de ambas as fases com tamanho médio menor de 100 nm. Esse tipo de morfologia é característico do método dos precursores poliméricos, resultante da decomposição térmica da rede polimérica formada durante a síntese.

Na amostra 80/20 NP foi verificado um tamanho médio de partícula primário em torno de 95,1 nm, seguido por 66,2 e 64,9 nm das amostras 60/40 NP e 50/50 NP, respectivamente. Sendo observado que o decréscimo da concentração de CFO no sistema resultou em um crescimento de partícula, se tornando ainda mais visível na amostra 80/20 NP, a qual possui uma maior quantidade de NBT-BT6. Essa influência da ferrita no tamanho de partícula também foi observada por Fernandez [28] na obtenção do sistema particulado PMN-0,325PT/CFO por co-síntese. Além disso, com as análises de tamanho de cristalito e tamanho de partículas é ratificado que estes não se confundem, sendo conceitos diferentes.

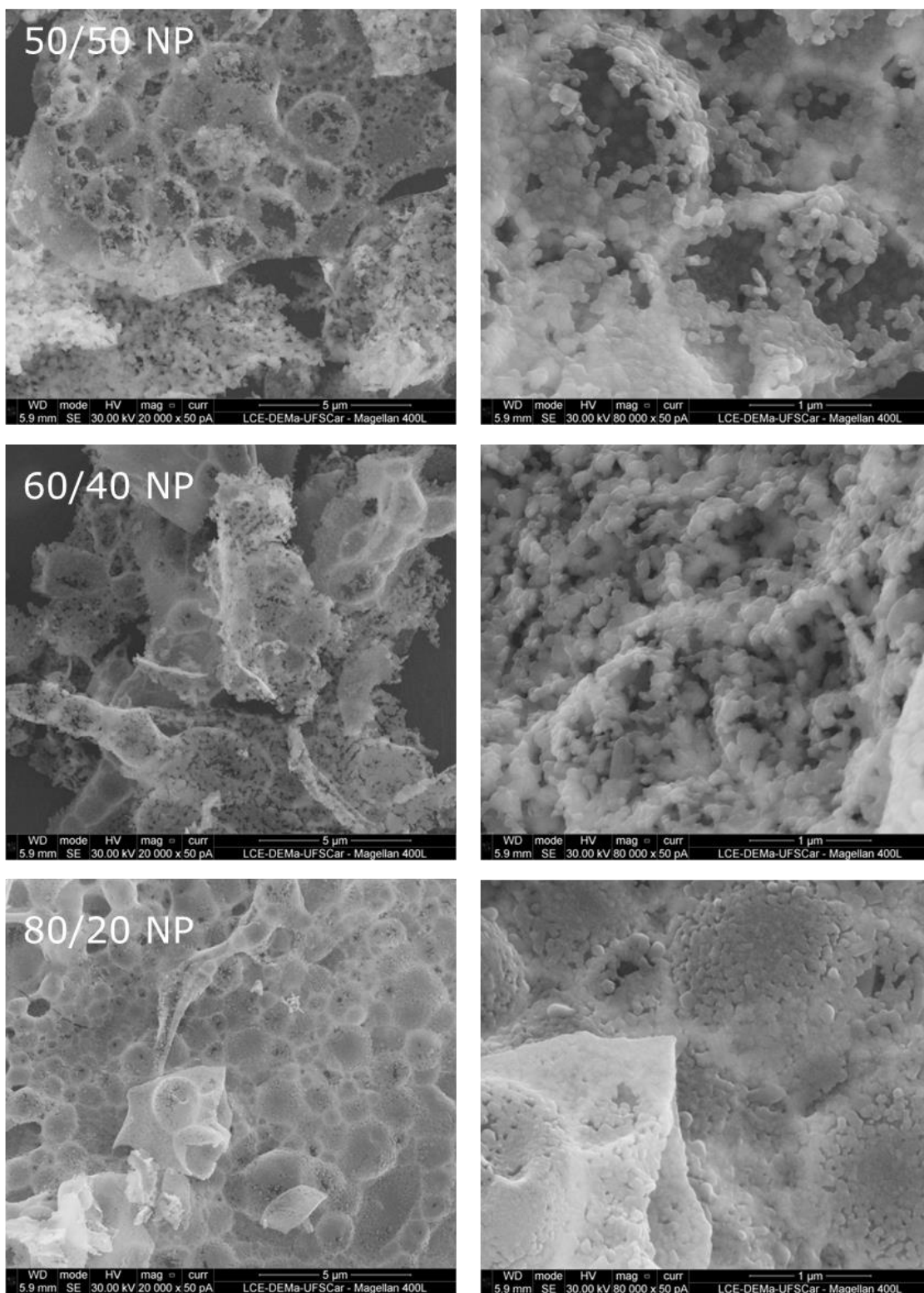
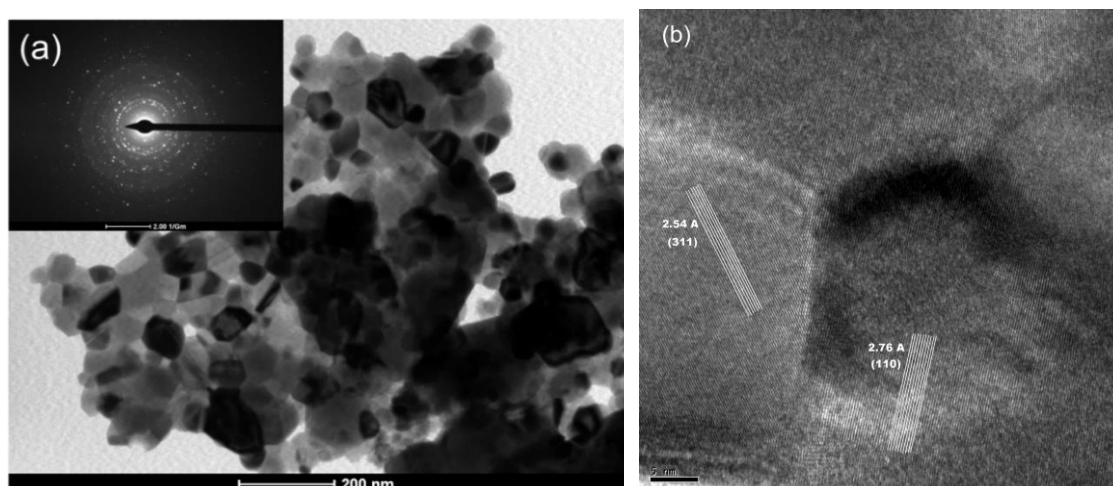


Figura 2.5: Micrografias de MEV em SE em diferentes magnificações das amostras 50/50 NP (a) (b), 60/40 NP (c) e (d) e 80/20 NP (e) e (f).

A homogeneidade dos pós foi observada na amostra 50/50 NP, por meio de imagens de campo claro, Figura 2.6a, onde confirmou-se a presença de partículas nanométricas aglomeradas corroborando as imagens de MEV apresentadas na Figura 2.5 e de acordo com o padrão de difração de elétrons, Figura 2.6a, que mostrou a formação de *bright spots* e anéis, característicos de amostras policristalinas e nanoestruturadas. Estas características também foram observadas em pós de sistemas bifásicos magnetoelétricos sintetizados em uma única etapa obtidos por Fernández *et al.* [12] e Ceron *et al.* [75].

A presença de ambas as fases na amostra também foi validada por imagens de HRTEM, HAADF, mapeamento químico e EDS, Figura 2.6b e c. Com base nos resultados, distâncias interplanares pertencentes a ambas as fases foram identificadas em uma mesma região da amostra, sendo estas $d = 2.54 \text{ \AA}$ referente ao plano (311) da fase CFO (ICSD: 41257) com estrutura de espinélio inverso e $d = 2.76 \text{ \AA}$ referente ao plano (110) da fase NBT-BT6 com estrutura romboédrica (ICSD: 230439).

A partir da imagem de HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*), mapeamento e do EDS, Figura 2.6c, foi confirmada a presença das fases NBT-BT6 e CFO dos elementos constituintes de ambas as fases, Bi, Na, Ba, Ti, Co e Fe, além de observada uma distribuição homogênea dos elementos na região analisada. Estes resultados corroboram os resultados de DRX da 50/50 NP e consolidam a eficácia da síntese em uma etapa.



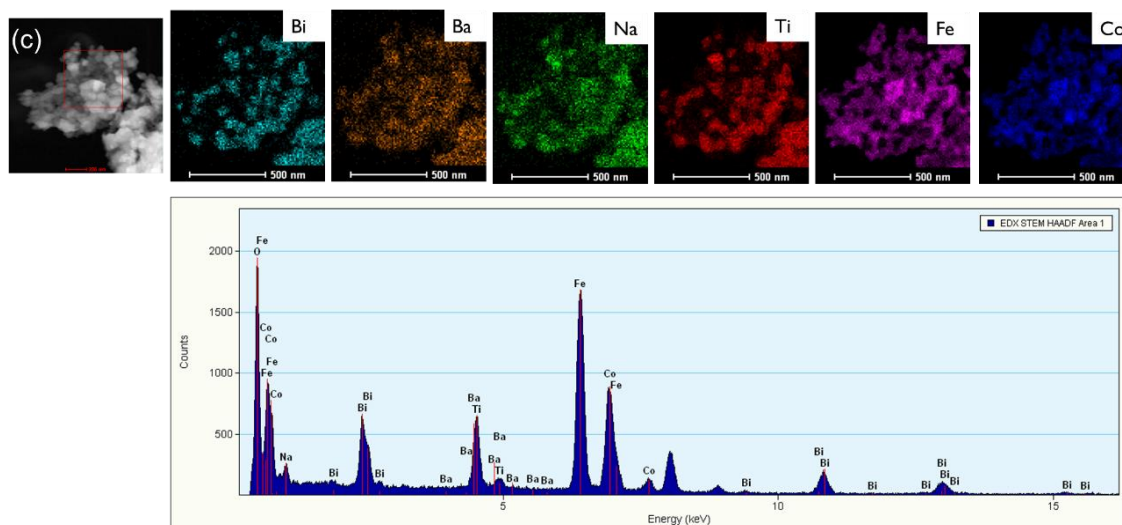


Figura 2.6: Micrografias de MET em campo claro e SAED (a), HRTEM (b), HAADF Mapeamento elemental e EDS da 50/50 NP (c).

2.4.2 Sinterização convencional e assistida por micro-ondas do composto particulado $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3 / (x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Das curvas de retração linear ($Y=\Delta L/L_0$) em função da temperatura dos pós conformados em formato de barra tal como descrito na seção anterior, Figura 2.7, foi verificado o início da retração das amostras a partir de aproximadamente 750 °C, seguido de um processo de retração homogêneo para todas as composições obtidas do sistema pelo método de co-síntese.

A primeira derivada das curvas de retração permitiu determinar a temperatura de retração máxima de cada composição. As amostras 80/20 e 60/40 apresentaram temperaturas de retração máxima próximas de 865 °C e 863 °C, respectivamente, enquanto a de 50/50 exibiu uma temperatura de retração máxima de 884 °C, valor um pouco acima das outras composições, possivelmente pela diferença nos coeficientes de expansão térmica das fases NBT-BT6 ($\alpha_{\text{NBT-BT6}} \approx \alpha_{\text{NBT}} \approx 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [76] e CFO ($\alpha_{\text{CFO}} \approx 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [77]. A apresentação de valores em faixas de temperatura próximas é um indicativo de uniformidade da área de superfície do pó inicial, a qual, está relacionada à homogeneidade da distribuição tanto do tamanho das partículas das fases constituintes quanto distribuição da entre as fases [47].

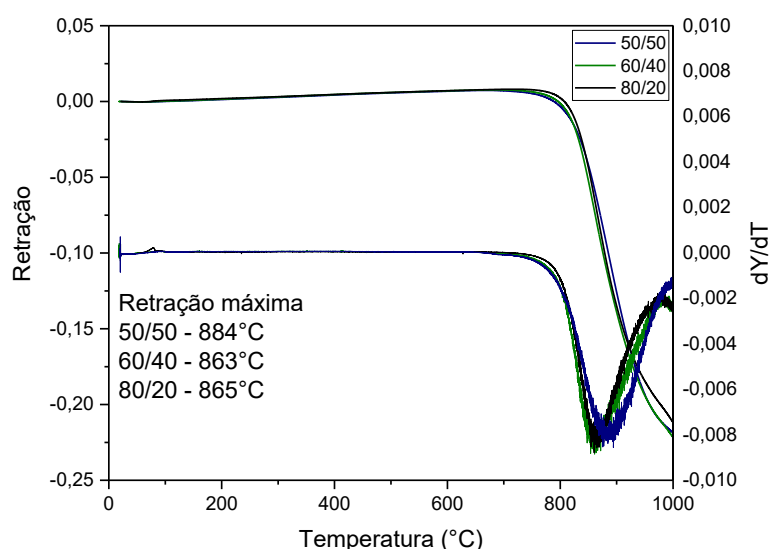


Figura 2.7: Curvas de dilatométrica do sistema NBT-BT6/CFO em diferentes composições.

Com base nas curvas de dilatométrica, foi definido um intervalo de temperatura para avaliação dos melhores parâmetros de sinterização dos corpos cerâmicos do sistema NBT-BT6/CFO nas diferentes composições. A partir da otimização da temperatura de sinterização tanto convencional quanto assistida por micro-ondas, também foi realizada uma análise em relação ao tempo de patamar da sinterização das amostras. Para avaliar contribuição desses parâmetros, a densidade aparente relativa de cada amostra foi verificada e calculada por meio da equação 2.1. Os valores de densidade obtidos para cada temperatura e tempo estudados estão dispostos nas Figuras 2.8 e 2.9 para as amostras CS e MWS, respectivamente.

Em relação às amostras CS foram realizadas sinterizações entre 900 e 1050 °C a 5 °C/min por 30 minutos. Com a variação da temperatura foi observado um aumento na densidade com o aumento da temperatura em todas as composições. Nas temperaturas de sinterização intermediárias (950 e 1000 °C), os valores de densidade obtidos foram próximos. No entanto, com o aumento de temperatura até 1050 °C foi verificada uma diminuição da densidade das amostras, que pode ser relacionada à evaporação de constituintes das fases e/ou formação de fases secundárias no material.

Por apresentar resultados mais uniformes a temperatura de 950 °C foi fixada para o estudo do tempo de patamar, onde foi verificado que a faixa de tempo de sinterização estabelecida para este estudo não exerceu uma grande influência na densificação das

amostras. As amostras sinterizadas nas condições de 950°C e 30 minutos apresentaram resultados mais satisfatórios em relação à densidade relativa avaliando os parâmetros de tempo e temperatura utilizados. No que se refere ao aumento de teor de ferrita no sistema não foi possível verificar uma influência no aumento ou diminuição da densidade das amostras, sendo a 60/40 CS a composição com um melhor valor médio de densificação, acima de 96% de densidade relativa.

Para as amostras sinterizadas assistidas por micro-ondas (MWS), as sinterizações foram realizadas entre 950 e 1100 °C a uma taxa de aquecimento de 1000 °C/min por 5 minutos. Verificou-se que a densidade aumentou com o aumento da temperatura em todas as composições. No entanto, ao elevar a temperatura até 1100 °C, houve uma diminuição na densidade das amostras, o que assim como nas amostras CS, pode estar relacionado à evaporação de íons constituintes das fases e/ou à formação de fases secundárias no sistema. Apesar de apresentar resultados com maiores valores de densidade, foi verificada na temperatura de 1050 °C, por meio de DRX, a formação de fases secundárias em todas as composições, tal como está apresentado no Apêndice A.

Dessa forma a temperatura de 1000 °C foi definida para o estudo do tempo de patamar, onde se verificou que os tempos intermediários de 10 e 15 minutos apresentam os melhores valores de densidade relativa, acima de 92% para todas as composições. No tempo de 20 minutos foi verificado um pequeno decréscimo na densidade sem exceção. Assim como nas amostras CS, não foi possível identificar uma influência significativa no aumento ou diminuição da densidade das amostras MWS com o aumento do teor de ferrita no sistema.

Mediante os valores de densidade aparente relativa as amostras sinterizadas a 950°C por 30 minutos (CS) e a 1000°C por 15 min (MWS) – em triplicata, foi observado, no geral, que estas alcançaram uma boa densificação, com média acima de 92%, independentemente do método de aquecimento utilizado. No entanto, é importante destacar que o uso de micro-ondas permitiu que o processo de densificação das amostras em todas as composições ocorresse mais rapidamente, em apenas alguns minutos, em comparação ao aquecimento convencional, sendo a duração do ciclo de aquecimento da sinterização convencional 220 min e o assistido por micro-ondas 25 min. Este comportamento também foi observado por Fernandez *et al.* [12,47] na sinterização de PZT/CoFe₂O₄ e PMN-PT/CoFe₂O₄ assistidos por micro-ondas, tornando esse método

não-convencional de sinterização favorável à densificação desses tipos de sistemas bifásicos.

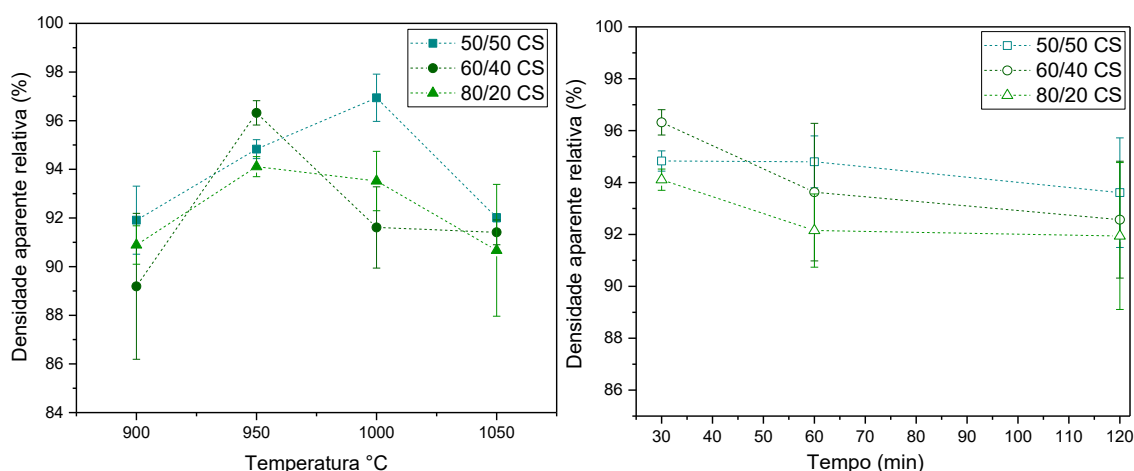


Figura 2.8: Valores de densidade aparente relativa das amostras CS, em relação à temperatura por 30 min (a) e em relação ao tempo de patamar em 950 °C (b).

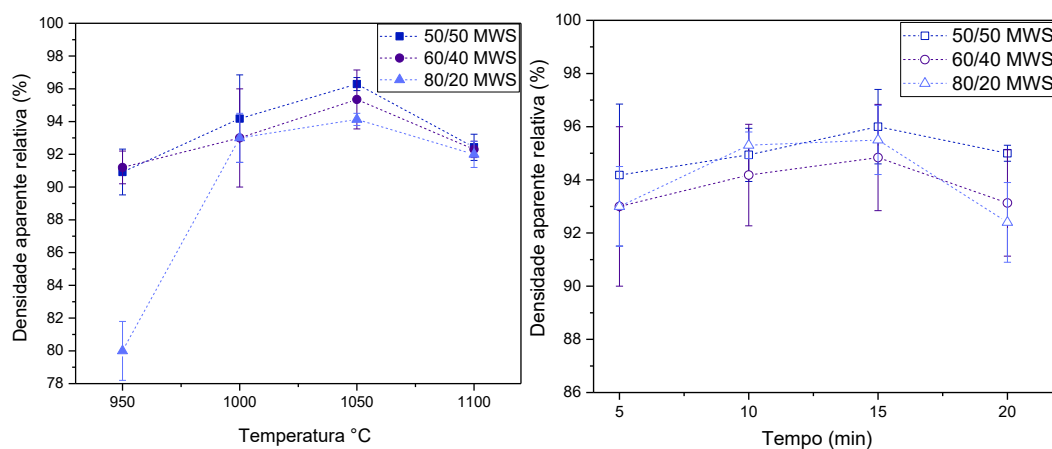


Figura 2.9: Valores de densidade aparente relativa das amostras MWS, em relação à temperatura por 5 min (a) e em relação ao tempo à 1000 °C (b).

Os difratogramas das amostras sinterizadas convencionalmente (CS) a 950 °C por 30 minutos, e assistidas por micro-ondas (MWS) a 1000 °C por 15 minutos são apresentados nas Figuras 2.10 e 2.11, respectivamente. Foi verificado para ambos os métodos de aquecimento que as fases constituintes do material, NBT-BT6 (ICSD: 230439) e CFO (ICSD: 41257) se mantiveram íntegras após o processo sinterização nestas temperaturas. Similarmente ao resultado apresentado nos difratogramas dos pós,

foi observada uma consistência em relação à intensidade dos picos e a quantidade de CFO nas composições.

Além disso, em todas as amostras foi verificado um início de desdobramento de picos relacionados à fase NBT-BT6, isso se deve à presença das estruturas cristalinas romboédrica ($R3c$) e tetragonal ($P4mm$) no material, podendo indicar o contorno de fase morfotrópico (MPB) na composição de 6% de BaTiO₃. Nas Figuras 2.10b e 2.11b esse fenômeno pode ser observado no pico em $2\theta \approx 46,5^\circ$, onde verificaram-se os picos referentes às estruturas romboédricas (ICSD: 230439) à esquerda e tetragonal (ICSD: 230435) à direita. A presença do MPB com a mesma composição de NBT-BT também foi identificada por Slimani *et al.* [78], Mohanty *et al.* [79] e Kanuru *et al.* [80].

Embora ambos os métodos de sinterização utilizados neste trabalho tenham sido bem-sucedidos na sinterização do sistema bifásico particulado, o uso do método de aquecimento assistido por micro-ondas permitiu reduzir o ciclo de sinterização do material aplicando uma taxa de aquecimento de 100 °C/min assim como o tempo de patamar para 15 min em comparação ao convencional, onde foi utilizado uma taxa de 5 °C/min e 30 minutos de patamar, assim, reduzindo o tempo do ciclo em 89%.

Vale ressaltar que esta é a primeira vez que essa técnica não-convencional de sinterização está sendo reportada na obtenção do compósito partícula NBT-BT6/CFO. Na literatura, para este sistema, apenas há reportada a sinterização convencional em temperaturas acima de 1010 °C, com tempo de sinterização de no mínimo 1 hora, resultando nas fases desejadas além de pequenos traços de fases secundárias [29,30,45]. Dessa forma, as temperaturas e tempos de sinterização utilizados neste trabalho tanto no aquecimento convencional quanto assistido por micro-ondas são os mais baixos já reportados para o NBT-BT6/CFO nas diferentes composições.

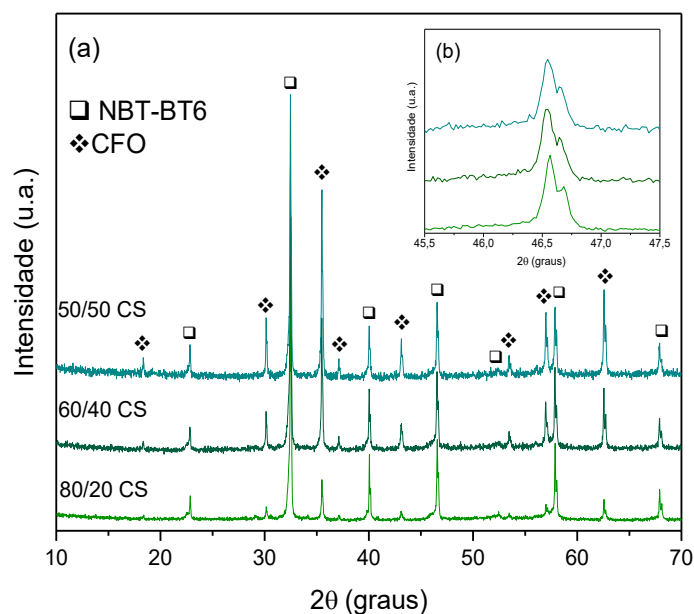


Figura 2.10: Difratogramas das amostras sinterizadas convencionalmente a 950°C por 30 minutos (a) e ampliação do pico em $2\theta \approx 46,5^\circ$ (b).

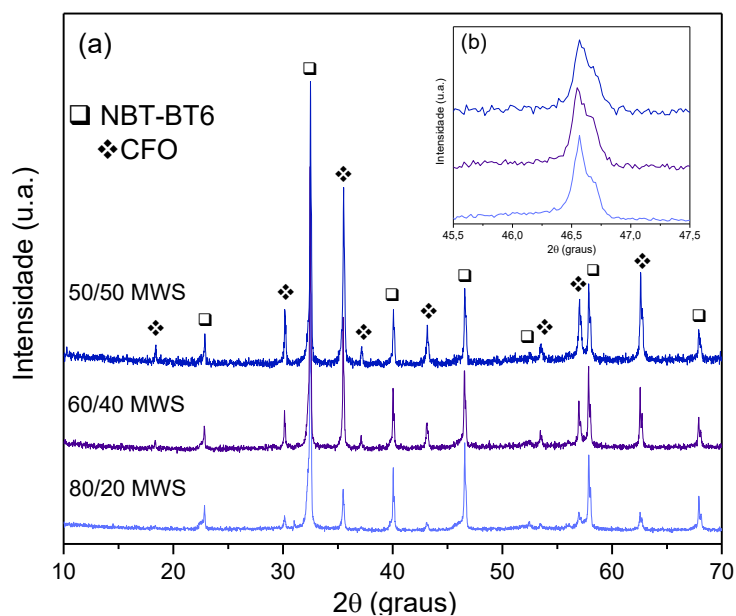


Figura 2.11: Difratogramas das amostras sinterizadas assistidas por micro-ondas a 1000°C por 15 minutos (a) e ampliação do pico $2\theta \approx 46,5^\circ$ (b).

As micrografias de MEV, em modo BSE, dos sistemas particulados CS e MWS estão apresentadas nas Figuras 2.12 e 2.13, respectivamente, assim como, os histogramas de distribuição de tamanho médio de grão de cada fase, usando *Lognormal fitting*. Pelas

imagens das superfícies fraturadas e polidas das amostras, foi observado, para todas as composições, a presença de contraste entre os grãos das fases constituintes. Os grãos mais claros correspondem ao NBT-BT6, enquanto os mais escuros à fase CFO, os quais ficaram mais evidentes com o aumento de concentração da ferrita, validando os resultados de DRX. Além disso, microestruturas bem densificadas foram verificadas, em concordância com os dados de densidade apresentados anteriormente.

No que se refere à distribuição dos grãos de CFO na matriz NBT-BT6 foi verificada a homogeneidade de distribuição entre os grãos das fases constituintes para todas as composições avaliadas e para ambos os métodos de sinterização utilizados neste trabalho. No entanto, as amostras 50/50 e 60/40 MWS apresentaram uma distribuição de tamanho de grãos mais estreitas da fase CFO. Para essas mesmas composições sinterizadas convencionalmente foi verificado um crescimento anormal de grão com uma grande quantidade de grãos de CFO $> 1,5 \mu\text{m}$, tamanho não encontrado nas amostras MWS.

Por meio das micrografias e dos histogramas de distribuição de tamanho de grãos das amostras, foi verificado para as amostras CS uma relação direta entre o aumento da quantidade de CFO e o tamanho de grão desta fase. Por outro lado, o crescimento de grão do NBT-BT6 foi suprimido com o aumento da quantidade de CFO. O mesmo efeito foi observado para os grãos de NBT-BT6 nas amostras MWS. Por outro lado, nas composições de 60/40MWS e 80/20MWS não foi observada uma influência expressiva no aumento de grão da CFO, com exceção da 50/50 MWS, onde houve um aumento no tamanho médio de grão comparado às outras amostras. Essas tendências no tamanho médio de grão das amostras CS e MWS podem ser mais bem visualizadas na Figura 2.14.

Apesar da sinterização assistida por micro-ondas das amostras ter sido realizada em temperatura um pouco mais elevada ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) em comparação ao método convencional ($950 \text{ }^\circ\text{C}$), foi observada uma expressiva diferença entre o tamanho médio de grão para todas as composições, onde os grãos de ambas as fases apresentaram um maior crescimento quando submetido à sinterização convencional. Este fenômeno está relacionado à maior taxa de aquecimento e ao menor tempo de sinterização usados durante o processo assistido por micro-ondas, um comportamento semelhante foi observado por Fernandez *et al.* [47] no processamento de PMN-PT/ CoFe_2O_4 .

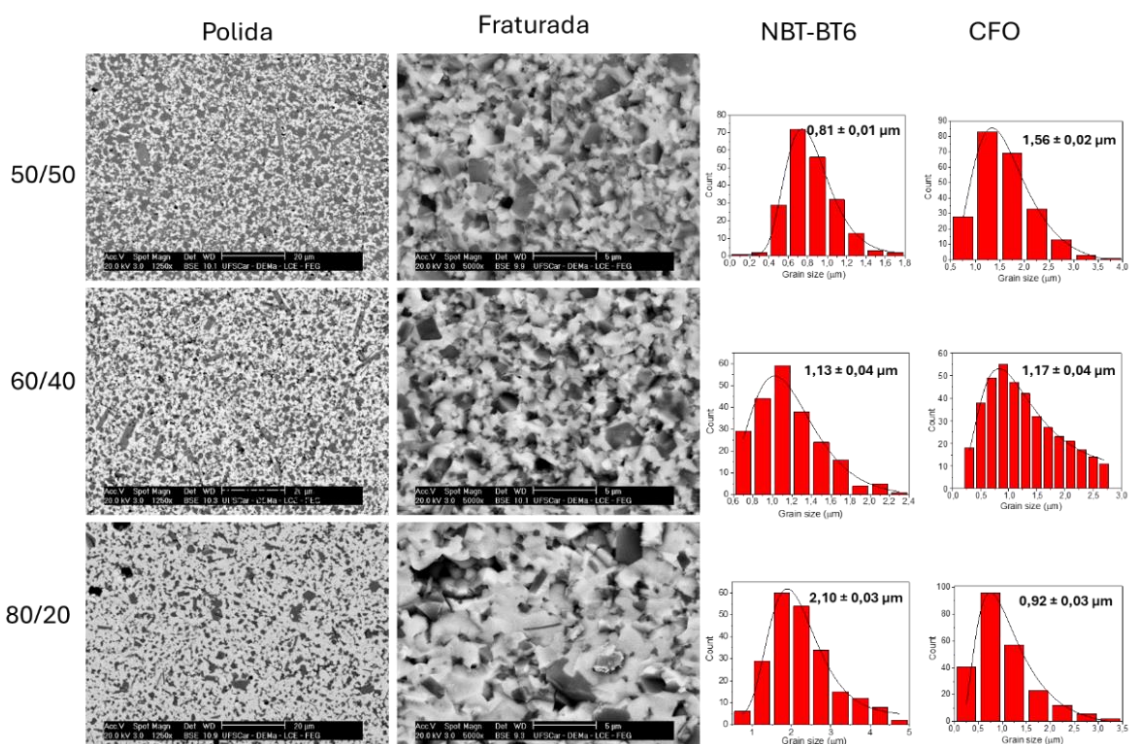


Figura 2.12: Micrografias de MEV em modo BSE e histogramas de distribuição do tamanho de grão das amostras CS sinterizadas a 950 °C por 30 min.

