

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

**COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE COMPÓSITO
MULTIFERROICO HETEROESTRUTURADO BIFÁSICO DE
CFO E PZT PREPARADO ELETROQUIMICAMENTE**

Lázaro José Dalla Costa Júnior*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICA
APLICADA.

Orientador: Prof. Dr. Adílson J. A. de Oliveira

* bolsista CAPES

São Carlos - SP

2023




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

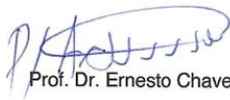
Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Lázaro José Dalla Costa Junior, realizada em 12/07/2023.

Comissão Julgadora:

Documento assinado digitalmente
 ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA
Data: 14/07/2023 12:54:27-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFSCar)




Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)



Prof. Dr. Alexandre José Gualdi (UFSCar)



Prof. Dr. Letícia Maria de Oliveira (UNIVASF)

Documento assinado digitalmente
 PAULO EDUARDO NARCIZO DE SOUZA
Data: 17/07/2023 15:24:23-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza (UnB)

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

Dedico este trabalho a minha família

"Feo, fuerte y formal"

- *O carniçal*

(*Fallout, Tim Cain*)

“De pé famélicos da terra. De pé ó vítimas da fome”

- *Pierre de Geyter* -

(A Internacional, Eugenne Pottier)

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais Lázaro e Cidália (*in memoriam*), que as suas maneiras tornaram minha jornada até aqui possível.

Ao meu bom irmão de sangue e ‘de armas’ Leonardo por sempre me salvar do abismo.

A todos os meus professores da pré-escola ao doutorado, que em suas mais variadas maneiras me ensinaram a construir o meu saber durante minha longa, porém muito jovem caminhada acadêmica.

A todos os profissionais auxiliares das escolas e universidades que estudei por manter o sistema funcionando e cuidar dos alunos.

A todos os meus colegas de trabalho e estudo que a suas maneiras me permitiram aprender a ficar sempre alerta e a me defender contra os perigos e ciladas do mundo e da sociedade.

A CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

CE: Contra-Eletrodo

CFO: Ferrita de cobalto

CV: *Cyclic Voltammetry*

E_{pico} : Potencial de Pico

ES: Eletrólito de Suporte

ET: Eletrodo de Trabalho

EPD : Electrophoretic Deposition

H_{ads} : Hidrogênio adsorvido

J_{pico} : Densidade de corrente de pico

$J_{t \rightarrow \infty}$: Densidade de corrente em tempos grandes

T: Temperatura de realização da medida

v: Velocidade de varredura da CV

$\Delta E_{\text{início}}$: Variação de potencial de início

λ_{CoFe} : Carga de deposição de CoFe_2

λ_{An} : Carga da anodização de CoFe_2

$\sigma_{\lambda_{\text{CoFe}}}$: Desvio padrão da carga de deposição da liga CoFe_2

$\sigma_{\lambda_{\text{An}}}$: Desvio padrão da carga de deposição de Platina

PZT: Titanato zirconato de chumbo

MBE : Molecular Beam Epitaxy

PLD : Pulsed Laser Deposition

H_c : Campo Coercitivo

Mr: Magnetização Remanente

M_s : Magnetização de Saturação

E_c : Campo Coercivo

P_R : Polarização Remanente

P_S : Polarização de saturação

N : Sobrepotencial

n: Rendimento

LISTA DE TABELAS

TABELA3.1-Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 para a obtenção das heteroestruturas.....	68
TABELA3.2-Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 para a obtenção das heteroestruturas.....	68
TABELA3.3-Amostras e suas condições experimentais.....	69
TABELA3.4-Respostas analisadas pelo planejamento fatorial 2^2 e 2^3	69
TABELA4.1-Massas eletrodepositadas em diferentes regiões do voltamograma, suas expectativas teóricas e o rendimento.....	78
TABELA4.2-Parâmetros de rede das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT antes e depois da deposição do PZT.....	84
TABELA4.3-Estequiometria das amostras sintetizadas.....	86
TABELA4.4-Dimensões médias dos grãos das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV antes e depois da deposição de PZT.....	88
TABELA4.5-Valores de polarização remanentes das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT.....	91
TABELA4.6-Valores de campo coercivo das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT.....	92
TABELA4.7-Propriedades magnéticas das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT em diferentes temperaturas.....	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA1.1-Representação do acoplamento de campos em materiais com ordenamentos ferróicos distintos.....	19
FIGURA1.2-Geometria das morfologias possíveis para controlar comportamentos multiferróicos.....	21
FIGURA1.3-Representação do ordenamento dos momentos magnéticos em um sistema paramagnético.....	32
FIGURA1.4-Suscetibilidade magnética de um superparamagneto em função da temperatura.....	33
FIGURA1.5-Comportamento da função de Langevin.....	33
FIGURA1.6-Representação de uma estrutura bidimensional formando uma rede ferromagnética.....	34
FIGURA1.7-Magnetização normalizada em função da temperatura de um material ferromagnético.....	36
FIGURA1.8Representação de uma rede cristalina ferrimagnética genérica, que consiste em duas sub-redes magnéticas com orientações antiparalelas, porém com momentos magnéticos distintos.....	40
FIGURA1.9Recíproca da suscetibilidade magnética de um ferrimagneto em função da temperatura.....	43
FIGURA1.10Magnetização resultante da interação entre a sub-rede A (MA) e a sub-rede B (MB) depende da temperatura de Néel ferrimagnética (Tc).....	43
FIGURA1.11Ciclo de histerese representando a curva de magnetização de um material em diferentes configurações de ângulos entre o eixo de fácil magnetização da amostra e o campo magnético aplicado.....	44
FIGURA1.12 Polarizações elétricas em causadas em materiais dielétricos por um campo elétrico AC em função da frequência.....	47
FIGURA1.13Ilustração de eletrodeposição onde temos o contra eletrodo (CE), o eletrodo de trabalho (ET) e eletrodo de referência (ER).....	52
FIGURA1.14Ilustração de um processo de anodização onde temos um contra-eletrodo (CE), um eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo de referência (ER).....	54
FIGURA1.15Ilustração do processo de eletroforese.....	55
FIGURA3.1 Fluxograma da síntese eletroquímica do compósito bifásico e lamelar PZT/CFO sobre substrato de Ti Em (a) temos o substrato cortado, em (b) o mesmo limpo com banho ácido a quente, em (c) temos a liga CoFe_2 eletrodepositada, em (d) o filme de CFO e em (e) o filme de PZT eletrodepositado sobre o filme de CFO.....	58
FIGURA3.2Foto de substratos de Titânio com PZT (a) e CFO (b) depositados eletroquimicamente.....	59
FIGURA3.3Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.....	61

FIGURA3.4Célula eletroquímica de 3 eletrodos montada para deposição do filme da liga CoFe_2	62
FIGURA3.5Célula eletroquímica de 3 eletrodos montada para crescimento do filme cerâmico CoFe_2O_4	63
FIGURA3.6Célula eletroquímica de 2 eletrodos montada para deposição eletroforética do filme cerâmico de PZT.....	64
FIGURA3.7Interior do difratometro de raios X utilizado nas difratometrias de raios X.....	65
FIGURA3.8Microscópio eletrônico utilizado nas microscopias e espectroscopia de dispersão de raio X.....	66
FIGURA3.9Sistema de medição de propriedades magnéticas com sonda SQUID.....	67
FIGURA4.1Voltamograma da superfície de Au entre os potenciais de 0,05 e 1,8 V em H_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ . $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 26^\circ\text{C}$	70
FIGURA4.2Voltamograma com a região de adsorção de H_2 hachurada da superfície de Pt sobre Ti 0,05 e 1,4 V em H_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ . $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 26^\circ\text{C}$	71
FIGURA4.3Voltamograma e Gravivoltamograma da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Au utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s^{-1} e 26°C	72
FIGURA4.4Amperograma e Graviamperograma da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Au utilizando a solução de deposição e um potencial constante de -1060 mV por 1200 s a 26°C	74
FIGURA4.5Amperograma e Graviamperograma da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Au utilizando a solução de deposição e um potencial constante de -1160 mV por 1200 s a 26°C	74
FIGURA4.6Voltamograma e sua primeira derivada da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s^{-1} e 26°C	75
FIGURA4.7Voltamogramada eletrodeposição de Co sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s^{-1} e 26°C	76
FIGURA4.8Voltamograma de Fe sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s^{-1} e 26°C	76
FIGURA4.9Voltamogramas da eletroxidação do KOH 1 mol L ⁻¹ ; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 26^\circ\text{C}$; sobre o filme de CoFe_2	77
FIGURA4.10Mapa de respostas do planejamento fatorial para o rendimento e o seu diagrama de Pareto.....	78
FIGURA4.11Mapeamento do planejamento fatorial J_{pico} e o seu diagrama de Pareto.....	79

FIGURA4.12Mapeamento das respostas do planejamento fatorial para J_{infinito} e seu diagrama de Pareto.....	79
FIGURA4.13Voltamogramas da eletroxidação do KOH 1 mol L ⁻¹ ; $v = 20$ mV.s ⁻¹ ; T = 26 °C; sobre o filme de CoFe ₂	81
FIGURA4.14Amperogramas da eletro-oxidação da liga CoFe ₂ em KOH 1 mol.L ⁻¹ , T = 26 °C a potenciais constantes de 700 mV por 2300 s em substrato de Ti.....	82
FIGURA4.15Padrões de difração das amostras (a) Ti/CFO1060mV (b)Ti/CFO1160mV, (c) Ti/CFO1060mV/PZT e (d) Ti/CFO1160mV/PZT.....	84
FIGURA4.16Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X das amostras (a) Ti/CFO1060mV, (b) Ti/CFO1060mV/PZT, (c) Ti/CFO1160mV e (d) Ti/CFO1160mV/PZT.....	85
FIGURA4.17Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti/CFO1060mV (a) e Ti/CFO1160Mv (b) com aumento de 20000x.....	87
FIGURA4.18Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti/CFO1060mV/PZT (a) e Ti/CFO1160Mv/PZT (b) com aumento de 20000x..	87
FIGURA4.19Representação gráfica da morfologia lateral do compósito obtido.....	88
FIGURA4.20Ciclos de histerese elétrica da amostra TI/CFO1060mV/PZT em diferentes frequências com campo elétrico máximo de 30 kV/cm.....	89
FIGURA4.21Ciclos de histerese elétrica da amostra TI/CFO1160mV/PZT em diferentes frequências com campo elétrico máximo de 30 kV/cm.....	89
FIGURA4.22 - Magnetização em função do campo aplicado em 5 K e 400 K das amostras com 100 Oe (a), com 5 kOe (b), com 100 Oe e com 5 kOe (d) antes e depois da polarização.....	93
FIGURA4.23Magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra Ti/CFO1060mV (a), e Ti/CFO1160mV (b), em temperaturas de 5 até 400 K.....	95
FIGURA4.24Coercitividade em função da temperatura das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV 5 a 400 K.....	96
FIGURA4.25Anisotropia efetiva em função da temperatura das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV 5 a 400 K.....	97
FIGURA4.26Curvas de magnetização em função da temperatura das amostras Ti/CFO1060mV com 100 Oe (a), Ti/CFO1060mV com 5 kOe (b), Ti/CFO1160mV com 100 Oe (c) e Ti/CFO1160mV com 5 kOe (d).....	98
FIGURA4.27Magnetização em função do campo aplicado em 5 K e 400 K das amostras Ti/CFO1060mV com 100 Oe (a), Ti/CFO1060mV com 5 kOe (b), Ti/CFO1160mV com 100 Oe e Ti/CFO1160mV com 5 kOe (d) antes e depois da polarização.....	100
FIGURA4.28Coercividade em função da temperatura das amostras Ti/CFO 1060 mV / PZT, Ti/CFO 1060 mV / PZT Ti/CFO 1160 mV / PZT e Ti/CFO 1160 mV / PZT.....	101

FIGURA4.29Magnetização de saturação em função da temperatura das amostras <i>Ti/CFO 1060 mV/PZT</i> , <i>Ti/CFO 1060 mV/PZT</i> <i>Ti/CFO 1160 mV/PZT</i> e <i>Ti/CFO 1160 mV/PZT</i> , antes e depois da polarização.....	102
FIGURA4.30Anisotropia efetiva em função da temperatura das amostras <i>Ti/CFO 1060 mV/PZT</i> , <i>Ti/CFO 1060 mV/PZT</i> <i>Ti/CFO 1160 mV/PZT</i> e <i>Ti/CFO 1160 mV/PZT</i> , antes e depois da polarização.....	103
FIGURA4.31Variação de 400 a 5 K do quadrado da Magnetização normalizada pela Saturação para as amostras <i>Ti/CFO1060mV</i> , <i>Ti/CFO1060mV_PZT</i> e <i>Ti/CFO1060mV_PZT</i> polarizado.....	104
FIGURA4.32Variação de 400 a 5 K do quadrado da Magnetização normalizada pela Saturação para as amostras <i>Ti/CFO1060mV</i> , <i>Ti/CFO1060mV_PZT</i> e <i>Ti/CFO1060mV_PZT</i> polarizado.....	104
FIGURA4.33Superfície de resposta do planejamento fatorial (b) para a coercividade em 400 K	106
FIGURA4.34Diagrama de Pareto para a resposta de coercividade a 400K.....	107
FIGURA4.35Superfície de resposta do planejamento (b) para a Saturação.....	108
FIGURA4.36Diagrama de Pareto para a resposta de Saturação.....	108

RESUMO

Esta tese propôs uma nova rota de síntese da cerâmica compósita bifásica e lamelar de CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto) e o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (zirconato titanato de chumbo). A síntese dos filmes de CoFe_2O_4 foi realizada empregando as técnicas eletroquímicas de eletrodeposição, anodização e eletroforese. Duas condições de síntese foram testadas, diferindo nos potenciais aplicados. A primeira condição aplicando 1060 mV resultou em uma maior densidade de grãos de ferrita em comparação com a segunda aplicando 1160 mV. A fase $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ também foi sintetizada isoladamente. As análises estruturais revelaram a formação das fases ferrimagnéticas e ferroelétricas através da difração de raios-X. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou que, antes da síntese da fase ferroelétrica, a ferrita de cobalto apresentava grãos em formato de ortorrômbicos com dimensões na escala de micrômetros. Ao investigar a magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas, foram observados comportamentos característicos de um ferrimagneto, com a magnetização remanente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) dependentes da temperatura, sendo a amostra sintetizada a 1060 mV mostrou uma coercividade maior que a sintetizada a 1160 mV. Após a síntese do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, imagens de MEV mostraram que em ambas as amostras o filme de PZT apresentou alta porosidade. Embora não tenha sido observado o sinal magnetoelétrico, as amostras exibiram uma pequena polarização remanente e foi verificada mudança significativa na M_s e anisotropia magnética dos filmes, antes e depois da polarização das amostras, mas não em sua coercividade. Dessa forma, concluiu-se que a rota eletroquímica proposta permitiu a síntese de filmes multiferroicos.