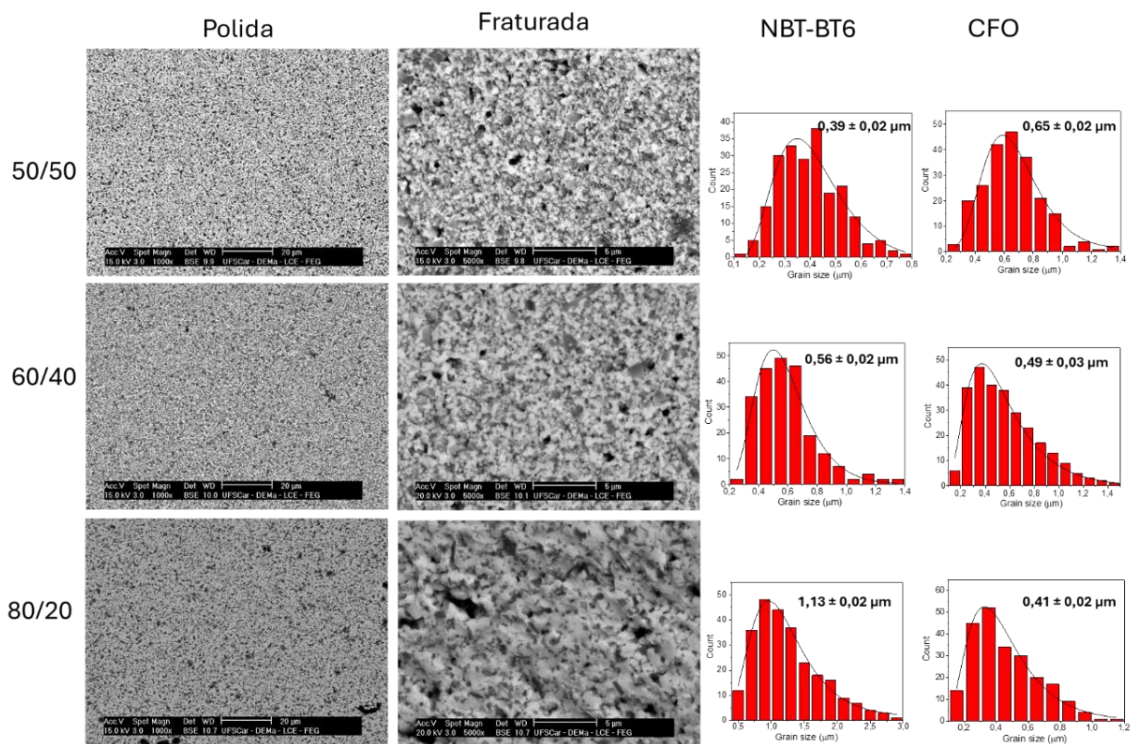


Figura 2.13: Micrografias de MEV em modo BSE e histogramas de distribuição do tamanho de grão das amostras MWS a 1000 °C por 15 min.

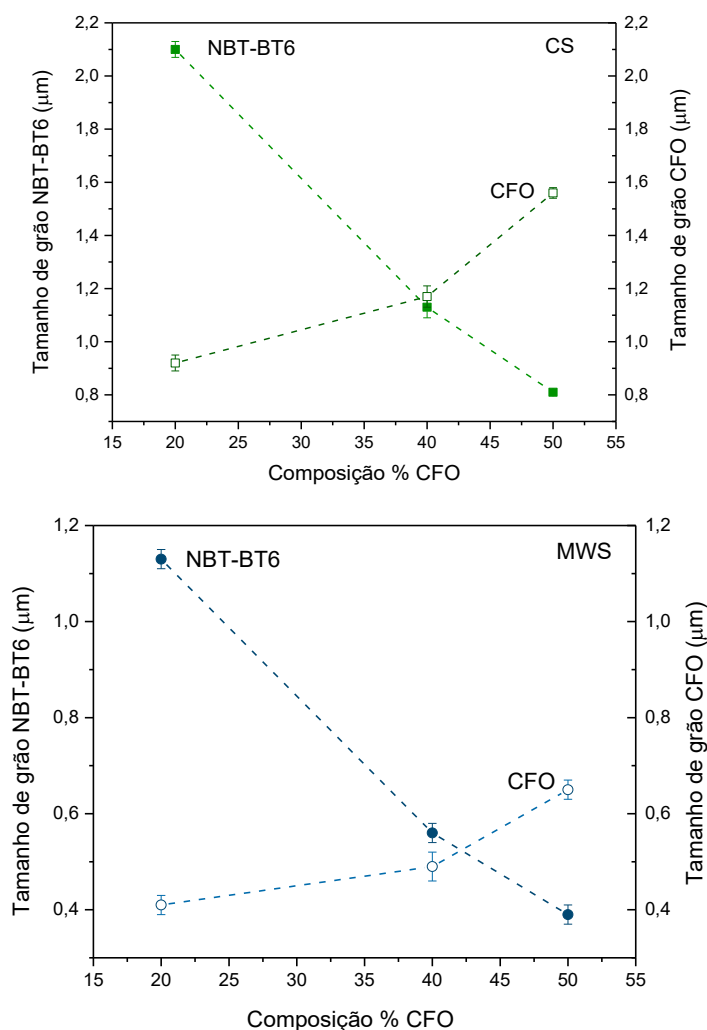


Figura 2.14: Tamanho médio de grão das fases NBT-BT6 e CFO das amostras CS (a) e MWS (b), em relação ao aumento de CFO no sistema particulado.

2.4.3 Propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas do compósito particulado $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

As curvas da parte real da permissividade (ϵ') em função da temperatura em diferentes frequências (100 Hz – 1MHz) das amostras CS e MWS estão apresentadas na Figura 2.15. Em todas as composições independentemente do método de sinterização foi observado um comportamento dielétrico dependente da frequência, na qual ocorreu uma diminuição dos valores de ϵ' com o aumento da frequência. Além disso, foram verificadas anomalias dielétricas que tendem a deslocar para a direita com o aumento da frequência, que adicionalmente à dispersão ϵ' com o aumento da temperatura, está relacionado ao comportamento relaxor da fase ferroelétrica do compósito, o NBT-BT6, na qual as

transições relacionadas a essas anomalias tendem a apresentar uma natureza difusa em relação à temperatura em que ocorrem [15,29]. Adicionalmente, foi verificado que os valores de ϵ' também diminuíram com o aumento do teor de CFO, estando relacionado à diminuição da fase NBT-BT no sistema.

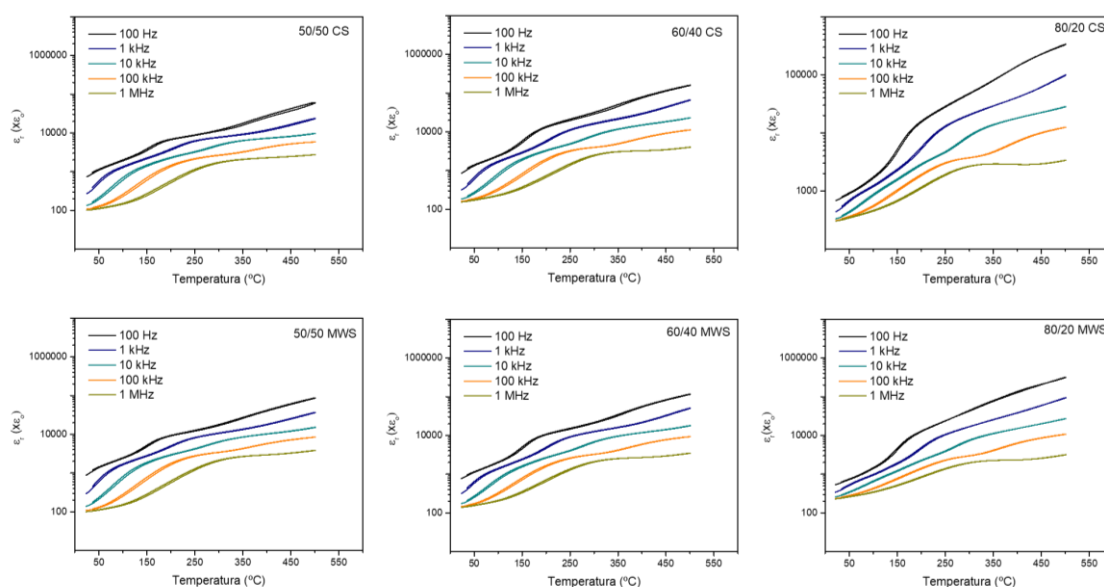
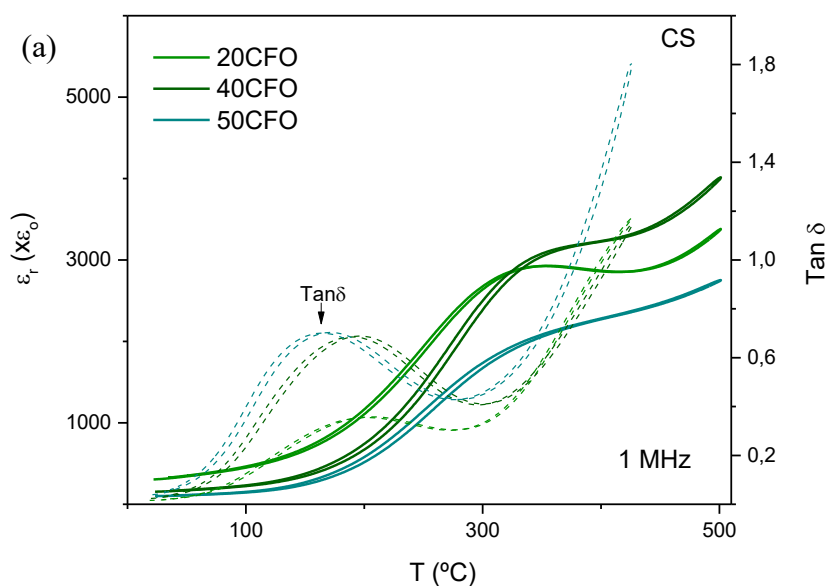


Figura 2.15: Curvas de permissividade dielétrica das amostras CS e MWS nas diferentes composições avaliadas em função da temperatura em diferentes frequências.

Nas Figuras 2.16a e b estão representadas as curvas da parte real (ϵ' – constante dielétrica) e da parte imaginária ($\text{Tan}\delta$ – perda dielétrica) da permissividade em relação à temperatura em alta frequência – 1MHz, das amostras CS e MWS, respectivamente. Para as amostras 80/20 CS e 80/20 MWS foi verificado um aumento de ϵ' com o aumento da temperatura até temperaturas próximas a 300 °C, onde foi observado uma anomalia dielétrica, representada por um largo pico, mais definido na 80/20 CS, podendo estar relacionado ao tamanho de grão da fase NBT-BT6 do sistema, em torno de $2,10 \pm 0,03 \mu\text{m}$. Para amostras com grãos maiores, como no caso da 80/20 CS, o pico normalmente apresenta uma largura mais estreita quando comparada a tamanhos de grãos muito pequenos [81,82]. Além disso, essa anomalia está relacionada à transição de fase do NBT-BT6, este comportamento também foi observado por Zhao *et al.* [83] na fase pura e por Deng *et al.*[49] e Pal *et al.*[29] tanto na fase pura quanto no sistema NBT-BT6/CFO para baixas concentrações de CFO.

Nas amostras 50/50 CS e MWS, bem como nas amostras 60/40 CS e MWS, não foram identificados picos, mas foram observadas anomalias dielétricas. Essas anomalias manifestaram-se como uma mudança na curva da constante dielétrica, que aumentou com o aquecimento da amostra e apresentou uma leve alteração em determinada temperatura. Este comportamento pode ser associado com o aumento de CFO na composição influenciando na condutividade das amostras e processos de relaxação dielétricos também reportados por Deng *et al.*[49], Pal *et al.*[29] e Cernea *et al.* [71] em sistemas magnetoelétricos formados por NBT-BT e CFO.

Em relação à $\text{Tan}\delta$ das amostras, foi constatado que as amostras CS (Figura 2.16a) e MWS (Figura 2.16b) apresentaram valores $< 0,2$ em temperatura ambiente a 1 MHz. Assim como uma tendência inversa ao aumento da CFO na composição do material, sendo as amostras 80/20 CS e MWS com menores perdas dielétricas. Estando de acordo com a literatura para sistemas particulados NBT-BT6/CFO [29,30,46] e NBT/CFO [15] com diferentes composições. Em temperaturas próximas a 400 °C foi constatado um aumento expressivo nos valores de $\text{Tan}\delta$ com o aumento de temperatura para todas as amostras, principalmente para as compostas por 50% de CFO. Esse aumento em $\text{Tan}\delta$ pode ser atribuído à ativação da polarização por carga espacial em temperaturas mais elevadas [15].



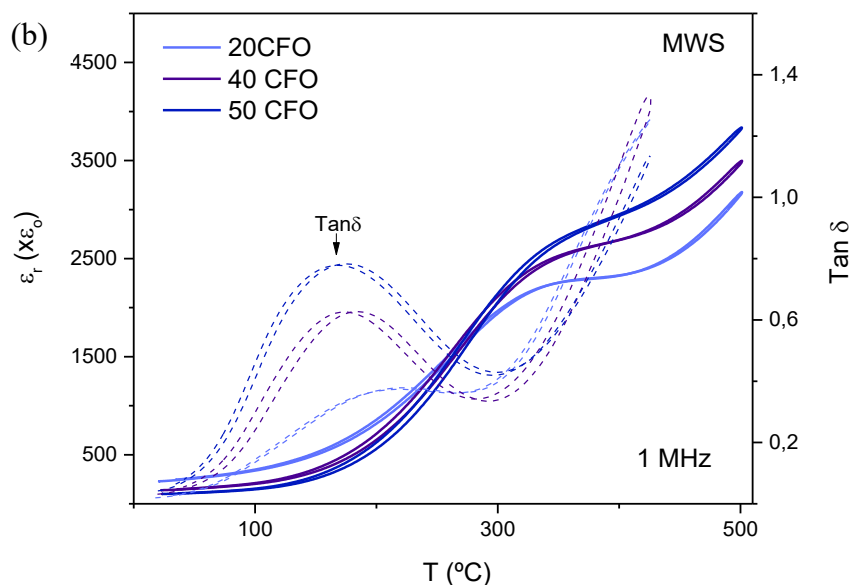


Figura 2.16: Curvas de permissividade dielétrica das amostras CS (a) e MWS (b) em função da temperatura em 1 MHz.

No que se refere a ϵ' em temperatura ambiente e em altas frequências (1 MHz), Figura 2.17, foi observada uma diminuição contínua do valor à medida que se aumentava o teor de CFO na composição, para ambos os métodos de sinterização estudados. As amostras 50/50 CS e MWS apresentaram valores semelhantes de ϵ' , assim como as amostras 60/40. No entanto, para as amostras com composição 80/20, foi observada uma maior diferença entre CS e MWS, o que pode ser atribuído ao tamanho médio de grão da fase NBT-BT6, nos quais as amostras apresentaram valores de $2,10 \pm 0,03 \mu\text{m}$ e $1,13 \pm 0,03 \mu\text{m}$, respectivamente. Os valores de ϵ' tendem a diminuir com a diminuição do tamanho médio de grão de um material ferroelétrico [81,82,84].

Na Figura 2.18, estão representadas as perdas dielétricas das amostras em relação à temperatura em baixas frequências (100Hz), onde foi verificado um aumento expressivo em relação aos valores de perdas dielétricas em todas as amostras em função do aumento da concentração de ferrita, sendo estes maiores para as amostras 50/50 CS e MWS. Esse comportamento está associado ao aumento de CFO, onde a taxa de *hopping* dos elétrons nos pares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ tende a subir devido ao aumento da temperatura e ao aumento de íons de Fe e Co [15]. À baixas frequências, estes tipos de sistemas também tendem a apresentar altos valores de perdas dielétricas com aumento da temperatura, onde a máxima contribuição é realizada por polarização interfacial e dipolar [15,29].

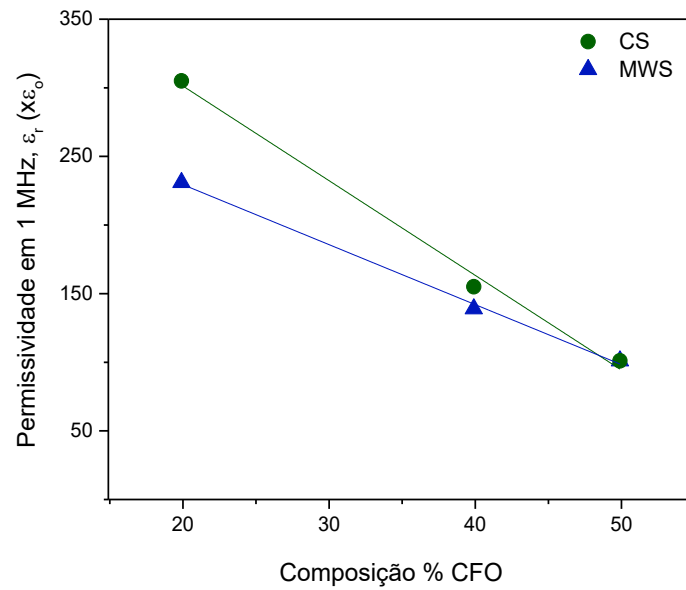
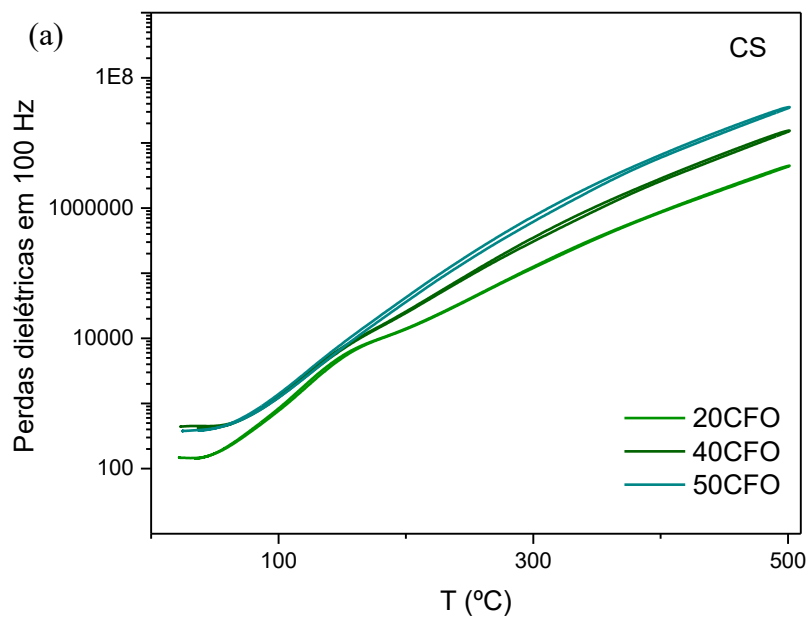


Figura 2.17: Permissividade das amostras CS e MWS em temperatura ambiente em alta frequência - 1MHz.



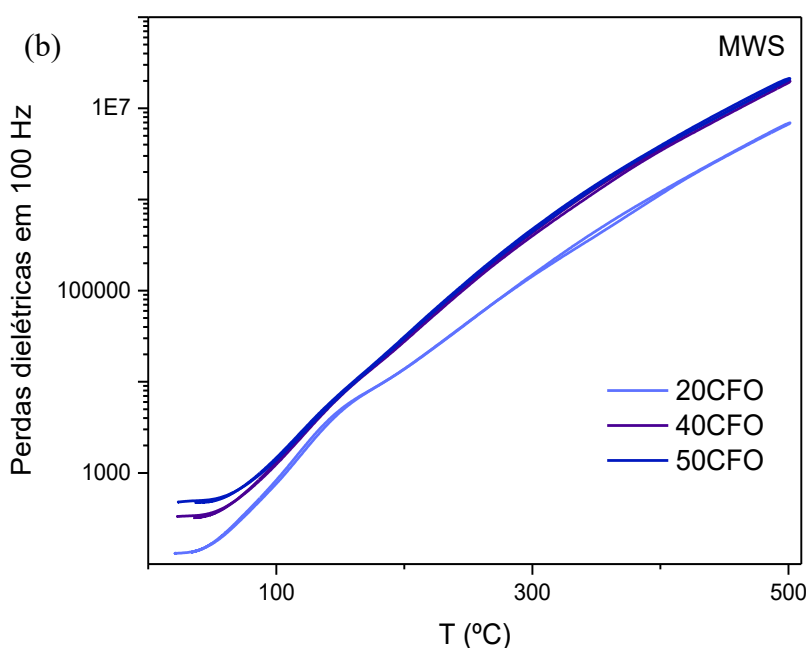


Figura 2.18: Perdas dielétricas CS (a) e MWS (b) em função da temperatura em baixa frequência - 100 Hz.

Os valores dos coeficientes piezoelétricos (d_{33}) das amostras polarizadas a 0.1Hz em temperatura ambiente estão dispostos na Figura 2.19. Durante o processo de polarização das amostras foi verificada uma alta condutividade nas amostras, principalmente naquelas com composição 50/50. Devido a esse comportamento valores diferentes de campo elétrico foram aplicados dependendo de cada amostra, estes valores também estão apresentados na Figura 2.19. Para ambos os métodos de sinterização utilizados foi observado um decréscimo no coeficiente d_{33} e no campo elétrico aplicado com o aumento da concentração de CFO nas amostras, que ao mesmo tempo está relacionado com a diminuição de tamanho de grão do NBT-BT independentemente do método de sinterização utilizado.

Por outro lado, não foi observada esta influência no coeficiente d_{33} das amostras com composições 50/50 e 60/40, para ambos os métodos de sinterização, as quais apresentaram d_{33} de 2 pC/N e 3pC/N, respectivamente. Por outro lado, as amostras 80/20 CS e MWS apresentaram valores de d_{33} distintos de 9 pC/N e 12 pC/N, respectivamente, este comportamento pode estar relacionado ao aumento do tamanho de grão do NBT-BT6 destas amostras. O tamanho de grão é um dos fatores determinantes no valor de d_{33} do material, que tende a aumentar com o aumento do tamanho de grão [84,85]. Fatores como

este, associado ao aumento de CFO nas amostras, podem ter exercido este decréscimo significativo no d_{33} das amostras. Para grãos maiores, onde os tamanhos dos domínios são menores que os tamanhos dos grãos, o movimento das paredes de domínio é mais fácil. No entanto, em grãos pequenos, o movimento das paredes de domínio é restringido pelo contorno do grão, resultando em uma dificuldade na mudança de direção de domínio durante a polarização do material o que pode reduzir as suas propriedades piezoelétricas [82,84,85].

O aumento da fase CFO tende a reduzir a resistividade dos compósitos, resultando em um aumento da corrente de fuga. Isso limita o valor da polarização e dificulta a polarização dos compósitos. Usualmente, é possível observar uma correlação entre a perda dielétrica e a corrente de fuga, pois as amostras com baixa perda dielétrica apresentam menores correntes de fuga [29,50]. Uma significativa corrente de fuga foi reportada por Pal *et.al* [46] para diferentes composições do sistema NBT-BT6/CFO, a qual foi atribuída a vacâncias de oxigênio ou cargas espaciais geradas na adição de CFO ao material. Os valores de resistência das amostras foram verificados para diferentes temperaturas por espectroscopia de impedância, os quais estão apresentados nas Figuras B.1 e B.2 do Apêndice B, nestes resultados foi verificada uma redução da resistência das amostras com o aumento da concentração da CFO.

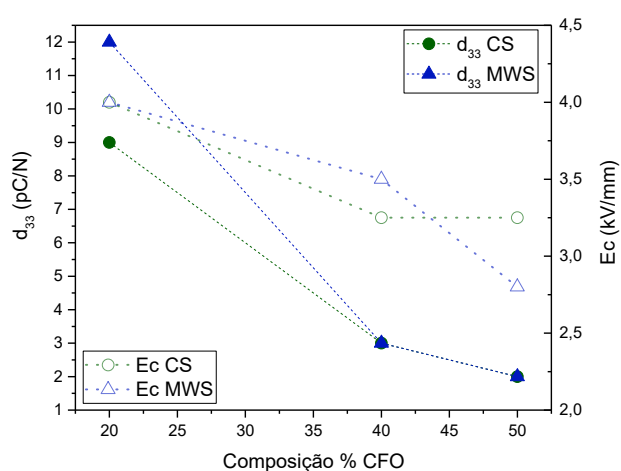


Figura 2.19: Coeficientes d_{33} das amostras e valores de campo elétrico utilizados na polarização.

As respostas magnetoelétricas dos compósitos CS e MWS estão apresentadas nas Figuras 2.20a e b, respectivamente. Apesar de todas as amostras CS apresentarem

resposta magnetoelétrica, foi observado um melhor acoplamento magnetoelétrico entre as fases na composição 60/40, $\alpha_{33} = 0,25$ mV/cm.Oe, seguidos por 80/20 com $\alpha_{33} = 0,18$ mV/cm.Oe e 50/50 com $\alpha_{33} = 0,08$ mV/cm.Oe. Essa baixa resposta do 50/50 está associada ao baixo valor de d_{33} da amostra devido a sua dificuldade de polarização relacionada ao tamanho de grão da fase NBT-BT associados a maiores perdas dielétricas e alta condutividade devido à alta concentração de CFO da amostra. Em relação às outras duas amostras CS, é possível que o maior valor de densidade aparente e quantidade de CFO na amostra 60/40 tenha influenciado no acoplamento entre as fases, levando-a a exibir um α_{33} mais elevado em relação à 80/20.

Em relação às amostras MWS, foi observado um padrão em relação à quantidade de CFO nas amostras, onde a 80/20 apresentou $\alpha_{33} = 0,30$ mV/cm.Oe, seguida de $\alpha_{33} = 0,18$ mV/cm.Oe e $\alpha_{33} = 0,01$ mV/cm.Oe, das composições 60/40 e 50/50, respectivamente. Os baixos valores de α_{33} estão influenciados pelo reduzido tamanho de grão da fase ferroelétrica, os quais estão relacionados à restrição do movimento das paredes dos domínios devido ao aumento de contornos de grãos com a diminuição do tamanho de grão da fase, como mencionado anteriormente. O que leva a uma deterioração das propriedades ferroelétricas das amostras, o que conseqüentemente, influencia o valor de α_{33} do compósito.

Comparando os métodos de sinterização utilizados, Figura 2.21, na obtenção do sistema NBT-BT-6/CFO, foi observado que 50/50 CS e 50/50 MWS apresentaram as menores respostas magnetoelétricas dentre todas as amostras estudadas, mas com valores de H_{omax} muito distintos, sendo o H_{omax} da 50/50 CS em torno de 2,4 kOe e 0,9 kOe da 50/50 MWS. Para as outras amostras, foram verificados valores de H_{omax} em torno de 1,4 kOe para 80/20 CS e 80/20 MWS e aproximadamente 1,9 kOe para 60/40 CS e 60/40 MWS. Os valores de α_{33} das composições 80/20 e 60/40 foram condizentes com alguns valores de α_{33} reportados na literatura para sistemas NBT/CFO [86] no qual foi apresentado um valor de $\alpha_{33} \approx 0,3$ mV/cmOe para uma composição com 40% de CFO, NBT/NFO com $\alpha_{33} \approx 0,2$ e $0,02$ mV/cmOe para composições com 10% e 50% de CFO, respectivamente [87], e baseados em chumbo como PZT-CFO $\alpha_{33} \approx 0,4$ e $0,3$ mV/cmOe para composições com 20% e 60% de CFO, respectivamente [36], todos sinterizados convencionalmente.

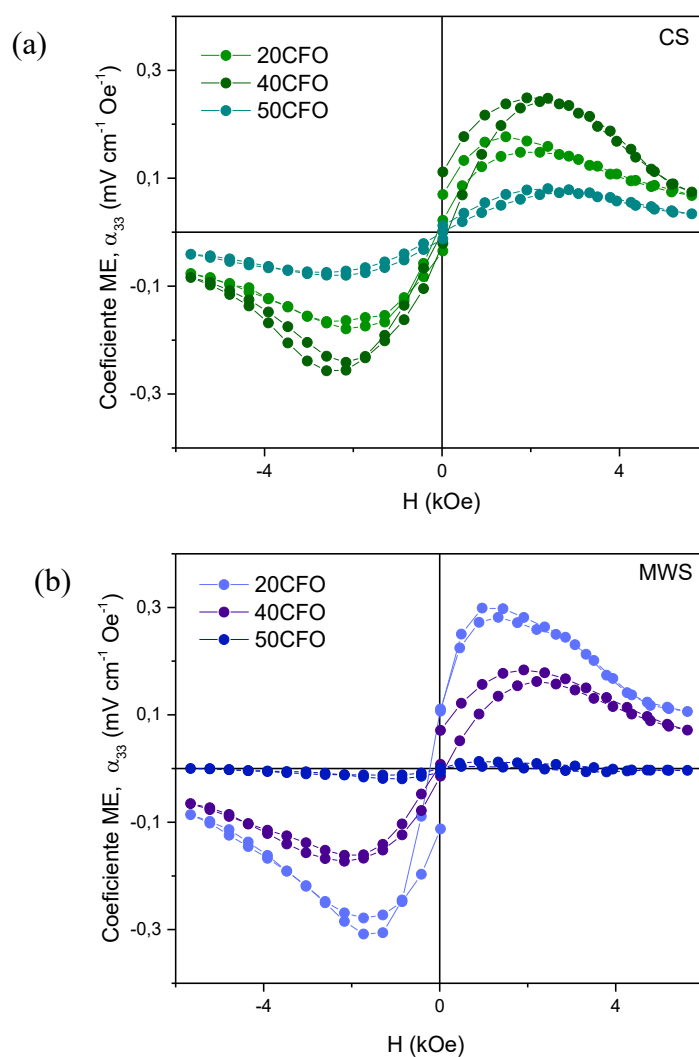


Figura 2.20: Resposta magnetoelétrica das amostras CS (a) e MWS (b) do sistema NBT-BT6/CFO.

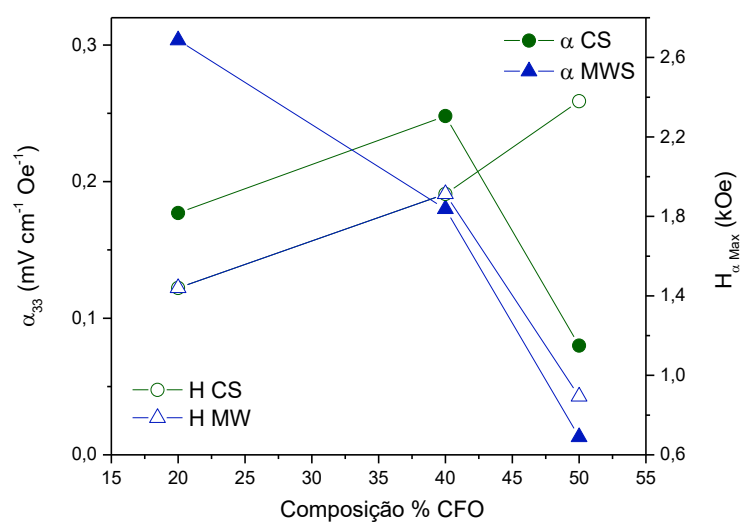


Figura 2.21: Coeficiente magnetoelétrico α_{33} das amostras CS e MWS e valores de $H_{\alpha_{\text{max}}}$.

2.5 Conclusões

O sistema particulado NBT-BT6/CFO foi sintetizado em diferentes composições via precursores poliméricos aliado ao método de co-síntese, que permitiu a obtenção deste material em apenas uma etapa de tratamento térmico a 750 °C, sem a necessidade de uma etapa de moagem. A síntese do material por este método também promoveu a obtenção de pós nanoestruturados, com distribuição homogênea entre as fases e estequiometria desejada do sistema.

A temperatura de sinterização das amostras foi definida com ajuda das curvas de retração linear dos pós sintetizados. Dessa forma, as amostras foram sinterizadas convencionalmente em 950 °C a 5°C/min por 30 min e assistida por micro-ondas em 1000 °C a 100 °C/min por 15 minutos. Após a sinterização, foi verificado que as amostras mantiveram a integridade das fases constituintes NBT-BT6 e CFO, sem cristalização de fases secundárias. Além disso, todas as amostras alcançaram uma boa densificação, superior a 92%, independentemente do método de aquecimento.

Referente à distribuição dos grãos de CFO na matriz NBT-BT6, foi verificada uma alta homogeneidade de distribuição entre os grãos das fases constituintes em todas as composições do material e para ambos os métodos de sinterização, homogeneidade esta atribuída ao processo de co-síntese utilizado. A sinterização assistida por micro-ondas resultou em menor crescimento de grãos de ambas as fases em comparação ao método convencional, possivelmente devido à maior taxa de aquecimento e menor tempo de sinterização.

O aumento do teor de CFO, independentemente do método de sinterização utilizado, influenciou no crescimento de grão da fase ferroelétrica, o que afetou diretamente nas propriedades dielétricas e coeficientes de piezoelectricidade (d_{33}) do sistema. Assim como no acoplamento magnetoelétrico das amostras, onde, todas apresentaram uma resposta magnetoelétrica, sendo a 80/20 MWS a amostra com maior valor de α_{33} (0,30 mV/cm.Oe) e d_{33} (12 pC/N) dentre todas as composições obtidas neste estudo.

Dessa forma, a aplicação de micro-ondas durante a sinterização do NBT-BT6/CFO se mostrou eficaz em uma densificação mais rápida desse sistema particulado, com redução do tempo de sinterização comparado ao método convencional, validando a

efetividade desse método não-convencional de sinterização na obtenção de sistemas bifásicos que apresentaram respostas magnetoelétricas.

CAPÍTULO 3 – DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS LAMINADOS MAGNETOELÉTRICOS (2-2) LIVRES DE CHUMBO BASEADOS EM $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

3.1 Introdução

Nas últimas décadas, os compósitos do tipo 2–2 (laminados), têm atraído atenção especial devido à relativa facilidade de fabricação e aos altos valores do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. Os compósitos 2–2, comparados aos compósitos dos tipos 0–3 e 1–3 apresentam uma corrente de fuga menor, uma vez que a alta condutividade da fase magnética pode ser isolada pela camada ferroelétrica de alta resistividade. Esse bloqueio resulta em uma corrente de fuga geral baixa nos compósitos, o que é benéfico para a melhoria do coeficiente de acoplamento ME. [14,88,89].

O efeito ME em laminados piezoelétricos/magnetoestritivos resulta da interação mecânica entre camadas distintas. Assim, a magnetoelétricidade não é atribuível a cada camada individualmente, mas sim ao resultado da combinação das fases. Este fenômeno permitiu a obtenção de coeficientes ME superiores aos valores reportados para materiais monofásicos ou compósitos particulados. Dessa forma, esse controle mais eficaz do acoplamento mecânico nos laminados, em comparação aos 0-3 é um dos fatores que pode evidenciar esse aumento no coeficiente ME, levando ao estudo e desenvolvimento de diferentes composições destes materiais [6,32,90–92].

Ao longo dos anos, foram realizados diversos esforços para otimizar os valores do coeficiente ME em compósitos laminares. Esses esforços focaram na melhoria das técnicas de preparação das amostras, na seleção dos materiais e nas variações das estruturas e espessuras das amostras. Os compósitos em camadas são comumente processados através da co-sinterização de corpos a verde das fases piezoelétricas e magnetoestritivas, empregando adesivos ou epóxi, que pode ser condutivo ou não condutivo, para aderência das camadas [32,89,93].

Compósitos magnetoelétricos 2-2 formados por $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (CFO/BCZT) foram obtidos por Li *et al.* [94] em diferentes configurações. Os autores sintetizaram a fase magnetolétrica por co-precipitação e a fase piezoelétrica por sol-gel, as quais foram sinterizadas separadamente e utilizadas para compor as camadas do

material. Estas foram aderidas por epóxi, a qual foi seca em 120 °C após a junção das camadas nas configurações de CFO/BCZT e BCZT/CFO/BCZT. Através das medidas do coeficiente ME dessas amostras, foi verificado que o número de camadas referentes a cada fase influencia na performance magnetoelétrica, sendo obtido um maior valor de coeficiente na amostra CFO/BCZT.

No entanto, quando se emprega adesivos ou epóxi para consolidar a interação entre as camadas do compósito a maioria dos materiais é de origem polimérica, que após algum tempo tem tendência a se degradar significativamente com a diminuição da sua rigidez. Assim, prejudica-se a capacidade de suportar deformações, além de limitar a temperatura de utilização dos compósitos, afetando negativamente o desempenho destes. Dessa forma, mesmo que uma boa interface entre as fases seja constituída, é necessário que seja mantido um controle da estequiometria e a microestrutura do material [89,95].

Em comparação com a técnica de colagem utilizando epóxi, o método de co-sinterização das camadas não sofre com a deterioração da resistência das interfaces durante os ciclos de operação. Uma interação direta é obtida em compósitos cerâmicos co-sinterizados que combinam óxidos espinélios ferrimagnéticos com perovskitas ferroelétricas, os quais são igualmente adequados para miniaturização [9,96]. Yang *et al.*[97] obtiveram compósitos 2-2 por co-sinterização formados por BaTiO₃/CoFe₂O₄ e 0,65BaTiO₃-0,35Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃/CoFe₂O₄, compostos por 3 camadas (2 piezoelétricas e 1 magnética). Por meio dos resultados dielétricos, os autores verificaram que o compósito formado por 0,65BaTiO₃-0,35Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ apresentou uma maior temperatura de Curie e constantes dielétricas estáveis na faixa de 228 – 400 °C, além de maior coeficiente ME.

Além da técnica de consolidação das camadas, outros fatores influenciam a resposta magnetoelétrica do material, como as fases piezoelétricas e magnéticas escolhidas e o número de camadas dessas fases. Os compósitos 2-2 podem ter estruturas de bicamadas, sanduíche ou multicamadas [6,11,94]. Apesar dos vários estudos relacionados aos compósitos laminados presentes na literatura, existem poucos casos que reportam a obtenção de compósitos 2-2 por co-sinterização formados pelas fases 0,94(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ e CoFe₂O₄. Neste contexto, o objetivo deste capítulo foi obter compósitos laminados livres de chumbo das fases NBT-BT6 e CFO com diferentes configurações de estruturas.

3.2 Revisão Bibliográfica

3.2.1 Compósitos Magnetoelétricos Laminados 2-2

Compósitos laminados (2-2) tendem a apresentar valores mais altos de resposta magnetoelétrica em comparação a um compósito particulado (0-3), apresentando estes ou não as mesmas fases precursoras [2,32]. Nos compósitos laminados, a reação química entre os constituintes pode ser evitada, pois estes, usualmente, são preparados de forma independente antes de serem conectados. A separação macroscópica dos constituintes magnetostrictivos e piezoelétricos permite evitar problemas de percolação e condução, devido à alta concentração de ferrita. Assim, estes problemas de percolação e condução normalmente apresentados em configurações 0-3, são mitigados garantindo um melhor desempenho magnetoelétrico [2,11,98].

A resposta magnetoelétrica dos compósitos laminados é influenciada pelas propriedades das fases que constituem o material e da ligação interfacial entre elas. Isto se deve à tensão que precisa ser transferida entre as fases, apresentando alto acoplamento e baixas perdas [2,32,89]. Esta resposta também é determinada pela espessura e número das camadas magnetostrictivas e piezoelétricas do material, assim como pela razão da espessura entre estas. Um material com camadas mais espessas da fase magnetostrictiva em relação à piezoelétrica tende a apresentar maiores valores de coeficiente magnetoelétrico [11,32,89].

Diversas configurações têm sido propostas para compósitos 2-2, dependendo da geometria, estrutura e do esquema de conexão entre as camadas magnetostrictivas e piezoelétricas. As estruturas mais comuns nos compósitos laminados são: bicamada (fase piezoelétrica + ferrita), estrutura de sanduíche (tricamada), formada por uma camada de ferrita (ou piezoelétrica) entre duas camadas piezoelétricas (ou ferrita) ou multicamadas [2,89], Figura 3.1. Esses laminados podem ser preparados em várias formas, como discos, quadrados, formas retangulares e anéis. A fração volumétrica e as dimensões dos constituintes podem ser ajustadas para alterar as propriedades do compósito. Além disso, preservam as características físicas das fases individuais e podem ser polarizados em maior grau, pois a fase magnética, que apresenta baixa resistividade, está separada da piezoelétrica [5].



Figura 3.1: Estruturas bicamada, sanduíche e multimacadas dos compósitos 2-2.

Nos compósitos laminados magnetoestrutivos/piezoelétricos, as camadas do material estão acopladas por tensão, dessa forma, os graus de liberdade geométricos influenciam na determinação a resposta magnetoelétrica. A relação entre a direção o campo magnético aplicado em relação à direção de polarização exerce um fator essencial na resposta ME. Usualmente, as respostas magnetoelétricas se diferem em longitudinais e transversais. Na primeira, as direções dos campos aplicados e do sinal ME induzido são todas paralelas. Na segunda, o sinal ME induzido é detectado perpendicularmente aos campos aplicados [2,11,99].

Um dos métodos mais estabelecidos para a obtenção de compósitos 2-2 é a co-sinterização, onde as fases são sintetizadas separadamente, sendo possível que estas sejam prensadas juntas ou não, e consolidadas com temperatura, em que se pode ou não haver aplicação de pressão durante a sinterização. Este método reforça a interação das fases na interface, além de possibilitar bom custo-benefício em uma produção em massa. Adicionalmente, proporciona que a configuração 2-2 seja obtida sem o uso de resinas epóxis entre as fases [2,5].

Apesar de geralmente apresentar maiores valores de coeficientes magnetoelétricos, os compósitos 2-2 obtidos por co-sinterização, assim como nos compósitos 0-3, podem apresentar problemas como interdifusão dos elementos e reações químicas entre as camadas. Além de irregularidades na interface e diferencial de retração das fases [2,4,5,100]. Assim, com o propósito de mitigar esses problemas, técnicas de processamento como *tape casting* e métodos de sinterização como *hot pressing* têm sido aliados à co-sinterização para a obtenção de laminados ME [2,11,95,96,101].

3.2.2 *Tape casting* na obtenção de compósitos magnetoelétricos laminados

A técnica de *tape casting* é uma das mais utilizadas para obter laminados, principalmente com estruturas multicamadas. Filmes espessos são depositados por meio de suspensões ou pasta, os quais devem ser secos e sinterizados para obtenção da peça final. *Tape casting* é uma técnica usada para fabricação de camadas/folhas de materiais cerâmicos com espessuras de até aproximadamente 1 mm. Este processo foi desenvolvido na década de 1940 para a produção de capacitores dielétricos. A produção de capacitores cerâmicos continua sendo uma das aplicações mais significativas dessa técnica [2,89,102].

Durante o processo de *tape casting*, uma suspensão contendo cerâmica em pó, juntamente com uma mistura complexa de solventes e ligantes, é espalhada sobre uma superfície coberta com uma folha removível de papel ou plástico, utilizando uma lâmina cuidadosamente controlada, chamada de lâmina de corte (*doctor blade*) [64,102]. A preparação da suspensão é uma etapa de extrema importância no processamento por *tape casting*, pois a suspensão influencia as propriedades mecânicas do corpo a verde, assim como a densidade. Na obtenção de uma suspensão, além do pó precursor, podem ser utilizados aditivos como solventes, dispersantes (defloculantes), ligantes e plastificantes [64,102,103].

O solvente desempenha um papel crucial na distribuição homogênea e uniforme de todas as partículas e componentes (aditivos) que serão incorporados ao pó na suspensão, assim como no controle da viscosidade da suspensão permitindo que esta seja espalhada sobre o substrato de polímero, proporcionando fluidez ao pó durante o processamento. A seleção do solvente envolve basicamente em optar entre água e um líquido orgânico, como etanol, MEK (butanona) e tolueno [64,102,103]. Os dispersantes servem para estabilizar uma suspensão contra a floculação, aumentando a repulsão entre as partículas. O papel do dispersante na suspensão é modificar a química da superfície das partículas cerâmicas, diminuindo assim a viscosidade da suspensão. É importante que se escolha um dispersante adequado para uma dada suspensão, garantindo que ele se dissolva completamente no solvente utilizado [64,103].

Os ligantes são tipicamente polímeros de cadeia longa que têm como função principal fornecer resistência ao corpo verde, formando pontes entre as partículas. O ligante mantém as partículas cerâmicas unidas até que a fita (*tape*) seja sinterizada, devendo ser removido durante o processo de sinterização. Além disso, preserva a forma desejada do material, conferindo-lhe flexibilidade, plasticidade, resistência e a possibilidade de ser laminado [64,102,104]. Os plastificantes são geralmente substâncias orgânicas com um peso molecular inferior ao do ligante. A sua função principal é aumentar a flexibilidade do corpo à verde. A escolha do plastificante e da quantidade a ser adicionada à suspensão deve ser cautelosa, assegurando que o plastificante seja solúvel no mesmo líquido utilizado para dissolver o ligante [64,102,103].

Após a escolha dos componentes para a preparação da suspensão, a próxima etapa consiste na dispersão da suspensão em um moinho de bolas. Os pós, solvente e dispersante são inseridos em um jarro de moagem e misturados para garantir a cobertura completa do dispersante nas superfícies das partículas cerâmicas e a desagregação dos aglomerados, resultando em uma mistura homogênea. Posteriormente, o ligante e o plastificante são adicionados e misturados à suspensão [103]. Com a suspensão preparada, ela é conformada no equipamento *doctor blade*, que consiste em uma lâmina de corte ajustável montada em uma estrutura com um reservatório para conter a suspensão antes de ser dosada sob a lâmina para formar a camada fina contínua de suspensão na superfície do suporte [64,103].

Seguida à moldagem, a etapa de secagem ocorre pela evaporação do solvente da superfície, uma etapa importante à medida em que a fita (*tape*) solidifica para processamento posterior. Idealmente, a fita verde precisa secar uniformemente em toda a sua espessura, mantendo uma composição química uniforme e sem solvente residual, resultando em uma aderência ao substrato, com conseqüente retração na espessura da fita. Nesta etapa, o *tape* ainda é flexível devido ao alto teor de orgânicos. Após a secagem, é comum que os corpos à verde sejam cortados e estruturados nas dimensões desejadas. Apesar de apresentar uma densidade relativa baixa após secos, os *tapes* sinterizados podem apresentar uma densidade próxima a 100%, para isso, é necessário uma eliminação completa dos aditivos em um processo de pré-sinterização [64,102,103].

Diversos parâmetros, como a distribuição do tamanho de partícula do pó, a composição da suspensão, a velocidade de deposição e a sinterização subsequente,

influenciam a espessura e as propriedades finais da fita fabricada. Este método é economicamente viável e pode ser utilizado tanto em laboratório quanto em escala industrial, oferecendo uma taxa de produção aumentada e espessura ajustáveis para o *tape* final [103,104]. Há trabalhos na literatura de fabricação de compósitos magnetoelétricos laminados por meio desta técnica [96,101,105].

O sistema $\text{Pb}_{0,99}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,08}]\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [96] foi obtido por meio de *tape casting* com 4 camadas da fase piezoelétrica e 3 da ferrita alternadas entre si, a quais foram prensadas isostaticamente a 200 MPa. Os autores obtiveram um compósito com multicamadas e espessura total de $\sim 735 \mu\text{m}$, com essa configuração foi possível alcançar um coeficiente magnetoelétrico de 11.6 mV/cm.Oe. No estudo de Santa-Rosa *et al.* [101], o compósito $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3/\text{CoFe}_{1,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_4$ com 9 camadas foi preparado aliando *tape casting* e *hot pressing*, obtendo espessura de $\sim 60 \mu\text{m}$ de cada camada da fase magnética e de $\sim 40 \mu\text{m}$ para as camadas piezoelétricas, resultando em um coeficiente magnetoelétrico de $\sim 30 \text{ mV/cm.Oe}$.

3.2.3 *Hot pressing* na obtenção de compósitos magnetoelétricos laminados

Inicialmente, os compósitos laminados eram produzidos por sinterização convencional. Entretanto, para suprimir a difusão entre as fases e a reação química entre os constituintes, assim como melhorar a qualidade da interface dos compósitos laminados, o método de sinterização não convencional *hot pressing* começou a ser empregado na obtenção desses materiais [32]. Este método consiste na aplicação de uma pressão externa durante o processo de sinterização, sendo de grande importância na obtenção de cerâmicas densas e compósitos com matrizes cerâmicas [64,66].

Existem diferentes maneiras de aplicar pressão durante a sinterização de materiais cerâmicos, sendo estes em pó ou corpos a verde. No caso da aplicação de pressão uniaxial no material alocado em um molde é denominado *hot pressing*, já para pressão aplicada isostaticamente no molde é nomeado com *hot isostatic pressing*. Durante o processo de *hot pressing*, Figura 3.2, dependendo do forno utilizado, temperaturas até 2000 °C podem ser aplicadas para valores típicos de pressão de operação no intervalo de 10 a 75 MPa. Geralmente, a temperatura aplicada na sinterização é escolhida para obter densificação máxima entre 30 min e 2 horas de patamar [64,106].

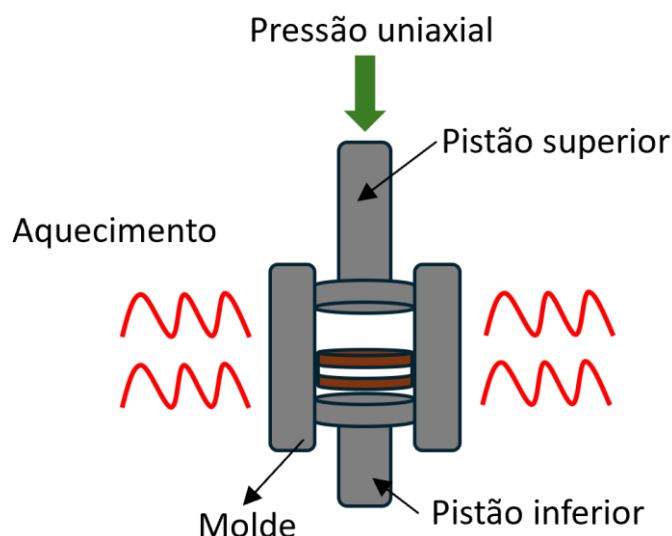


Figura 3.2: Ilustração da co-sinterização por *hot pressing*.

A aplicação de *hot pressing* permite a produção de materiais com baixa porosidade e, devido à temperatura controlada, minimiza-se o crescimento granular. A melhoria na taxa de densificação também possibilita o uso de uma temperatura de sinterização mais baixa ou um tempo de sinterização mais curto em comparação com a sinterização convencional. Uma temperatura de sinterização mais baixa é crucial para sistemas que contêm componentes voláteis ou que sofrem decomposição em temperaturas mais altas. Em alguns casos, a densificação pode ser alcançada em uma temperatura na qual crescimento anormal dos grãos ou a recristalização secundária não ocorrem [64,66,102].

Algumas desvantagens desse método é o alto custo de produção, a vida útil das matrizes pode ser curta dependendo da pressão e temperaturas utilizadas, e geralmente, o método é comumente limitado à fabricação de formas relativamente simples [64,66]. No entanto, em se tratando de compósitos laminados, em uma comparação direta entre *hot pressing* e sinterização convencional, a primeira é mais vantajosa, pois a moldagem à quente suprime a reação química dos constituintes, o que melhora moderadamente a qualidade dos compósitos. Além disso, os compósitos sinterizados convencionalmente tendem a apresentar respostas magnetoelétricas inferiores quando comparados àqueles obtidos por *hot pressing* [32,99,107].

Compósitos laminados com estrutura de sanduíche dos sistemas $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,97}Li_{0,03}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3/CoFe_{1,75}Mn_{0,25}O_4$ e $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,97}Li_{0,03}Nb_{0,8}Ta_{0,2}O_3/$

$\text{CoFe}_{1,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_4$ foram obtidos por Venet *et al.* [95] com a aplicação de *hot pressing*, onde foram avaliadas diferentes temperaturas de sinterização. Os materiais foram obtidos em formatos de discos com 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, sendo compostos por 2 camadas da fase magnética e 1 camada piezoelétrica. Os autores obtiveram cerâmicas densas, com interfaces livres de defeitos e sem indicação de reações químicas em ambos os sistemas estudados. Além disso foi obtido um coeficiente magnetoelétrico de ~ 4 e $6,5$ mV/cm.Oe para os sistemas com $\text{CoFe}_{1,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_{1,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_4$, respectivamente, ambos sinterizados a 1050 °C. Na Tabela 3.1 estão apresentados métodos de conformação e sinterização aplicados na produção de magnetoelétricos laminados.

Tabela 3.1: Métodos de obtenção de alguns compósitos laminados presentes na literatura.

Material	Método de Obtenção	Estrutura	Referência
$\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Co-sinterização	Sanduíche	[88]
$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,97}\text{Li}_{0,03}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3 / \text{CoFe}_{1,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_4$	<i>Hot pressing</i>	Sanduíche	[95]
$\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	<i>Spark Plasma</i>	Sanduíche	[108]
$0,97(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)$ $0,03(\text{K}_{0,47}\text{Na}_{0,47}\text{Li}_{0,06}\text{Nb}_{0,74}\text{Sb}_{0,06}$ $\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3) / \text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$	Co-sinterização	Bicamada	[100]
$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma\text{O}_3/$ $\text{CoFe}_{1,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_4$	<i>Tape Casting</i> + <i>Hot pressing</i>	Multicamadas	[101]
$\text{Pb}_{0,99}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,08}]\text{O}_3$ $/ \text{CoFe}_2\text{O}_4$	<i>Tape Casting</i>	Multicamadas	[96]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3/ \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Cola de epóxi	Bicamada e Sanduíche	[94]
$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Cola de epóxi	Bicamada e Sanduíche	[109]
$\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	<i>Hot pressing</i>	Bicamada	[110]
$\text{CoFe}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_4/\text{BaTi}_{0,89}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_3$	Cola de carbono	Sanduíche	[27]
$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$	Cola de epóxi	Bicamada	[111]
$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,20}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4/$ $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Cola de epóxi	Bicamada	[90]

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Síntese e caracterização dos pós de NBT-BT6 e CFO

Os pós nanoparticulados de cada fase foram obtidos separadamente por meio do método de síntese dos precursores poliméricos. Para a realização da síntese dos compósitos, foram utilizados os materiais descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Materiais utilizados para a síntese dos pós de NBT-BT6 e CFO.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Bismuto	$\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,0	Aldrich
Carbonato de Bário	BaCO_3	99,0	Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	98,0	Aldrich
Butóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	97,0	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Synth
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,0	Merck
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0	Aldrich
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62,07	Synth
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	Synth
Álcool Etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	Synth
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Synth

Os pós de NBT-BT6 foram obtidos seguindo o procedimento experimental detalhado em um estudo prévio referente à cristalização desta fase desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas, LADProMM, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar [59]. Os pós provenientes foram tratados termicamente a 650 °C por 1 hora. As nanopartículas de CFO também foram sintetizadas seguindo o mesmo procedimento com tratamento térmico a 450 °C por 2 horas, parâmetro otimizado em outro estudo desenvolvido no LADProMM [62].

Após o tratamento, os pós foram desaglomerados e caracterizados estruturalmente por meio de DRX (Bruker D8 Advance ECO) radiação $\text{CuK}\alpha$, com variação de 2θ de 20 a 70°, Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. O tamanho de cristalito das amostras foi calculado a partir da fórmula de Debye-Scherrer (Equação 2.1).

As morfologias dos pós foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando os microscópios MEV - Philips XL-30 FEG e FEI Magellan 400 L do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. As análises de MEV foram realizadas utilizando detectores de elétrons secundários (SE). Os difratogramas das amostras foram analisados qualitativamente em relação às simetrias cristalinas com as fichas cristalográficas: NBT-BT6 (ICSD: 230439), e CFO (ICSD: 41257).

3.3.2 Obtenção dos compósitos laminados com estruturas de bicamada e sanduíche

Para a obtenção dos compósitos laminados, pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro das fases NBT-BT6 e CFO foram conformados uniaxialmente a frio a aproximadamente 196 MPa. Posteriormente, os corpos cerâmicos do NBT-BT6 foram sinterizados por *hot pressing*, em uma prensa uniaxial a quente, *Alfred Ceramic Enterprise, INC*, em atmosfera normal e diferentes temperaturas, 800 °C, 850 °C e 900 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 3°C/ min, a CFO também foi sinterizada pelo mesmo método a 900 °C e 1000 °C por 1 hora a 3 °C/min.

Os compósitos foram configurados e co-sinterizados em bicamada e sanduíches, Figura 3.3. Cada camada das amostras foi composta por pastilha à verde de cada fase e empilhada na ordem de configuração pretendida. Para as amostras de sanduíche foram usadas 2 pastilhas de CFO e 1 de NBT-BT6 para a configuração CFO/BNT-BT6/CFO e 2 pastilhas de NBT-BT6 e 1 de CFO na configuração BNT-BT6/CFO/BNT-BT6.



Figura 3.3: Configuração das amostras dos compósitos laminados do tipo bicamada – NBT-BT6/CFO e do tipo sanduíche – CFO/NBT-BT6/CFO e BNT-BT6/CFO/BNT-BT6.

As amostras CFO/BNT-BT6/CFO foram sinterizadas por *hot pressing* nas temperaturas 800 °C, 850 °C e 900 °C, as amostras CFO/BNT-BT6 e BNT-BT6/CFO/BNT-BT6 foram sinterizadas a 900 °C. Todas as amostras presentes nesse capítulo foram sinterizadas por 1 hora a 3°C/min e com pressão aplicada de 60 MPa, a qual foi retirada após o tempo de patamar. Todo o processo de conformação e sinterização foi realizada no grupo de óxidos eletroativos para dispositivos inteligentes, EOSMAD, do *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid* (ICMM). Após a sinterização das amostras foi medida a densidade aparente também pelo método de imersão (baseado no princípio de Arquimedes) descrito no tópico 2.3.2.

3.3.3 Obtenção dos compósitos laminados com estrutura multicamada

A configuração de multicamadas do compósito NBT-BT6/CFO foi obtida aliando o processo de conformação de *tape casting* para a produção das fitas de cada fase e de sinterização por *hot pressing*. Para a obtenção da fita de NBT-B6, água foi utilizada como meio solvente. Desse modo, na formulação da suspensão de NBT-BT6 foi adicionado 42% em peso de água em relação à massa dos pós sintetizados, os quais foram misturados em moinho de bolas por 24 horas, após esse período foi adicionado 15% em peso do ligante (Duramax B-1000) e 3,5% em peso do dispersante poliacrilato de amônio (PAA), os quais foram misturados. A solução final foi depositada em um substrato de Mylar através de um sistema de *tape casting* de lâmina única, construído em laboratório. Para esta deposição a lâmina foi fixada uma altura de aproximadamente 450 µm e velocidade de 0,02 m/s. A secagem da fita obtida foi realizada em temperatura ambiente dentro do equipamento no qual foi depositada.

Na formulação da suspensão para obtenção da fita de CFO, foi adicionado 57% em peso de MEK (butanona) e 29% em peso de Etanol, ambos atuando como meio solvente dos pós, em relação a massa dos pós sintetizados, os quais foram misturados em moinho de bolas com 2% em peso do dispersante (*Hypermer* KD6) por 24 horas, após esse período foi adicionado 2,7% em peso do ligante (PVB - polivinil butiral) e 2% em peso do plastificante (BBP), ambos em relação ao do dispersante. A solução final foi depositada em um substrato de Mylar com a lâmina fixada a uma altura de aproximadamente 150 µm e velocidade de 0,02 m/s. A secagem da fita obtida foi

realizada em temperatura ambiente dentro do equipamento. A obtenção de ambas as fitas foi realizada em colaboração com o grupo coordenado pelo professor Rodrigo Moreno, no *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), CSIC*, em Madrid – Espanha. Antes de se chegar às formulações otimizadas e utilizadas para a produção das fitas de NBT-BT e CFO foram realizados outros testes com formulações diferentes variando tipos de solventes e quantidade de pó utilizado de cada fase.

Após secas, as fitas de NBT-BT6 e CFO apresentaram espessura em torno de 320 μm e 84 μm , respectivamente. As quais foram cortadas cuidadosamente em quadrados de 1 cm^2 e empilhadas de acordo com o ilustrado na Figura 3.4, onde cada combinação de NBT-BT6 e CFO era formada por 1 camada de NBT-BT6 e 4 camadas de CFO. Totalizando em 5 combinações + 1 camada extra de NBT-BT6 em uma das extremidades. Posterior ao empilhamento das camadas, o material foi prensado à frio e levado para uma pré-sinterização, a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos a 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com o objetivo de retirada dos orgânicos. Este processo foi seguido da sinterização por *hot pressing*, seguindo os mesmos parâmetros utilizados na obtenção dos outros compósitos.

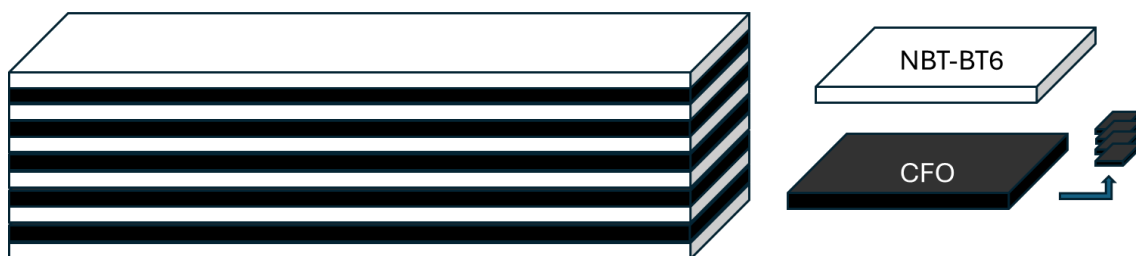


Figura 3.4: Configuração dos compósitos multicamadas.

3.3.4 Caracterização dos compósitos laminados

Após a sinterização das amostras das fases de NBT-BT6 e CFO em diferentes temperaturas, a integridade destas foi verificada após por meio da técnica de DRX (Bruker D8 Advance A25) radiação $\text{CuK}\alpha$, com variação de 2θ de 20 a 60 $^{\circ}$, no laboratório de difração de raios X do *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)*. Para a avaliação das fases foram utilizadas as fichas cristalográficas: NBT-BT6 (ICSD: 230435 e 230439), e CFO (ICSD: 41257).

As microestruturas das amostras polidas e com os grãos revelados por ataque térmico a 150 °C abaixo do temperatura de sinterização por 10 min, com exceção das amostras de NBT-BT6 e CFO sinterizadas em 800 °C e 1000 °C, respectivamente, foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - MIRA) em modo de elétrons retro espalhados (BSE) e análise química por EDS e mapeamento elementar, no laboratório de caracterização estrutural, LCE, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. Com as imagens obtidas, foram medidos os grãos de cada fase e realizada a avaliação do tamanho médio de grãos das amostras por meio de histogramas ajustados por *LogNormal*.

As propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas das amostras foram medidas após polimento e deposição de eletrodos de prata, curados a 750 °C por 1 hora. As medidas foram realizadas com os mesmos equipamentos relatados no tópico 2.3.2. No entanto, para os compósitos 2-2 foi avaliada a resposta magnetoelétrica - α_{31} , o índice 31 é relacionado ao sentido transversal de aplicação do campo magnético no material ao qual a medida é realizada – sendo esse perpendicular à polarização do mesmo.

O comportamento da polarização elétrica em função do campo elétrico das amostras de NBT-BT6 e dos compósitos foram obtidas em baixa frequência (0,1 Hz – compósitos), 1Hz - NBT-BT6 e ondas senoidais de alta voltagem, através da combinação de um sintetizador/gerador de sinais (HP3325B, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) e um amplificador de alta voltagem (Trek Modelo 10/40 A, Medina, NY), enquanto a carga foi medida com um conversor de carga para voltagem construído em laboratório.

Todas as propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas foram caracterizadas em parceria com o grupo de óxidos eletroativos para dispositivos inteligentes, EOSMAD, *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)*. Para facilitar a identificação durante a discussão dos resultados das amostras sintetizadas e sinterizadas, foram nomeadas de acordo com os códigos apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3: Identificação das amostras das fases NBT-BT6 e CFO.

Composição	Fases
Nanopartículas de NBT-BT6	NBT-BT6 NP
Nanopartículas de CFO	CFO NP

NBT-BT6 sinterizado a 800 °C	NBT-BT6 800
NBT-BT6 sinterizado a 850 °C	NBT-BT6 850
NBT-BT6 sinterizado a 900 °C	NBT-BT6 900
CFO sinterizado a 900 °C	CFO 900
CFO sinterizado a 1000 °C	CFO 900

Tabela 3.4: Identificação das amostras dos compósitos 2-2 presentes no estudo.