ABSTRACT

This work proposed a new synthesis route for biphasic and lamellar composite ceramics of CoFe_2O_4 (cobalt ferrite) and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53};\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (lead zirconate titanate). The synthesis of CoFe_2O_4 films was performed using the electrochemical techniques electrodeposition, anodization and electrophoresis. Two synthesis conditions were tested, differing in applied potentials. The first condition applying 1060 mV resulted in a higher ferrite grain density compared to the second applying 1160 mV. The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53};\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ phase was also solo synthesized. Structural analyzes revealed the formation of ferrimagnetic and ferroelectric phases through X-ray diffraction. Scanning electron microscopy showed that, before the synthesis of the ferroelectric phase, cobalt ferrite had needle-shaped grains with dimensions in the micrometer scale, which resulted in a magnetic behavior like that of spin glass in relation to temperature. The magnetic characterization as a function of the magnetic field applied at different temperatures. For sample the synthesized sample being the 1060 mV present a higher coercivity than that synthesized at 1160 mV. After $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53};\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ synthesis, SEM images show that in both samples the PZT film showed high porosity. Although the magnetoelectric signal was not observed, the samples exhibited a small remanent polarization and a significant change was verified in the M_s and magnetic anisotropy of the films, before and after the polarization of the samples, but not in their coercivity. Thus, it was concluded that the proposed electrochemical route allowed the synthesis of multiferroic films.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	18
1.1 - Preâmbulo.....	18
1.2 - Estado da arte dos multiferroicos eletroquímicos.....	19
1.3 - Revisão Teórica.....	24
1.3.1 – Princípios de magnetismo.....	24
1.3.2 - Magnetismo em sólidos.....	32
1.3.3 – Paramagnetismo.....	35
1.3.4 – Ferromagnetismo.....	38
1.3.5 - A interação de troca.....	42
1.3.6 – Ferrimagnetismo.....	44
1.3.7 – Anisotropia magnética.....	48
1.3.9 – Magneto Estricção.....	51
1.3.10 – Ferroeletricidade e Piezoeletricidade.....	53
1.3.11 – Magnetoelasticidade.....	55
1.3.12 – Eletrodeposição.....	57
1.3.13 – Anodização.....	58
1.3.14 – Deposição eletroforética.....	59
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	62
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1 - Preparo dos substratos.....	63
3.2 - Reatores Eletroquímicos.....	64
3.3 - Soluções.....	65
3.4 - Instrumentação e procedimentos de síntese.....	66
3.4.1 - Eletrodeposição da liga CoFe_2	67
3.4.2 - Anodização da liga CoFe_2	67
3.4.3 - Deposição Eletroforética do PZT.....	68
3.4.4 - Tratamento térmico.....	69
3.5 - Instrumentação e procedimentos de caracterização.....	69
3.5.1 - Microestrutura.....	69
3.5.2 - Estequiometria.....	70

3.5.3 - Morfologia.....	70
3.5.4 - Magnetização.....	71
3.6 - Planejamento Fatorial.....	72
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1 - Preparo das amostras.....	76
4.1.1 - Área eletroativa dos substratos.....	76
4.1.2 - Eletrodeposição do filme da liga CoFe ₂	79
4.1.3 - Anodização da liga CoFe ₂	88
4.2 - Caracterização das amostras.....	91
4.2.1 - Difractometria de Raios X.....	91
4.2.2 - Espectroscopia de dispersão de energia de Raios-X.....	93
4.2.3 - Microscopia Eletrônica.....	95
4.2.4 - Comportamento ferroelétrico.....	97
4.2.5 - Magnetometria dos filmes de Ti/CFO.....	101
4.2.6 - Magnetometria dos filmes de Ti/CFO/PZT.....	108
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	120
CAPÍTULO 6 - BIBLIOGRAFIA.....	122

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Preâmbulo

A ciência é o motor da prosperidade social. Materiais inteligentes parecem ser a grande promessa para auxiliar a humanidade em suas desafiadoras tarefas futuras. As questões mais urgentes para a sociedade compreendem problemas sempre presentes na indústria que tem se manifestado como as crises climática, social e sanitária que vivemos. Podemos destacar, por exemplo, a crescente demanda energética aliada a criação de novos produtos e métodos. Os materiais inteligentes podem ser definidos basicamente como sistemas microscópicos que permitem que suas propriedades físico-químicas sejam alteradas por estímulos físicos de maneira reversível.

Nesta abrangente e interdisciplinar área de estudo é feita a construção do conhecimento na forma de modelos teóricos para previsão do comportamento de novos materiais além de novas rotas de síntese, novos materiais e novas medidas relacionadas. Esta tese teve como motivação propor uma nova rota de síntese além das caracterizações físicas e químicas disponíveis da cerâmica compósita bifásica e lamelar de CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto) e o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (zirconato titanato de chumbo). A rota de síntese proposta é baseada em métodos eletroquímicos e tratamento térmico. A caracterização tem como objetivo mostrar propriedades morfológicas, microestruturais, elementares, estequiométricas, magnéticas e catalíticas do compósito. O método eletroquímico apresenta a possibilidade de condições de preparo do compósito mais amenas em termos de consumo energético e infraestrutura.

1.2 - Estado da arte dos multiferroicos eletroquímicos

A humanidade sempre dependeu de suas tecnologias. O desempenho positivo de nossos instrumentos e métodos está relacionado às características dos materiais na conformação destes. Atualmente, os materiais inteligentes (ou funcionais) estão presentes em grande parte do arcabouço tecnológico humano. Especificamente nas indústrias de conversão e colheita de energia, eletrônica, alimentos, transportes, defesa, saúde, entretenimento e coleta e refinamento de matérias primas.

Sua principal característica é responder extrinsecamente em função de um estímulo externo [1]. A magnetização de um material em função da presença de um campo magnético aplicado ou a polarização do mesmo sob um campo elétrico são exemplos do

comportamento dos materiais funcionais. Adicionalmente, estas respostas podem ser remanentes no material e estar acopladas a outras propriedades físicas.

O acoplamento permite que suas propriedades físicas interajam simultaneamente com um único estímulo externo [2] como representado na FIGURA 1.1

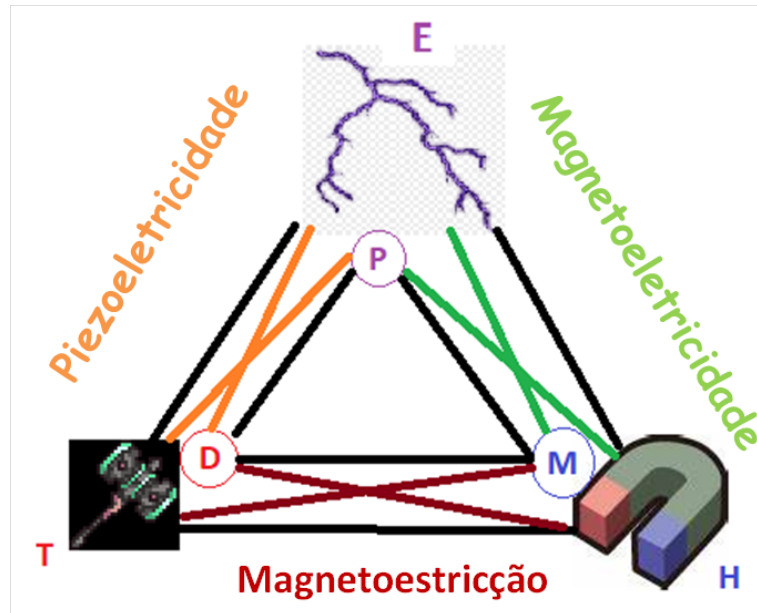


FIGURA 1.1 - Representação do acoplamento de campos em materiais com ordenamentos ferroicos distintos.

Uma subclasse dos materiais funcionais são os chamados multiferroicos magnetoelétricos [3]. A FIGURA 1.1 ilustra o fluxograma do acoplamento magnetoelétrico. Um material multiferroicos é aquele que apresenta mais de um ordenamento ferroicos em sua microestrutura [4].

Até então, os parâmetros de ordem ferroica observados são de natureza elétrica (ferroeletricidade) ou magnética (ferromagnetismo) ou elástica (ferro) [5].

Na microestrutura dos magnetoelétricos estão presentes as ordens ferroelétrica e ferromagnética [6]. Por isso esta classe de materiais responde com sinais elétricos ou magnéticos quando perturbados por campos externos respectivamente.

O efeito magnetoelétrico ou magnetoelasticidade (ME) é a resposta macroscópica da presença das ordens ferromagnética e ferroelétrica na microestrutura do material[7]. As duas ordens ferroicas presentes permitem o acoplamento dos campos magnético e elétrico [8].

Estruturas eletrônicas com orbitais *d* desocupados favorecem a observação da ordem ferroelétrica no material[9]. Já ordens de natureza magnética são observadas em estruturas eletrônicas com orbitais *d* parcialmente ocupados[10].

O efeito ME foi observado em materiais monofásicos com microestruturas de perovskita como BiFeO₃, YMnO₃ e BiMnO₃[11]. Os óxidos citados apresentam intrinsecamente o acoplamento ME quando estes trabalham em temperaturas onde seja possível a coexistência dos ordenamentos ferroicos.

Para o BiMnO₃, que exibe alta polarização elétrica e magnetização, apresenta transição ferroelétrica e ferromagnética respectivamente em 800 K e 110 K [5]. Logo, abaixo de 110 K observa-se a coexistência dos dois ordenamentos.

Aspectos microestruturais e eletrônicos, como simetrias e distorções da rede (cristalina e magnética), de poucos materiais monofásicos permitem a observação de efeito ME relevante. Pois como indicado até aqui tais aspectos dificultam a coexistência da ordem ferroelétrica e ferromagnética em uma mesma fase.

Uma alternativa para contornar o inconveniente de trabalhar em baixas temperaturas ou depender de terras raras é sintetizar materiais compósitos a partir de materiais que não apresentam o efeito ME intrinsecamente [9].

O acoplamento mecânico entre um material piezoelétrico e outro magnetostrictivos possibilita o efeito ME nestes compósitos. Especificamente, o campo magnético externo deforma a fase dispersa magnetostrictivas pela variação na magnetização desta. A fase piezoelétrica matriz é tensionada gerando uma diferença de potencial.

A dependência morfológica da ME em compósitos é explorada por três arquiteturas rotineiramente utilizadas em sua síntese. Foram relatados compósitos particulados (Dimensões: 0-3), laminados (D: 2-2) e fibrosos (D: 1-3). A síntese e sinterização dos compósitos 0-3 são simples. Já os 2-2 e 1-3 tem sido tarefas desafiadoras. O desafio se mostra relevante pois a arquitetura dos compósitos modifica a área de contato mecânico entre as fases piezoelétrica e magnetostrictiva. Um compósito particulado BaTiO₃ (BTO)/CFO apresenta coeficiente ME de 130 mV.(cm.Oe)⁻¹. Já para um compósito laminado PZT/CFO o coeficiente ME é de 287 mV.(cm.Oe)⁻¹. A FIGURA 1.2 representa as possibilidades de morfologia de compósitos nanoestruturados.

Paralelamente, o aumento da condutividade elétrica do compósito diminui sua polarização. É conhecido que o processo de polarização elétrica é regido pelo tempo de

relaxação das cargas interfaciais no grão. Para uma alta polarização elétrica, o tempo de polarização deve ser maior que o tempo de relaxação. Dessa forma, as cargas podem se acumular na interface do grão. Caso a condutividade elétrica seja muito alta, o ferroelétrico não ficará polarizado. Logo, para um efeito ME relevantes os materiais ME devem ter baixa condutividade elétrica.

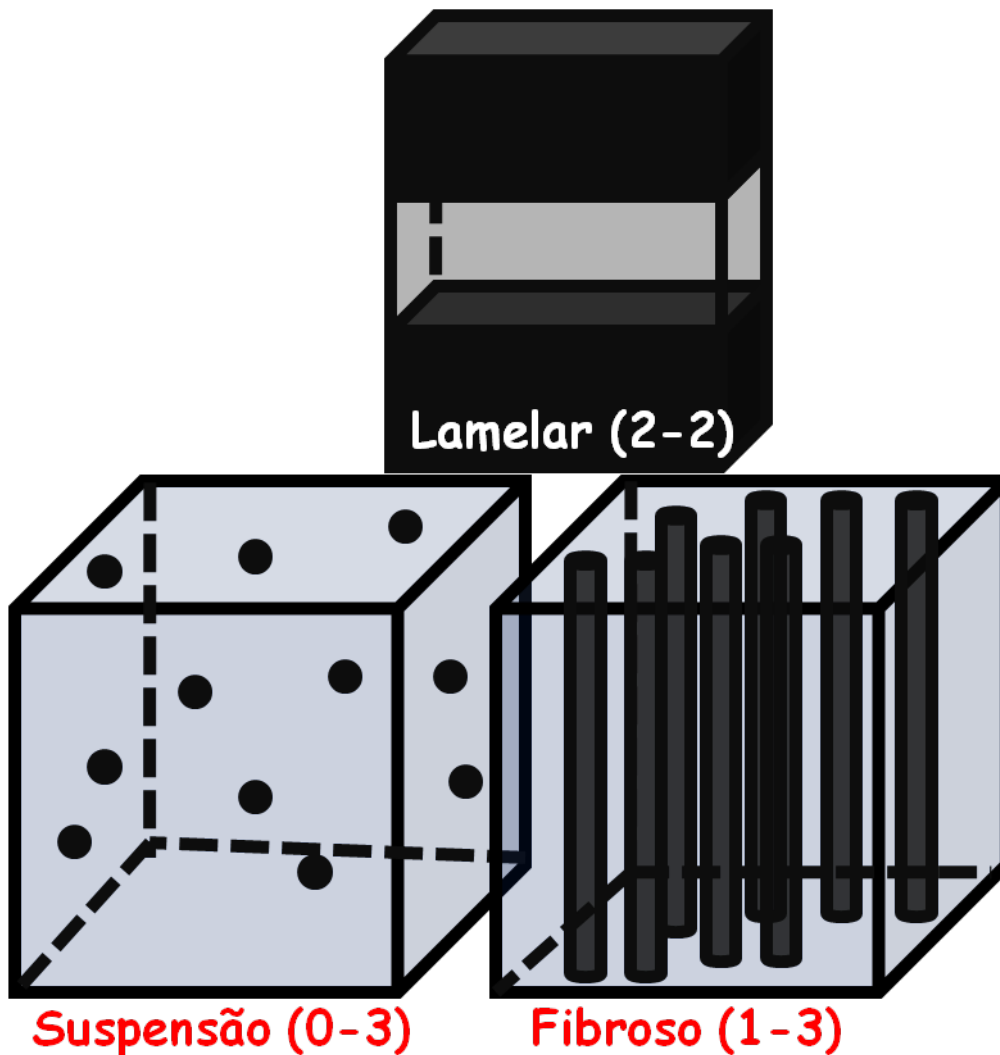


FIGURA 1.2 – Geometria das morfologias possíveis para controlar comportamentos multiferroicos.

Os ferroelétricos utilizados atualmente são os Titanatos de Chumbo dopados (PZT, PMN-PT,PT), que são basicamente dielétricos. Diminuir a polarização da fase ferroelétrica reduz ou aniquila o efeito ME no compósito [5].

A estratégia para o problema da condutividade foi a utilização de ferrimagnetos como fase ferromagnética. Eles apresentam condutividade inferior em relação aos metais ferrídes magnetostrictivos.

Os ferrimagnetos mais utilizados atualmente são os óxidos de átomos ferrídeos (CFO, NFO) [1]. Entretanto, a sinterização ou tratamento térmico de óxidos diferentes para sua densificação ou mudança de fase sem que estes percam suas fronteiras morfológicas tem sido um desafio.

Desafio ainda maior é controlar a morfologia destes em escala nanométrica. Outros métodos físicos de sinterização como o *Laser Heated Pedestal Growth* (LHPG), *Spark Plasma Sinterization* (SPS), *Pulsed Laser Deposition* (PLD) ou ainda *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) tem sido estudados para vencer o desafio de controle morfológico.

Entretanto, os métodos físicos citados não oferecem um controle morfológico reproduzível para estruturas fibrosas. Tal desafio pode ser superado utilizando as técnicas eletroquímicas de síntese.

As leis da eletrólise de Michael Faraday fundaram a tecnologia eletroquímica. Com estas rotas de síntese é possível chegar a conversões totais de reagentes em produtos [12]. O fato tem respaldo na possibilidade de as máquinas eletroquímicas chegarem a rendimentos termodinâmicos de 100% [13].

O princípio de tais máquinas é a variação da energia livre do sistema via interação com campo elétrico externo. As rotas eletroquímicas de síntese possibilitam que estas sejam realizadas em temperatura ambiente ou menores[14]. Adicionalmente, um aspecto relevante desta tecnologia é a possibilidade de controle morfológico fino dos compostos resultantes. Muitas categorias de materiais e modelos nanoestruturados têm sido sintetizadas eletroquimicamente.