Composição	Compósitos 2-2
Bicamada de CFO/NBT-BT6 900 °C	2L 900
Sanduíche CFO/NBT-BT6/ CFO 800 °C	3L 800
Sanduíche CFO/NBT-BT6/ CFO 850 °C	3L 850
Sanduíche CFO/NBT-BT6/ CFO 900 °C	3L 900
Sanduíche NBT-BT6/CFO/ NBT-BT6 900 °C	3IL 900
Multicamadas 900 °C	ML 900

3.4 Resultados e Discussão

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados sobre a obtenção, conformação e sinterização do compósito laminado NBT-BT6/CFO, assim como suas propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas.

3.4.1 Síntese e sinterização das fases CFO e NBT-BT6

Os difratogramas das amostras CFO NP e NBT-BT6 são apresentados na Figura 3.5 a. Os resultados indicaram que ambas as fases foram cristalizadas após tratamento térmico a 450 °C para CFO NP e 650 °C para NBT-BT6 NP. Os planos da fase CFO NP são referentes à estrutura de espinélio inverso (ICSD: 41257) e a NBT-BT6 é referente a uma perovskita romboédrica (ICSD: 230439). A aplicação do método de síntese dos precursores poliméricos possibilitou a obtenção da fase CFO em temperaturas mais baixas comparadas a métodos como mecanoquímica (1000 °C) [112] e combustão (800 °C) [112]. O mesmo foi verificado para a fase NBT-BT6 comparando a obtenção por meio de reação no estado sólido (900 °C) [83].

O tamanho médio de cristalito das amostras foi calculado por meio da equação 3.1. A amostra CFO NP apresentou um tamanho de cristalito em torno de 12,9 nm valor abaixo dos reportados na literatura para métodos de síntese baseados em precursores poliméricos [113,114], que pode ser justificado pela baixa temperatura de cristalização

da CFO NP. Para NBT-BT6 NP foi verificado um tamanho médio de cristalito de 25,8 nm, o qual é menor comparando ao reportado por Turki *et al.* [115] (53 nm) e Mesrar *et al.* [116] (133 nm) na síntese deste material por meio de reação no estado sólido.

As morfologias das amostras CFO NP e NBT-BT6 NP, obtidas por MEV, assim como a distribuição de partículas, estão apresentadas nas Figuras 3.5 b e 3.5 c, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram aglomerados de partículas, estas em escala nanométrica. Este tipo de morfologia lamelar apresentado pelos aglomerados nas amostras é derivado da rede polimérica típico do método de síntese utilizado, o qual também foi observado por Vlazan e Stoaia [114] e Mercadelli *et al.* [117] na síntese de CFO e NBT-BT6, respectivamente. Além disso, foi verificado um tamanho médio de partícula de 31,6 nm para CFO NP e 82,7 nm para NBT-BT6, esta apresentou uma distribuição mais larga de partícula em comparação à primeira, compreendendo partículas entre 60 nm e 130 nm, a qual pode estar relacionada à temperatura de tratamento térmico das amostras.

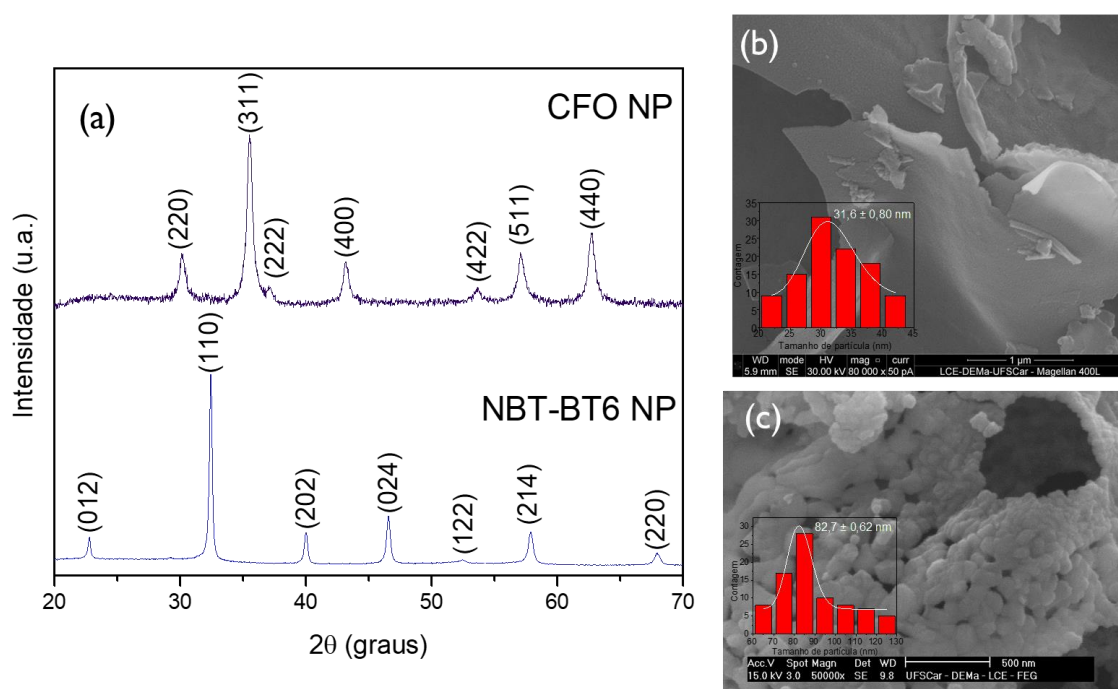


Figura 3.5: Difratomogramas das amostras CFO NP e NBT-BT6 (a), imagens de MEV em SE da amostra CFO NP (b) e imagens de MEV da amostra NBT-BT6 NP (c).

Os pós das amostras NBT-BT6 NP e CFO NP foram sinterizados por *hot pressing* em diferentes temperaturas. Na Figura 3.6 estão apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas. Para as amostras de NBT-BT6 sinterizadas entre 800 e 900 °C, Figura 3.6 a, foi verificado a presença da fase desejada, além de desdobramentos de picos nos ângulos em torno de $2\theta = 22.5^\circ$ e 46.5° . Este resultado indicou que a amostra apresenta um contorno de fase morfotrópico (MPB), com a presença de estrutura romboédrica e tetragonal, como proposto por Takenaka *et al.* [24] no diagrama de fases da solução sólida formada por $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$.

A divisão do pico em $2\theta = 46.5^\circ$ está relacionado ao desdobramento da difração do pico (024), correspondente a estrutura romboédrica ($R3c$) nos planos (002) e (200) característicos da estrutura tetragonal ($P4mm$) [118]. Este mesmo padrão também foi observado por Pardo *et al.* [118] e Kanuru *et al.* [80] na sinterização da fase NBT-BT6, confirmando a presença do MPB. O desdobramento em $2\theta = 22.5^\circ$ pode indicar uma deformação e distorção criada pela adição do BT na rede do NBT, se dividindo em (001) e (100) [80].

Os difratogramas das amostras sinterizadas de CFO em 900 °C e 1000 °C estão apresentados nas Figura 3.6b. Por meio da análise foram verificados todos os picos referentes à fase CFO com estrutura de espinélio (ICSD: 41257) e picos em baixa intensidade referente à hematita Fe_2O_3 que ainda não reagiu no sistema (JCPDS: 89-2810). Traços que possivelmente não foram identificados após a síntese do lote de maior quantidade de pó, e que foi utilizado para a obtenção de compósitos 2-2. Além disso, foi observado uma diminuição na quantidade dessa fase com o aumento de temperatura de sinterização da CFO.

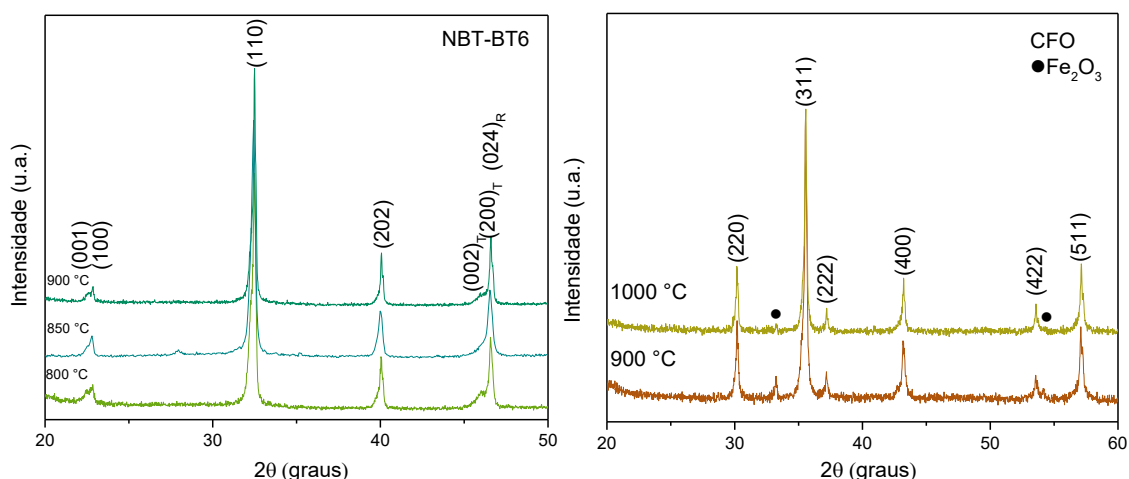


Figura 3.6: Difratomogramas das amostras sinterizadas por *hot pressing* de NBT-BT6 (a) e CFO (b) em diferentes temperaturas.

Na Tabela 3.3 estão dispostos os valores de densidade relativa das amostras NBT-BT6 e CFO sinterizadas. Em relação à densificação dos corpos cerâmicos, foi verificado que a sinterização pelo método não-convencional *hot pressing* promoveu uma densificação acima de 94% para todas as amostras. No caso da fase NBT-BT6, foi observado um leve aumento da densidade com a elevação de temperatura, atingindo uma densidade relativa acima de 96%, para uma temperatura de 900 °C. Nas amostras CFO 900 e CFO 1000 o valor de densidade relativa foi similar, em torno de 96%. Em todos os casos, a aplicação de pressão durante a sinterização dos materiais possibilitou obter uma densificação com valores similares dessas fases em menores temperaturas e tempos de patamar, comparado à sinterização convencional reportada na literatura [78,119].

Tabela 3.3: Valores de densidade relativa das amostras de NBT-BT6 e CFO sinterizadas por *hot pressing*.

Amostra	Densidade relativa (%)
NBT-BT6 800	94,2
NBT-BT6 850	95,3
NBT-BT6 900	96,6
CFO 900	96,8
CFO 1000	96,2

A microestrutura e a distribuição do tamanho de grão das amostras NBT-BT6 850 e NBT-BT6 900 fraturadas e polidas estão apresentadas na Figura 3.7. Por meio das micrografias, foi observado que estas amostras apresentaram presença de porosidade reduzida, corroborando o resultado de densidade relativa, Tabela 3.3, sem a presença aparente de trincas e com uma distribuição larga de grãos. Além disso, foi verificado através das imagens e do histograma de distribuição de tamanho de grão, que a temperatura de sinterização exerceu uma influência expressiva no tamanho médio de grão da fase NBT-BT6. No entanto, ambas as amostras apresentam um tamanho médio de grão abaixo de 1 μm , valor também observado por Pardo *et. al.* [118] na sinterização desta fase por *hot pressing*.

Por meio das micrografias da amostra CFO 900, Figura 3.8, foi verificada uma boa densificação das amostras, com a presença de poucos poros intergranulares. Assim como as amostras de NBT-BT6, a CFO 900 apresentou tamanho médio de grão submicrométrico, com concentração de tamanho de grão entre 0,2 e 0,5 μm . Além disso, a sinterização por *hot pressing* viabilizou a obtenção de grãos menores em relação à sinterização convencional na mesma temperatura, reportada por Hou *et al.*[120], no qual os pós precursores também foram sintetizados por um método baseado em sol-gel. No estudo mencionado os autores obtiveram um tamanho médio de grão de 2,6 μm .

Os espectros de EDS e mapeamento elemental das amostras NBT-BT 800, NBT-900 e CFO 900 apresentados na Figura 3.9. Os picos referentes a Bi, Na, Ba, Ti e O foram observados nas amostras de NBT-BT e os picos de Co, Fe e O foram observados no espectro da CFO 900. Adicionalmente, através das imagens, foi observada a presença de todos os elementos constituintes das fases e a distribuição homogênea entre eles, ratificando o resultado apresentado nos espectros de EDS de cada amostra.

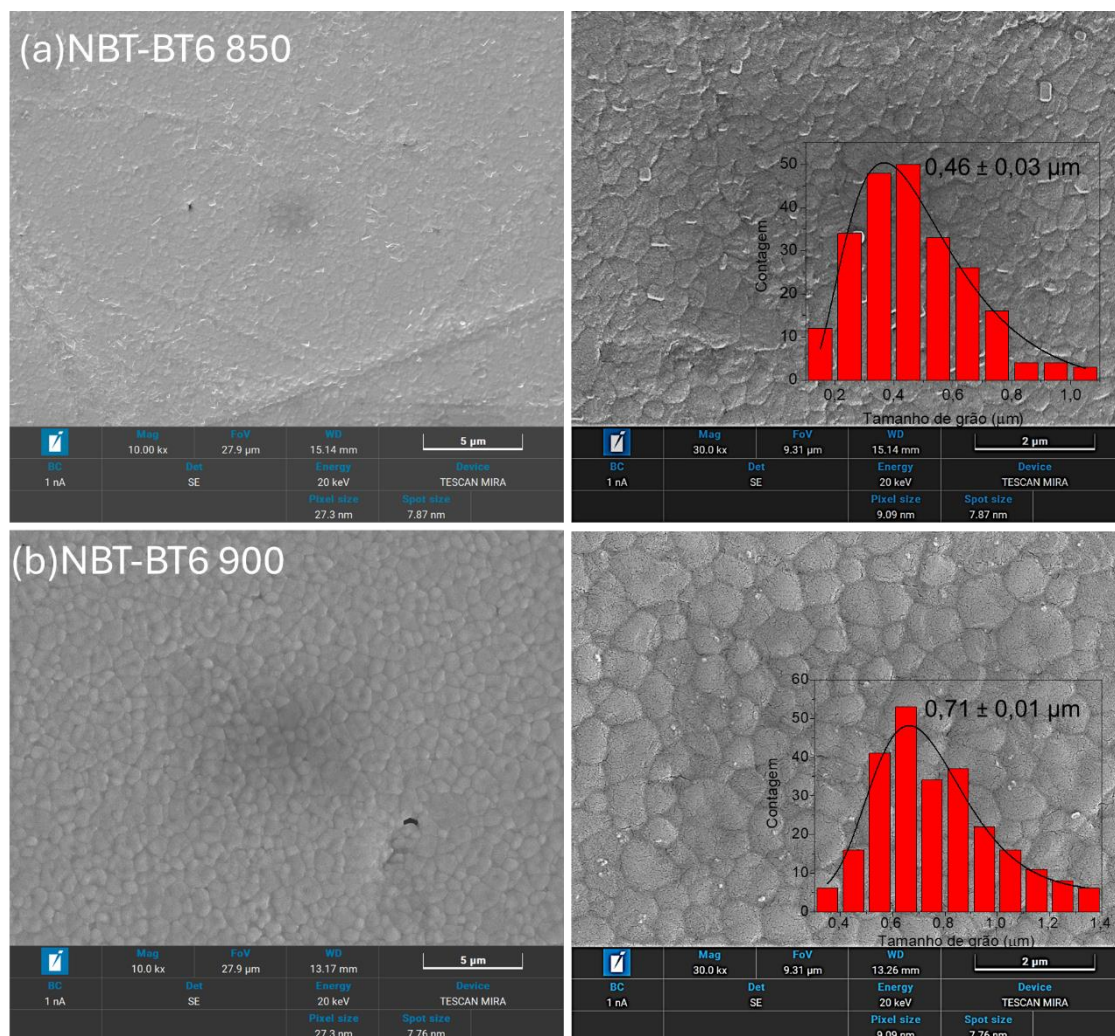


Figura 3.7: Microestrutura em SE das amostras NBT-BT 850 (a) e NBT 900 (b).

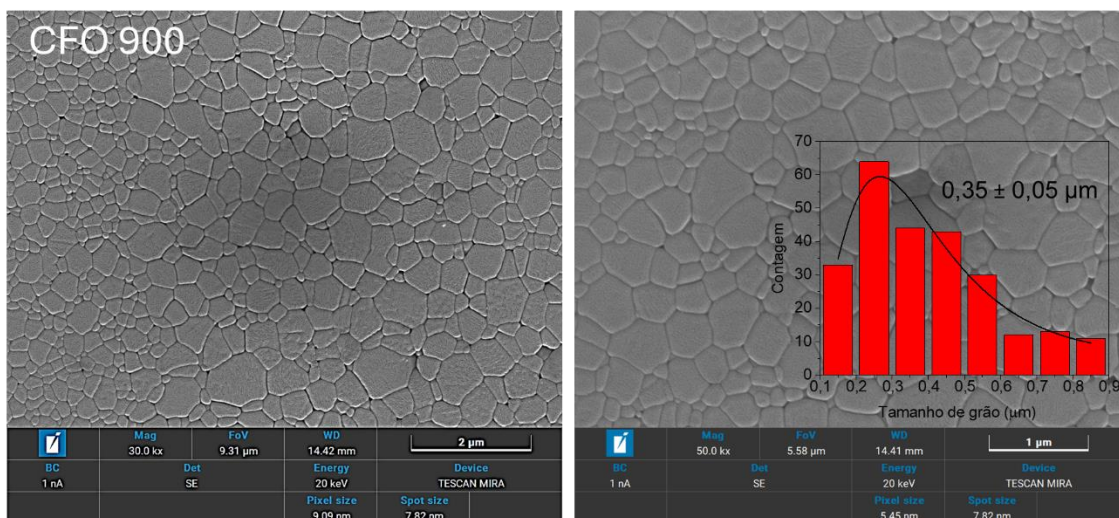


Figura 3.8: Microestrutura em SE da amostra CFO 900.

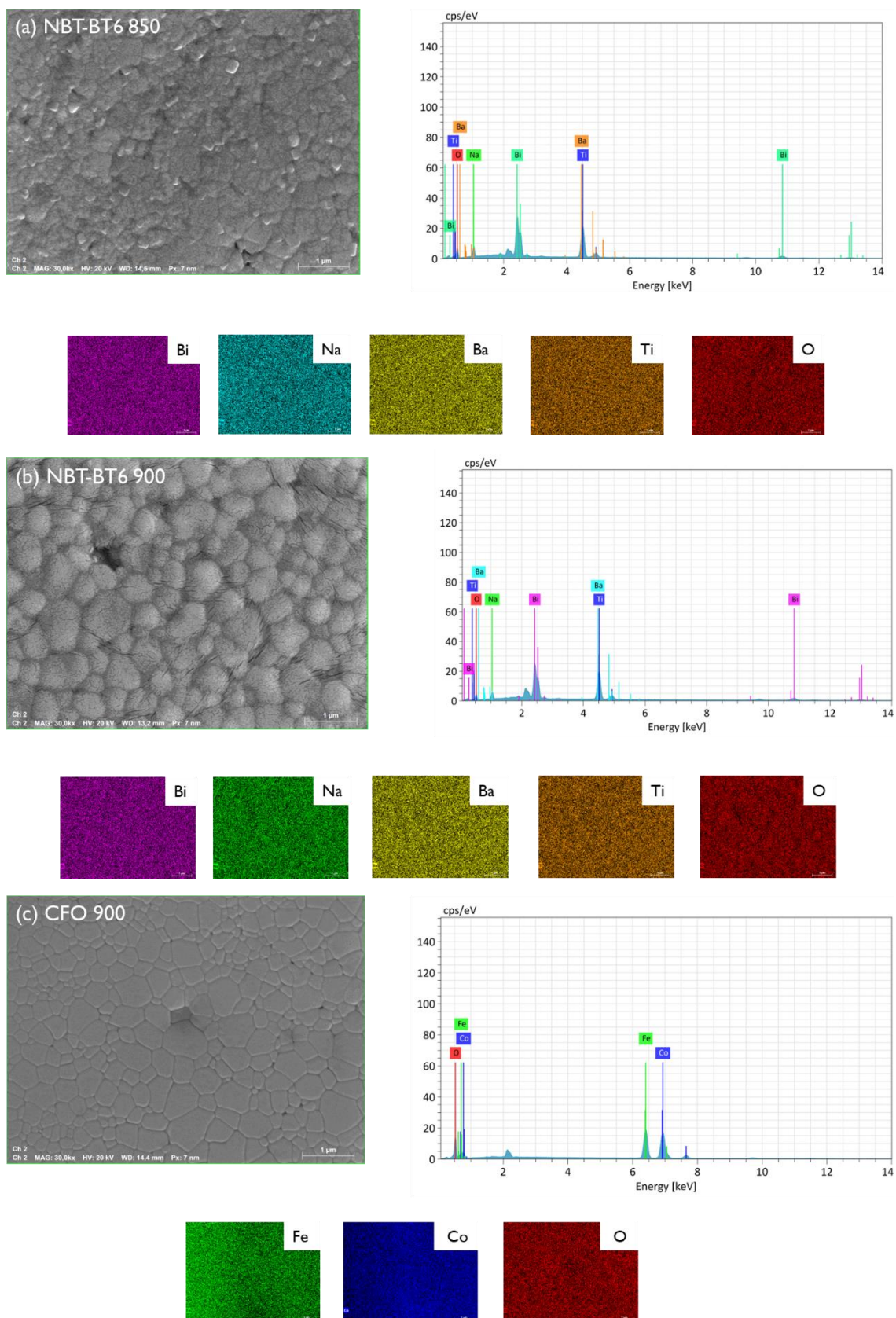


Figura 3.9: Espectros de EDS e mapeamento elemental das amostras NBT-BT 800 (a), NBT-900 (b) e CFO 900 (c).

3.4.2 Sinterização dos compósitos laminados NBT-BT6/CFO

Os compósitos laminados formados por 2 camadas de CFO e 1 de NBT-BT6 (CFO/NBT-BT6/CFO) foram sinterizados em diferentes temperaturas, com base no estudo de sinterização da fase pura NBT-BT6 apresentado anteriormente. Além disso, as diferentes configurações dos compósitos, apresentadas nas Figuras 3.3 e 3.4, foram sinterizadas a 900 °C. Micrografias destas amostras fraturadas e posteriormente polidas estão apresentadas em modo BSE, na Figura 3.10, o qual possibilitou uma identificação clara das camadas que compõem os materiais, sendo o NBT-BT6 representado pela coloração mais clara e a CFO pela mais escura.

Por meio das imagens obtidas em regiões diferentes das amostras foi possível obter valores mais precisos da espessura das camadas de cada fase, apresentados na Tabela 3.4. Dessa forma, foi verificada uma proporção de espessura aproximadamente 1:1:1 para as amostras CFO/NBT-BT6/CFO e 1:1 para CFO/NBT-BT6. Na NBT-BT6/CFO/NBT-BT6 uma proporção de 1:0.7:1 e nas multicamadas 1:0.5 para cada combinação de NBT-BT6 e CFO com uma camada extra de NBT-BT6, em que, a densidade relativa das amostras foram calculadas baseadas nas proporções observadas - Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores da espessura das camadas de CFO e NBT-BT6 e densidade relativa dos compósitos 2-2.

Amostra	Configuração	Espessura CFO (mm)	Espessura NBT-BT6 (mm)	Densidade Relativa (%)
2L 900	Bicamada	0,50	0,45	98,7
3L 800	Sanduiche	0,50	0,58	92,9
3L 850	Sanduiche	0,55	0,56	96,7
3L 900	Sanduiche	0,52	0,52	98,5
3IL 900	Sanduiche	0,96	0,67	97,1
ML 900	Multicamada	0,05	0,09	97,6

Em todas as amostras foi observado que o método de co-sinterização possibilitou a obtenção de compósitos densos, sem presença expressiva de porosidade, corroborando os valores de densidade relativa. Além disso, também foi observado um crescimento

anormal de grãos da fase NBT-BT6 na interface entre as duas fases. No entanto, por meio da análise das imagens em BSE, não foi identificada interdifusão entre os elementos das fases. O crescimento anormal de grãos próximo à interface de compósitos obtidos por co-sinterização também foi relatado por Yang *et al.* [97] e Amorín *et al.*[110] nos materiais laminados e $0,65\text{BaTiO}_3\text{-}0,35\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, respectivamente. Na literatura, foi reportado para este tipo de sistema que o crescimento anormal de grão pode estar relacionado à tensão residual resultante da incompatibilidade de rede e da diferença dos coeficientes de expansão térmica entre as fases que constitui o compósito [77,97,121].

Por meio das micrografias foi observada, no geral, uma boa interface (de contato) entre as fases de todas as amostras. Porém, em algumas amostras há pequenas áreas que apresentaram uma falta de contato entre os grãos das fases, podendo estar relacionada à fratura e preparação da amostra para análise por MEV. Foi verificado que a espessura da camada contendo os grãos de crescimento anormal da fase NBT-BT próximo à interface foi influenciada pela temperatura de sinterização e pela configuração dos compósitos. Nas amostras compostas por 2 camadas de CFO e 1 de NBT-BT6, a espessura da camada diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização. Os dados referentes à medida estão dispostos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Medidas da espessura da camada dos grãos com crescimento anormal de NBT-BT6 observados nos compósitos.

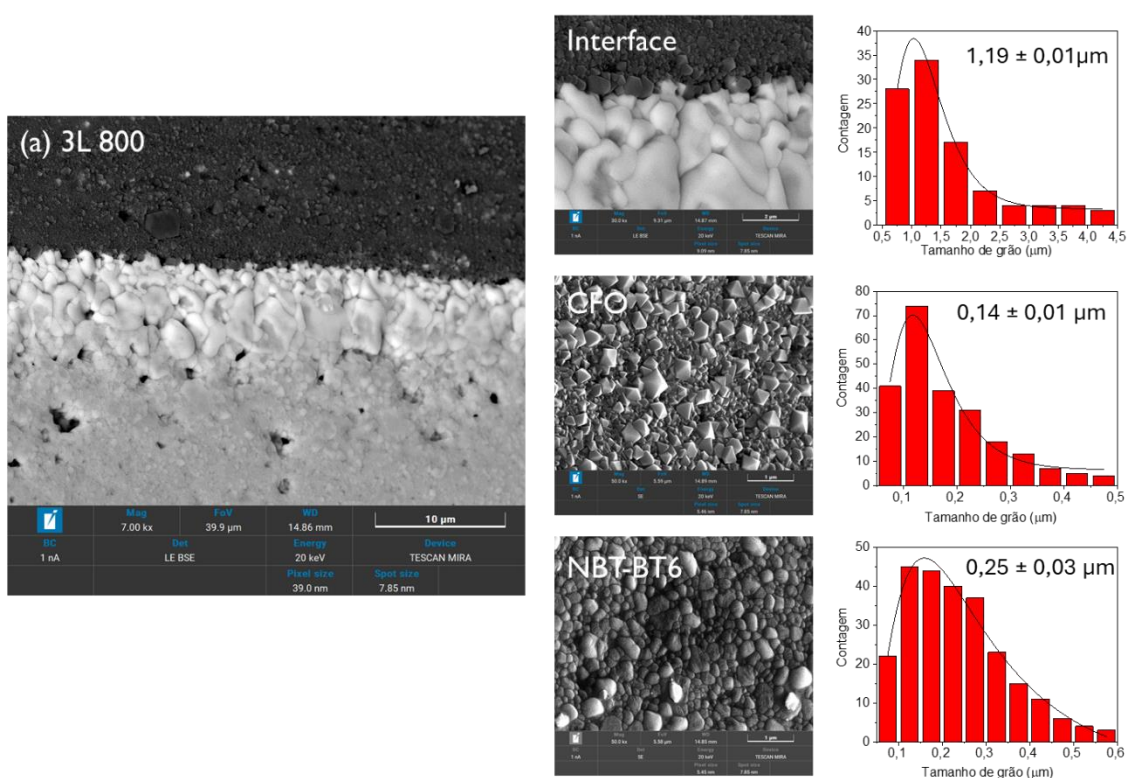
Amostra	Espessura da camada com crescimento anormal de grão (µm)
2L 900	4,59
3L 800	7,55
3L 850	6,13
3L 900	4,32
3IL 900	5,84
ML 900	3,88

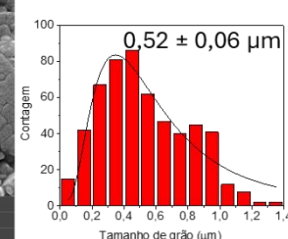
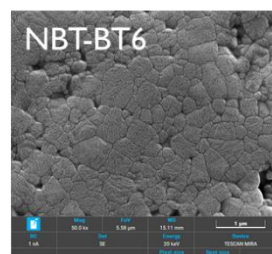
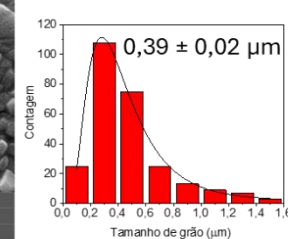
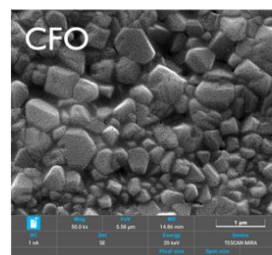
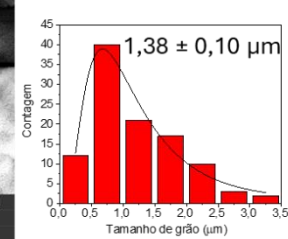
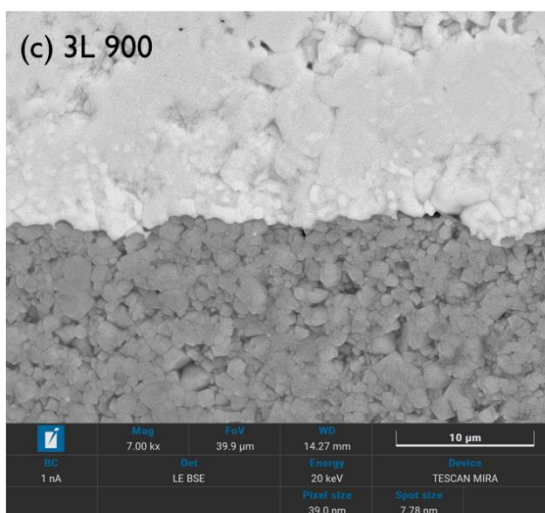
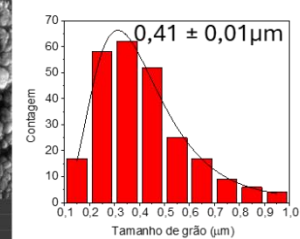
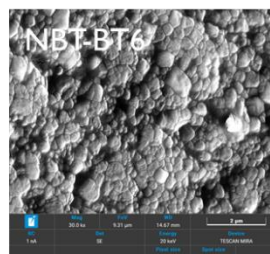
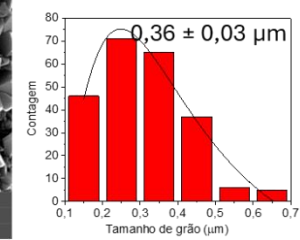
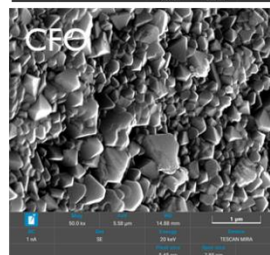
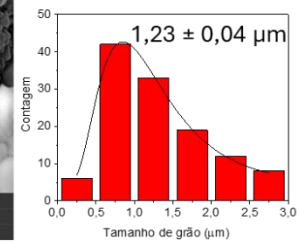
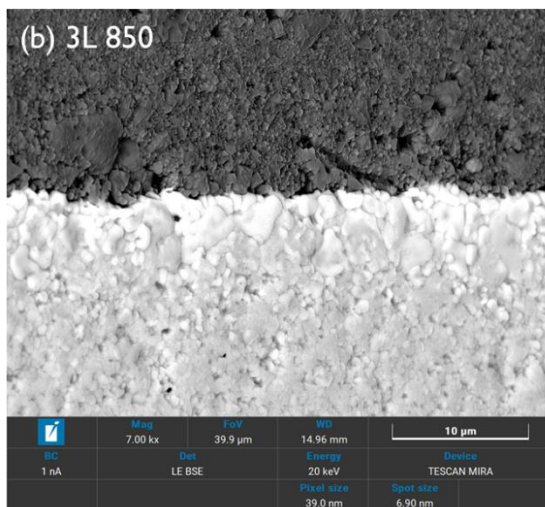
A partir das micrografias e os diagramas do tamanho médio de grão na camada de NBT-BT próxima à interface foram verificados uma distribuição larga dos grãos, estes apresentaram tamanhos médios acima de 1 µm, com ressalva da amostra ML 900 que apresentou um tamanho em torno de 0,9 µm, podendo estar ligado ao método de processamento desta. Com esse método foi possível obter um bom contato entre as fases

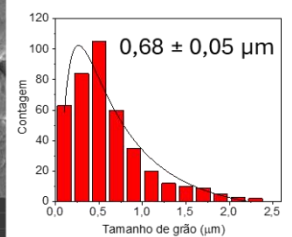
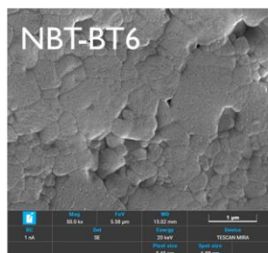
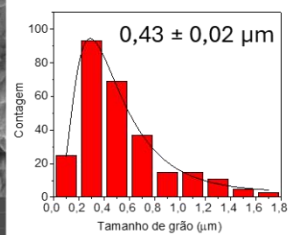
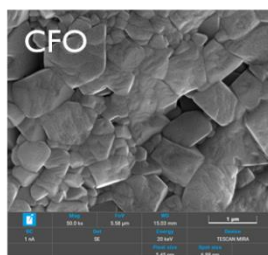
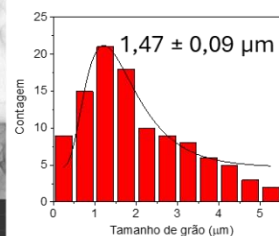
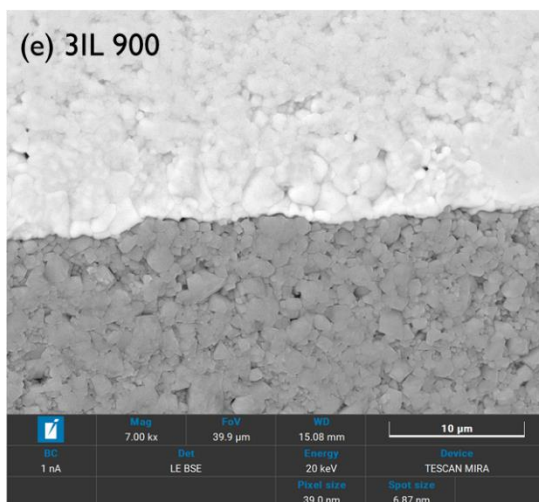
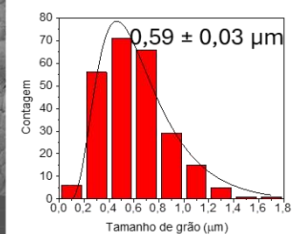
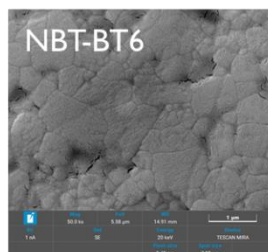
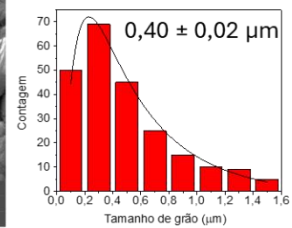
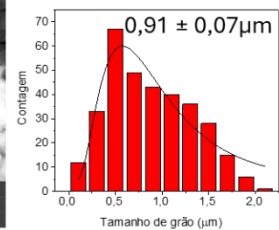
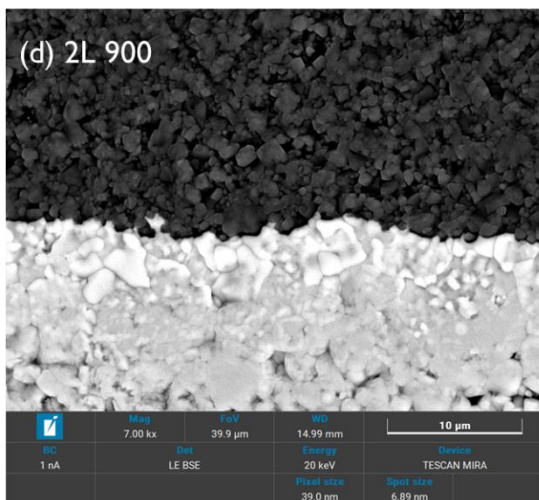
na interface e uma menor espessura tanto geral, quanto de cada camada das fases em comparação às outras amostras.

Em todas as amostras foi observado um crescimento anormal de grão, estes apresentando tamanhos maiores que $1 \mu\text{m}$, principalmente na região da interface composta pela fase NBT-BT6. Os valores dos tamanhos médios dos grãos das amostras, são, em sua maioria, submicrométricos. Os quais, o crescimento foi influenciado pela temperatura de sinterização e pela configuração do compósito. Para as amostras sinterizadas à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ os grãos apresentaram valores próximos ao tamanho médio da ferrita pura sinterizada na mesma temperatura. Já em relação ao aumento de temperatura de sinterização, foi verificado, para ambas as fases, um aumento no tamanho médio do grão.

Para as amostras 3L 900 e 2L 900, foi observado um menor tamanho de grão em relação à fase pura de NBT-BT6, o que pode ter sido influenciado pela tensão exercida na interface com a ferrita durante a sinterização. No caso das amostras 3IL 900 e ML 900 foi verificado um tamanho médio de grão similar ao da fase pura de NBT-BT6, sendo inferido que as composições com a fase piezoelétrica nas extremidades dos compósitos não sofreram influência da tensão aplicada entre as fases durante a sinterização.







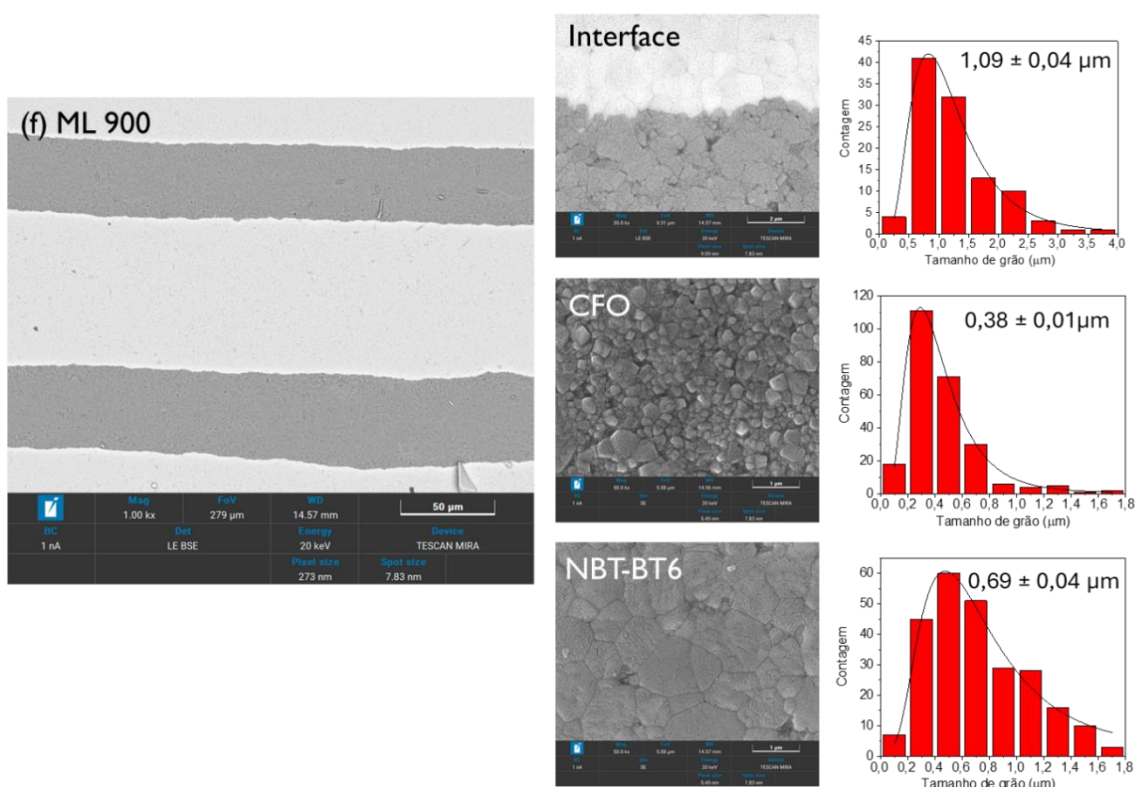
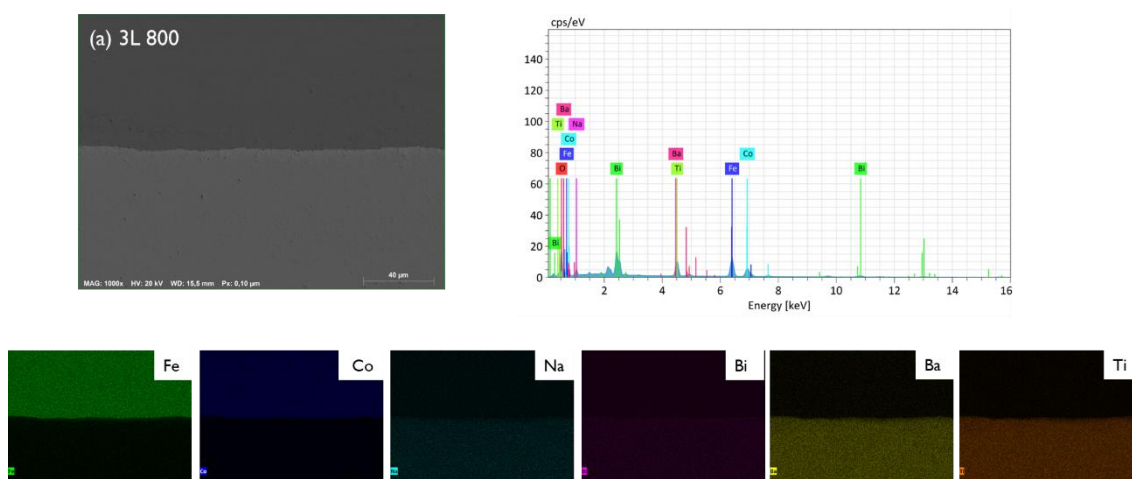
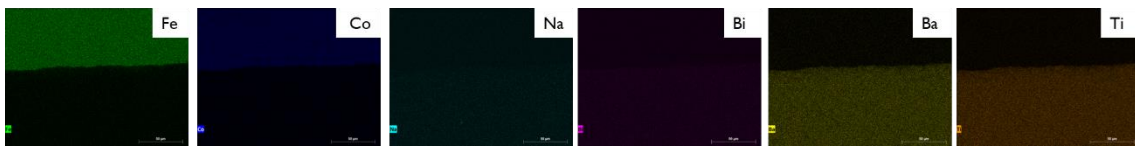
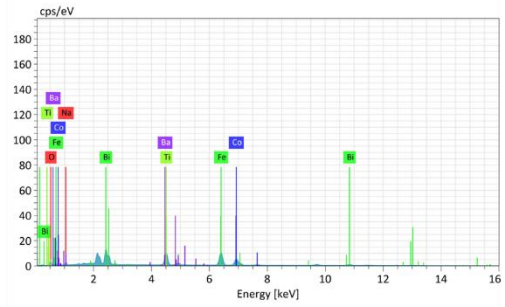
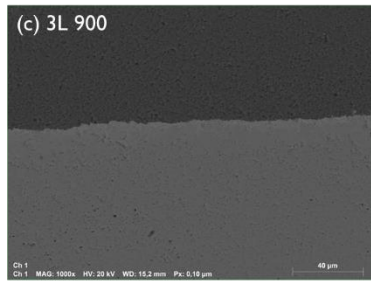
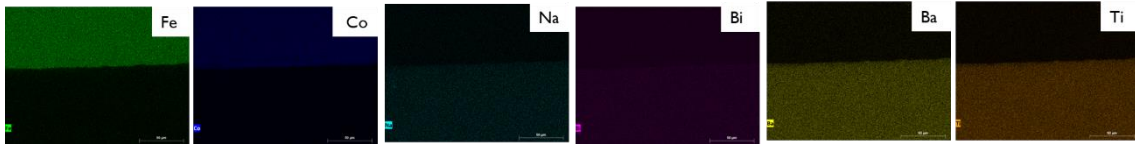
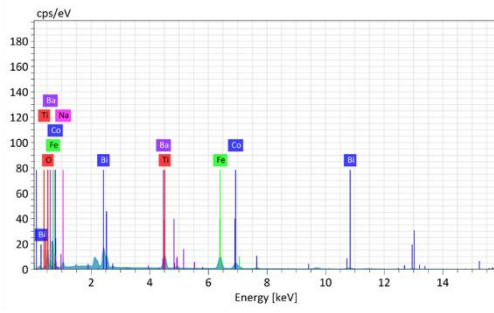
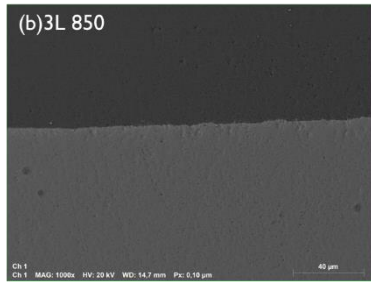


Figura 3.10: Microestruturas das amostras 3L 800 (a), 3L 850 (b), 3L 900 (c), 2L 900 (d), 3IL 900 (e) e ML 900 (f).

Nas análises de EDS, Figura 3.11, dos compósitos foram observados picos referentes a Bi, Na, Ba e Ti referente à fase NBT-BT e os picos Co, Fe relacionados à CFO em todas as amostras. No mapeamento elementar a presença de todos os elementos constituintes das fases foi verificada, ratificando os espectros das amostras, além disso, a distribuição homogênea entre eles na camada correspondente a cada fase.





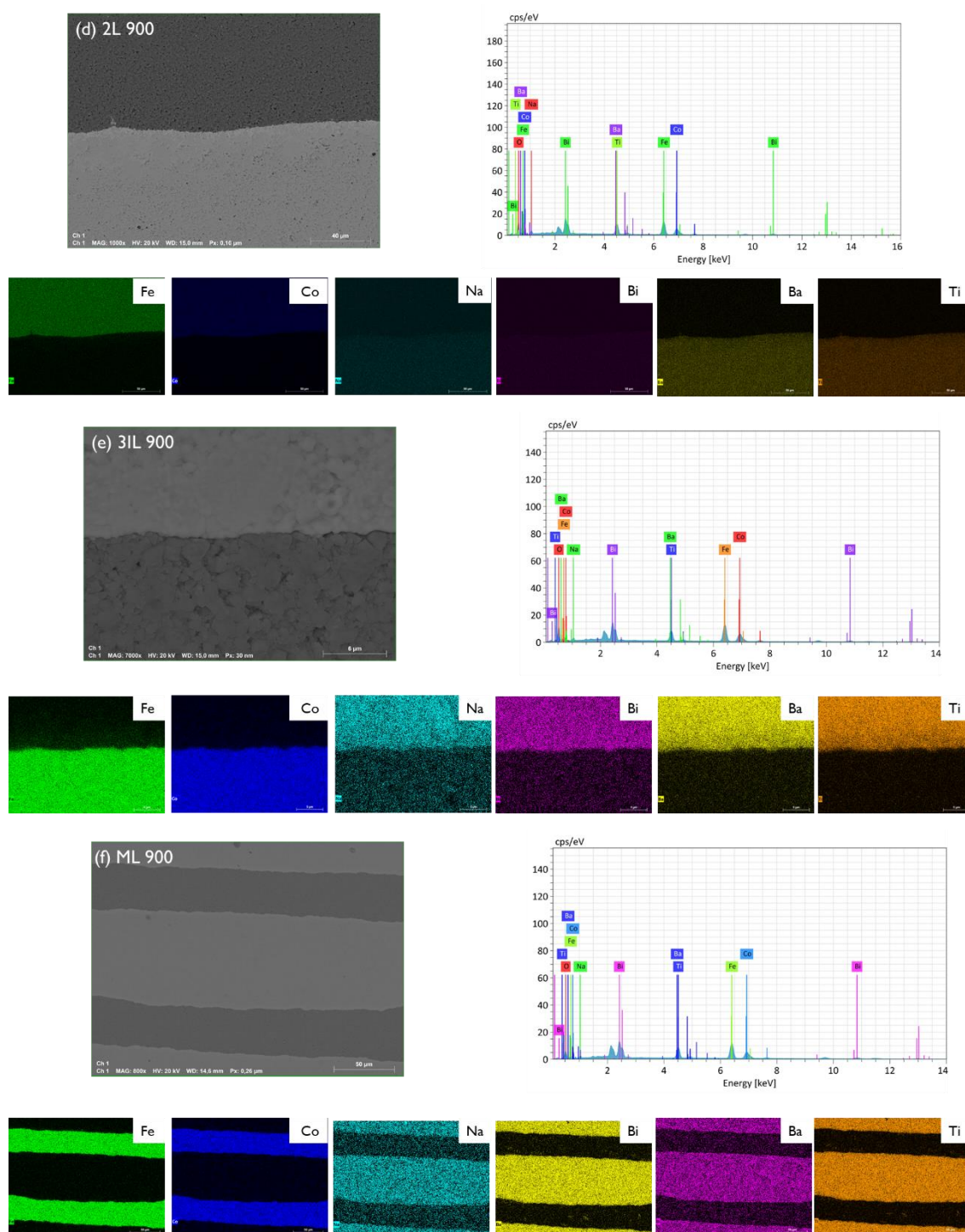


Figura 3.11: Espectros de EDS e mapeamento elemental das amostras 3L 800 (a), 3L 850 (b), 3L 900 (c), 2L 900 (d), 3IL 900 (e) e ML 900 (f).

3.4.3 Propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas do NBT-BT6 e dos compósitos laminados NBT-BT6/CFO

As curvas de permissividade das amostras de NBT-BT6 800, 850 e 900 em função da temperatura em alta frequência (1MHz) estão apresentadas na Figura 3.12a. Em todas as amostras foi identificado um aumento da constante dielétrica (ϵ_r) com o aumento da temperatura, com a formação de pico largo, sugerindo uma transição de fase, podendo estar ligada à transição de romboédrica para tetragonal do NBT-BT6 corroborando com os dados de DRX, e um comportamento relaxor do material. Esse comportamento também foi observado por Zhao *et al.*[83] e Jia-Ping Ma [122] para o NBT-BT6 em faixas de temperatura similares às reportadas neste trabalho.

Em determinada temperatura este pico apresenta um valor máximo de ϵ_r , as quais foram identificadas em 292 °C, 266 °C e 304 °C para as amostras NBT-BT6 800, NBT-BT6 850 e NBT-BT6 900, respectivamente, com os seguintes valores aproximados de ϵ_r 806, 620 e 530 em temperatura ambiente. Neste caso, foi observado uma diminuição no valor de ϵ_r com o aumento da temperatura de sinterização. Em trabalhos relacionados à fase NBT-BT6 com comportamentos dielétricos em temperatura ambiente similares aos apresentados anteriormente, os autores os relacionaram à diferenças microestruturais, volatilização de íons, distorção do parâmetro de rede e aumento da condutividade do material [78,122].

Além disso, para esta alta frequência (Figura 3.12a), foi verificado uma baixa perda dielétrica ($\text{Tan } \delta$) para todas as amostras, com a presença de uma anomalia dielétrica, alcançado seu valor máximo em temperaturas abaixo de 200 °C com valores de $\text{Tan } \delta < 0,1$. Na Figura 3.12b, estão apresentadas as curvas de perda dielétricas em baixa frequência, onde foi verificado também uma anomalia dielétrica, mas em temperaturas um pouco menores, mas com valores mais altos de $\text{Tan } \delta$. Dessa forma, a temperatura máxima desse pico tendeu a aumentar com o aumento da frequência. Esta tendência, confirma a o comportamento ferroelétrico relaxor das amostras [83].

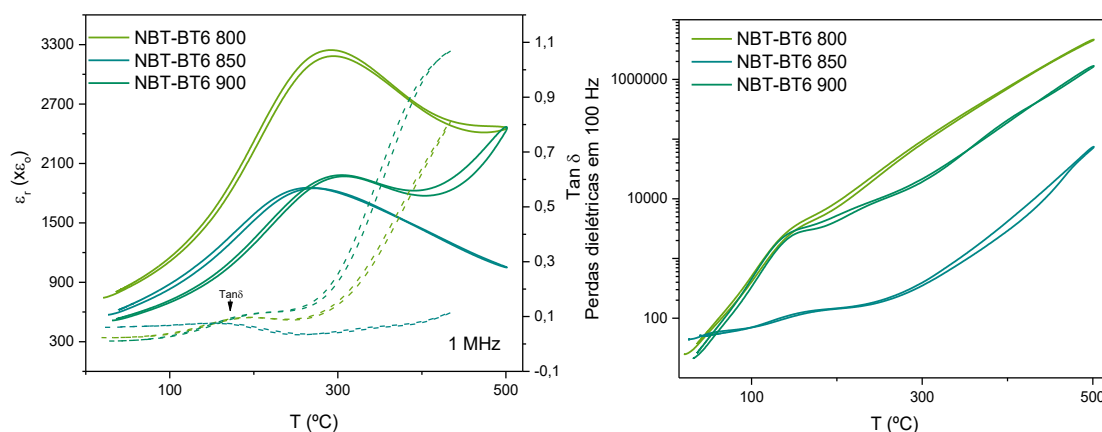


Figura 3.12: Permissividade dielétrica das amostras sinterizadas de NBT-BT6 em alta frequência - 1MHz (a) e perdas dielétricas em função da temperatura em baixa frequência - 100 Hz.

Na Figura 3.13, estão apresentadas as curvas de permissividade das amostras CFO/NBT-BT6/CFO sinterizadas em diferentes temperaturas (800, 850 e 900 °C). Em temperatura ambiente, as amostras apresentaram valores de ϵ_r parecidos em torno de 20. No entanto, acima de 100 °C, foi observado um aumento expressivo nos valores de ϵ_r com o aumento da temperatura, podendo estar relacionado à densificação das amostras, assim como ao aumento do tamanho de grão da fase NBT-BT6, pelo aumento da temperatura de sinterização das amostras, comportamento usual para sistemas em escala nano e submicrométrica.

Assim como nas amostras de NBT-BT6, foi verificado um largo pico com o aumento da temperatura, podendo também ser associado com a transição de fase da NBT-BT6 e comportamento relaxor. Esta anomalia dielétrica foi igualmente reportada por Kumari *et al* [100] e Yang *et al.* 2015, na obtenção de compósitos laminados bicamadas formados por NBT/CFO e NBT-BT6/CFO, respectivamente. Para a amostra 3L 900 essa faixa é mais estreita em relação às outras amostras, com temperatura máxima em torno de 350 °C e ϵ_r de 1775, valor um pouco abaixo daquele obtido na amostra NBT-BT 900 (ϵ_r de 1982 em 305 °C).

Em relação às perdas dielétricas, para todas as amostras foi observado um aumento expressivo em comparação à amostra NBT-BT6 pura, sendo relacionado ao aumento de condutividade da amostra devido à formação do compósito com a fase CFO, assim como o aumento de $\text{Tan}\delta$ com o aumento da temperatura de sinterização. Além

disso, picos intensos de anomalias dielétricas, não identificados nas amostras NBT-BT6, foram observados, sendo estes referentes à formação do compósito. Estas anomalias em compósitos 2-2 estão relacionadas à relaxação do tipo Maxwell-Wagner resultante da diferença entre as condutividades elétricas das fases que compõe o material [95,96,123], fenômeno usualmente observado em compósitos 2-2 formados por perovskitas e óxidos com estrutura de espinélio [90,95,96,123,124].

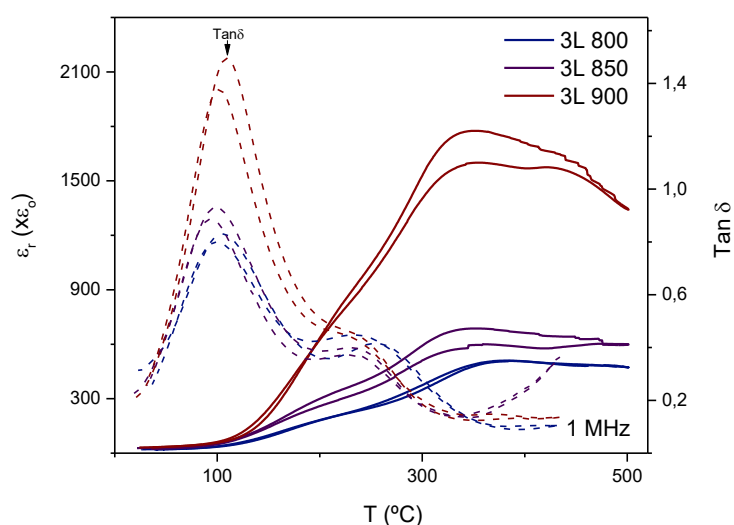


Figura 3.13: Permissividade dielétrica das amostras 3L 800, 3L 850 e 3L 900 em função da temperatura em alta frequência - 1MHz.

Os resultados de permissividade em alta frequência (1MHz) dos compósitos sinterizados a 900 °C com diferentes configurações estão apresentados na Figura 3.14. Assim como nas amostras anteriores, estas apresentaram uma anomalia dielétrica representada pela presença de picos largos em temperaturas próximas a 300 °C. Sendo a 3IL com temperatura máxima (309 °C) mais próxima da reportada pela NBT-BT6 900 (304 °C). Na temperatura ambiente, as amostras 3IL e ML apresentaram maiores valores de ϵ_r , 77 e 49, respectivamente, seguidos de 40 e 31 das amostras 2L e 3L. Este comportamento, pode ser associado à maior quantidade da fase NBT-BT6 nas primeiras. Geralmente, ao aumentar a proporção da fase magnética em compósitos 2-2, é verificada uma atenuação das propriedades dielétricas do material [94].

Em relação às amostras em sanduíche 3L e 3IL, foi observada uma diferença mais expressiva entre os valores de ϵ_r com o aumento de temperatura, atingindo um valor de $\epsilon_r = 1775$ e 3847 , respectivamente, estando relacionado à maior quantidade de NBT-BT6

da amostra 3IL e ao maior tamanho de grão desta fase nesta mesma amostra comparada a 3L. Além disso, também foram verificados valores mais elevados de $\text{Tan}\delta$ em comparação a NBT-BT6, em torno de 100 °C, estando relacionados às anomalias dielétricas apresentadas por compósitos, associadas à relaxação do tipo Maxwell-Wagner.

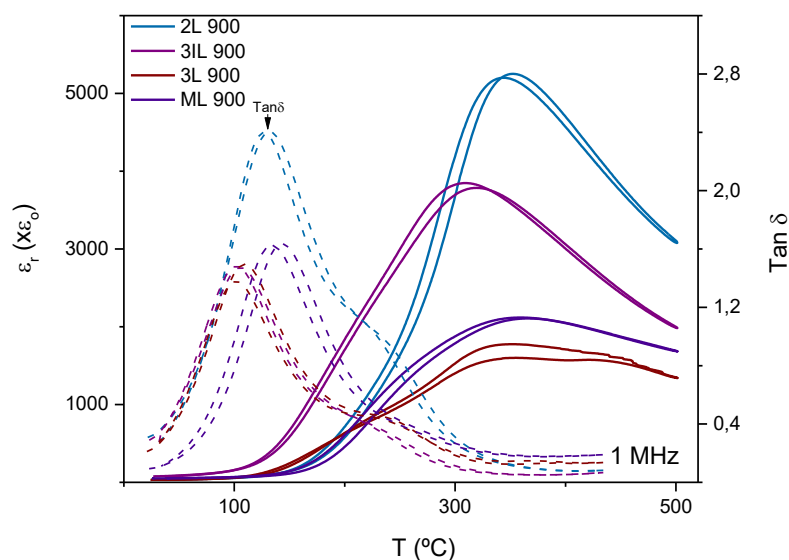


Figura 3.14: Permissividade dielétrica das amostras 3L 900, 2L 900, 3IL 900 e ML 900 em função da temperatura em alta frequência - 1MHz.

As histereses ferroelétricas dos compósitos 2-2 em uma frequência de 0.01 Hz, estão apresentadas na Figura 3.15. e os valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercivo (E_c), na Tabela 3.6. Em relação aos compósitos CFO/NBT-BT6/CFO, Figura 3.15a, foi verificado que a temperatura de sinterização influenciou fortemente na polarização remanescente dos materiais, apresentando valores de 4,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 14,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para as 3L 800 e 3L 900, respectivamente. Este efeito está relacionado tanto pelo aumento de tamanho de grão da fase ferroelétrica (de 0,25 μm para 0,52 μm) quanto da densidade relativa do compósito (de 92,9 % para 98,5 %) em função do aumento da temperatura de sinterização.

No que se refere às diferentes configurações dos compósitos sinterizado a 900 °C, uma maior P_r para o compósito 3L 900 em comparação às demais amostras, 3.15b, principalmente, em relação à 3IL. Este efeito pode ter sido gerado pela presença de tensões compressivas mais expressivas exercidas na camada de NBT-BT6 na amostra 3L 900 em comparação àquelas geradas na camada de CFO no compósito 3IL, podendo estar

relacionado com a diferença do coeficiente de expansão linear das fases. Esses resultados estão de acordo com o reportado por Santa-Rosa *et al.* [101] na obtenção de compósitos CFM/KNLNT/CFM e KNLNT/CFM/KNLNT, com configuração de sanduíche. Referente ao E_c , valores semelhantes foram obtidos para as amostras com configurações 2L e 3L. Para a 3IL 900 e ML 900, foi observado um E_c pouco mais elevado em comparação as outras amostras.

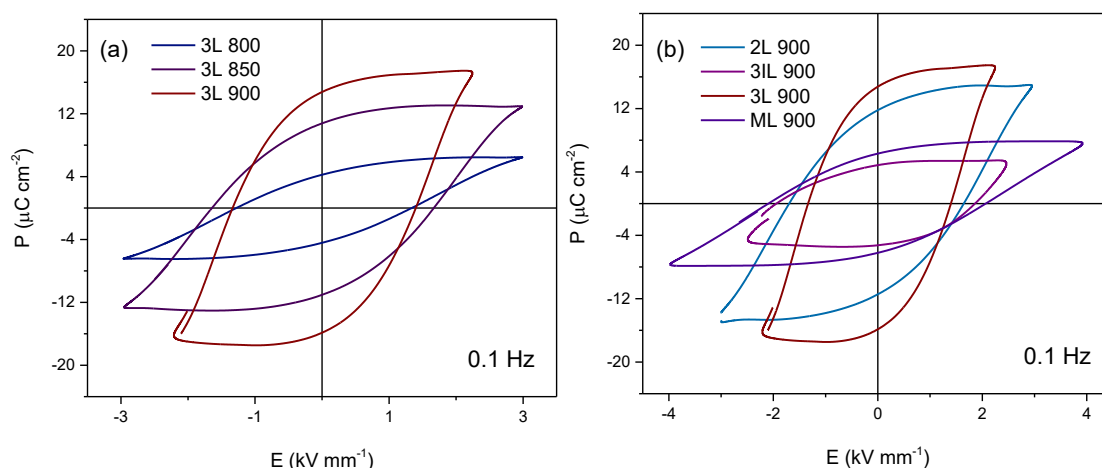


Figura 3.15: Histereses ferroelétricas dos compósitos sinterizados em diferentes temperaturas (a) e em diferentes configurações (b).

Tabela 3.6: Valores de P_r , E_c e d_{33} dos compósitos laminados.