Toda transformação química advinda de modificações na eletrosfera são processos de transferência eletrônica. Quando a transferência ocorre na ausência de um campo elétrico externo o chamamos de processo REDOX ou reação de oxirredução[15].

Na presença de um campo elétrico são possíveis processos de eletro oxidação ou redução em incontáveis condições de contorno. Um exemplo deste aspecto é a possibilidade de evolução dos sistemas em regimes de energia elétrica ou fluxo de carga constante. É importante ainda frisar que o potencial de perturbação externo em um sistema eletroquímico pode ser modulado limitado pela instrumentação disponível gerando resultados relevantes.

Uma generalização de suas limitações é a facilidade com que sistemas eletroquímicos se tornam irreproduzíveis. Esta característica foi observada nos comportamentos potencialmente não lineares das respostas destes sistemas [16].

Este potencial de característica não linear na corrente elétrica e ddp fica evidente nos osciladores eletroquímicos[17]. Entretanto, a tecnologia possibilita escolher estratégias de síntese baseadas na síntese de fases metálicas nanoestruturadas para posterior oxidação destas em regimes de energia suficientemente altos para promover transformações de fase microestruturais [18].

Paralelamente, as técnicas eletroquímicas têm sido apresentadas como uma alternativa de versátil e de baixo custo para a síntese de inúmeras categorias de materiais [19]. Diante destes aspectos, as técnicas de síntese eletroquímica têm sido investigadas para superar os desafios atuais na síntese de compósitos multiferroicos magnetoelétricos. Investir na área de estudo de multiferroicos permitirá o desenvolvimento de uma nova geração de sensores, transdutores e transformadores [20].

1.3 - Revisão Teórica

1.3.1 – Princípios de magnetismo

A investigação das propriedades magnéticas dos sólidos tem início mediante a delimitação conceitual das grandezas magnéticas empregadas. Em primeiro lugar, cabe estabelecer uma definição precisa do momento magnético, o qual representa a primordial grandeza a ser compreendida nesse âmbito de estudo.

Partindo-se de um circuito infinitesimal de área $d\mathbf{S}$, atravessado por uma corrente elétrica I ao longo de seu perímetro, procede-se à definição do dipolo magnético. Neste contexto, o dipolo magnético é adotado como a expressão que designa o momento magnético do mencionado circuito[21], [22]:

$$d\vec{m} = I d\vec{S} \quad (1)$$

O elemento de área $d\vec{S}$ é adotado como uma entidade definida pelo sentido da corrente, enquanto a magnetização \vec{M} é compreendida como a resultante da soma dos momentos magnéticos dm abrangendo todo o material, sendo essa soma então dividida pelo seu respectivo volume[21].

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m} \quad (2)$$

Podendo também ser escrita como:

$$\vec{M} = n\vec{m} \quad (3)$$

Neste caso n denota o conjunto abrangente de todos os momentos magnéticos por unidade de volume inerentes ao material em análise. Com vistas a atender às exigências experimentais e aprimorar o controle rigoroso da grandeza de normalização, opta-se por adotar a massa em detrimento do volume ao efetuar o cálculo da magnetização de uma amostra.

Tal escolha decorre da consideração de que o erro associado à determinação do volume de uma amostra caracterizada por dimensões não uniformes apresenta uma magnitude substancialmente mais significativa em comparação à mera aferição da massa por meio de pesagem.

Prossigamos, então, com a estipulação de \vec{H} e \vec{B} , onde \vec{M} representa a indução magnética e \vec{H} , por sua vez, designa a intensidade do campo magnético. No tocante a \vec{H} , iniciamos a sua definição como[21]:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (4)$$

Onde μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo, a equação (4) pode ser interpretada como evidenciando a dependência da intensidade do campo em relação à interação entre a indução magnética e sua respectiva magnetização.

Tal resultado é congruente com a natureza dos campos magnéticos, uma vez que estes são gerados por ímãs permanentes ou pelo fluxo de correntes elétricas através de um condutor[23].

Nesse contexto, podemos agora estabelecer a definição da indução magnética \vec{B} como resultado das contribuições conjuntas da intensidade do campo magnético \vec{H} e da magnetização \vec{M} de um determinado material[23], consolidando assim a seguinte relação:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (5)$$

Baseados na definição abrangente de \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} , avançamos em nosso estudo para investigar a resposta magnética de um material quando submetido à influência de um

campo magnético de intensidade \vec{H} . Conceituamos tal fenômeno como suscetibilidade magnética χ e buscamos expressá-lo por meio da seguinte relação[23]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6)$$

No caso em que a suscetibilidade magnética χ apresenta uma relação linear com a magnetização em função da intensidade do campo magnético aplicado, é possível expressar essa dependência de maneira concisa e precisa. Alternativamente, essa relação pode ser representada na forma diferencial[21], [22]:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (7)$$

É possível estabelecer uma definição da resposta magnética em um meio material considerando uma dependência linear entre a indução magnética \vec{B} e a intensidade do campo magnético \vec{H} , mediada pela permeabilidade magnética μ [21]. Essa relação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (8)$$

Na natureza, é pouco comum encontrar materiais nos quais a permeabilidade magnética seja constante; ao contrário, ela geralmente é uma função da intensidade do campo magnético H . No entanto, é possível definir uma permeabilidade relativa μ_r que depende tanto da permeabilidade magnética do vácuo μ_0 quanto da permeabilidade do material μ . Essa permeabilidade relativa μ_r pode ser expressa por meio da seguinte equação:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (9)$$

Por meio das equações (8) e (9), é possível estabelecer uma relação entre a permeabilidade relativa μ_r e a suscetibilidade magnética χ :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (10)$$

Uma vez definidas as grandezas magnéticas que serão empregadas na investigação de materiais magnetoelétricos, torna-se imprescindível iniciar o estudo do comportamento magnético em nível atômico.

Nesse contexto, é possível estabelecer uma relação entre os momentos magnéticos dos átomos e os momentos angulares dos elétrons desemparelhados a eles associados[21], [22], [24]. O momento magnético total dos elétrons em um átomo é influenciado por duas contribuições fundamentais: o momento de spin e o momento orbital.

O momento orbital surge devido ao movimento do elétron dentro da nuvem eletrônica do orbital específico ao qual ele pertence, sendo análogo ao percurso de uma corrente elétrica em torno de uma espira[21]. Essa configuração resulta na criação de um dipolo magnético cuja orientação é perpendicular à área da espira, conforme descrito pela equação (11). Assim, é possível determinar a magnitude do momento magnético considerando essas contribuições particulares da seguinte forma:

$$m = I\pi r^2 = \frac{-e\omega r^2}{2} \quad (11)$$

Ou seja, a magnitude do momento angular orbital J do elétron está relacionada com a distância radial r da órbita do orbital e a frequência angular ω associada.

Já \vec{J} sendo o momento angular orbital de um elétron, tem sua magnitude calculada por:

$$J = m_e \omega r^2 \quad (12)$$

Onde m_e é igual a massa do elétron e juntando (11) e (12) podemos calcular o momento magnético \vec{m} em função do momento angular orbital:

$$\vec{m} = \frac{-e}{2m_e} \vec{J} \quad (13)$$

Desta forma, a quantização da componente do momento angular orbital do elétron é estabelecida, permitindo que assumam valores múltiplos de \hbar , $2\hbar$, $3\hbar$ e assim por diante, até um máximo de $n\hbar$ [21], [24].

Considerando a direção J_z como a direção do momento angular, o menor valor possível para J_z é $J_z = \hbar$, o qual corresponde ao momento magnético orbital de

$$m_z = \frac{-e\hbar}{2m_e} \quad (14)$$

Essa quantidade é conhecida como magneton de Bohr (μ_B), que representa o momento magnético orbital [21],[22],[24],[25]. Outra forma de expressar o momento angular J é em termos de \hbar , o que implica que

$$\vec{m} = \frac{-e}{2m} \hbar \vec{J} \quad (15)$$

Prosseguindo, iniciaremos à caracterização da contribuição do spin, também conhecido como momento angular intrínseco [21], [24].

Assim como no caso do momento magnético orbital, o spin possui um momento magnético associado, porém, desta vez, sua magnitude é proporcional ao dobro do valor previamente considerado. Portanto, é possível expressar os momentos magnéticos da seguinte forma [21]:

$$\vec{m} = \gamma \hbar \vec{J} \left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{-e}{2m_e}, \text{ momento magnético exclusivo do orbital} \\ \gamma = \frac{-e}{m_e}, \text{ momento magnético exclusivo do spin} \end{array} \right\} \quad (16)$$

Aqui, γ representa o fator giromagnético. Podemos relacionar o momento magnético com o fator g , assumindo $g = 2m_e \gamma$, e expressar a equação (16) da seguinte maneira:

$$\vec{m} = -\gamma \hbar \vec{J} \left\{ \begin{array}{l} g = 1, \text{ momento orbital puro} \\ g = 2, \text{ momento de spin puro} \end{array} \right\} \quad (17)$$

Agora, podemos iniciar a descrição do magnetismo dos elétrons nos átomos, ressaltando que, nesse contexto, os níveis de energia atômica são determinados através da aplicação da equação de Schrödinger.

$$H \psi = E_n \psi \quad (18)$$

Da definição clássica a hamiltoniana H é:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V \quad (19)$$

O potencial que o elétron se move é o V . utilizando $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ para obter os operadores de momento e calculando a massa reduzida do sistema elétron próton:

$$m_r = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (20)$$

Podemos utilizar (18), (19) e (20) e reescrever a equação de Schrödinger na forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 \psi + (E - V) \psi = 0 \quad (21)$$

Além disso, procedemos à reformulação das equações em coordenadas esféricas, supondo que a função de onda seja o produto de uma função radial e duas funções angulares.

$$\psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (22)$$

Neste momento, podemos derivar três equações diferenciais distintas, cada uma com soluções correspondentes para as partes angular e radial. A parte radial exibe um decaimento exponencial do tipo $e^{\left(\frac{-zr}{a}\right)}$, modulado por uma função com zeros característicos para $l \neq 0$ [21].

Por outro lado, as soluções angulares são representadas pelos polinômios de Legendre $P_l^m(\cos\theta)$.

Conseqüentemente, ao considerar tanto as soluções para a parte radial quanto para a parte angular, podemos expressar a energia por meio de uma combinação dessas soluções.

$$E_n = \frac{-e^2 m_r^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (23)$$

Considerando que n é um número inteiro, é importante ressaltar que elétrons com o mesmo valor de n constituem uma camada específica. A solução para a descrição do elétron leva em consideração o número quântico principal n , o número quântico orbital l , o número quântico magnético m_l e o número quântico de spin m_s .

O número quântico principal n determina a energia da camada, as quais são convencionalmente designadas como K, L, M, N, etc., para valores de n igual a 1, 2, 3, 4, e assim por diante[21], [24], [25].

Por sua vez, o número quântico orbital l está relacionado ao momento angular orbital do elétron e seu valor é calculado através da expressão:

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (24)$$

Adicionalmente, o número l é também um número inteiro que pode variar de 0 até $n-1$. É convencionalmente utilizado para designar os elétrons como s, p, d, f, e assim sucessivamente[21], [24].

Por sua vez, o número quântico magnético m_l é responsável por descrever as diferentes componentes do momento orbital e pode assumir valores no intervalo de $-l$ até l . Já o número quântico de spin m_s refere-se ao spin do elétron e pode apresentar os valores de $-1/2$ e $1/2$ [21], [22], [24], [25].

Assim, o estado de um elétron é caracterizado por quatro números quânticos distintos, nomeadamente n, l, m_l, m_s . É importante ressaltar que os elétrons possuem momentos magnéticos associados às suas componentes de momento angular l e spin s , os quais são descritos pelas seguintes intensidades:

$$|m_l| = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (25)$$

E na mesma direção o momento magnético de spin tem sua magnitude calculada como:

$$|m_s| = \frac{e}{2m_e} m_s \hbar \quad (26)$$

O momento magnético tanto do movimento orbital quanto do spin de um elétron estabelece interações com os elétrons vizinhos no mesmo átomo, ocorrendo uma combinação desses momentos através de um produto vetorial. Isso resulta no acoplamento dos momentos

orbitais, formando um momento orbital total L , e no acoplamento dos spins, gerando um spin total S [21], [25].

1.3.2 - *Magnetismo em sólidos*

No estudo das propriedades magnéticas dos sólidos, podemos identificar sua origem nos momentos magnéticos do spin e dos momentos orbitais dos elétrons presentes nas camadas externas de um átomo ou nos elétrons desemparelhados na banda de condução. Um exemplo ilustrativo é o caso do ferro, que possui uma camada 3d incompleta, que serve como exemplo[21].

Definimos como materiais magnéticos aqueles que apresentam momentos magnéticos permanentes, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Essa característica é resultado do fenômeno conhecido como interação de troca[21], uma interação eletrostática que promove um alinhamento espontâneo do momento magnético total do material que será abordado com mais detalhamento neste capítulo.

Além disso, no contexto dos materiais magnéticos, o processo de magnetização desempenha um papel fundamental. Esses materiais possuem domínios, que são regiões onde a direção da magnetização é uniforme. A orientação desses domínios pode variar tanto dentro de uma mesma amostra quanto entre amostras diferentes do mesmo material magnético[21], [24].

A estrutura ordenada exerce um impacto significativo no magnetismo dos materiais. Podemos identificar três diferentes graus de organização estrutural: o primeiro corresponde aos materiais cristalinos, nos quais os locais atômicos exibem uma simetria translacional; o segundo refere-se aos materiais desordenados, nos quais os átomos ocupam os locais da rede cristalina de forma aleatória; e, por fim, temos os materiais amorfos, que não possuem locais atômicos equivalentes [21], [22], [24].

Nesta seção, iremos apresentar uma análise detalhada das classes de materiais magnéticos que tiveram maior relevância para o desenvolvimento deste trabalho. No entanto, antes disso, faremos uma breve discussão sobre as classes mais comumente encontradas na natureza.

O dia magnetismo é uma forma de magnetismo em que a suscetibilidade é negativa e de pequena magnitude, independentemente da temperatura. Isso implica que todos os materiais exibem uma contribuição diamagnética, que surge devido ao movimento dos elétrons

atômicos e resulta em um efeito de blindagem[21], [22], [24], [25]. Nos materiais diamagnéticos, essa contribuição é a principal responsável pelo magnetismo observado. Por outro lado, nos metais, as correntes geradas pelos elétrons de condução dão origem ao dia magnetismo de Landau, que é ainda mais pronunciado. Exemplos de substâncias que apresentam diamagnetismo incluem o cloreto de sódio e o óxido de cobre[21].

O paramagnetismo é uma forma de magnetismo em que o material exibe uma susceptibilidade magnética positiva, que varia de forma linear com a temperatura[21]–[25]. Essa variação segue a lei de Curie e é observada em materiais paramagnéticos em todas as temperaturas ou acima de um determinado ponto crítico em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Este tipo de magnetismo será mais aprofundado em uma seção específica para ele.

A redução da susceptibilidade com o aumento da temperatura ocorre devido ao incremento da energia térmica em relação à energia dos momentos magnéticos atômicos quando submetidos a um campo magnético externo. Existe uma forma específica de paramagnetismo conhecida como paramagnetismo de Pauli, que é provocado pelas propriedades magnéticas dos elétrons de condução e, nesse caso, a susceptibilidade é praticamente constante em qualquer temperatura[21].

A caracterização do ordenamento ferromagnético é de suma importância para o desenvolvimento deste estudo uma vez que sua definição teórica é base para o principal ordenamento magnético utilizado neste trabalho e será minuciosamente abordada na seção 1.3.4, porém é relevante defini-lo previamente.