Amostra	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)	d_{33} (pC/N)
2L 900	11,9	1,6	41
3L 800	4,2	1,3	11
3L 850	10,8	1,6	25
3L 900	14,8	1,4	45
3IL 900	5,2	1,9	-
ML 900	7,6	2,1	26

Os valores dos coeficientes piezoelétricos (d_{33}) das amostras polarizadas com aplicação de campo elétrico de 3 kV/mm em temperatura ambiente estão dispostos na Tabela 3.6. Para os compósitos CFO/NBT-BT6/CFO, foi observada uma grande influência do aumento da temperatura no d_{33} das amostras, obtendo maiores valores para a amostra 3L 900. Este resultado, assim como os de P_r e a ϵ_r , foram relacionados com o aumento do tamanho médio de grão da fase ferroelétrica e da densidade aparente. A amostra 2L 900, apresentou d_{33} similar ao da 3L 900, os maiores valores entre todos os

compósitos, assim como, as maiores densificações. Apesar de apresentar uma proporção maior de NBT-BT6 em relação a amostras já mencionadas, a ML 900 apresentou menor d_{33} . Durante o processo de polarização da amostra 3IL 900 ocorreu uma quebra dielétrica com a aplicação do campo citado acima, impossibilitando sua polarização.

As respostas magnetoelétricas dos compósitos CFO/NBT-BT6/CFO sinterizados em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 3.16. Assim como nos resultados das propriedades discutidas acima, foi observada a mesma relação de aumento no coeficiente magnetoelétrico α_{31} com o aumento de temperatura de sinterização, além do tamanho de grão da fase CFO e porosidade, este resultado também está relacionado ao coeficiente piezoelétrico das amostras. A 3L 900 apresentou $\alpha_{31} = 15,7$ mV/cm.Oe, valor 26x maior em relação a 3L 800 com $\alpha_{31} = 0,60$ mV/cm.Oe. Ambas as amostras apresentam valores de $H_{c_{max}} = 1$ kOe. Por outro lado, a 3L 850 apresentou $\alpha_{31} = 2,03$ mV/cm.Oe e $H_{c_{max}} = 0,5$ kOe.

Em relação ao α_{31} das amostras 2L 900 e ML 900, Figura 3.17, foram verificados valores de similares de 5,84 e 7,78 mV/cm.Oe, estes resultados próximos podem estar relacionados a uma combinação de fatores, como uma maior constante dielétrica em temperatura ambiente da amostra ML 900, mas um valor menor de d_{33} , assim como porosidade e menor quantidade de ferrita. No entanto, as amostras apresentaram valores muito distintos de $H_{c_{max}} = 0,5$ kOe (2L 900) e 3,3 kOe (ML 900). Desta forma, diante dos resultados apresentados, a amostra 3L 900 apresentou maior α_{31} dentre as amostras, se destacando pelo seu conjunto de propriedades apresentadas tanto em relação à temperatura de sinterização como de configuração para os compósitos laminados formados pelas fases NBT-BT6 e CFO, resultados inéditos na literatura para esse material.

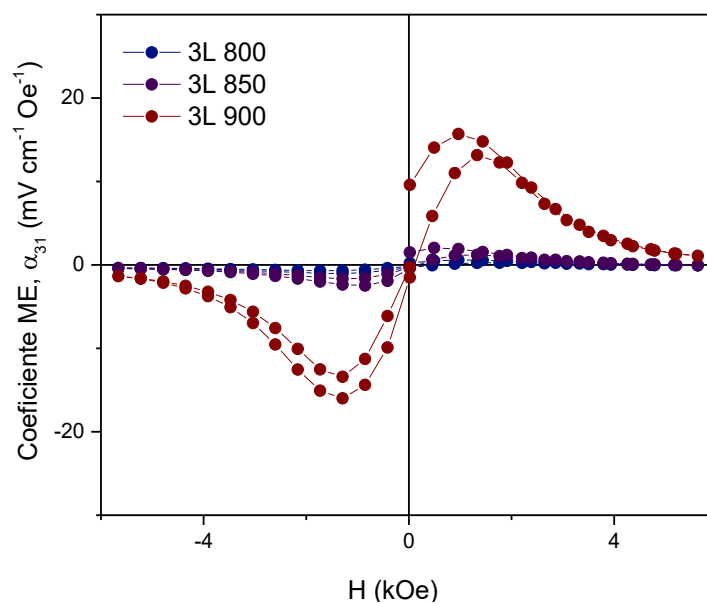


Figura 3.16: Resposta magnetoelétrica das amostras 3L 800, 3L 850 e 3L 900.

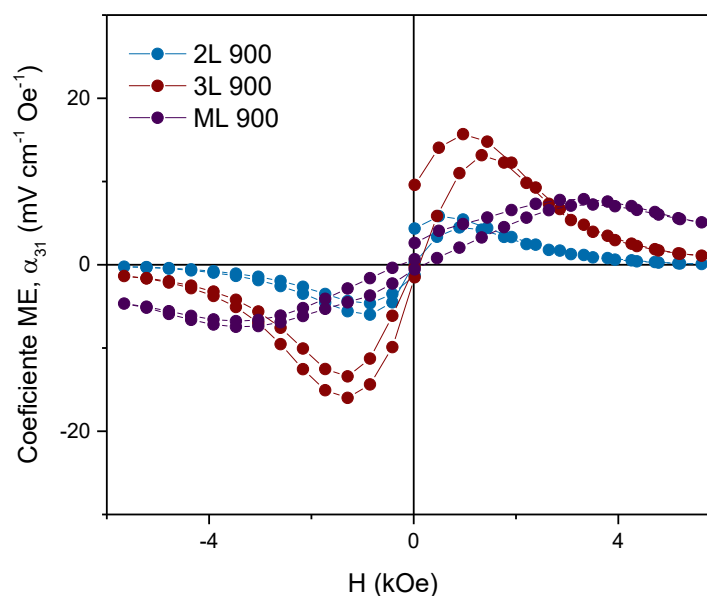


Figura 3.17: Resposta magnetoelétrica das amostras 2L 900, 3L 900 e ML 900.

3.5 Conclusões

Compósitos laminados com configurações de bicamada, sanduíche e multicamadas formados pelas fases NBT-BT6 e CFO foram obtidos de forma inédita por co-sinterização aliado com o método de sinterização não-convencional *hot pressing*. A obtenção dos corpos cerâmicos reportados foi realizada a partir da síntese de cada fase separadamente pelo método dos precursores poliméricos, que possibilitou a cristalização

das fases NBT-BT6 e CFO a 650 °C e 450 °C, respectivamente, além de partículas em escala nanométrica.

Estes pós foram sinterizados por *hot pressing* em diferentes temperaturas, alcançando densidades relativas acima de 94%. Baseados nestes resultados, a configuração de CFO/NBT-BT6/CFO foi sinterizada em diferentes temperaturas. Adicionalmente, amostras com configurações CFO/NBT-BT6, NBT-BT6/CFO/NBT-BT6 e multicamadas compreendendo estas fases foram sinterizadas em 900 °C. As amostras dos compósitos também apresentaram corpos densos com tamanho médio de grãos em escala submicrométrica e sem a indicação de interdifusão dos elementos das fases na interface.

Em todas as amostras dos compósitos laminados, foram identificadas anomalias dielétricas em torno de 300 °C associadas com uma transição de fase do NBT-BT6, além de comportamento relaxor proveniente da relaxação do tipo Maxwell-Wagner. Ademais, foi verificada a influência da temperatura de sinterização e mudança de configuração nas propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas destes materiais. Neste estudo a amostra composta por CFO/NBT-BT6/CFO co-sinterizada a 900 °C se destacou em relação às outras composições com a apresentação de $d_{33} = 45$ pC/N e $\alpha_{31} = 15,7$ mV/cm.Oe. Dessa forma, o uso da técnica de co-sinterização, se mostrou eficaz na obtenção de compósitos magnetoelétricos com conectividade 2-2.

CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi realizada uma análise da obtenção de compósitos magnetoelétricos em duas conectividades distintas, 0-3 (particulados) e 2-2 (laminados), do sistema livre de chumbo $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ formado por uma perovskita e uma ferrita. Além disso, foram estudadas as influências dos métodos de síntese utilizados na obtenção de pós nanométricos e dos métodos de sinterização, convencional e não-convencional, nas propriedades físicas dos materiais obtidos.

O método de síntese dos precursores poliméricos foi empregado na obtenção tanto dos pós das fases NBT-BT6 e CFO separadamente, quanto do compósito particulado formado por esses materiais em diferentes composições. Em todos os pós sintetizados foram observados agregados de partículas, estas em escala nanométrica e morfologias típicas apresentadas por materiais sintetizados por este método. Adicionalmente, aliada à técnica de co-síntese, a síntese por precursores poliméricos possibilitou a formação dos compósitos particulados $(1-x)\text{NBT-BT6}/(x)\text{CFO}$; sendo $x = 0,2; 0,4$ e $0,5$; em uma única etapa de tratamento térmico, a $750\text{ }^\circ\text{C}$ em 1h, com uma distribuição uniforme entre as fases.

Todas as amostras sinterizadas e otimizadas, independente da composição, método de sinterização ou conectividade do compósito, apresentaram corpos densos, com presença de poucos poros e um valor médio de densidade relativa acima de 90%. Por outro lado, no tamanho médio de grão das fases, foi observado uma forte influência dos fatores mencionados. De fato, as amostras obtidas por *hot-pressing*, apresentaram tamanho médio de grão submicrométricos para ambas as fases, exceto os grãos nas interfaces dos compósitos. No caso dos compósitos 0-3, também foram observados tamanhos nessa escala para aqueles sinterizados assistidos por micro-ondas, mas não para as amostras sinterizadas convencionalmente, dessa forma, evidenciando que a conectividade, a quantidade de ferrita e método de sinterização influenciam no crescimento do grão deste tipo de material.

Nas amostras sinterizadas, em que foram analisadas as curvas de permissividade em relação à temperatura, em alta frequência, foram verificadas anomalias dielétricas na parte real, representada por um pico com uma banda larga, em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Este evento indicou uma transição estrutural de romboédrica para tetragonal relacionada ao

NBT-BT6 em todas as amostras, independente da conectividade do compósito. Além disso, as amostras também apresentaram comportamento relaxor como era o esperado para a fase NBT-BT6. Em relação ao maior valor de constante dielétrica (ϵ') verificado nesta anomalia, a amostra 80/20 CS apresentou o maior valor de $\epsilon' = 2899$ dentre os compósitos particulados e a 2L 900 apresentou $\epsilon' = 2784$ melhor resposta dentre os laminados, estes foram os valores mais próximos do apresentado pela fase pura de NBT-BT6 obtida neste trabalho, no qual $\epsilon' = 3233$.

Referente aos coeficientes piezoelétricos (d_{33}) das amostras, foi verificado que, em sua maioria, os compósitos laminados apresentaram valores superiores aos compósitos particulados. Este fator pode estar relacionado à maior condutividade, assim como a corrente de fuga apresentada pelas amostras. As amostras 3L 900 e 80/20 MWS apresentaram os maiores d_{33} de cada conectividade, sendo $d_{33} = 45$ e 12 pC/N, respectivamente, em ambas as amostras foi aplicado um campo elétrico de 3 kV/mm. Por outro lado, as amostras 80/20 MWS e 3L 800, mesmo com conectividades diferentes apresentaram valores de d_{33} similares, 12 e 11 pC/N, respectivamente.

Os compósitos em ambas as conectividades apresentaram acoplamento magnetoelétricos. Nos compósitos 0-3 foram verificados valores de α_{33} entre $0,01 - 0,3$ mV/cm.Oe, para os 2-2 o α_{31} variou entre $0,6 - 15,7$ mV/cm.Oe, sendo as amostras 80/20 MWS e 3L 900, com os maiores valores respectivos para cada conectividade, alcançando este valor máximo em um $H_{\alpha_{max}} = 1.4$ e 1 kOe, respectivamente. Assim como os coeficientes piezoelétricos, os coeficientes magnetoelétricos das amostras particuladas foram influenciados pela percolação da CFO, principalmente para as amostras 50/50 CS e 50/50 MWS. Além disso, a área de transferência de tensão entre as fases dos laminados tende a ser maior, devido à distribuição das fases e a interação entre elas em cada conectividade, nos 2-2 o contato entre as fases é mais contínuo por se tratar de estruturas em camadas, já nos 0-3 com a distribuição aleatória entre os grãos de cada fase são criados pontos de contato limitados e diferentes caminhos entre os grãos, reduzindo a eficiência na transferência de tensão entre as fases.

Dessa forma, diante ao que foi apresentado no decorrer deste trabalho, foi possível verificar que o método de síntese dos precursores poliméricos permitiu a obtenção tanto dos pós precursores dos compósitos laminados, quanto dos particulados, estes alcançando a cristalização de ambas as fases constituintes do material em uma única etapa quando

aliada à técnica de co-síntese. Além disso, foi avaliada a influência da conectividade e dos métodos de obtenção tanto de síntese, conformação e métodos de sinterização convencional e não-convencional dos compósitos formados pelas fases NBT-BT6 e CFO em relação à densificação dos corpos cerâmicos, morfologia, propriedades dielétricas, piezoelétricas e magnetoelétricas. Apesar dos compósitos laminados apresentarem melhores valores de coeficientes piezoelétricos e acoplamento ME em relação aos particulados, todas as amostras avaliadas do sistema NBT-BT6/CFO apresentaram resposta magnetoelétrica.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar efeito de temperatura de sinterização, relação da espessura e quantidade de camadas das fases ferroelétricas em compósitos laminados multicamadas com as fases NBT-BT6/CFO.
- Realizar estudo da obtenção de compósitos laminados de NBT-BT6/CFO por outras técnicas de processamento, como filmes finos.
- Avaliar o efeito do crescimento de grão das fases tanto do compósito particulado como laminado utilizando técnicas como *two-step sintering* nas propriedades dielétricas e magnetoelétricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C. Nan, Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites : from Bulk to Thin Films, (2011) 1062–1087. <https://doi.org/10.1002/adma.201003636>.
- [2] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2836410>.
- [3] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C. Nan, Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, 2 (2010) 61–68. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>.
- [4] C.M. Leung, J. Li, D. Viehland, X. Zhuang, A review on applications of magnetoelectric composites: From heterostructural uncooled magnetic sensors, energy harvesters to highly efficient power converters, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac60b>.
- [5] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu, Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications, *Actuators*. (2016). <https://doi.org/10.3390/act5010009>.
- [6] C.A.F. Vaz, J. Hoffman, C.H. Ahn, R. Ramesh, Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures, *Adv. Mater.* (2010) 2900–2918. <https://doi.org/10.1002/adma.200904326>.
- [7] D.K. Pradhan, S. Kumari, P.D. Rack, Magnetoelectric composites: Applications, coupling mechanisms, and future directions, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/nano10102072>.
- [8] F. Sano, Y. Uetsuji, Multiscale optimization of magnetoelectric composite materials – Effect of material combination, *Compos. Struct.* 290 (2022) 115500. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115500>.
- [9] Z. Chu, M. Pourhosseiniasl, S. Dong, Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac29b>.
- [10] R. Gupta, R.K. Kotnala, A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 12710–12737. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07377-4>.
- [11] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D Appl. Phys. Top.* 38

- (2005) 123–152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>.
- [12] C.P. Fernández, F.L. Zabotto, D. Garcia, R.H.G.A. Kiminami, In situ sol–gel co-synthesis under controlled pH and microwave sintering of PZT/CoFe₂O₄ magnetoelectric composite ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 3239–3249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.115>.
- [13] R.P. Bonini, A.J. Gualdi, J.A. Eiras, F.L. Zabotto, Strain-induced modulation of magnetodielectric and magnetoelectric coupling in pzt/cfo thin films grown by rf-sputtering, *J. Magn. Mater.* 552 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169196>.
- [14] Q. Dai, K. Guo, M. Zhang, R. Cui, C. Deng, Magnetoelectric properties of NiFe₂O₄/0.65BaTiO₃–0.35Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ bilayer thin films deposited via pulsed laser deposition, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8448–8453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.154>.
- [15] S. Thakur, H. Sharma, S. Sharma, S. Saini, K.L. Yadav, J. Shah, R.K. Kotnala, N.S. Negi, Dielectric and multiferroic properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–CoFe₂O₄ heterostructure composite ceramic, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 5831–5845. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07766-0>.
- [16] A.P. Bhat, R. Ramadurai, Estimation of gradient size of interfacial strain and its optimization for effective magnetoelectric coupling in (CoFe₂O₄) – (0.93Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ – 0.07BaTiO₃), 2-2 nano-composites, *Ceram. Int.* 48 (2022) 7622–7628. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.306>.
- [17] J.R.M. Hoyos, E.R. Botero, D. Garcia, R.H.G.A. Kiminami, Simultaneous two-phase formation model in synthesized SBN/NFO using the in-situ modified Pechini method, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8593–8599. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.178>.
- [18] S. Mohan, P.A. Joy, Magnetic properties of sintered CoFe₂O₄–BaTiO₃ particulate magnetoelectric composites, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12307–12311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.145>.
- [19] M. Thakur, P. Sharma, M. Kumari, A.P. Singh, M. Tyagi, Magnetoelectric effect in lead free piezoelectric Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃–modified CFO based magnetostrictive (Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{1.7}Mn_{0.3}O₄) particulate nanocomposite prepared by sol-gel method, *J. Magn. Mater.* 426 (2017) 753–756.

- <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.130>.
- [20] A. Srinivas, R. V. Krishnaiah, T. Karthik, P. Suresh, S. Asthana, S. V. Kamat, Observation of direct and indirect magnetoelectricity in lead free ferroelectric (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)-magnetostrictive (CoFe₂O₄) particulate composite, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 0–5. <https://doi.org/10.1063/1.4745840>.
- [21] S. Narendra Babu, J.H. Hsu, Y.S. Chen, J.G. Lin, Magnetoelectric response in lead-free multiferroic NiFe₂O₄-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ composites, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 107–110. <https://doi.org/10.1063/1.3540623>.
- [22] A. Deng, L. Luo, W. Li, F. Wang, Y. Wang, 0-3 type magnetoelectric 0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃:CoFe₂O₄ composite ceramics with a deferred thermal depolarization, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1407–1415. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.004>.
- [23] J. Canche-Tello, M.E. Montero-Cabrera, M.E. Fuentes-Montero, L. Pardo, H.E. Esparza-Ponce, H. Castillo-Michel, I. Castillo-Sandoval, J.M. Nápoles-Duarte, S.D. Juárez-Escamilla, L.E. Fuentes-Cobas, Oxygen vacancy micrometric enrichment in high-performance lead-free piezoelectric ceramic (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃: A synchrotron radiation study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1020–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.010>.
- [24] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2236–2239.
- [25] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong, Applied Surface Science Electronic structure studies of the spinel CoFe₂O₄ by X-ray photoelectron spectroscopy, 254 (2008) 6972–6975. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.067>.
- [26] S.M. Ansari, R.D. Bhor, K.R. Pai, S. Mazumder, D. Sen, Y.D. Kolekar, C. V. Ramana, Size and Chemistry Controlled Cobalt-Ferrite Nanoparticles and Their Anti-proliferative Effect against the MCF-7 Breast Cancer Cells, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 2139–2152. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00333>.
- [27] A. Sasmal, J.A. Chelvane, A. Arockiarajan, Development of a novel lead free (CoFe_{1.9}Bi_{0.1}O₄/BaTi_{0.89}Sn_{0.11}O₃/CoFe_{1.9}Bi_{0.1}O₄) magnetoelectric composite via new design strategy, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170733>.

- [28] C.P.F. Perdomo, SÍNTESE IN SITU PELO MÉTODO PECHINI E SINTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2015.
- [29] M. Pal, A. Srinivas, S. Asthana, Enhanced magneto-electric properties and magnetodielectric effect in lead-free $(1-x)0.94\text{Na}0.5\text{Bi}0.5\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites, *J. Alloys Compd.* 900 (2022) 163487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163487>.
- [30] A. Deng, L. Luo, W. Li, F. Wang, Y. Wang, 0-3 type magnetoelectric $0.94\text{Na}0.5\text{Bi}0.5\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics with a deferred thermal depolarization, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1407–1415. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.004>.
- [31] M. Cernea, B.S. Vasile, V.A. Surdu, R. Trusca, C. Bartha, F. Craciun, C. Galassi, Probing the dielectric, piezoelectric and magnetic behavior of CoFe_2O_4 / fabricated by sol-gel and spin-coating methods, *Sci. Rep.* (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36232-3>.
- [32] N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar, Multifunctional magnetoelectric materials for device applications, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002>.
- [33] J. Kaarthik, Nitanshi, D.P. Pabba, C. Kaushiga, N. Ram, R. Aepuru, S.G. Reddy, A. Venkateswarlu, Magnetoelectric coupling optimization in lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for magneto-mechano-electric generator, *Ceram. Int.* 50 (2024) 1398–1410. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.229>.
- [34] S.M. Mane, P.M. Tirmali, B. Ranjit, M. Khan, N. Khan, A.N. Tarale, S.B. Kulkarni, Studies on magnetocapacitance, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of microwave sintered $(1-x)(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3) - x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ multiferroic composite, *Solid State Sci.* 81 (2018) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.004>.
- [35] K.C. Dhanyaprabha, B. Jacob, M. Mohan, I.A. Al-Omari, S.H. Al-Harhi, M.T.Z. Myint, H. Thomas, Investigation on the effect of magnetostriction on the magnetoelectric coupling of $\text{BaTiO}_3 - \text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic

- particulate composites, *Mater. Sci. Eng. B.* 298 (2023) 116859. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116859>.
- [36] Vandana, R. Goel, Shashikant, A.K. Singh, S. Kumar, Response of DC biased magnetoelectric coupling in 0–3 type particulate lanthanum modified PZT-CFO composites, *Mater. Today Commun.* 37 (2023) 106985. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106985>.
- [37] M.D. Chermahini, M.M. Shahraki, M. Kazazi, Multiferroic properties of novel lead-free KNN-LT/20NZCFO magneto-electric composites, *Mater. Lett.* 233 (2018) 188–190. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.001>.
- [38] Kiran, K. Thakur, S. Kumar, S. Kumar, N. Thakur, Investigation of structural, dielectric, and magnetoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ – $MnFe_2O_4$ lead free composite system, *J. Alloys Compd.* 857 (2021) 158251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158251>.
- [39] K. DamodarReddy, N. Pavan Kumar, D. Xavier, P. Sowjanya, V. Subramanian, C. Siva, Magnetoelectric behaviour of Pb-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ – $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ particulate novel ceramic composites, *Ceram. Int.* 50 (2024) 10402–10415. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.352>.
- [40] P. Singh, R. Laishram, J. Kolte, P. Sharma, Low Frequency Magnetoelectric Effect in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Particulate Composites, *Electron. Mater. Lett.* 19 (2023) 442–451. <https://doi.org/10.1007/s13391-023-00423-6>.
- [41] M. Pal, A. Srinivas, D. Xavier, V. Subramanian, S. Asthana, Evidence of self-biased magnetoelectric coupling in eco-friendly $(Na_{0.41}K_{0.09}Bi_{0.5}TiO_3$ – $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3)$ – $(CoFe_2O_4)$ particulate composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 598 (2024) 172060. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172060>.
- [42] P. Singh, R. Laishram, J. Kolte, P. Sharma, High magnetoelectric coupling in piezoelectric modified BNT and magnetic NZFO particulate composite, *Solid State Sci.* 148 (2024) 107438. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107438>.
- [43] X. Zhou, C. Jiang, H. Luo, C. Chen, K. Zhou, D. Zhang, Enhanced piezoresponse and electric field induced relaxor-ferroelectric phase transition in NBT-0.06BT ceramic prepared from hydrothermally synthesized nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18631–18640. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.208>.

- [44] H. Wang, R. Zuo, X. Ji, Z. Xu, Effects of ball milling on microstructure and electrical properties of sol-gel derived $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics, *Mater. Des.* 31 (2010) 4403–4407. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.041>.
- [45] L.H. Pang, W.J. Ji, Y. Zhang, L. Wang, S.T. Zhang, Z.L. Luo, Y.F. Chen, Multiferroic properties of $(1 - X)[0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3] - x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 1–6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/4/045304>.
- [46] M. Pal, A. Srinivas, S. Asthana, Effect of CoFe_2O_4 mole percentage in the scaling behaviour of dynamic hysteresis loop in eco-friendly $(1-x)(0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ particulate composite, *Phys. B Condens. Matter.* 666 (2023) 415127. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415127>.
- [47] C.P. Fernandez Perdomo, R.H.G. A Kiminami, D. Garcia, Microwave assisted sintering of nanocrystalline PMN-PT/ CoFe_2O_4 prepared by rapid one pot pechini synthesis: Dielectric and magnetoelectric characteristics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7906–7915. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.101>.
- [48] S.M. Mane, S.A. Pawar, D.S. Patil, S.B. Kulkarni, N.T. Tayade, J.C. Shin, Magnetoelectric, magnetodielectric effect and dielectric, magnetic properties of microwave-sintered lead-free $x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4) - (1-x)[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3) - 0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)]$ particulate multiferroic composite, *Ceram. Int.* 46 (2020) 3311–3323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.038>.
- [49] Z. Wang, R. Gao, G. Chen, X. Deng, W. Cai, C. Fu, Dielectric, ferroelectric and magnetoelectric properties of in-situ synthesized, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9154–9160. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.165>.
- [50] Y.Z. Fangzhe Li, Hua Ke, Hongjun Zhang, Liwei Zhang, Jinggeng Zhao, Huijiadai Luo, Lu Cao, Dechang Jia, Microstructural, magnetic and electric properties of sol-gel synthesized $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites, *Ceram. Int.* 46 (2020) 1888–1894. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.166>.
- [51] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.
- [52] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave-material interaction phenomena: Heating

- mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part A.* 81 (2016) 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
- [53] S.G. Chavan, S.D. Chavan, S.S. Mane, S.B. Kulkarni, D.J. Salunkhe, Investigations on magnetodielectric and magnetoelectric properties of CNFO-BST composite, *Mater. Chem. Phys.* 208 (2018) 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.044>.
- [54] D. Bochenek, G. Dercz, A. Chrobak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Electrophysical properties of multiferroic PMN-PT-Ferrite composites sintered by spark plasma sintering, 563 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169909>.
- [55] L. Dimesso, Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1st ed., Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7>.
- [56] T. Olav, L. Sunde, T. Grande, M. Einarsrud, Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films Tor, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1st ed., Springer International Publishing Switzerland, 2017: pp. 1–30. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7>.
- [57] M.P. Pechini, Method of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat., US Pat. 3,330,697. (1967) 2.
- [58] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons.* 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [59] G.R. Alves da Silva, C.P. Fernandez Perdomo, R. Foster Klein-Gunnewiek, R.H. Goldschmidt Aliaga Kiminami, Crystallization kinetic and structural characterization of lead-free piezoelectric 0.94(Na0.5Bi0.5)TiO3-0.06BaTiO3 by polymeric precursor method, *Mater. Chem. Phys.* 277 (2022) 125494. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125494>.
- [60] L.P. Caminata, C.P.F. Perdomo, R.H.G.A. Kiminami, Effect of microwave heating during evaporation solvent and polymeric precursor formation in synthesis of BaZr0.08Ti0.92O3 nanopowders, *J. Solid State Chem.* 291 (2020) 121586. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121586>.

- [61] E. Migliori, E. Mercadelli, R. Beltrami, M. Mariani, C. Baldisserrri, C. Galassi, N. Lecis, Influence of chemically synthesized powder addition on $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramic's properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 21270–21286. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08854-x>.
- [62] C.P.F. Perdomo, SÍNTESE, SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE PZT/Fe-Co, 2011.
- [63] B.F. Troque, S.A. Eliziário, M.J. Godinho, R.H.G.A. Kiminami, Síntese in situ pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica, *Cerâmica.* 64 (2018) 248–253. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702265>.
- [64] M.N. Rahaman, Grain Growth and Microstructure Control, *Sinter. Ceram.* (2014) 121–192. <https://doi.org/10.1201/b15869-6>.
- [65] R.M. German, SINTERING FROM EMPIRICAL OBSERVATIONS TO SCIENTIFIC PRINCIPLES, n.d.
- [66] D.R.U. Kingery, W. D. H.K. Bowen, Introduction to Ceramics, 2nd ed., JOHN WILEY & SONS, LTD, 1960.
- [67] R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais, *Cerâmica.* 53 (2007) 1–10. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000100002>.
- [68] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale.* 2 (2010) 1358–1374. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>.
- [69] P.M.P. Dharsini, L.V.G.C. Ancy, M.T.R.K. Nandakumar, D.D.N. V Giridharan, particulate composites prepared from pre-sintered constituents, *Appl. Phys. A.* 128 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05563-4>.
- [70] S.M. Mane, S.A. Pawar, D.S. Patil, S.B. Kulkarni, N.T. Tayade, J. Cheol, Magnetoelectric, magnetodielectric effect and dielectric, magnetic properties of microwave-sintered lead-free $x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)-(1-x)[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)-0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)]$ particulate multiferroic composite, *Ceram. Int.* 46 (2020) 3311–3323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.038>.
- [71] M. Cernea, R. Radu, H. Amorín, B.S. Vasile, V.A. Surdu, R. Trusca, R. Gavrilă, C. Galassi, Magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-BT}_{0.08}$ biphasic

- nanocomposites, with 0–3 connectivity, prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 952 (2023) 170041. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170041>.
- [72] C.E. Ciomaga, A. Guzu, M. Airimioaei, L.P. Curecheriu, V. Alexandru, O.G. Avadanei, G. Stoian, M. Grigoras, N. Lupu, M. Asandulesa, L. Mitoseriu, ceramics sintered by Spark Plasma Sintering and classical method, *Ceram. Int.* 45 (2019) 24168–24175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.125>.
- [73] P. Chavan, Enhanced performance of magnetoelectric voltage coefficient in giant magnetostrictive (Ni_{0.7}Mg_{0.3}Fe₂O₄)/piezoelectric (BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃) composites, *Solid State Commun.* 356 (2022).
- [74] C.P. Fernández, F.L. Zabotto, D. Garcia, R.H.G.A. Kiminami, In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave sintering of PZT/Fe₂CoO₄ magnetoelectric composite ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5925–5933. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.100>.
- [75] D.M.S. Ceron, C.P.F. Perdomo, S.A. Elizariario, M.J. Kaufman, R.H.G.A. Kiminami, Biphasic 0.8BaTiO₃/0.2Ni(1-x)Co_xFe₂O₄ nanopowders by in situ sol-gel synthesis, *Cerâmica.* 68 (2022) 67–74. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853203>.
- [76] L.M. Riemer, K. V. Lalitha, X. Jiang, N. Liu, C. Dietz, R.W. Stark, P.B. Groszewicz, G. Buntkowsky, J. Chen, S.T. Zhang, J. Rödel, J. Koruza, Stress-induced phase transition in lead-free relaxor ferroelectric composites, *Acta Mater.* 136 (2017) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.008>.
- [77] A. Kumaravel, N. Ganesan, R. Sethuraman, Steady-state analysis of a three-layered electro-magneto-elastic strip in a thermal environment, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 282–295. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/2/006>.
- [78] O.T.A. Slimani, Z.S.H. Khemakhem, N.A.L. Lebrun, Effect of sintering temperature of NBT – 6BT lead - free ceramics on the structural , ferroelectric and piezoelectric properties, *Appl. Phys. A.* 128 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05327-0>.
- [79] H.S. Mohanty, T. Dam, H. Borkar, D.K. Pradhan, K.K. Mishra, A. Kumar, B. Sahoo, P.K. Kulriya, C. Cazorla, J.F. Scott, D.K. Pradhan, Structural transformations and physical properties of (1 - X) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ - X BaTiO₃ solid solutions near a morphotropic phase boundary, *J. Phys. Condens. Matter.*