O ferromagnetismo consiste em um tipo de magnetismo no qual os átomos de certos materiais, como ferro, níquel e cobalto, se alinham espontaneamente em paralelo, formando uma estrutura de longo alcance[10], [21]. Esse alinhamento gera um campo magnético extremamente intenso. Entretanto, acima de uma temperatura específica, conhecida como temperatura de Curie (T_C), a ordem magnética é desfeita e o material deixa de exibir propriedades ferromagnéticas.

O fenômeno do antiferromagnetismo ocorre quando os momentos magnéticos dos átomos se alinham de maneira antiparalela, resultando em uma magnetização total nula[21], [24]. Esse comportamento é observado abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Néel (T_N). Acima dessa temperatura, a suscetibilidade magnética apresenta uma

relação inversamente proporcional linear. Alguns exemplos de materiais antiferromagnéticos incluem o Cr e o Mn.

O ferrimagnetismo é o ordenamento do material magnético utilizado neste trabalho, este fenômeno que ocorre quando há a presença de dois ou mais tipos de átomos ou íons com momentos magnéticos alinhados de forma antiparalela. Como resultado, a magnetização total não é nula, diferentemente do que acontece no antiferromagnetismo [21], [22], [24]–[27]. Essa propriedade é observada em materiais como a magnetita, o $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ e a ferrita de cobalto que é o material utilizado nesta tese. Neste trabalho, a fundamentação do ferrimagnetismo será abordada de maneira mais detalhada na seção 1.3.5.

O superparamagnetismo se manifesta em partículas com uma única orientação magnética, também chamadas de partículas monodomínio [21], [24]. Nesse caso, os momentos magnéticos dessas partículas se comportam de maneira similar a um sistema paramagnético, apresentando um momento total consideravelmente maior do que o dos átomos individuais.

Esse comportamento é descrito pela fórmula clássica de Langevin [21] e, diferentemente de outros sistemas magnéticos, as curvas de magnetização em relação ao campo magnético e à temperatura não sofrem influência da variação térmica. Cada partícula possui seu próprio campo cristalino e, abaixo da temperatura de bloqueio, as mudanças na direção dos momentos magnéticos devido à ativação térmica ocorrem em uma velocidade muito lenta em comparação com o tempo de observação, resultando em momentos magnéticos que parecem estar congelados.

1.3.3 – Paramagnetismo

No caso do paramagnetismo, na ausência de um campo magnético externo aplicado, os momentos magnéticos encontram-se desorganizados, resultando em uma magnetização espontânea igual a zero (FIGURA 1.3) [21], [24], [25]. No entanto, quando um campo magnético é aplicado, os momentos começam a se alinhar com a direção do campo, levando a uma mudança na magnetização de zero para uma função do campo (FIGURA 1.3).

A resposta magnética de um material paramagnético é caracterizada por uma suscetibilidade magnética constante e positiva, que apresenta uma variação inversamente proporcional à temperatura, seguindo a conhecida lei de Curie [21], [24], [25].

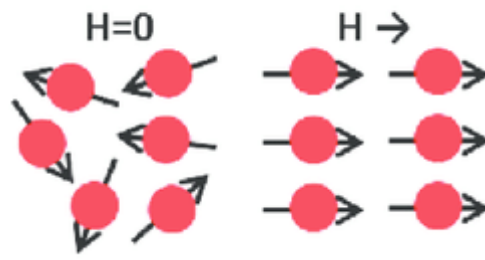


FIGURA 1.3 - Representação do ordenamento dos momentos magnéticos em um sistema paramagnético

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (27)$$

Conforme ilustrado na FIGURA 1.3, a equação 27 revela que a suscetibilidade magnética de um material paramagnético tende a zero à medida que a temperatura aumenta.

A relação entre a variação da magnetização e a temperatura pode ser abordada de maneira clássica, utilizando a função de Langevin como descrição. Ao considerarmos um material composto por um conjunto de n átomos, em que cada um apresenta um momento magnético m resultante dos momentos orbitais e de spin[25]:

$$L(a) = \frac{m}{m_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad (29)$$

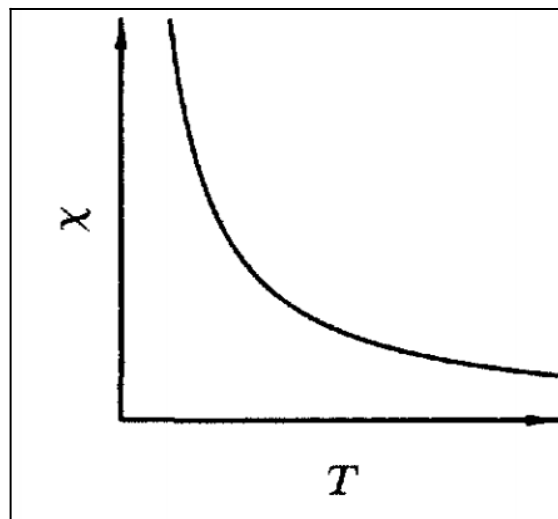


FIGURA 1.4 - Suscetibilidade magnética de um superparamagneto em função da temperatura.

A equação (29) representa a conhecida equação de Langevin. A fim de compreender o comportamento de $L(a)$ para valores elevados de T , realizaremos uma expansão por meio da série de Taylor[25].

$$\coth(a) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots (30)$$

Resultando em:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots (31)$$

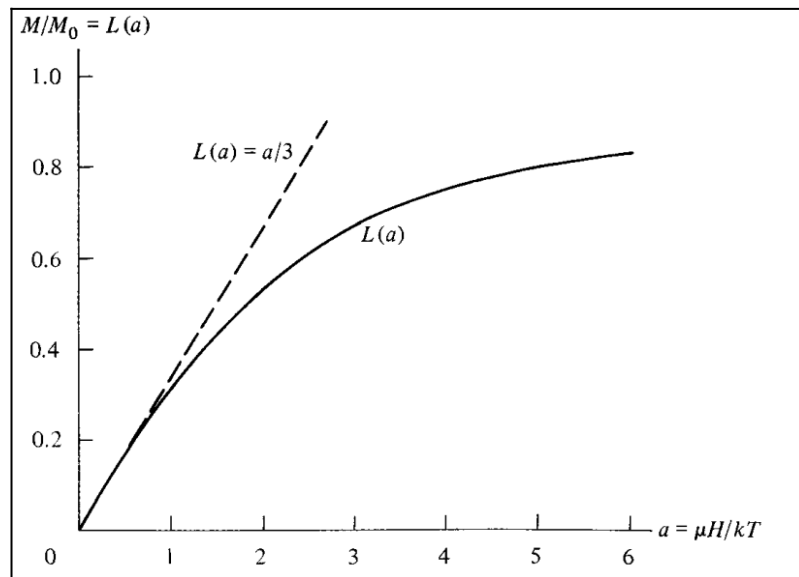


FIGURA 1.5 - Comportamento da função de Langevin.

A função de Langevin é representada graficamente na FIGURA 1.5. Conforme observado na figura, quando o parâmetro assume valores grandes, ou quando o campo magnético H aumenta ou a temperatura T diminui, a função $L(a)$ tende a 1, indicando um comportamento de saturação do sistema. Por outro lado, quando $L(a)$ é menor que aproximadamente 0,5, a função $L(a)$ apresenta uma relação linear com o campo, formando uma reta com coeficiente angular igual a $1/3$. Para valores de a muito inferiores a 1, a expressão $L(a) = a/3$ é uma aproximação adequada para descrever o comportamento da função. O que nos permite escrever a magnetização como[25]:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} (31)$$

Reescrevendo a suscetibilidade magnética com esses termos, chegamos à Lei de Curie:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}; \frac{nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (32)$$

Podemos determinar a constante de Curie C:

$$C = \frac{n\mu^2}{3k} \quad (33)$$

1.3.4 – Ferromagnetismo

Na seção 1.3.2, vimos que o ferromagnetismo é caracterizado pela manifestação de um momento magnético significativo mesmo na ausência de um campo magnético externo, como ilustrado na FIGURA 1.6.

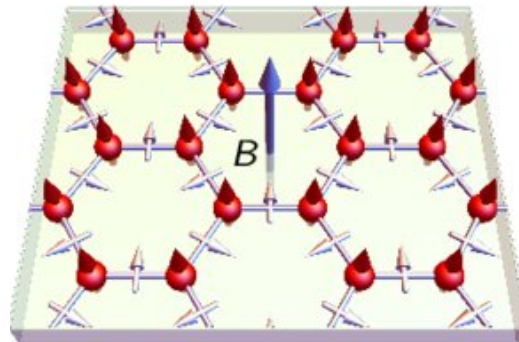


FIGURA 1.6 - Representação de uma estrutura bidimensional formando uma rede ferromagnética.

Uma explicação inicial desse fenômeno é fornecida pelo modelo proposto por P. Weiss[24], que argumenta que o momento magnético de cada átomo é influenciado pelos demais átomos através de um campo magnético efetivo, resultando em um momento não nulo.

Nessa perspectiva, leva-se em conta que cada íon não apenas recebe a influência do campo magnético externo \vec{B} aplicado, mas também é afetado pelo campo magnético efetivo \vec{B}_m , resultante dos momentos magnéticos dos íons próximos. Essa interação resulta na magnetização final do material[21].

$$M_{BT} = n \langle m_j^z \rangle T. (34)$$

Em conformidade com a proposição de Weiss, o campo magnético total, denominado campo molecular, gerado pelos demais átomos depende da magnetização do material[25]. Essa relação é expressa da seguinte forma, considerando \vec{B}_m como:

$$\vec{B}_m = \lambda_m \vec{M}_{BT} = \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T. (35)$$

A constante de campo molecular λ_m é utilizada para representar o campo magnético total. O momento magnético por átomo pode ser expresso como uma função da temperatura T:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j(x') (36)$$

Considerando o momento magnético x' devido à ação do campo externo, adicionado ao campo molecular \vec{B}_m .

$$x' = \frac{g \mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} (37)$$

Assim, a magnetização por átomo em uma rede ferromagnética é dada por:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j \left(\frac{g \mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} \right) (38)$$

Quando $B = 0$,

$$x' = \frac{g \mu_B J (\lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} (39)$$

Portanto, $\langle m_j^z \rangle_T$ é:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j \left(\frac{g \mu_B J (\lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} \right) (40)$$

Manipulando as equações (39) e (40) elas ficam:

$$\langle m_j^z \rangle_T = \frac{x'}{\mu_B J \left(\frac{\lambda_m n}{kT} \right)} (41)$$

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j(x') (42)$$

É possível empregar estas equações mencionadas para investigar como a magnetização varia em relação à temperatura. Essa dependência pode ser visualizada na FIGURA 1.7, que mostra a magnetização reduzida em função da temperatura reduzida T/T_C .

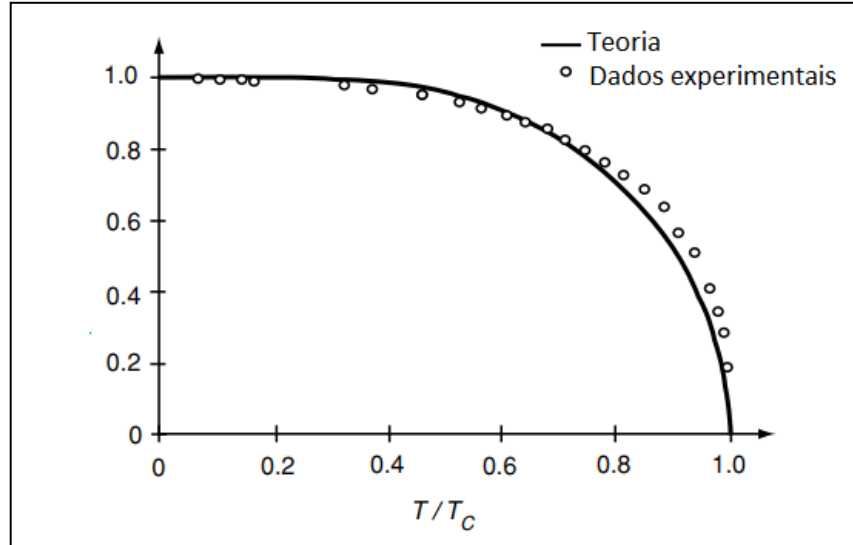


FIGURA 1.7 - Magnetização normalizada em função da temperatura de um material ferromagnético

Para isso, primeiro calculamos a magnetização reduzida:

$$\frac{M}{M_S} = B_j(x') = \frac{\langle m_j^z \rangle_T}{g \mu_B J} = \frac{x' kT}{(g \mu_B J)^2 n \lambda_m} \quad (43)$$

Em regiões próximas à T_c , a magnitude de $B_j(x')$ é muito pequena e pode ser representada por meio da seguinte expressão:

$$B_j(x') = \frac{J+1}{3J} x' = \frac{x' kT}{(g \mu_B J)^2 n \lambda_m} \quad (44)$$

Essa condição é válida somente quando a temperatura T se aproxima da temperatura de Curie, que é a temperatura que possibilita essa condição. Ordenando os termos e isolando T , que fica:

$$T_C = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J (J+1)}{3k} \quad (45)$$

Acima da temperatura de Curie (T_c), um ferromagneto não exibe o campo magnético efetivo (\vec{B}_M) e responde magneticamente apenas a um campo externo (\vec{B}) aplicado [21], [24], [25]. Portanto, podemos medir a interação com um campo magnético não nulo usando a definição de suscetibilidade ($\delta M/\delta H$) [21]. Além disso, ao utilizar a magnetização próxima à temperatura de Curie, podemos utilizar a seguinte expressão:

$$B_j(x') = \frac{J+1}{3J} x' \quad (46)$$

E então o momento magnético se torna:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j(x') \approx \frac{1}{3} g \mu_B (J+1) x' \quad (47)$$

Utilizando o campo molecular na definição de x' (equação 37):

$$x' = \frac{g \mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T)}{kT}$$

E juntando (37) com (47) temos:

$$\langle m_j^z \rangle_T = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J (J+1) (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T)}{3kT} \quad (47)$$

Fazendo:

$$\frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J (J+1)}{3k} = \frac{C}{\mu_0} \quad (48)$$

Rearranjando os termos:

$$n \langle m_j^z \rangle_T T = \frac{C}{\mu_0} (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T) \quad (49)$$

Aplicando a definição de suscetibilidade magnética e utilizando a relação

$H = \frac{B}{\mu_0}$, obtemos:

$$\chi = \frac{\partial M_{BT}}{\partial H} = \frac{C}{T - \left(\frac{C \lambda_m}{\mu_0} \right)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (50)$$

Onde θ é :

$$\theta = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J(J+1)}{3k}. \quad (51)$$

Essa é a lei de Curie-Weiss, onde θ representa a temperatura de Curie paramagnética[10], [21], [22], [24], [25]. No entanto, experimentalmente, observa-se que essas temperaturas não possuem o mesmo valor.

Em síntese, podemos inferir que o comportamento da suscetibilidade magnética de um ferromagneto acima da temperatura de transição magnética TC assemelha-se ao de um material paramagnético, com exceção do fato de que θ_p não é nulo para o ferromagneto. Isso implica que, acima de TC, o ferromagneto não exibe uma ordem magnética coerente, mas sim um comportamento mais aleatório, característico de um material paramagnético. Essa distinção desempenha um papel crucial na compreensão das propriedades magnéticas dos ferromagnetos em diferentes faixas de temperatura.

1.3.5 - A interação de troca

A proposta de Weiss em relação ao conceito de campo molecular, utilizado para descrever o ferromagnetismo, despertava curiosidade, porém, carecia de uma explicação física satisfatória até a chegada da mecânica quântica[21].

Os valores dos campos magnéticos requeridos pelo modelo de Weiss eram consideravelmente superiores aos associados às interações dipolares magnéticas convencionais. Conseqüentemente, essas interações dipolares mostravam-se incapazes de elucidar a origem da ordenação magnética observada nos ferromagnetos. Somente com a compreensão fornecida pela mecânica quântica conseguimos, enfim, abordar de maneira apropriada esse fenômeno magnético.

A teoria mais recente para descrever o conceito de magnetização deriva da mecânica quântica e resulta da interação dos momentos magnéticos dos elétrons que preenchem as últimas órbitas eletrônicas dos átomos[21], [24].

A interação em questão resulta da combinação de forças eletrostáticas e da distribuição fermiônica, sendo denominada interação de troca.

A distribuição dos elétrons em um orbital é afetada pelas forças eletrostáticas de repulsão, seguindo o princípio de exclusão de Pauli[21]. A paridade das funções de onda dos elétrons determina duas configurações de spin possíveis: singletos e tripletos, as quais visam minimizar a energia do sistema.

Em sistemas com dois elétrons, é demonstrado que a energia do estado singleto é sempre inferior à do estado tripleto. No entanto, quando se trata de um maior número de elétrons, essa relação não é necessariamente verdadeira[21], [24]. Geralmente, as diferenças energéticas entre os estados tripleto e singleto podem variar de 0,1 a 1 eV. Essa magnitude é conhecida como energia de troca, desempenhando um papel fundamental na determinação da ordem magnética na maioria dos materiais.

Embora a Hamiltoniana não apresente dependência das coordenadas de spin, com base na discussão anterior, podemos formular uma Hamiltoniana efetiva para dois spins que reproduz as energias dos estados singleto e tripleto[21]. A Hamiltoniana efetiva para o spin é expressa da seguinte forma:

$$H_{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (52)$$

Reajustando a os níveis de energia 0 para excluir o primeiro termo da Hamiltoniana de spin:

$$H_{spin} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (53)$$

Sendo $J=(E_s-E_t)$ e é a constante de troca.

A extensão direta da hamiltoniana de dois spins ocorre ao considerarmos um sólido composto por N spins localizados em uma rede, resultando na formulação da Hamiltoniana de Heisenberg[24].

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (54)$$

A integral de troca, representada por J_{ij} , descreve a interação entre os spins i e j, onde valores positivos indicam que o estado de energia mais baixo é o tripleto[21], enquanto valores negativos indicam que o singleto é o estado de energia mais baixo. O sinal dessa integral determina se os spins dos elétrons serão paralelos ou antiparalelos.

1.3.6 – Ferrimagnetismo

No ferrimagnetismo, ocorre o acoplamento de duas sub-redes magnéticas A e B, cujos momentos magnéticos estão orientados antiparalelamente. Isso caracteriza um antiferromagneto ($J > 0$), mas com $J_{AA} \neq J_{BB}$, ou seja, as intensidades dos momentos magnéticos em cada sub-rede não são iguais. Como resultado, é gerado um momento magnético resultante, conforme ilustrado na FIGURA 1.8.

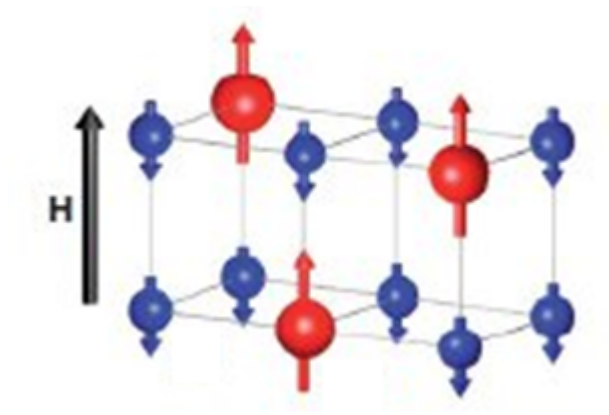


FIGURA 1.8 - Representação de uma rede cristalina ferrimagnética genérica, que consiste em duas sub-redes magnéticas com orientações antiparalelas, porém com momentos magnéticos distintos.

Na FIGURA 1.8, podemos observar o arranjo antiferromagnético, no qual os spins das duas sub-redes estão acoplados de forma antiparalela. Isso resulta em uma organização magnética caracterizada pelo cancelamento mútuo das magnetizações, levando a uma magnetização nula. A discrepância surge devido às variações cristalográficas entre as sub-redes magnéticas A e B no material, resultando em três interações distintas: AA, BB e AB. Isso difere das outras formas de ordenamento magnético, onde as sub-redes e redes eram idênticas[21], [24].

Para compreender o comportamento da suscetibilidade magnética nesse tipo de ordenamento, é essencial considerar essas interações e diferenças. Devido ao momento magnético resultante de um ferrimagneto não ser nulo, podemos assumir a presença de n íons magnéticos por unidade de volume, com uma fração λ localizada na sub-rede A e uma fração $\nu=1-\lambda$ na sub-rede B[21], [24].

A magnetização da sub-rede A é determinada pelo momento magnético \vec{m}_A de um íon de A na direção do campo magnético.

$$M_A = \lambda n m_A \quad (55)$$

Fazendo:

$$M_a = n m_A (56)$$

A magnetização da sub-rede A fica:

$$M_A = \lambda M_a (57)$$

Da mesma forma, a magnetização da sub-rede B pode ser representada por:

$$M_B = \nu M_b (58)$$

Portanto, a magnetização das duas redes juntas da rede é dada por:

$$M = M_A + M_B = \nu M_b + \lambda M_a (59)$$

O campo molecular de cada sub-rede é influenciado tanto pelo campo molecular interno da própria sub-rede quanto pelo campo molecular entre a sub-rede A e a sub-rede B.

$$H_{MA} = -\gamma_{AB} M_b + \gamma_{AA} M_a (60)$$

$$H_{MB} = -\gamma_{AB} M_a + \gamma_{BB} M_B (61)$$

Os coeficientes γ_{AA} e γ_{BB} não são idênticos e estão relacionados pela razão γ_{AB} , e os sinais negativos na interação indicam a configuração antiparalela entre as duas redes magnéticas

$$\alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} (62)$$

$$\beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} (63)$$

Portanto, é possível reescrever o campo molecular da seguinte maneira:

$$H_{MA} = -\gamma_{AB} (\alpha \lambda M_a - \nu M_b) (64)$$

$$H_{MB} = \gamma_{AB} (\beta \nu M_b - \lambda M_a) (65)$$

A maneira como o campo molecular se manifesta é aplicável tanto à fase ferrimagnética quanto à fase paramagnética do material, supondo que cada sub-rede exiba um comportamento semelhante ao de Curie-Weiss[21], [24]. Nesse sentido, a magnetização acima da temperatura de Curie em cada sub-rede é dada por:

$$M_a T = C (H + H_{MA}) \quad (66)$$

$$M_b T = C (H + H_{MB}) \quad (67)$$

A presença de magnetização espontânea em cada sub-rede ocorre quando as equações (66) e (67) têm uma solução não nula para um campo externo H igual a zero.

E pela definição de suscetibilidade magnética temos:

$$\frac{M}{H} = \frac{CT - \gamma_{AB} C^2 \lambda v (2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB} C t (\alpha \lambda + \beta v) + \gamma_{AB}^2 \gamma^2 C^2 \lambda v (\alpha \beta - 1)} \quad (68)$$

Assim a expressão para a suscetibilidade magnética de um ferrimagneto é dada por:

$$\chi = \frac{CT - \gamma_{AB} C^2 \lambda v (2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB} C t (\alpha \lambda + \beta v) + \gamma_{AB}^2 \gamma^2 C^2 \lambda v (\alpha \beta - 1)} \quad (69)$$

Fazendo:

$$\gamma_{AB} C \lambda v (2 + \alpha + \beta) = \theta$$

$$\gamma_{AB} (2 \lambda v + \alpha \lambda^2 + \beta v^2) = \frac{1}{\chi_0} \quad (70)$$

$$\gamma_{AB}^2 C v \lambda [\lambda (\alpha + 1) - v (\beta + 1)]^2$$

A equação da suscetibilidade pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \left(\frac{C}{\chi_0}\right) - \frac{b}{(T - \theta)}}{C} \quad (71)$$

Essa equação representa uma função raiz enésima que intersecta o eixo da temperatura exatamente na Temperatura de Néel do ferrimagneto, como ilustrado na FIGURA 1.9 e 1.10.

Em altas temperaturas, o último termo da equação (71) se torna insignificante e pode ser negligenciado, resultando na equação da suscetibilidade do sistema ferrimagnético que segue a lei de Curie-Weiss.

Abaixo da temperatura de Néel ferrimagnética, ocorre a magnetização espontânea em cada sub-rede, mesmo na ausência de um campo externo aplicado. A magnetização resultante, descrita pela equação (59), assume um valor não nulo e dependente da temperatura, devido à interação entre as sub-redes, conforme ilustrado na FIGURA 1.10.

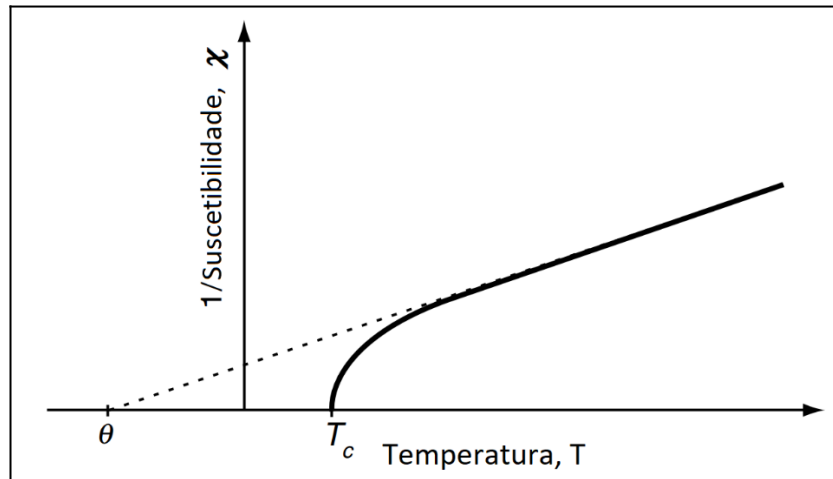


FIGURA 1.9 - Recíproca da suscetibilidade magnética de um ferrimagneto em função da temperatura

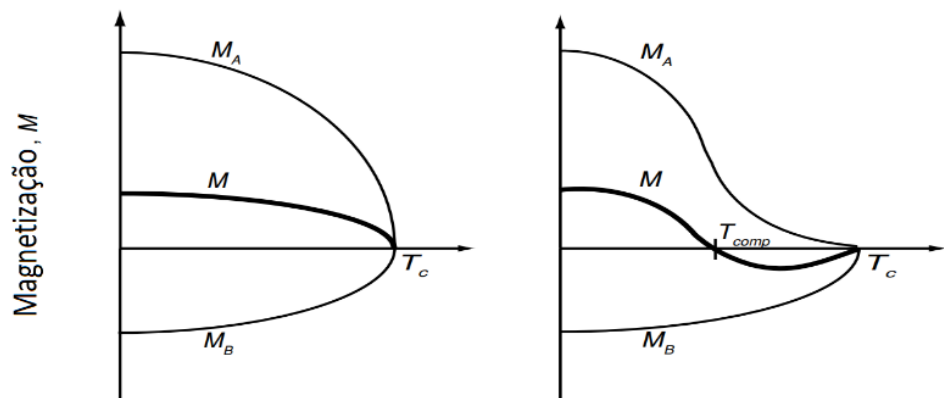


FIGURA 1.10 - Magnetização resultante da interação entre a sub-rede A (M_A) e a sub-rede B (M_B) depende da temperatura de Néel ferrimagnética (T_c)

A magnetização resultante da interação entre a sub-rede A (M_A) e a sub-rede B (M_B) pode ser observada na FIGURA 1.10. Quando a interação entre as sub-redes é dominante em relação à interação intra sub-rede, a magnetização apresenta um comportamento específico à esquerda de T_c , a temperatura de Néel ferrimagnética. Por outro lado, quando a interação intra

sub-rede prevalece sobre a interação inter sub-rede, a magnetização exibe um comportamento diferente à direita de T_c [21].

1.3.7 – Anisotropia magnética

A anisotropia magnética está relacionada com a dependência da magnetização de um material em relação à direção do campo magnético aplicado. Em outras palavras, o campo máximo para atingir a magnetização de saturação pode variar em magnitude dependendo da direção da sua penetração na amostra, como pode ser observado na FIGURA 1.11 [21], [24]

O eixo ao longo do qual a magnetização da amostra é mais facilmente alcançada é denominado eixo de fácil magnetização, enquanto o eixo ao longo do qual a magnetização ocorre de forma mais lenta é chamado de eixo de difícil magnetização[10].

A anisotropia magnética de um material decorre de várias influências, como a anisotropias de forma, magnetocristalina, devido ao estresse aplicado, entre outros fatores.

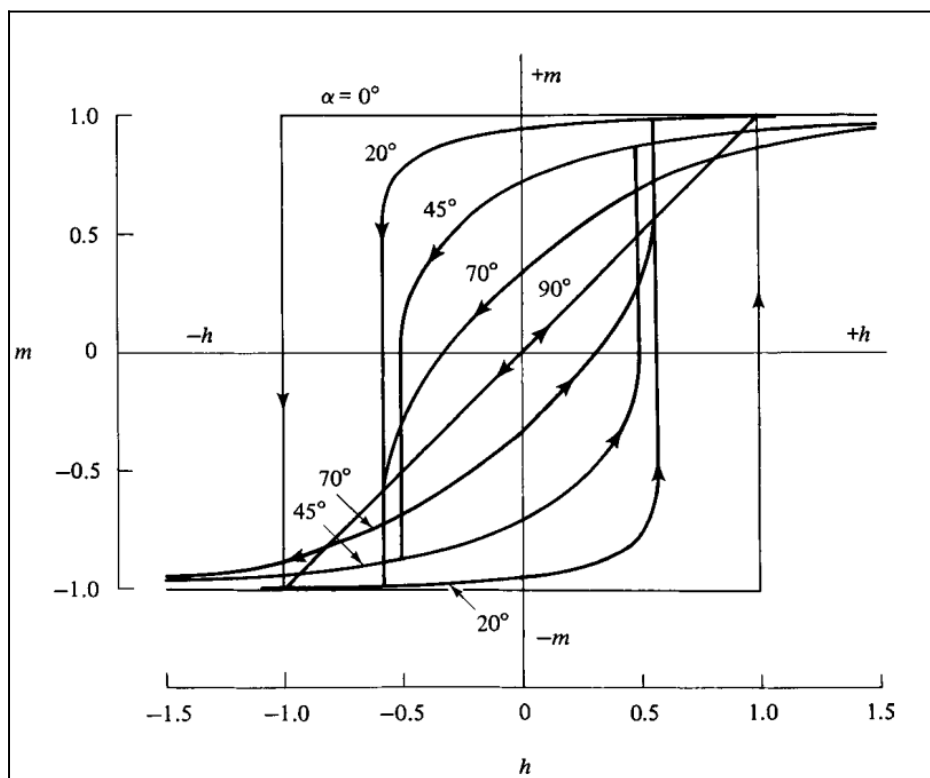


FIGURA 1.11 - Ciclo de histerese representando a curva de magnetização de um material em diferentes configurações de ângulos entre o eixo de fácil magnetização da amostra e o campo magnético aplicado.

No entanto, a relevância de cada contribuição é determinada por diferentes fatores, como as dimensões da amostra (se é um filme ou um bulk), sua geometria e se a amostra é um monocristal ou um policristal[10].

Nos policristais, os grãos estão dispostos de forma aleatória na amostra. Isso significa que a anisotropia de um grão específico será uma média de todas as possíveis orientações. Se os cristais não apresentarem uma orientação preferencial, não haverá contribuição da anisotropia magnetocristalina. No entanto, se os cristais tiverem uma orientação preferencial, teremos uma anisotropia determinada pela média ponderada de cada cristal que compõe a amostra[10], [24].

A anisotropia magnetocristalina desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades magnéticas de um material, sendo considerada a mais importante. Essa contribuição está sempre presente, independentemente das características específicas do material.