- 31 (2019) aaf405. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaf405>.
- [80] S.R. Kanuru, K. Baskar, R. Dhanasekaran, Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT-BT ceramics for piezoelectric applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6054–6064. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.162>.
- [81] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.05.016>.
- [82] M. Sahu, T. Karthik, A. Srinivas, S. Asthana, Structural and microstructural correlation with ferroelectric and dielectric properties of nanostructured Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 9741–9746. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3643-6>.
- [83] J. Zhao, N. Zhang, W. Ren, G. Niu, D. Walker, P.A. Thomas, L. Wang, Z.G. Ye, Polar domain structural evolution under electric field and temperature in the (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 437–447. <https://doi.org/10.1111/jace.15883>.
- [84] R.A. Islam, S. Priya, Effect of piezoelectric grain size on magnetoelectric coefficient of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ particulate composites, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3560–3568. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2562-9>.
- [85] MUDINEPALLI, V. Ramana, L. Feng, W. Lin, B.S. Murty, Effect of grain size on dielectric and ferroelectric properties of, 4 (2015) 46–53. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0130-8>.
- [86] R. V. Krishnaiah, A. Srinivas, S. V. Kamat, T. Karthik, S. Asthana, Effect of CoFe₂O₄ mole percentage on multiferroic and magnetoelectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/CoFe₂O₄ particulate composites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7799–7804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.123>.
- [87] T. Bhasin, A. Agarwal, S. Sanghi, R.K. Kotnala, J. Shah, M. Yadav, M. Tuteja, Crystal structure, dielectric, magnetic and magnetoelectric properties of xNiFe₂O₄-(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ composites, *J. Alloys Compd.* 748 (2018) 1022–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.219>.
- [88] H. Yang, G. Zhang, G. Hai, X. Xiang, Simultaneous enhancement of electrical and magnetoelectric effects in BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃/CoFe₂O₄ laminate

- composites, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 1104–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.058>.
- [89] A. Kumar, A. Arockiarajan, Epoxy-free fabrication techniques for layered/2-2 magnetoelectric composite: A review, *Smart Mater. Struct.* 31 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ac7831>.
- [90] P. Bansal, A.K. Singh, R.K. Singh, G. Sharma, S. Kumar, Self-biased characteristics of NZCF/BCZT layered magnetoelectric composites: A novel coupling paradigm in magnetoelectricity, *Mater. Chem. Phys.* 287 (2022) 126302. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126302>.
- [91] A. Sasmal, A. Arockiarajan, Recent progress in flexible magnetoelectric composites and devices for next generation wearable electronics, *Nano Energy.* 115 (2023) 108733. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108733>.
- [92] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland, Magnetoelectric laminate composites: An overview, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 351–358. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x>.
- [93] N. Shara Sowmya, A. Srinivas, P. Saravanan, K. Venu Gopal Reddy, S. V. Kamat, J. Paul Praveen, D. Das, G. Murugesan, S. Dinesh Kumar, V. Subramanian, Studies on magnetoelectric coupling in lead-free [(0.5) BCT-(0.5) BZT]-NiFe₂O₄ laminated composites at low and EMR frequencies, *J. Alloys Compd.* 743 (2018) 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.402>.
- [94] C. Li, C. Zhou, Y.G. Jang, Q. Wang, G. Huang, Y. Lin, The study of CoFe₂O₄/Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃-laminated composite ceramic on dielectric, relaxation, ferroelectric, and magnetoelectric coupling properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 20068–20080. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08824-3>.
- [95] M. Venet, W. Santa-Rosa, H. Amorín, P. Ramos, M. Algueró, Enhanced magnetoelectric response of cofired ceramic layered composites by adjusting the grain boundary conductivity of the magnetostrictive component, *Ceram. Int.* 47 (2021) 17186–17191. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.029>.
- [96] G. Schileo, C. Pascual-gonzalez, M. Alguero, I.M. Reaney, Multiferroic and magnetoelectric properties of Pb_{0.99}[Zr_{0.45}Ti_{0.47}(Ni_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O₃–CoFe₂O₄ multilayer composites fabricated by tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38

- (2018) 1473–1478. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.055>.
- [97] H. Yang, G. Zhang, Y. Lin, F. Wang, Enhanced Curie temperature and magnetoelectric effects in the BaTiO₃-based piezoelectrics and CoFe₂O₄ laminate composites, *Mater. Lett.* 157 (2015) 99–102. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.072>.
- [98] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, A. Anshul, M. Jayasimhadri, O.P. Thakur, Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 19487–19510. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04574-2>.
- [99] S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland, Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites, *J. Electroceramics.* 19 (2007) 147–164. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9042-5>.
- [100] M. Kumari, A. Singh, A. Gupta, C. Prakash, R. Chatterjee, Self-biased large magnetoelectric coupling in co-sintered Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ based piezoelectric and CoFe₂O₄ based magnetostrictive bilayered composite, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 0–5. <https://doi.org/10.1063/1.4904758>.
- [101] W. Santa-Rosa, M. Venet, J.C. M'Peko, R. Moreno, H. Amorín, M. Algueró, Environmentally-friendly magnetoelectric ceramic multilayer composites by water-based tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1065–1072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.009>.
- [102] C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramic materials: Science and engineering, *Ceram. Mater. Sci. Eng.* (2013) 1–766. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>.
- [103] A.D. Moriana, S. Zhang, Lead-free textured piezoceramics using tape casting: A review, *J. Mater.* 4 (2018) 277–303. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.09.006>.
- [104] M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok, C.R.H. Bahl, E. Mitsoulis, J.H. Hattel, Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, *Mater. Sci. Eng. B.* 212 (2016) 39–61. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011>.
- [105] S. Premkumar, E. Varadarajan, M. Rath, M.S. Ramachandra Rao, V.L. Mathe, Ferroelectric and piezoelectric properties of PSLZT multilayer / NZFO co-sintered magnetoelectric composites fabricated by tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5267–5276. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.010>.

- [106] M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, 2002.
- [107] G. Srinivasan, C.P. Devreugd, C.S. Flattery, V.M. Laletsin, N. Paddubnaya, Magnetolectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2550–2552. <https://doi.org/10.1063/1.1795365>.
- [108] Y. Liu, G. Xu, Y. Xie, H. Lv, C. Huang, Y. Chen, Magnetolectric behaviors in BaTiO₃/CoFe₂O₄/BaTiO₃ laminated ceramic composites prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 44 (2018) 9649–9655. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.192>.
- [109] A.H. Pandey, P. Varade, K. Miriyala, N.S. Sowmya, A. Kumar, A. Arockiarajan, A.R. Kulkarni, N. Venkataramani, Magnetolectric response in lead-free Na_{0.4}K_{0.1}Bi_{0.5}TiO₃/NiFe₂O₄ laminated composites, *Mater. Today Commun.* 26 (2021) 101898. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101898>.
- [110] H. Amorín, T. Hungría, A.R. Landa-Cánovas, M. Torres, M. Dollé, M. Algueró, A. Castro, Nanopowders of ferroic oxides for magnetolectric composites, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 4189–4200. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0363-6>.
- [111] A. V. Kalgin, K.S. Gabriels, Magnetolectric properties of Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ – PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/Epoxy and Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ – PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ two-layer composites, *J. Alloys Compd.* 948 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169808>.
- [112] A. Sharifi, R. Hayati, N. Setoudeh, G. Rezaei, A comparison between structural and magnetic behavior of cobalt ferrite synthesized via solid state and chemical methods, *Mater. Res. Express.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac29f7>.
- [113] P. Motavallian, B. Abasht, H. Abdollah-Pour, Zr doping dependence of structural and magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by sol–gel based Pechini method, *J. Magn. Magn. Mater.* 451 (2018) 577–586. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.112>.
- [114] P. Vlazan, M. Stoia, Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowders, prepared using a modified Pechini method, *Ceram. Int.* 44 (2018) 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.207>.

- [115] O. Turki, A. Slimani, N. Abdelmoula, L. Seveyrat, Z. Sassi, H. Khemakhem, L. Lebrun, Lanthanides effects on the ferroelectric and energy-storage properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramic: Comparative approach, *Solid State Sci.* 114 (2021) 106571. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106571>.
- [116] M. Mesrar, T. Lamcharfi, N.S. Echatoui, F. Abdi, Characterization of dielectric and piezoelectric responses in $0.76(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3\text{-}0.18(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics synthesized by the solid-state method, *Ceram. Int.* 50 (2024) 22485–22500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.351>.
- [117] E. Mercadelli, C. Galassi, A.L. Costa, S. Albonetti, A. Sanson, Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46 (2008) 39–45. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1693-4>.
- [118] L. Pardo, A. García, K. Brebøl, E. Mercadelli, C. Galassi, Piezoelectric properties of lead-free submicron-structured $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics from nanopowders, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/11/115007>.
- [119] L. Eduardo Caldeira, W.C. Guaglianoni, J. Venturini, S. Arcaro, C. Pérez, S. Roca, Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) ceramics prepared via sol-gel synthesis, *Ceram. Int.* 46 (2020) 2465–2472. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.240>.
- [120] R. Hou, J. Liu, H. He, X. Lv, Z. Qu, Z. Pan, M. Zhang, Magnetic and magnetostrictive properties of Cu-doped cobalt ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 605 (2024) 172325. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172325>.
- [121] L. Hao, D. Zhou, Q. Fu, Y. Hu, Multiferroic properties of multilayered $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ composites via tape casting method, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 178–185. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6726-2>.
- [122] J. ping Ma, X. ming Chen, H. li Lian, Q. Zhang, J. qiu Liu, Microstructure, dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of fine-grained $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 264–268. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.041>.
- [123] H. Amorín, M. Algueró, R. Del Campo, E. Vila, P. Ramos, M. Dollé, Y. Romaguera-barcelay, J. Pérez, D. La Cruz, H. Amorín, M. Algueró, R. Del Campo, E. Vila, magnetoelectric composites High-sensitivity piezoelectric perovskites for

- magnetolectric composites, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 16001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/1/016001>.
- [124] W.S. Rosa, M. Venet, J.C. M'Peko, H. Amorín, M. Algueró, Processing issues and their influence in the magnetolectric performance of (K,Na)NbO₃/CoFe₂O₄-based layered composites, *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 691–700. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.083>.
- [125] H.S. Mohanty, A. Kumar, B. Sahoo, P.K. Kurliya, D.K. Pradhan, Impedance spectroscopic study on microwave sintered (1 – x) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–x BaTiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 6966–6977. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8683-2>.
- [126] R. yi Jing, X. ming Chen, J. ping Ma, H. li Lian, W. ting Chen, Synthesis, microstructure, and electrical behavior of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ piezoelectric ceramics via a citric acid sol–gel method, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 274–284. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1492-9>.
- [127] S. Shankar, O.P. Thakur, M. Jayasimhadri, Conductivity behavior and impedance studies in BaTiO₃ – CoFe₂O₄ magnetolectric composites, *Mater. Chem. Phys.* 234 (2019) 110–121. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.095>.
- [128] S. Sharma, H. Sharma, S. Thakur, J. Shah, R.K. Kotnala, N.S. Negi, Structural, magnetic, magneto-dielectric and magneto-electric properties of (1-x) Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ – (x) CoFe₂O₄ lead-free multiferroic composites sintered at higher temperature, *J. Magn. Magn. Mater.* 538 (2021) 168243. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168243>.
- [129] S. Shankar, O.P. Thakur, M. Jayasimhadri, Impedance Spectroscopy and Conduction Behavior in CoFe₂O₄-BaTiO₃ Composites, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 472–484. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07700-x>.

APÊNDICE A

A.1 Difratoogramas dos Compósitos Particulados Sinterizados

Os difratogramas das amostras dos compósitos sinterizadas convencionalmente a 1000 °C 5 °C/min por 60 min e assistidas por micro-ondas a 1050 °C 100 °C/min por 5 min estão apresentadas nas Figuras A.1 e A.2, respectivamente. Para todas as composições foi verificado a presença das fases principais do compósito, NBT-BT6 (ICSD: 230439) e CFO (ICSD: 41257) apresentando consistência em relação à intensidade dos picos e a quantidade de CFO nas composições. Além disso, foi observado que estas condições de sinterização favoreceram a formação das fases secundárias $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ (JCPDS: 32-71) e $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS: 50-1718) podendo estar relacionado à evaporação dos íons de Na^+ e Bi^{3+} que tendem a ser voláteis em temperaturas mais elevadas. A fase $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$ também foi verificada na cristalização do compósito NBT-BT6/CFO nos estudos de Deng *et al.* [30] e Pal *et al.* [29] que sinterizaram convencionalmente em 1010 °C por 60 min e 1100 °C por 180 min, respectivamente.

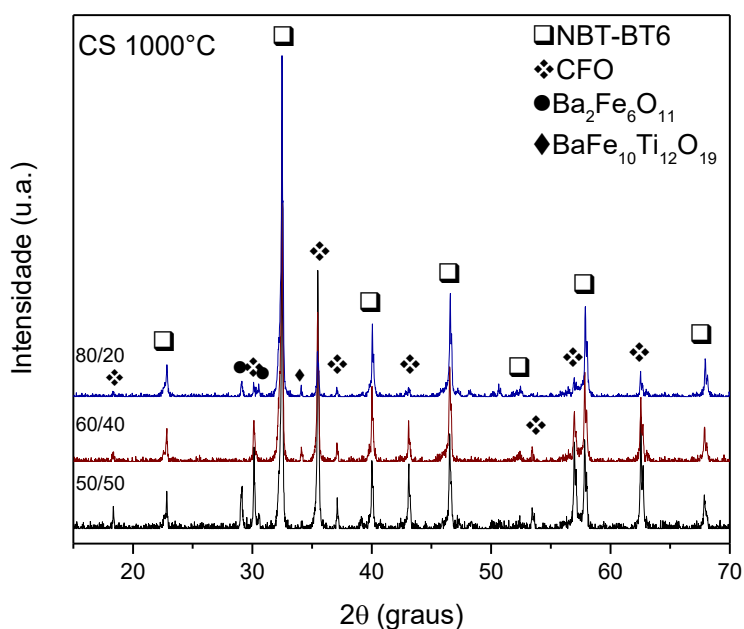


Figura A.1: Difratoogramas das amostras sinterizadas convencionalmente a 1000 °C por 60 minutos.

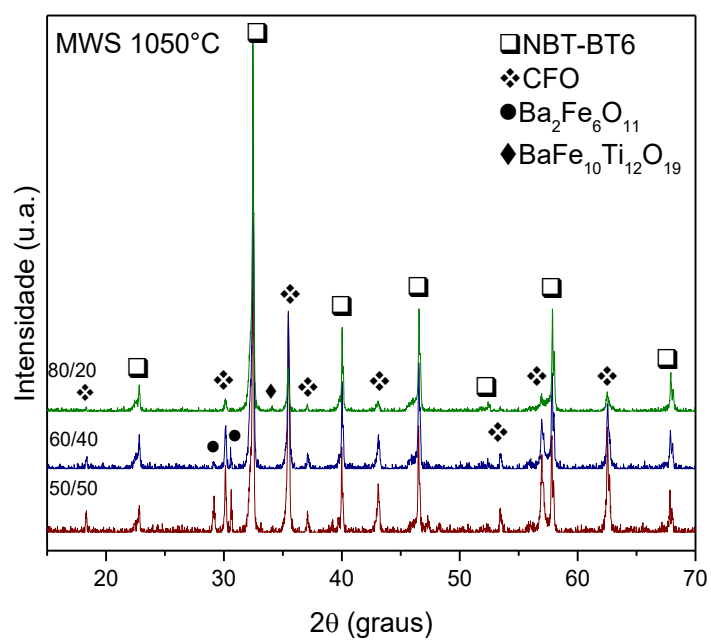


Figura A.2: Difratogramas das amostras sinterizadas assistidas por micro-ondas a 1050 °C por 5 minutos.

APÊNDICE B

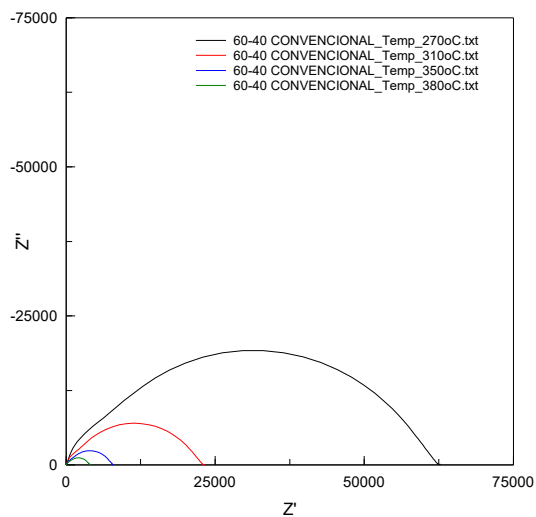
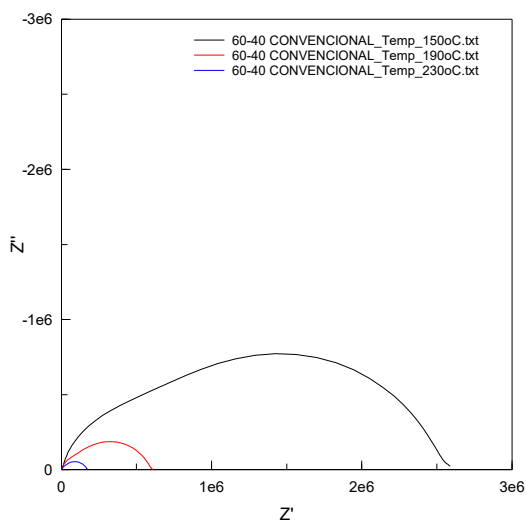
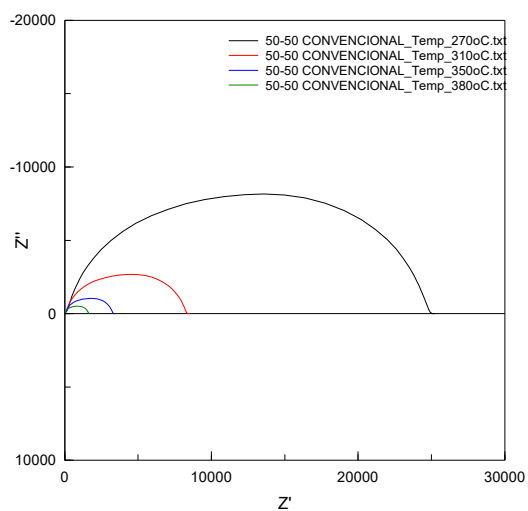
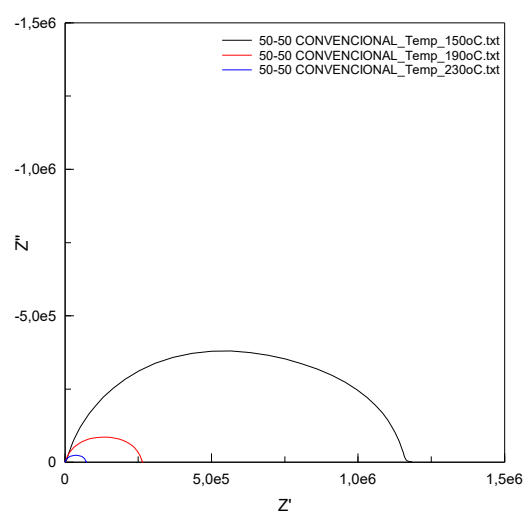
B.1 Medidas de impedância complexa dos compósitos particulados sinterizados

Foi realizada a análise de impedância complexa das amostras CS e MWS em todas as composições estudadas em temperaturas diferentes (150 – 380 °C), em um equipamento de espectroscopia de impedância complexa (*Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer*), com amplitude de tensão de 500 mV e faixa de frequência de 1Hz a 1MHz. As medidas de impedância foram realizadas nas amostras com os eletrodos de prata depositados e curados a 750 °C por 1 hora.

Na técnica de espectroscopia de impedância, os dados de impedância são representados no plano complexo, onde a parte real (Z') e a componente imaginária (Z'') da impedância são plotadas de forma conjunta. Os valores destas duas componentes, Z' e Z'' , são apresentadas por meio dos gráficos de Nyquist [125]. Nas Figuras B.1 e B.2 estão apresentados os gráficos de Nyquist das amostras CS e MWS, respectivamente. Todas as amostras com composições 50/50 e 60/40 apresentaram semicírculos completos, independentemente da temperatura analisada e do método de sinterização utilizado. No caso das amostras 80/20 CS e MWS, foram observados semicírculos incompletos nas temperaturas mais baixas. Para a 80/20 CS o semicírculo foi totalmente formado a partir de 270 °C e em 310 °C para a amostra 80/20 MWS, isto está relacionado a maior quantidade da fase ferroelétrica (NBT-BT6) nestas amostras, pois esta fase é menos condutora [125,126].

A intersecção do semicírculo com o eixo real (Z'), a baixas frequências, representa a resistência total da amostra [126,127]. Com o aumento da temperatura foi observado em todas as amostras independentemente do método de sinterização um decréscimo no diâmetro do semicírculo, demonstrando um decréscimo na resistência da amostra, como esperado. Em relação às diferentes composições avaliadas foi verificada uma diminuição da resistência total da amostra com o aumento do teor de CFO no compósito, onde as amostras 50/50 CS e MWS apresentaram os menores valores de resistência total. Este comportamento também foi verificado por Kiran *et al.*[38] e Shankar *et al.* [127] nos compósitos $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ – $MnFe_2O_4$ e $BaTiO_3$ – $CoFe_2O_4$, respectivamente. Os valores de resistência total tanto em função da temperatura quanto da composição estão apresentados para as amostras CS e MWS nas Tabelas B.1 e B.2, respectivamente. Estes resultados

ratificam os resultados das propriedades piezoelétricas apresentadas no capítulo 2, os quais apresentaram uma diminuição do coeficiente de piezoeletricidade com o aumento do teor de CFO nas amostras, tendo com um dos fatores a redução de resistividade dos compósitos.



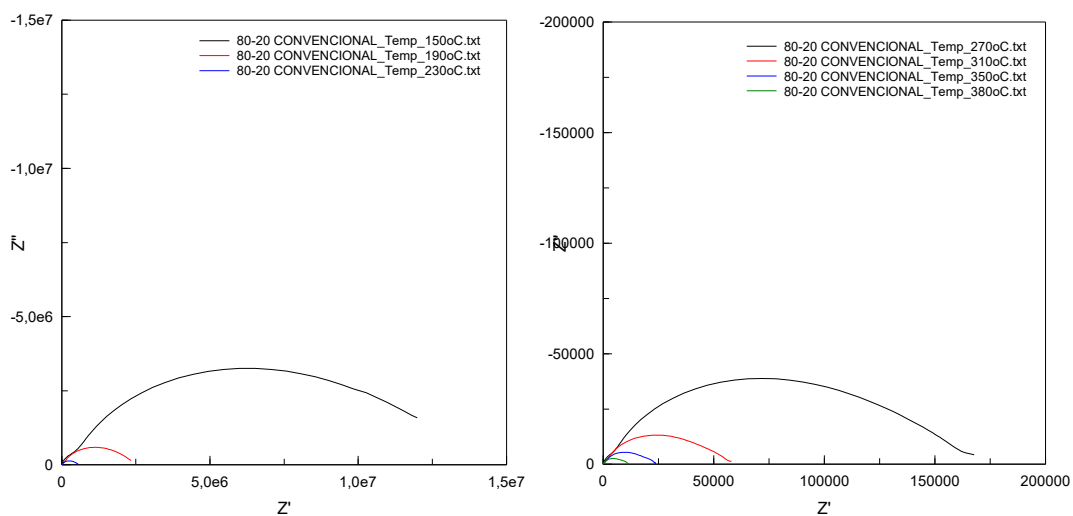
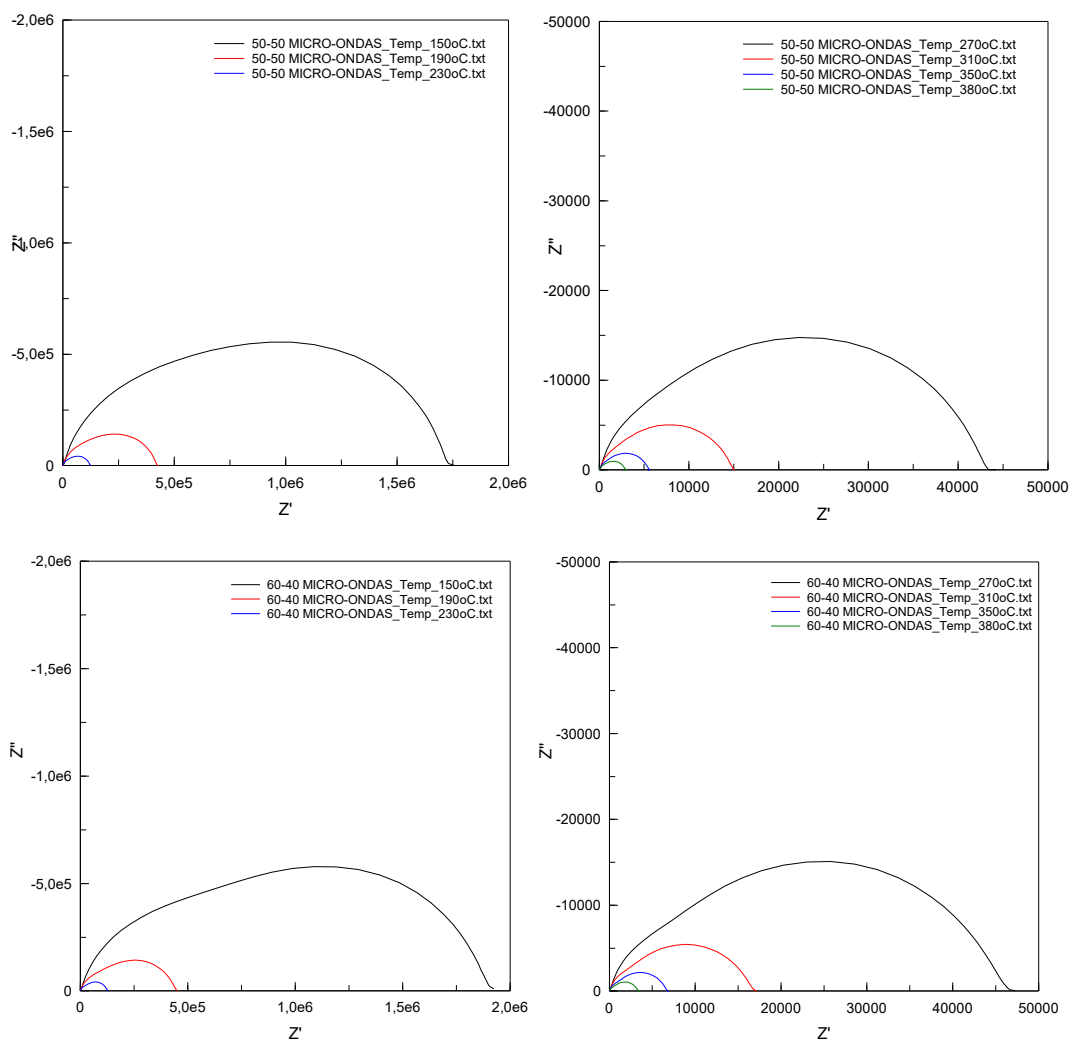


Figura B.1: Gráficos de Nyquist das amostras CS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.



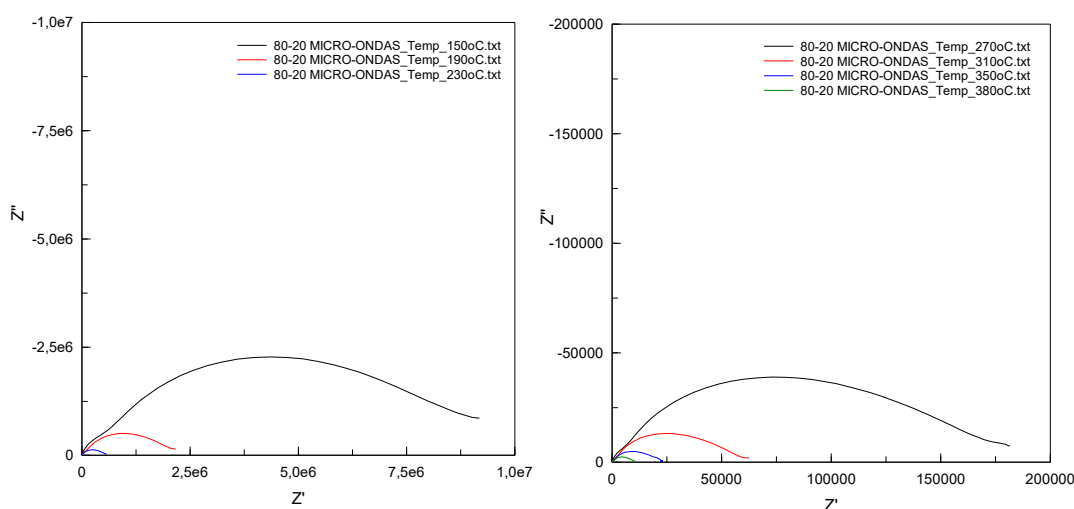


Figura B.2: Gráficos de Nyquist das amostras MWS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.

Tabela B.1: Valores de resistência total das amostras CS nas diferentes composições avaliadas em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R _t 5/5 CS (Ω)	R _t 6/4 CS (Ω)	R _t 8/2 CS (Ω)
150	1,17 x10 ⁵	2,59E+06	1,20 x10 ⁷
190	2,65 x10 ⁵	6,10 x10 ⁵	2,34 x10 ⁶
230	7,33x10 ⁴	1,77 x10 ⁵	5,59 x10 ⁵
270	2,51 x10 ⁴	6,28 x10 ⁴	1,68 x10 ⁵
310	8,41 x10 ³	2,31 x10 ⁴	5,80 x10 ⁴
350	3,35 x10 ³	7,85 x10 ³	2,37 x10 ⁴
380	1,65 x10 ³	4,05 x10 ³	1,14 x10 ⁴

Tabela B.2: Valores de resistência total das amostras MWS nas diferentes composições avaliadas em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R _t 5/5 MWS (Ω)	R _t 6/4 MWS (Ω)	R _t 8/2 MWS (Ω)
150	1,75 x10 ⁶	1,92 x10 ⁶	9,18 x10 ⁶
190	4,30 x10 ⁵	4,54 x10 ⁵	2,17 x10 ⁶
230	1,25 x10 ⁵	1,31 x10 ⁵	5,76 x10 ⁵
270	4,34 x10 ⁴	4,73 x10 ⁴	1,82 x10 ⁵
310	1,50 x10 ⁴	1,72 x10 ⁴	6,27 x10 ⁴
350	5,60 x10 ³	6,73 x10 ³	2,31 x10 ⁴

380	2,94 x10 ³	3,40 x10 ³	1,07 x10 ⁴
-----	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Tendo-se os valores de resistência (R) de cada amostra, pode-se calcular a condutividade (s) através da expressão:

$$s = 1/R * l/s,$$

onde l/s é o parâmetro geométrico, l sendo a espessura, e s a área em contato com os eletrodos.

As curvas que representam a relação entre a condutividade e a temperatura ($\text{Log} \times 1000/T(\text{K})$) dos compósitos particulados obtidos em diferentes composições e sinterizados convencionalmente e assistidos por micro-ondas, estão apresentadas nas Figuras B.3 a e b, respectivamente. Estas curvas foram plotadas seguindo a equação de Arrhenius [125]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right)}$$

Onde, k_b é a constante de Boltzmann, E_a é a energia de ativação e σ_0 é um fator pré-exponencial. Por meio da inclinação das curvas, os valores de E_a total das amostras foram obtidos, os quais estão apresentados na Tabela B.2.

Pelas curvas, foram observados comportamentos semelhantes entre as amostras sinterizadas CS e MWS, nos quais há indicações que a adição de ferrita contribuiu para o aumento da condutividade do compósito, onde, a composição 80/20 apresentou uma menor condutividade, e as composições 50/50 e 60/40 condutividades semelhantes. Esta diminuição de condutividade elétrica com o aumento da fase ferrita de cobalto também foi observado por Sharma *et al.*[128] e Shankar *et al.*[129] nos sistemas magnetoelétricos BCZT-CFO e CFO-BT, respectivamente. Em relação à E_a , foram observados valores semelhantes para todas as amostras, os quais foram $< 1\text{eV}$. Autores que reportaram valores de E_a para compósitos magnetoelétricos [127,129] e para a fase NBT-BT6 pura [125] relacionaram os valores de $E_a < 1\text{eV}$ às vacâncias de oxigênio presentes nas amostras.