A origem da anisotropia magnetocristalina reside na interação spin-órbita dos elétrons na rede do material. Portanto, em materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, é inevitável que exista um termo relacionado a essa anisotropia[10].

Embora a energia magnetocristalina seja relativamente baixa em comparação com a energia de troca, que desempenha um papel crucial no ferromagnetismo e ferrimagnetismo, é a anisotropia que determina a direção da magnetização. A interação de troca busca alinhar os momentos magnéticos de forma paralela, independentemente da direção em que se encontram. Portanto, é a anisotropia que define a orientação da magnetização[10], [21].

A determinação da anisotropia magnetocristalina de um material depende da sua estrutura. Um exemplo básico de anisotropia magneto cristalina é a uniaxial, que pode ser descrita pela equação[10]:

$$E^{uni} = K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + K_3 \text{sen}^4(\theta) \cos^4(\phi) \quad (72)$$

As constantes de anisotropia K_1 , K_2 e K_3 são responsáveis por determinar a anisotropia magneto ocrystalina de um material. A direção relativa da magnetização em relação aos eixos Z e X é representada por θ e ϕ , respectivamente[10].

Para materiais com estrutura tetragonal e hexagonal, é comum considerar os termos K_1 e K_2 na análise da anisotropia magnetocristalina. No caso de materiais com estrutura cúbica, a constante de anisotropia efetiva K_{eff} é igual a K_1

Podemos determinar a anisotropia de um material por meio de medidas de magnetização, nas quais variamos a direção relativa da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização. Essas medidas permitem obter informações sobre a resposta magnética do material em diferentes direções e, assim, caracterizar sua anisotropia[25].

No entanto, essa situação é válida apenas para materiais monocristalinos. No caso de materiais policristalinos, assume-se que a magnetização uniaxial de cada grão está orientada aleatoriamente. Nesse cenário, a constante de anisotropia efetiva K_{eff} será uma combinação das energias de anisotropia K_1 e das contribuições magnetostritivas[28].

1.3.9 – Magnetostricção

Em um material com comportamento ferromagnético a energia interna total consiste na soma das energias de troca, de anisotropia e a magnetostática [35], [36].

Quando a energia interna varia por algum motivo que implique na alteração da rede cristalina, esta responde diminuindo sua energia interna de forma espontânea. A magnetostricção então é essa deformação é causada pelo campo magnético aplicado [36], [37]. Esse efeito foi primeiramente observado por Joule em 1842 quando ele percebeu que substâncias ferromagnéticas alteravam seu tamanho quando magnetizadas.

O coeficiente magnetostrictivo depende das propriedades da estrutura cristalina do material uma vez que ele está associado a minimização da energia interna do cristal quando este é submetido a um estresse mecânico ou colocada na presença de um campo magnético[38].

A equação (73) representa a descrição mais geral da magnetostricção em função da magnetização[39]:

$$x_{ij} = N_{ijk} M_k M_l \quad (73)$$

A relação entre a deformação $[x_{ij}]$ e a magnetização $[M]$ é descrita pela equação 73, em que o tensor $[N]$ representa a relação entre essas grandezas. A deformação de um material é influenciada pela simetria cristalina, determinada pela forma do tensor $[N]$. Assim,

para cada tipo de simetria cristalina, há uma matriz específica associada ao tensor $[N]$ [7], [37], [39].

Assim é possível encontrar a deformação pela equação (73) para um material isotrópico na direção 3:

$$x_{33} = N_{33} M_3^2 + N_{31} (M_1^2 + M_2^2) \quad (73)$$

No caso de um material isotrópico $N_{33} = N_{31} = N$ e portanto:

$$x_{33} = N (M_1^2 + M_2^2 + M_3^2) \quad (74)$$

O que idealmente nos permite inferir que a deformação é proporcional ao quadrado da magnetização.

1.3.10 – *Ferroeletricidade e Piezoeletricidade*

Um material dielétrico é um isolante elétrico que pode ser polarizado por aplicação de um campo elétrico no caso dos cristais iônicos quando um campo aplicado devido a interação coulombiana ocorre uma deformação na nuvem eletrônica causando uma polarização elétrica no material[9], [40].

Os materiais ferroelétricos apresentam respostas diferentes quando são submetidos a presença de um campo elétrico oscilante as três contribuições principais dependendo da frequência do campo aplicado são polarização de elétrons para frequências entre tera e petahertz, polarização de íons para frequências de giga a terahertz e polarização de dipolos para frequências de mega a gigahertz[9]. A FIGURA 1.12 representa esquematicamente os tipos de polarização elétrica

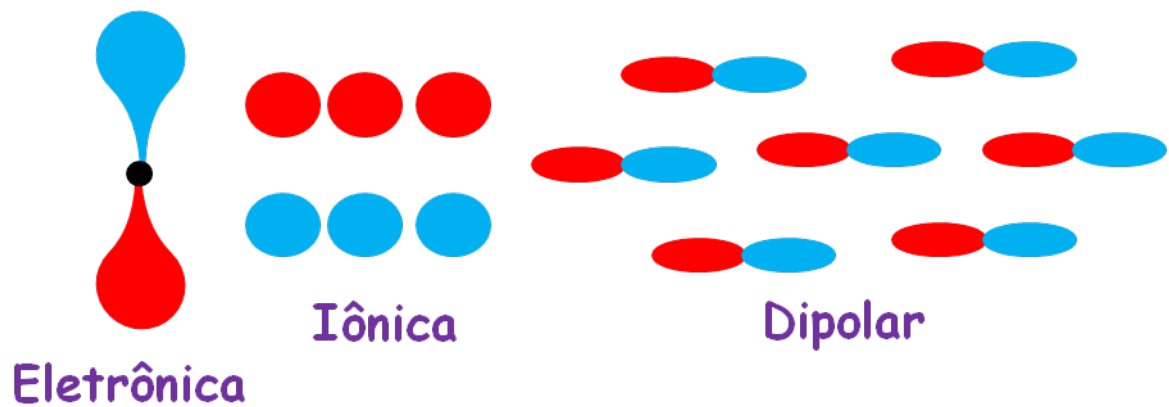


FIGURA 1.12 – Polarizações elétricas em causadas em materiais dielétricos por um campo elétrico AC em função da frequência.

Sabemos ainda que um capacitor com a presença ou ausência de um material dielétrico entre seus eletrodos apresenta uma variação na quantidade de energia armazenada devido a polarização elétrica P que é inerente ao meio polarizado quando ele está presente[23].

Chamamos a quantidade física que corresponde a carga elétrica armazenada de deslocamento elétrico D de cuja relação com o campo elétrico é dada por, onde ϵ_0 é a permeabilidade elétrica do vácuo[23].

Em alguns cristais o centro de cargas positivas e negativas não são coincidentes, portanto, mesmo sem a presença de um campo elétrico externo os cristais podem apresentar polarização espontânea e depende da simetria do cristal da temperatura e pressão ela pode ser descrita em termos do dipolo elétrico que da primeira e segunda ordem da constante elástica e o número total de átomos unidade de volume, além da polarizabilidade[9].

Materiais como titanato de bário, titanato zirconato de chumbo ou ainda o PMN-PT, apresentam alta polarização espontânea devido a estrutura cristalina do tipo perovskita[7].

A estrutura cristalina do tipo perovskita apresenta diferentes simetrias em função da temperatura de síntese e condições de resfriamento já observamos tetragonal romboédrica e cúbica simples[41].

Abaixo da temperatura de Curie a estrutura perovskita apresenta simetria tetragonal na qual o centro de simetria das cargas elétricas positivas não coincide com o centro de simetria das cargas elétricas negativas dando origem a um dipolo elétrico[41].

A existência desse dipolo elétrico faz com que a estrutura cristalina se deforme na presença de um campo elétrico ou gera um deslocamento elétrico quando submetida a uma deformação mecânica[9], [41].

Quando um material ferroelétrico é submetido a uma tensão mecânica e mostra uma polarização elétrica induzida temos o efeito de piezoeletricidade [9], [41]. O efeito complementar a piezoeletricidade é a eletrostricção quando uma deformação mecânica é observada a presença de um campo elétrico externo[7].

1.3.11 – *Magnetoelasticidade*

Os materiais multiferroicos são caracterizados pela presença simultânea de múltiplas ordens ferróicas, como ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade em uma única fase[2].

No presente estudo, foi realizada uma investigação sobre a presença de multiferroicidade em um material que manifesta tanto ferromagnetismo quanto ferroeletricidade, com o objetivo de observar e analisar o fenômeno magnetoelétrico decorrente dessa combinação de propriedades.

Em um sistema magnetoelétrico, a presença de um acoplamento entre as ordens ferroicas magnéticas e elétricas possibilita uma resposta de uma determinada ordem (elétrica por exemplo) quando aplicado um campo externo de outra ordem (magnética)[2], [3]. Dessa forma, é possível induzir um sinal elétrico em uma parte do compósito por meio da aplicação de um campo magnético, ou vice-versa.

De forma geral, a acoplamento ME em materiais monofásicos pode ser descrito em primeira ordem pela equação tensorial [39]:

$$\alpha_{ij}^2 = \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (75)$$

Onde os termos ϵ e μ são tensores que representam a permissividade elétrica e permeabilidade magnética. O tensor α corresponde à polarização induzida por um campo magnético aplicado ou a magnetização em função de um campo elétrico aplicado [39]. A equação (75) indica maior intensidade do acoplamento magnetoelétrico caso as ordens ferroelétrica e ferromagnética coexistam na microestrutura do material.

De maneira pragmática, o acoplamento ME em compósitos pode ser entendido como uma propriedade de produto de efeitos elétricos/mecânicos e mecânicos/magnéticos ou vice-versa [42]:

$$ME = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (76)$$

A equação para o acoplamento ME em compósitos pode ser derivada a partir da termodinâmica. Podemos escrever a polarização de um ferroelétrico uma função da deformação S e da temperatura T. A expansão diferencial de $P = P(S, T)$ fica:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T dS + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT \quad (77)$$

A variação da polarização com o campo magnético pode ser escrita como:

$$\frac{dP}{dH} = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \frac{dS}{dH} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \frac{dT}{dH} \quad (78)$$

Destacam-se os coeficientes piezoelétrico $\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = \epsilon_p$ e piroelétrico $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = p_e$.

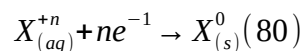
[40] . Temos ainda o termo $\frac{dS}{dH} = \epsilon^m$ que está relacionado ao estresse causado na fase ferroelétrica devido à magnetoestricção da fase ferromagnética. Assumindo ausência de efeitos termomagnéticos ($dT = 0$), a variação da polarização provocada pelo campo magnético aplicado fica [9]:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k_c \epsilon_p \epsilon^m \quad (79)$$

onde qual k_c ($0 \leq k_c \leq 1$) é o fator de acoplamento ME *ad-hoc* entre as duas fases [2].

1.3.12 – Eletrodeposição

A reação genérica do processo de eletro redução para uma espécie química X [13]:



na qual X é um cátion a ser reduzido pela transferência de n elétrons na interface eletrodo/solução. Combinando as duas leis da eletrólise de Faraday temos estimativa da massa m de X eletrodepositada admitindo uma reação completa:

$$m = \frac{QA}{nF} \quad (81)$$

na qual ($Q = \int Idt$) é a carga transferida no processo de redução, A é a massa atômica da espécie X, n e F são as constantes de Avogadro e de Faraday respectivamente [12]. Se X for uma espécie metálica é a eletro redução deste é a eletrodeposição.

O campo elétrico aplicado pode assumir diferentes formas funcionais. A forma do sinal do campo elétrico aplicado caracteriza a técnica de eletrodeposição. Rotineiramente a eletrodeposição é conduzida com sinais DC. Sinais AC, ou mesmo pulsados, são utilizados na identificação de processos eletroquímicos ou como estratégia de fornecimento de energia a sistemas com eletrodos porosos como a FIGURA 1.14 ilustra este processo.

Conceitos importantes a serem considerados em um sistema eletroquímico são os de sobrepotencial e o potencial de eletrodo padrão. O sobrepotencial é basicamente a energia necessária para retirar um sistema eletroquímico do equilíbrio. Experimentalmente trata-se do potencial aplicado pelo potenciostato, portanto, é importante que ele seja bem comportado e conhecido. O definimos como a seguir:

$$\eta = E_{\text{eletrodo}} + E_{\text{equilíbrio}} \quad (82)$$

O potencial padrão de eletrodo é um parâmetro termodinâmico e serve para analisar o sistema em termos de energia vinda da variação do potencial eletroquímico. A equação de Nernst é uma aproximação para calcular o potencial padrão de eletrodos.

$$E^0 = E_{\text{Nernst}} + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (83)$$

A FIGURA 1.14 mostra esquematicamente as espécies químicas presentes no processo de eletrodeposição. As esferas em azul na FIGURA 1.14 são os cátions metálicos na

solução de eletrodeposição em rosa claro na figura. Estes íons metálicos estão complexados por hidroxilas formando uma estrutura chamada ad-atomo que segue o campo elétrico criado entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho que é o destino final do ad-atomo onde se acomoda na estrutura cristalina do eletrodo de trabalho. Após a incorporação do cátion na rede do eletrodo de trabalho os ânions hidroxila não retornam a solução tornando o pH da solução mais ácido. Este comportamento ocorre em metais válvula do tipo 2 como ferro, cobalto, níquel e cromo e o filme metálico fica parcialmente hidroxilado até receber seu primeiro tratamento térmico ou ser anodizado. O sobrepotencial é monitorado e mantido utilizando um eletrodo de referência (ER na FIGURA 1.14). Temos um sistema de 3 pontos possível pois utiliza-se uma solução como meio condutor onde a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho (ET na figura) e o contraeletrodo (CE na figura) e o sobrepotencial é medido entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

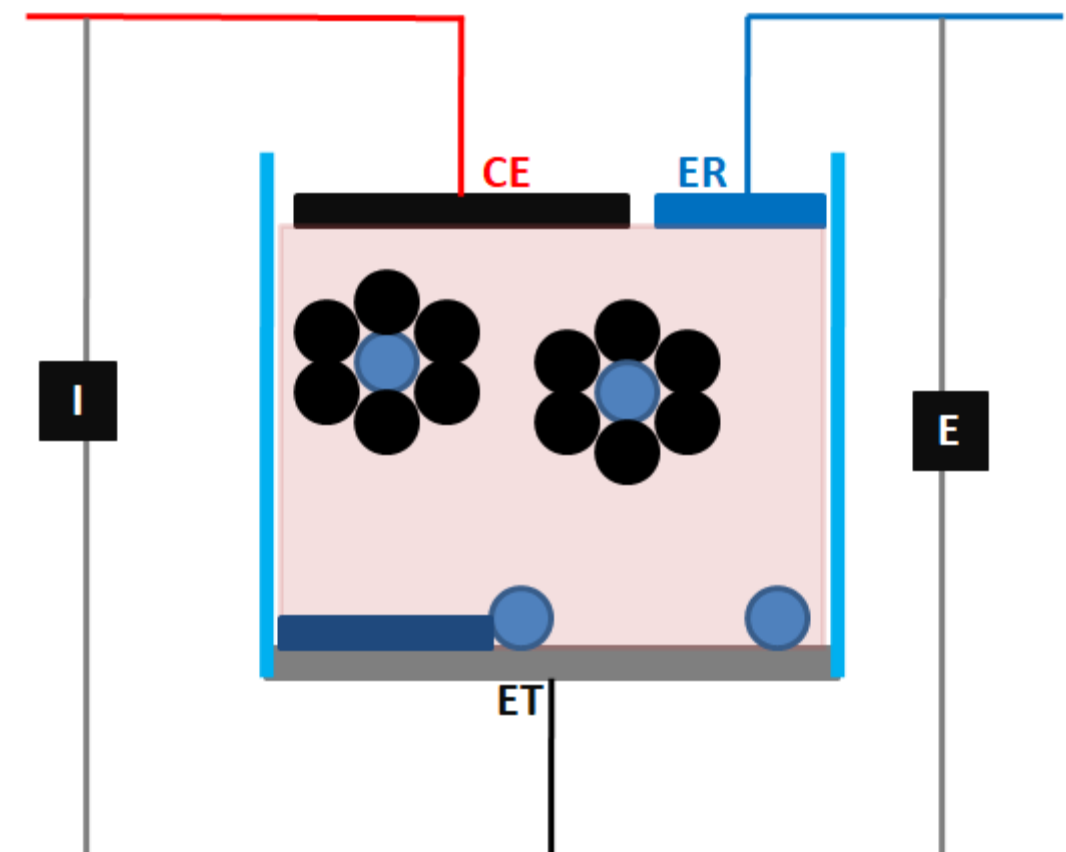


FIGURA 1.13 - Ilustração de eletrodeposição onde temos o contra eletrodo (CE), o eletrodo de trabalho (ET) e eletrodo de referência (ER)

1.3.13 – Anodização

A nanomanufatura eletroquímica utiliza processos catódicos, anódicos e de circuito aberto. Além da eletrodeposição, que é uma eletro-redução, temos a anodização que é um processo anódico utilizado para o crescimento de filmes de óxido por polarização sobre os eletrodos quando estes se encontram em contato com um reservatório de partículas oxigenadas como ácidos e bases, conhecido também como eletro-oxidação [43]. Esta técnica permite a introdução de átomos de oxigênio na rede cristalina de uma maneira controlada seja com fluxo de partículas, carga ou energia fixas. Cada metal anodiza de uma forma peculiar, porém temos dois grandes grupos que tem comportamentos ímpares [43].