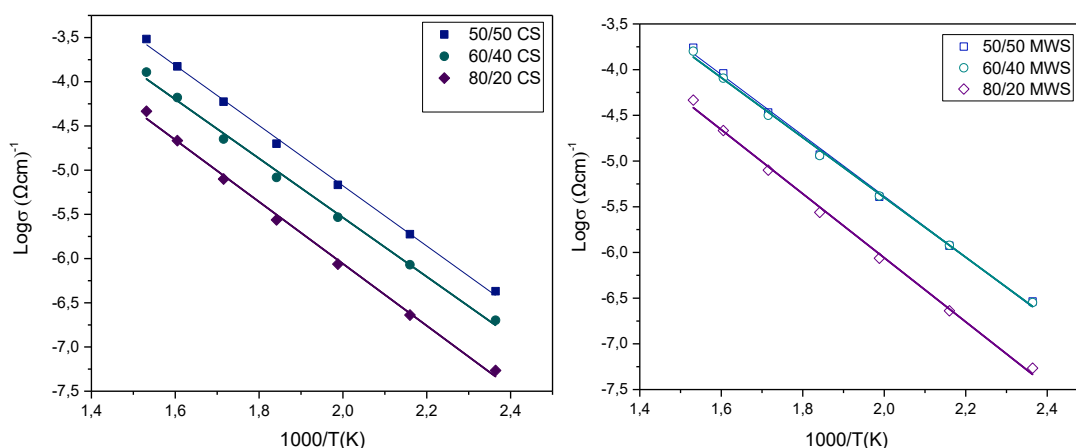


Figura B.3: Curvas de Arrhenius ($\text{Log}\sigma \times 1000/T(K)$) das amostras CS (a) e MWS(b) nas diferentes composições avaliadas.

Tabela B.2: Valores de E_a total das amostras CS e E_a total das amostras MWS.

Composição	CS - E_a (eV)	MWS - E_a (eV)
50-50	$0,68 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$
60-40	$0,66 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,01$
80-20	$0,69 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$

Por meio dos Gráficos de Nyquist foi possível observar a possível presença de dois semicírculos em todas as composições. Com o intuito de realizar a separação dos semicírculos para avaliar a E_a relacionada a cada um destes semicírculos, as curvas em diferentes temperaturas dos Gráficos de Nyquist foram fitadas com um circuito equivalente composto de dois circuitos RC em paralelo, em série. Os dados obtidos foram utilizados para a construção das curvas de Arrhenius. Neste caso, não foi possível determinar o parâmetro geométrico das duas fases em separado. Por este motivo chamamos a condutividade determinada das duas fases em questão de condutividade aparente.

As curvas apresentadas nas Figuras B.4 e B.5, assim como as curvas apresentadas na Figura B.3, mostram comportamentos semelhantes para os semicírculos de alta e baixa frequência das amostras sinterizadas CS e MWS. Nota-se que, com exceção da composição 80-20, para as outras composições, os valores de energia de ativação de condução do semicírculo em altas frequências, é menor do que a do semicírculo em baixas

frequências, Tabelas B.3 e B.4. Esta informação é um indicativo de que, o primeiro semicirculo a altas frequências podem ser atribuídos à fase mais condutora, CFO [94].

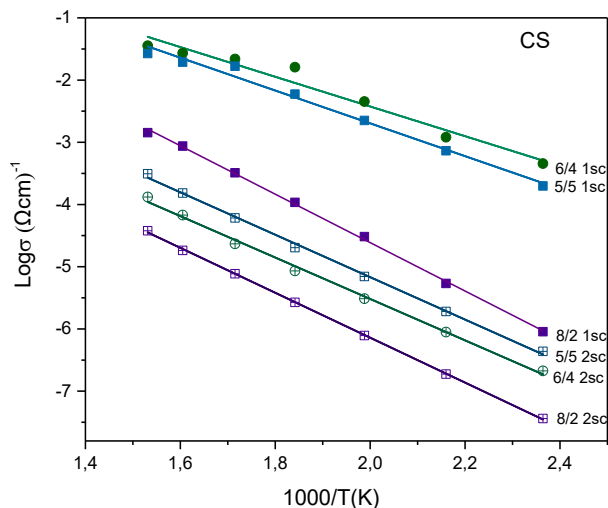


Figura B.4: Curvas de Arrhenius (condutividade aparente) das fases representadas pelos semicirculos em altas (1sc) e baixas (2sc) frequências das amostras CS.

Tabela B.3: Valores de E_a dos semicirculos das amostras MWS.

Composição	1º semicirculo (altas frequências) E_a (eV)	2º semicirculo (baixas frequências) E_a (eV)
50-50CFO	$0,52 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,01$
60-40CFO	$0,47 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,02$
80-20CFO	$0,77 \pm 0,01$	$0,710 \pm 0,004$

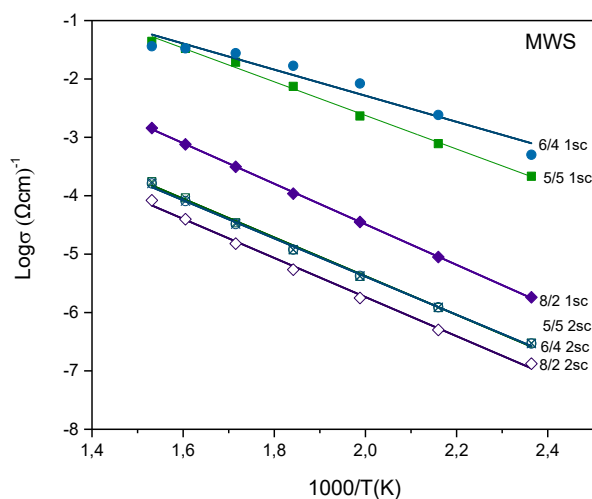


Figura B.5: Curvas de Arrhenius dos semicírculos (condutividade aparente) das fases representadas pelos semicírculos em altas (1sc) e baixas (2sc) frequências das amostras MWS.

Tabela B.4: Valores de E_a dos semicírculos das amostras MWS.

Composição	1° semicírculo (altas frequências) E_a (eV)	2° semicírculo (baixas frequências) E_a (eV)
50-50CFO	$0,57 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$
60-40CFO	$0,44 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,01$
80-20CFO	$0,77 \pm 0,005$	$0,69 \pm 0,001$

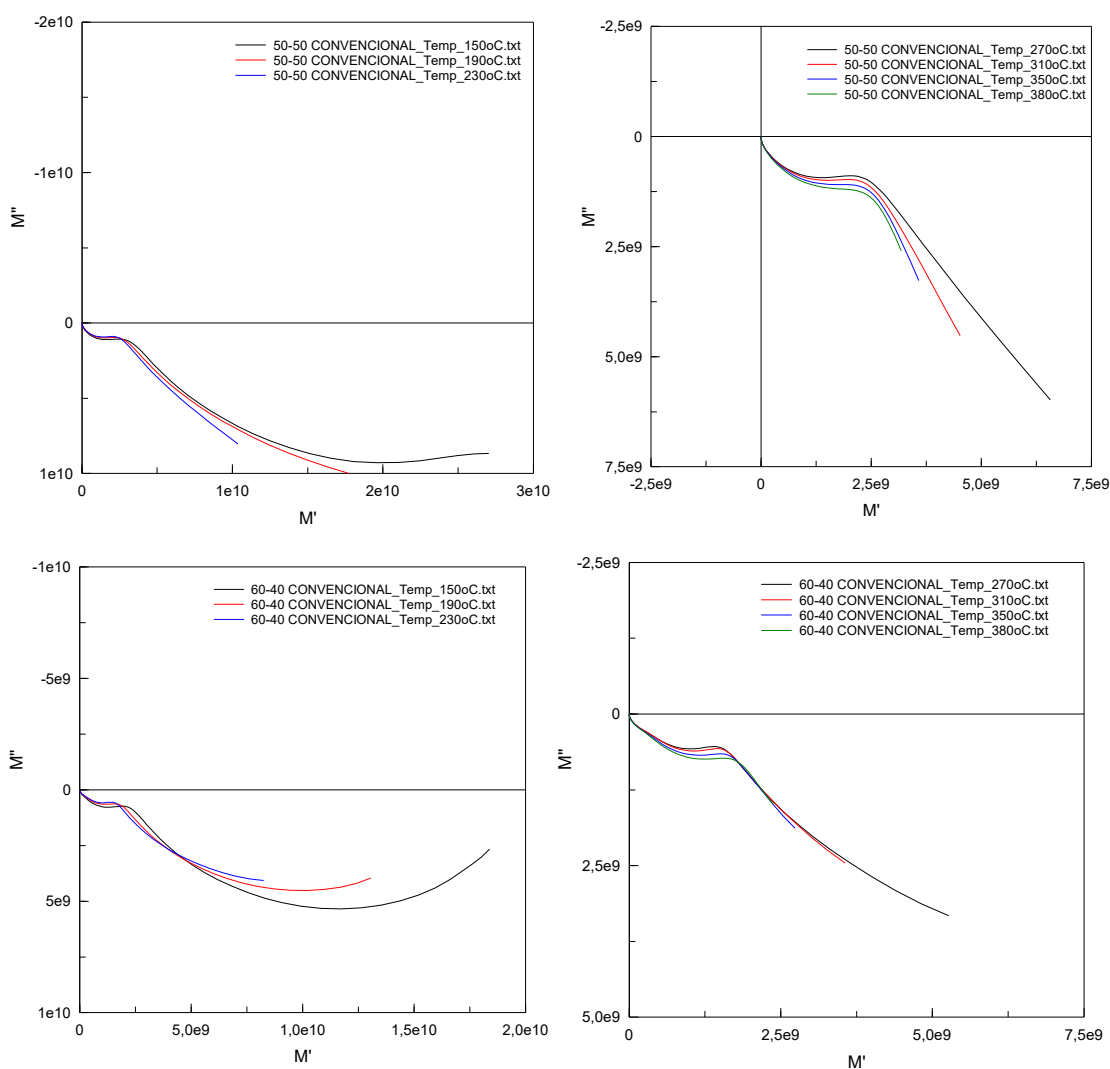
O módulo elétrico, um dos formalismos da impedância complexa, permite que mecanismos de transporte elétrico como condutividade e tempo de relaxação dos materiais seja analisado [38]. Pelos gráficos de módulo elétrico das amostras CS e MWS, Figuras B.6 e B.9, respectivamente, nos quais estão plotados os planos de M' (parte real) e M'' (parte imaginária), foi possível identificar dois semicírculos, completos ou incompletos, indicando a presença de dois fenômenos de relaxação em todas as composições. Sendo que os valores de frequência aumentam da esquerda para direita.

Foi possível observar que o valor de máximo de M'' dos semicírculos em baixas frequências tende a diminuir com aumento de temperatura até 270 °C, após esta temperatura o valor máximo de M'' aumenta com o aumento de temperatura, esta mudança de comportamento nesta faixa de temperatura 270 – 310 °C pode indicar um evento relacionado à fase ferroelétrica do composto, o NBT-BT6. Lembramos que foi observado nos resultados de constante dielétrica em função da temperatura, cap.2, uma anomalia dielétrica nesta faixa de temperatura que é relacionada à mudança de fase do NBT-BT6. Assim, podemos relacionar o semicírculo em baixas frequências de todas as amostras à fase ferroelétrica do composto, o que confirma os resultados de impedância (Z), em que relacionamos os semicírculos em altas frequências à fase mais condutora, CFO, e portanto, o semicírculo a baixas frequências estaria relacionado à fase menos condutora, NBT-BT6.

Nas Figuras B.7 e B.10 estão apresentados os resultados de M'' em função da frequência das amostras CS e MWS, respectivamente. Destes resultados, foi verificado um deslocamento dos picos com o aumento da temperatura para valores de frequências

mais altos para todas as amostras independente do método de sinterização utilizado, o que pode ser atribuído à mudança dos tempos de relaxação das amostras e ao comportamento do tipo non-Debye dos compostos [127,129].

Em relação ao aumento do teor de ferrita nas amostras, Figuras B.8 e B.11, também foi verificado um deslocamento dos picos dos picos nos gráficos de $M'' \times \log f$ para valores mais altos de frequência. Iso pode indicar uma diminuição do tempo de relaxação do composto em relação ao teor de CFO, além disso, mostrou que o fenômeno de relaxação é dependente deste [38].



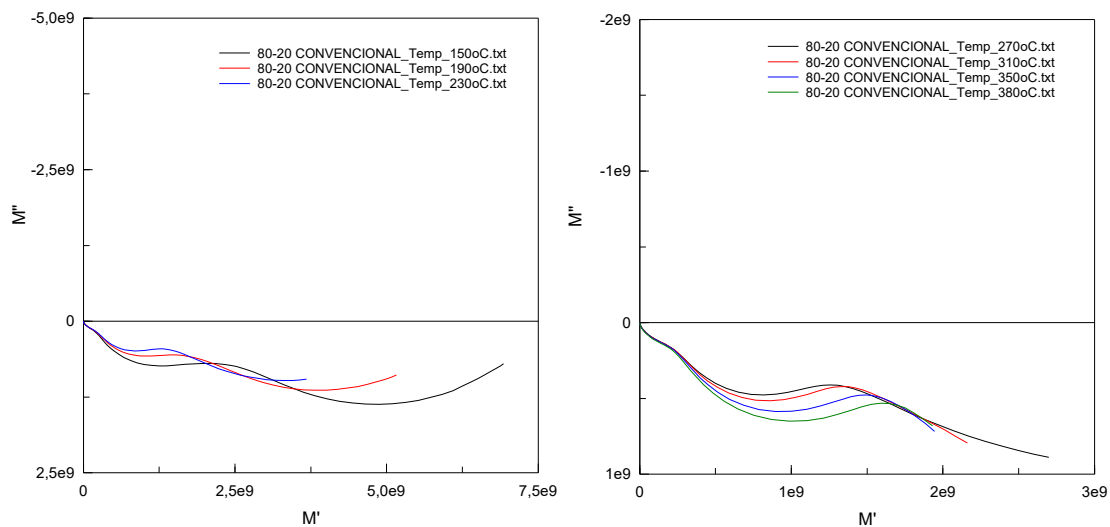
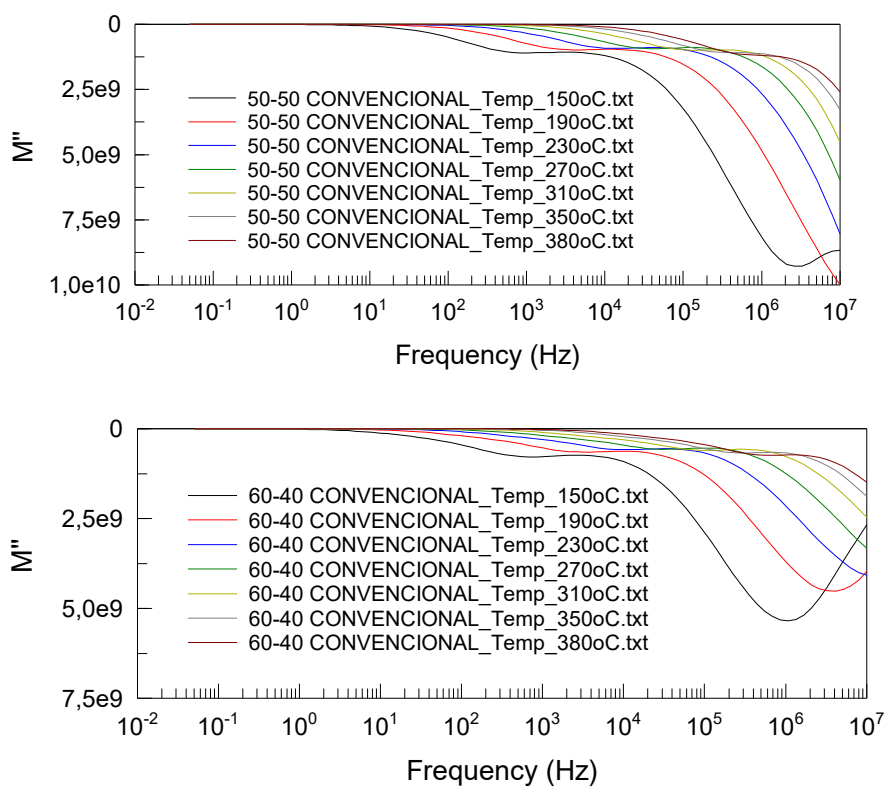


Figura B.6: Plano complexo do módulo elétrico das amostras CS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.



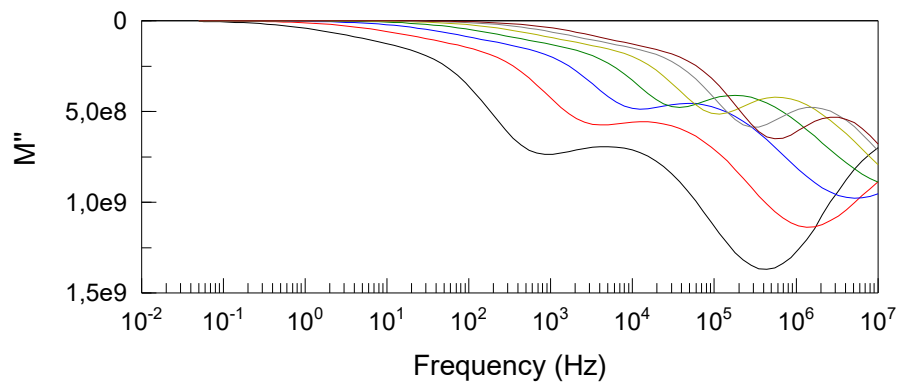


Figura B.7: Parte imaginária (M'') em função da frequência das amostras CS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.

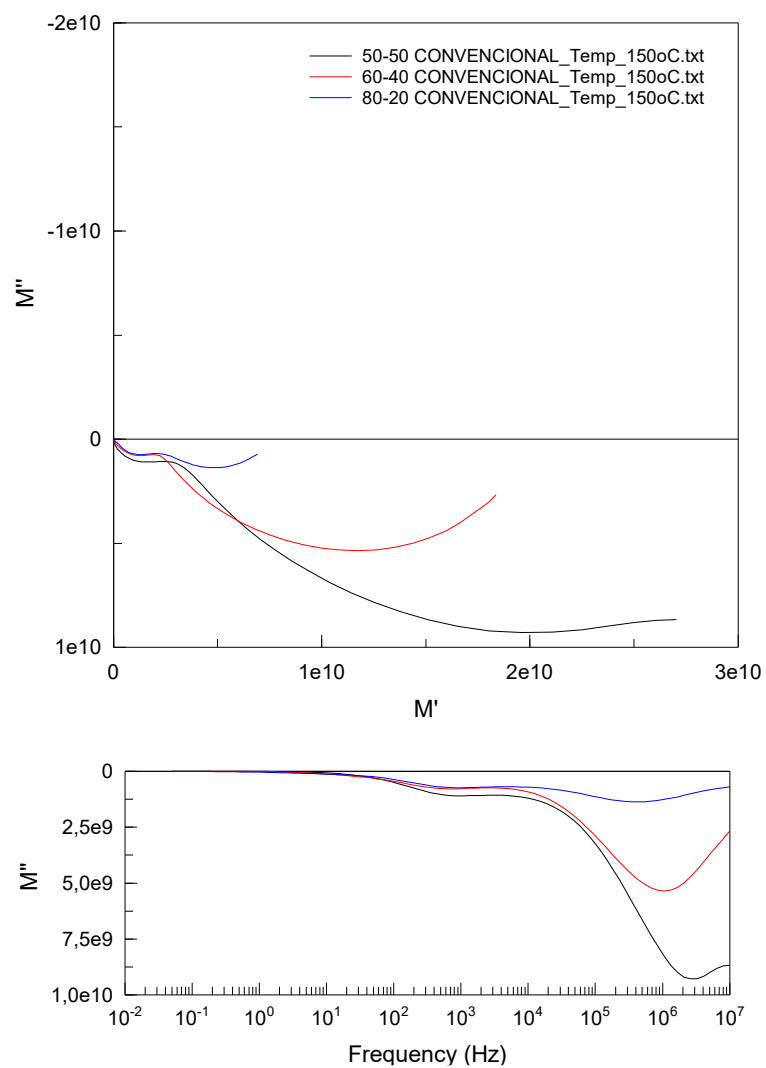
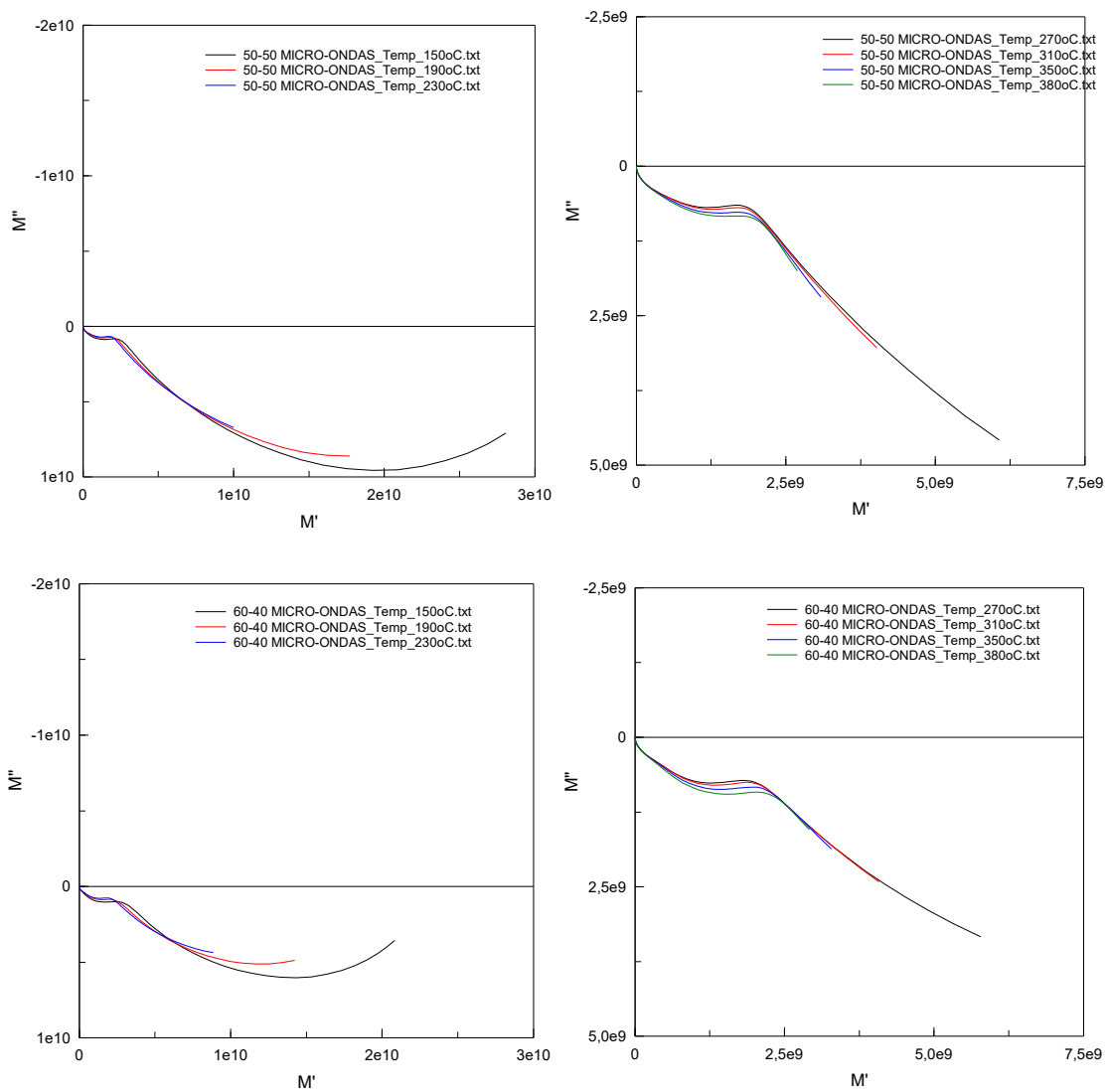


Figura B.8: Plano complexo do módulo elétrico das amostras CS, (a) e M'' em função da frequência (b) das diferentes composições avaliadas em 150 °C.



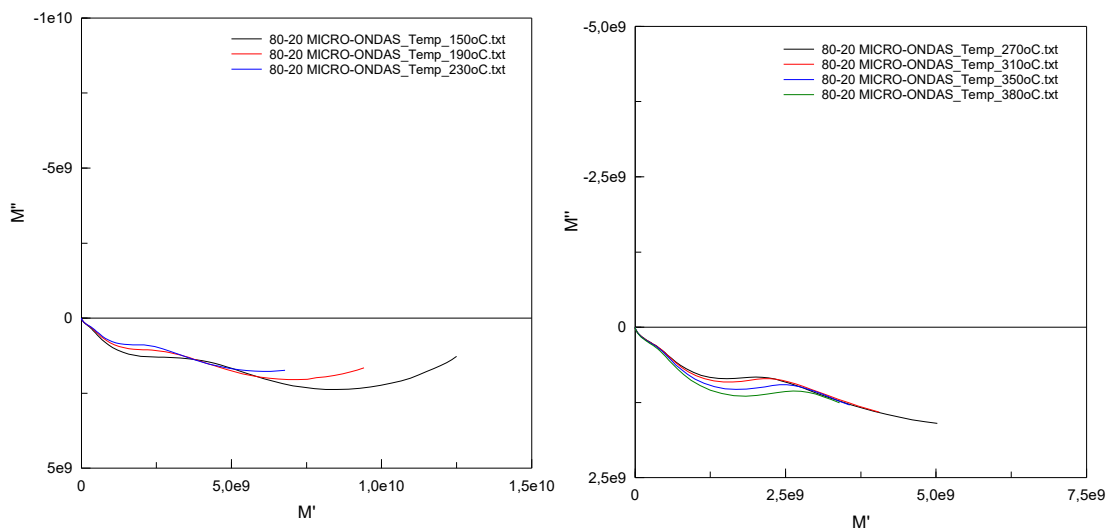
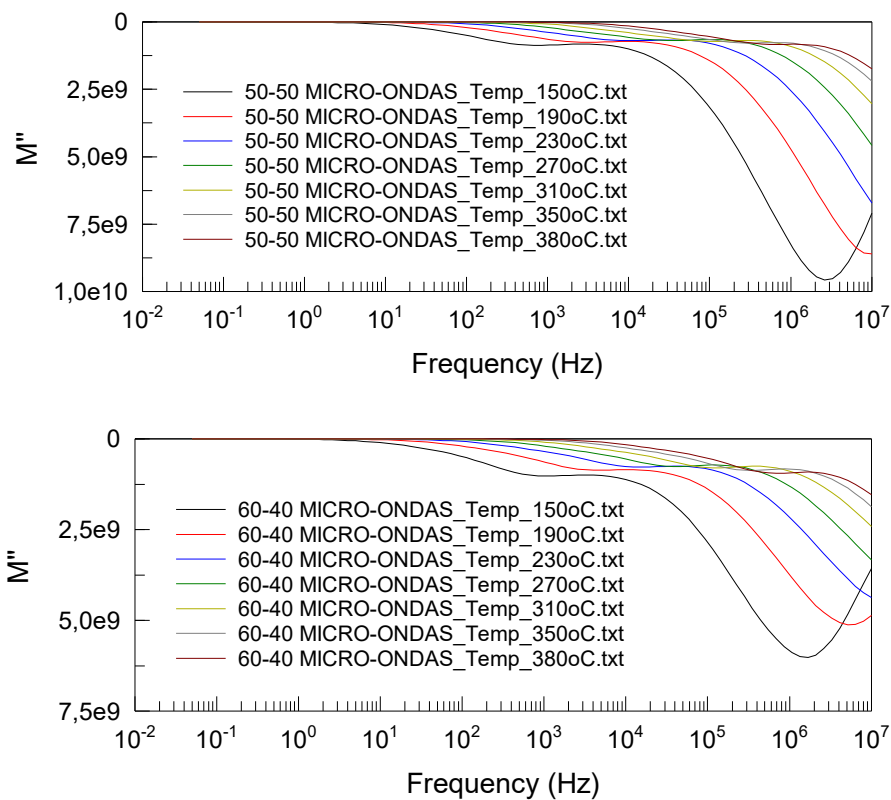


Figura B.9: Plano complexo do módulo elétrico das amostras MWS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.



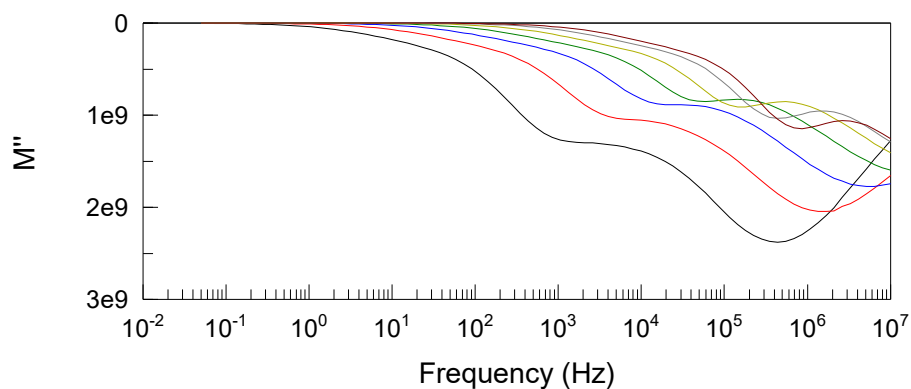


Figura B.10: Parte imaginária (M'') em função da frequência das amostras MWS das diferentes composições avaliadas, em diferentes temperaturas.

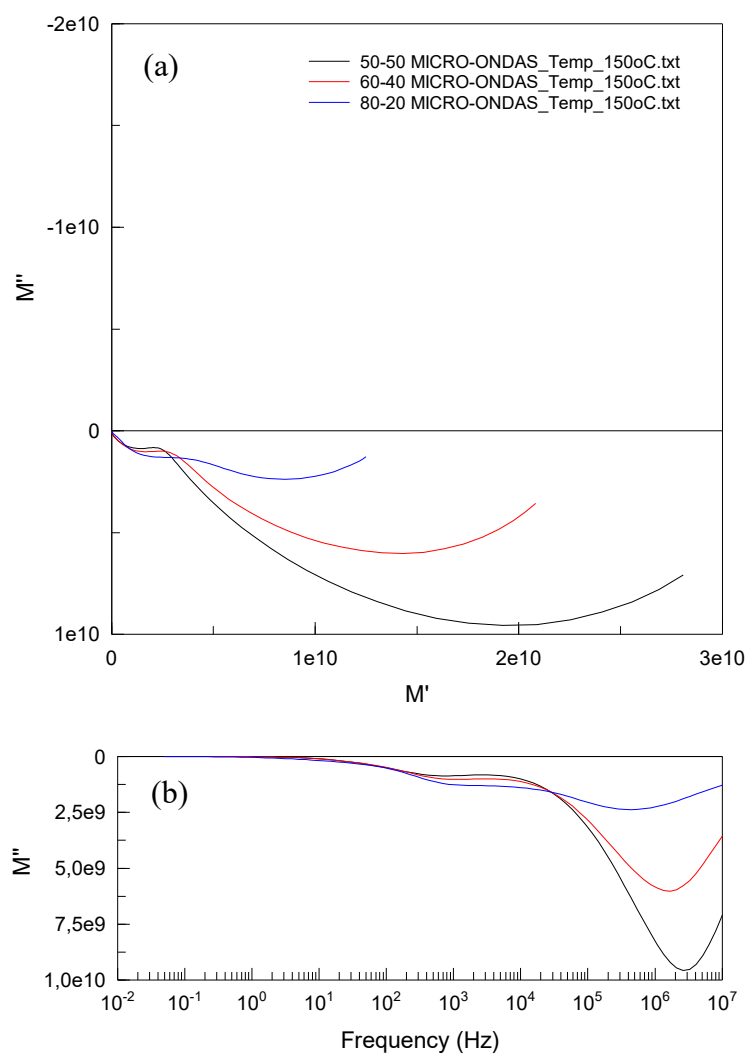


Figura B.11: Plano complexo do módulo elétrico das amostras MWS, (a) e M'' em função da frequência (b) das diferentes composições avaliadas em 150 °C.