O primeiro grupo é o dos metais válvula que permitem a propagação da energia elétrica de maneiras diferentes em função de sua polarização. O segundo grupo são os elementos e ligas com ferro, ferri, e anti-ferromagnetismo como Fe, Co, Ni e Cr que formam filmes finos passivadores muito estáveis mesmo quando polarizados anodicamente [44]. O processo resumidamente acontece da seguinte forma: Primeiramente, a transferência de carga acontece na interface eletrodo solução assim que a espécie oxigenada vem do seio da solução. Simultaneamente existe a ejeção de íons metálicos para a solução na direção do contra eletrodo. Aqui a transferência de carga acontece também no interior do eletrodo durante a sua polarização. Existe também a reação paralela de evolução de hidrogênio que pode tornar os filmes cerâmicos porosos, porém, o mecanismo real de crescimento de filmes cerâmicos é específico de cada óxido.

Na FIGURA 1.15 temos uma ilustração das espécies químicas presentes no processo de anodização bem como os elementos da montagem experimental utilizada para realizar o processo. Temos o mesmo arranjo de 3 eletrodos e a célula utilizada para a eletrodeposição. Os eletrodos são os mesmos um eletrodo de trabalho (ET na FIGURA 1.15), um eletrodo de referência (ER FIGURA 1.15) e um contra eletrodo (CE na FIGURA 1.15). Porém a solução em rosa claro não é a mesma e existe um filme com a liga CoFe_2 sobre o eletrodo de trabalho (ET) mostrado como um sólido azul escuro com um triangulo e um losango em branco que simbolizam o processo de ejeção de cátions metálicos para a solução de anodização (o triangulo branco) e a transferência de elétrons (o losango branco) entre a solução e o eletrodo de trabalho. O triangulo em azul na FIGURA 1.15 representa cátions previamente ejetados do interior do eletrodo de trabalho para a solução. O crucifixo em azul na superfície do eletrodo representa um sítio de óxido que neste caso cresce por nucleação.

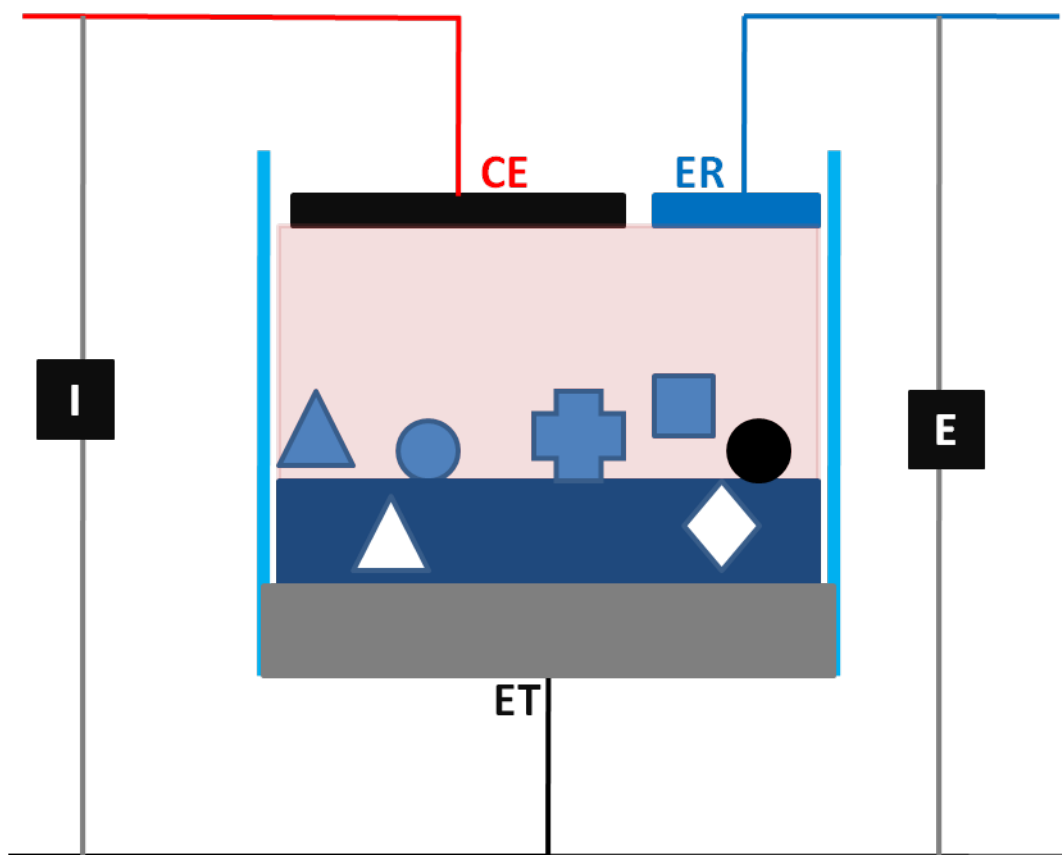


FIGURA 1.14 - Ilustração de um processo de anodização onde temos um contra-eleto (CE), um eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo de referência (ER).

1.3.14 – Deposição eletroforética

A técnica de deposição por eletroforese (*electrophoretic deposition* EPD) permite a produção de filmes [45]-[47] com diferentes espessuras desde que sejam crescidos em substratos condutores. Os filmes tem a composição química da suspensão coloidal que os origina. A peculiaridade da técnica de eletroforese é a utilização de um potencial constante mas sem a passagem de corrente.

A técnica possibilita a obtenção de microestruturas únicas e a combinação de uma grande variedade de materiais morfologia dimensões. Na deposição eletroforética não é necessário que o material depositado seja condutor ou de um meio liquido com íons livres, as partículas são estabilizados na dispersão coloidal por mecanismos eletrostáticos e eletrostéricos.

Na FIGURA 1.16 temos a representação de um processo de eletroforese. Temos um contra eletrodo (CE na FIGURA 1.16) e um eletrodo de trabalho (ET na FIGURA 1.16) apenas. Na FIGURA 1.16 temos ainda a esfera em azul simbolizando o complexo

organometálico de titânio, zircônio e chumbo como metais centrais e seus ligantes são os acetatos e propanonas simbolizados pelas esferas em preto. Este complexo organometálico que é eletricamente neutro, quando sob a ação do campo elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo ganha uma carga induzida que então segue divergindo em direção ao eletrodo de trabalho em função das linhas de campo presentes. Lembrando que a eletroforese é um processo elétrico que não envolve o uso de corrente elétrica como a anodização e a eletrodeposição. A esfera lilás cercada por esferas vermelhas representam contra-íons com carga elétrica induzida sempre contrária a carga induzida no íon a ser depositado no eletrodo de trabalho. Estes contra íons são em geral carbo-cátions da suspensão coloidal para deposição.

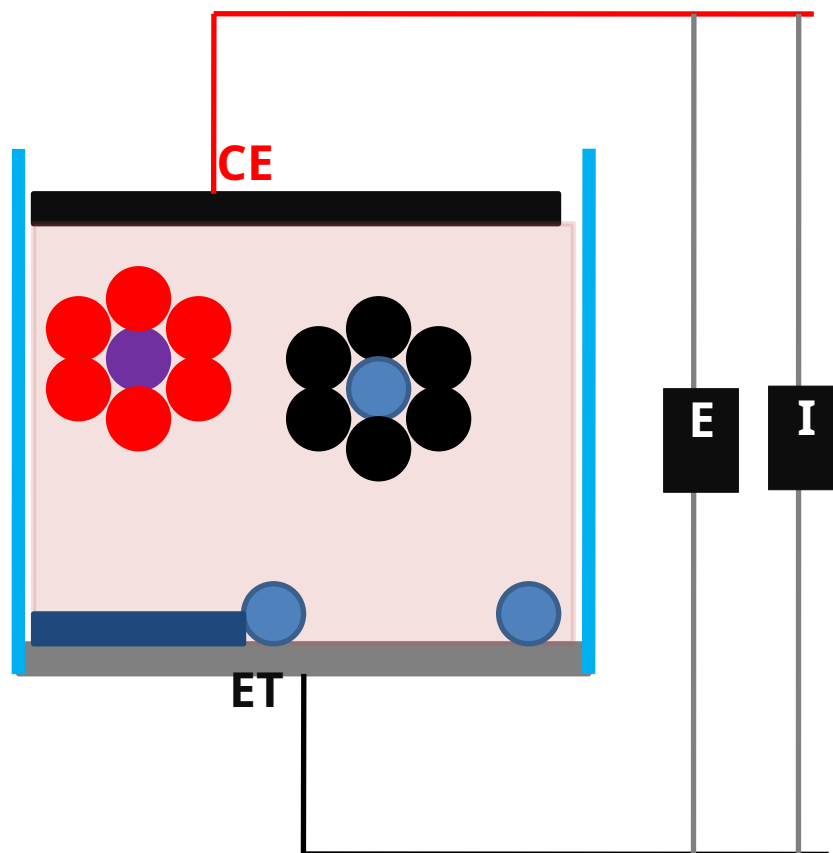


FIGURA 1.15 - Ilustração do processo de eletroforese

Sobre aplicação de um campo elétrico externo na solução coloidal as partículas carregadas se movem em resposta a este campo como ilustrado na FIGURA 1.15 esse tipo de movimento é chamado de eletroforese quando a partícula está em movimento junto a uma parte da solução que a cerca desde que esta fração de soluto esteja fortemente ligada a partícula. O plano que separa essa fração de líquido fortemente ligado a partícula e ao restante da solução é chamado de superfície de potencial Zeta. Ele é medido por uma série de fatores como a

densidade de carga na superfície das partículas a concentração, polaridade do solvente e temperatura.

O mecanismo de Hamak [48] realizou uma tentativa de explicar o fenômeno de deposição das partículas na EDP empiricamente relacionando potencial de deposição, tempo, temperatura e densidade de carga nas partículas solvatadas.

Segundo estes autores as partículas são movidas em direção ao eletrodo devido ao campo elétrico externo e se depositam devido à pressão exercida sobre elas pelas camadas externas. Eles ainda sugerem que as partículas foram na neutralização de carga à medida que elas entram em contato com eletrodo realizar o depósito.

Shin, Go e colaboradores [49] propuseram que processos secundários no eletrodo produzem hidróxidos que absorvem as nas partículas e as polimerizam dando coesão a depósito na tentativa de comprovar o fenômeno de descarga das partículas. Sarkar e colaboradores [50] realizaram experimentos utilizando uma suspensão de alumina em etanol entre os eletrodos da EDP, esses autores fixaram uma membrana de diálise permeável apenas a íons e eles observaram um depósito denso na membrana e a passagem de corrente no sistema de descarga iônica, dessa maneira pode-se concluir que a maior parte da corrente durante a deposição é devido descarga iônica. Desta maneira, interação partícula eletrodo, não é o mecanismo principal para deposição.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

Esta tese tem como objetivo principal descrever uma rota de síntese eletroquímica do compósito multiferroicos bifásico heteroestruturado de ferrita de cobalto (CFO) e zirconato titanato de chumbo (PZT) representado pela notação $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}_2(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (CFO/PZT). A tese como objetivo paralelo a caracterização de algumas propriedades físicas e químicas do produto da síntese. De maneira sucinta, podemos elencar os objetivos gerais da tese como:

- Revisitar os métodos eletroquímicos de síntese da CFO e do PZT. Encontrar um substrato para a CFO e o PZT isolados e como compósito CFO/PZT. Demonstrar o comportamento catalítico da CFO nas REO e REH.
- Caracterização morfológica da CFO, do PZT e do compósito CFO/PZT/CFO feita por microscopia eletrônica de varredura com emissão de efeito de campo. Caracterização microestrutural da CFO, do PZT e do compósito CFO/PZT feita com difratometria de raios – X.
- Caracterização elementar e estequiométrica da CFO, do PZT e do compósito CFO/PZT utilizando espectroscopia de raios – X por dispersão em energia.
- Caracterização magnética da CFO isolada e no interior do compósito CFO/PZT em função do campo magnético aplicado, do ângulo entre o compósito e o campo aplicado e da temperatura.
- Utilizar análise multivariada via planejamento fatorial de experimentos para relacionar as propriedades medidas do produto com as condições experimentais utilizadas na síntese.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentado os procedimentos experimentais realizados bem como os reagentes e equipamentos utilizados no preparo e caracterização do compósito.

A síntese eletroquímica do compósito CFO/PZT lamelar é estruturada em seis etapas principais representadas na FIGURA 3.1. Em resumo temos a deposição de um filme metálico da liga CoFe_2 sobre o substrato condutor previamente livre de sua camada de óxido passivador.

Em seguida, temos a anodização do filme metálico seguido de tratamento térmico. Por fim, realiza-se a deposição eletroforética do PZT e um novo tratamento térmico. Após a síntese, o compósito foi caracterizado morfológica, microestrutural, estequiométrica, catalítica, elétrica e magneticamente.

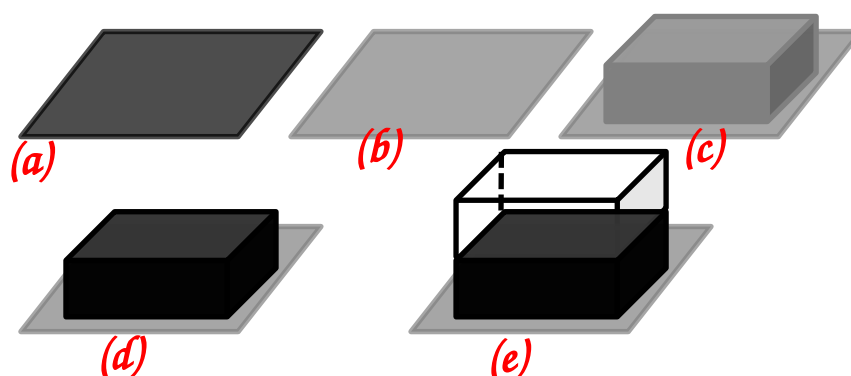


FIGURA 3.1 - Fluxograma da síntese eletroquímica do compósito bifásico e lamelar PZT/CFO sobre substrato de Ti Em (a) temos o substrato cortado, em (b) o mesmo limpo com banho ácido a quente, em (c) temos a liga CoFe_2 eletrodepositada, em (d) o filme de CFO e em (e) o filme de PZT eletrodepositado sobre o filme de CFO.

1.4 - Preparo dos substratos

Foram utilizados substratos de ouro e titânio, sendo que cada um foi tratado de acordo com suas especificidades. O substrato em ouro foi um filme evaporado sobre um cristal de quartzo de corte AT (15° em relação ao eixo polar) com diâmetro útil de 6 mm. A limpeza foi feita utilizando um banho sulfonítrico 1:1 concentrado e água com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ para enxágue. Em seguida, o eletrodo foi submetido a 300 ciclos de uma voltametria de 50 a 1800 mV a $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em uma solução de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ saturada de N_2 (nitrogênio) por 900 s.

O substrato de Titânio (FIGURA 3.2) foi cortado em pedaços de 1 cm² e 250 μm de espessura recebeu um banho de C₂H₂O₄ (ácido etanodióico) a 20 % m/m a 333,15 K por 3600 s e lavado com água de resistividade de 18 MΩ.cm⁻³.



FIGURA 3.2 - Foto de substratos de Titânio com PZT (a) e CFO (b) depositados eletroquimicamente.

1.5 - Reatores Eletroquímicos

Foram utilizados dois reatores eletroquímicos para a realização dos depósitos. O primeiro deles foi uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com borbulhador/saturador ligado em um potenciostato AUTOLAB de 10 W com os módulos SCANGEN (controle de diferença de potencial elétrico digital com perfil analógico) e EQCM (microbalança eletroquímica de cristal de quartzo). Os eletrodos de trabalho foram os substratos em quartzo/ouro e titânio. O eletrodo de referência foi construído em uma segunda célula eletroquímica de 5 mL cheia de solução de KCl a 3 mol.L⁻¹ utilizando um fio de prata revestida de um filme de cloreto de prata (Ag / AgCl) e um fio de platina. Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina de 1 cm². Este reator foi limpo utilizando um banho sulfonítrico 1:1 e cloríntrico 1:3 concentrados de 300 s cada sendo enxaguado com água de 18 MΩ.cm⁻³.

O segundo reator utilizado foi uma célula eletroquímica de 2 eletrodos ligada a uma fonte eletroforética de 100 W. O Eletrodo de trabalho neste caso é o substrato sobre uma superfície também condutora em cobre. O contra eletrodo é uma placa de platina e 1 cm². Os substratos utilizados foram o titânio e a ferrita de cobalto.

1.6 - Soluções

Todas as vidrarias e porta amostras em teflon foram limpas utilizando vários banhos. Depois de limpo com água e sabão, foi utilizada uma solução de KMnO_4 (permanganato de potássio) 5 g.L^{-1} e 1% de H_2SO_4 por 12 horas. O tratamento segue com uma solução aquosa de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) a 30% e 3% de H_2SO_4 por 1 hora e enxaguado com água de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-3}$ em ebulição. A limpeza foi concluída com um banho de 30 minutos em solução de H_2SO_4 e H_2NO_3 (ácido nítrico) a 50%.

O substrato de cobre foi limpo utilizando uma solução de HNO_3 50%. O substrato de alumínio foi eletropolido utilizando uma solução alcóolica de HClO_4 (ácido perclórico) 10% a 0° C . O substrato de titânio foi limpo utilizando uma solução de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (ácido etanodióico) 20% a 60° C .

O substrato de ouro foi limpo utilizando uma solução de H_2SO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O substrato de silício foi limpo e hidrofilizado utilizando HF (ácido fluorídrico) concentrado por 30 minutos. A solução aquosa para eletrodeposição da liga CoFe_2 foi preparada utilizando 50 mmol.L^{-1} de FeSO_4 (sulfato de ferro II), 25 mmol.L^{-1} de CoSO_4 (sulfato de cobalto II), 5 mmol.L^{-1} de H_3BO_4 (ácido bórico), 5 mmol.L^{-1} de $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{NSO}_3$ (sacarina sódica), 1 mmol.L^{-1} de $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{SO}_3$ (linear alquil benzeno sulfonato de sódio) e 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrato de sódio).

A solução de CoFe_2 foi saturada de N_2 por 30 minutos e ficou em agitação por 3 horas e teve seu pH ajustado de 3.6 para 4 utilizando gotas de NaOH (hidróxido de sódio) 0.1 mol.L^{-1} . Para a anodização da liga CoFe_2 foi utilizada uma solução de KOH (hidróxido de potássio) a 1 mol.L^{-1} .

A deposição eletroforética do PZT foi realizada a partir de um sol preparado utilizando uma solução acética de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (acetato de chumbo) a 530 mmol.L^{-1} seca utilizando volume idêntico da zeólita seca a 350° C por 3 horas de $\text{K}_6\text{Na}_{12}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$ por 48 horas, uma solução de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ (isopropóxido de titânio IV) a $249.1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ (propóxido de zircônio) a $280.9 \text{ mmol.L}^{-1}$ em propanol 70% v/v e uma solução 30% v/v de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ com 10% de água deionizada.

1.7 - Instrumentação e procedimentos de síntese

As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30, da Autolab, ligado a um microcomputador e equipado com o módulo SCANGEN. O controle de todas as medidas e a coleta de dados foi feita utilizando o software NOVA. A deposição eletroforética foi feita utilizando uma fonte de eletroforese de 100 W como mostrado na FIGURA 3.3.



FIGURA 3.3 – Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.

1.7.1 - Eletrodeposição da liga $CoFe_2$

A eletrodeposição da liga foi investigada utilizando as técnicas de cronoamperometria (J vs t) e voltametria cíclica linear (J vs E) utilizando um potenciostato de 10 W e a célula de três eletrodos mostrada na FIGURA 3.4. O eletrodo de trabalho é o porta-amostra que acomoda o substrato utilizado (quartzo/ouro ou titânio). Uma tela em platina atua como eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência é o par $Ag|AgCl$ em KCl 3 mol.L^{-1} . A voltametria foi realizada a $26\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mV.s^{-1} , de -50 a 1200 mV no sentido direto com 10 ciclos. A cronoamperometria foi realizada em -1060 e -1160 mV por 1200 s .



FIGURA 3.4 – Célula eletroquímica de 3 eletrodos montada para deposição do filme da liga CoFe_2 .

1.7.2 - Anodização da liga CoFe_2

A oxidação da liga CoFe_2 foi realizada potenciostaticamente utilizando a técnica de anodização. O reator eletroquímico utilizado na anodização foi o mesmo da eletrodeposição como mostrado na FIGURA 3.5. A solução de anodização trata-se de KOH a 1 mol.L^{-1} . A anodização foi monitorada por uma cronoamperometria a 700 mV por 2400 s .



FIGURA 3.5 - Célula eletroquímica de 3 eletrodos montada para crescimento do filme cerâmico CoFe_2O_4 .

1.7.3 - Deposição Eletroforética do PZT

A deposição eletroforética foi realizada no reator eletroquímico constituído por uma fonte de eletroforese de 100 W ligada ao cátodo em Pt^0 e ao ânodo de titânio e CoFe_2O_4 na célula de dois eletrodos com o sol de chumbo, titânio e zircônio. A tensão aplicada pela fonte é de 6 V e a reação tem duração de 2400 s.



FIGURA 3.6 - Célula eletroquímica de 2 eletrodos montada para deposição eletroforética do filme cerâmico de PZT.

1.7.4 - Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado em dois momentos, o primeiro após a anodização da liga CoFe_2 e o segundo após a deposição eletroforética do PZT. O primeiro é feito a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1800 s e o segundo é feito a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1800 s ambos tem taxa de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sempre em cadinhos de alumina.

1.8 - Instrumentação e procedimentos de caracterização

1.1.1 - Microestrutura

A difração de raios X foi realizada à temperatura ambiente, utilizando um Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154056\text{ nm}$). A velocidade de varredura foi de $0,2\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ e o intervalo de 2θ foi de 10 a 110° .

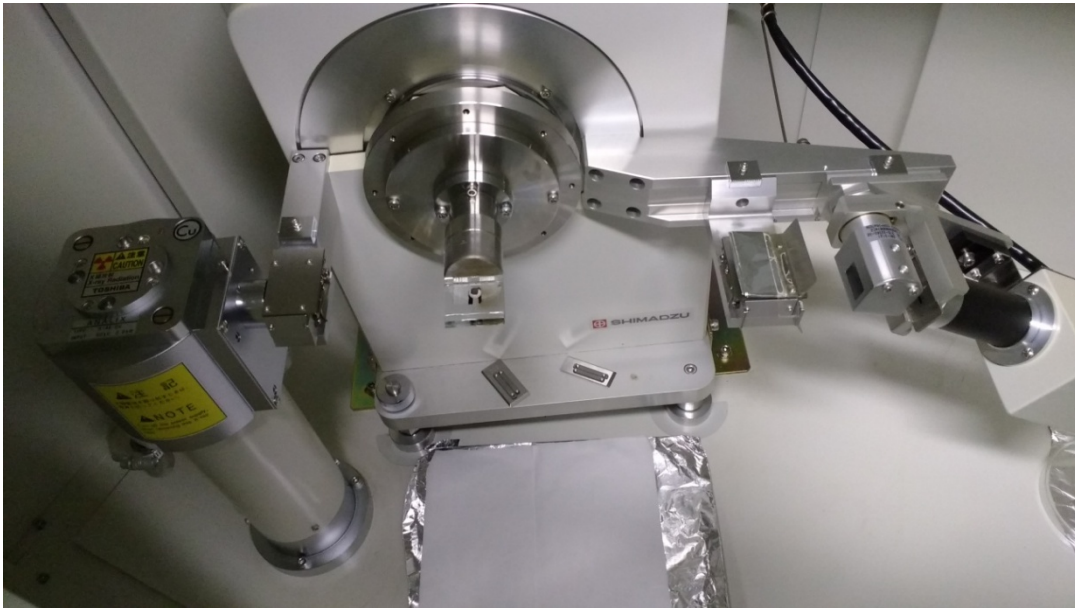


FIGURA 3.7 – Interior do difratometro de raios X utilizado nas difratometrias de raios X.

1.1.2 - Estequiometria

A estequiometria das fases ferrimagnética e piezoelétrica foram investigadas utilizando a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). As medidas foram feitas logo após a microscopia eletrônica de varredura no mesmo equipamento.

1.1.3 - Morfologia

A morfologia do compósito será investigada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Phillips, modelo XL-30 FEG. Para determinação dos parâmetros morfológicos de interesse, foram feitas imagens superficiais com aumentos de 200 e 20000x.

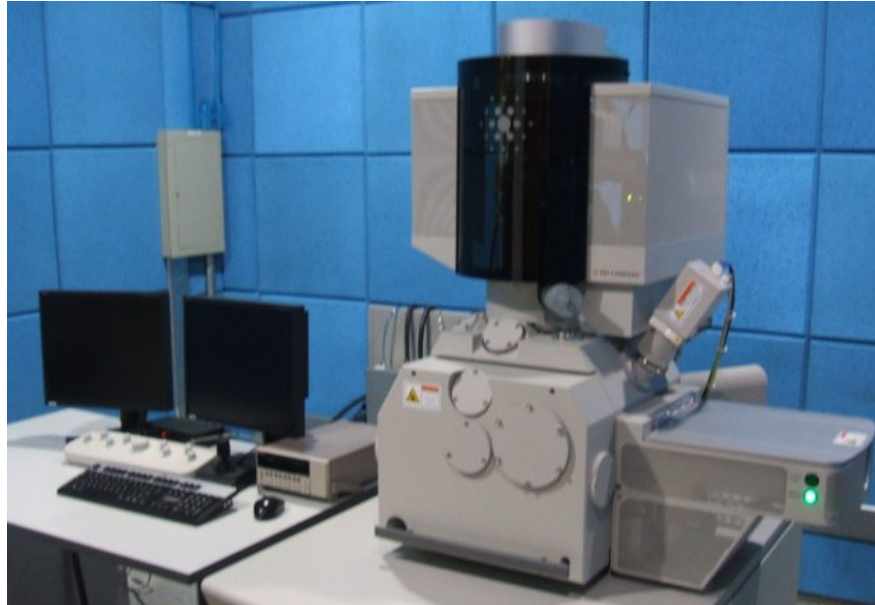


FIGURA 3.8 – Microscópio eletrônico utilizado nas microscopias e espectroscopia de dispersão de raio X.

1.1.4 - Magnetização

As propriedades magnéticas e magnetoelétricas do compósito foram caracterizadas utilizando o Magnetômetro de Amostra Vibrante com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica) no equipamento MPMS3 VSM/SQUID da Quantum Design®, que opera em temperaturas de 1.8 K a 1000 K e com campos magnéticos de até 70 kOe e tem resolução de 10^{-8} emu. Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas de 5 K até 400 K. As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas de 5K até 300K com campos de intensidades 100 Oe 1 kOe e 10 kOe seguindo os protocolos Zero Field Cooling (ZFC) e field cooling (FC).



FIGURA 3.9 – Sistema de medidas de propriedades magnéticas com sonda SQUID.

1.1 - Planejamento Fatorial

Algumas características do compósito foram mapeadas, e todas elas são influenciadas por muitas variáveis simultaneamente. Logo, a investigação destas influências necessita de uma análise multivariada. Para tanto, utilizou-se dois planejamentos fatoriais 2^2 . Adicionalmente, esta metodologia otimiza a coleta de dados para interpretação em função do número reduzido de experimentos necessários.

O conjunto de dados completo é formado por oito amostras reproduzidas. Os fatores utilizados no primeiro conjunto de amostras foram o substrato (ouro ou titânio) e o potencial de redução da liga CoFe_2 (1,06 ou 1,16 V) eletrodepositadas e suas amostras resultantes são mostradas na TABELA 3.1. No segundo conjunto, fixamos o substrato em titânio e as variáveis foram a presença ou não de titanato zirconato de chumbo crescido por eletroforese e o potencial de polarização da CFO (0 e 50 V) e o potencial de redução da liga CoFe_2 (1,06 ou 1,16 V). As amostras resultantes são mostradas na TABELA 3.2. Importante destacar que as amostras na TABELA 3.2 foram utilizadas para todas as caracterizações nesta tese exceto pelas medidas de rendimento retiradas da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.

TABELA 3.1 - Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial (a) 2² para a obtenção das heteroestruturas.

Planejamento Fatorial 2 ²		
Ensaio	Fatores	
	Substrato	Potencial (V)
1a	Ti	-1,16
2a	Ti	-1,06
3a	Au	-1,16
4a	Au	-1,06

O planejamento fatorial avalia quantitativa e qualitativamente a influência dos efeitos principais e cruzados sobre as respostas. A avaliação é realizada observando como as respostas alteram-se em função das variáveis. As respostas são retiradas das medidas realizadas nos eletrodos preparados. A TABELA 3.3 mostra os nomes das amostras do planejamento fatorial (b) utilizadas em todas as caracterizações mostradas nesta tese. Neste trabalho foram analisadas seis respostas distintas. A TABELA 3.4 mostra as repostas selecionadas para investigação, nesta em verde, temos as repostas utilizadas para o primeiro conjunto de dados e em vermelho as repostas do segundo.

TABELA 3.2 - Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial (b) 2³ para a obtenção das heteroestruturas.

Planejamento Fatorial 2³			
Ensaio	Fatores		
	Filme de PZT	Polarização (V)	Eletrodeposição (V)
1b	Não	0	-1,16
2b	Não	0	-1,06
3b	Não	40	-1,16
4b	Não	40	-1,06
5b	Sim	0	-1,16
6b	Sim	0	-1,06
7b	Sim	40	-1,16
8b	Sim	40	-1,06

A TABELA 3.3 que apresenta a identificação das amostras e as condições de preparação.

TABELA 3.3 - Nome das amostras e suas condições experimentais

Ensaio	Nome da Amostra
1b	Ti/CFO1160mV
2b	Ti/CFO1060mV
3b	Ti/CFO1160mV
4b	Ti/CFO1060mV
5b	Ti/CFO1160mV/PZT
6b	Ti/CFO1060mV/PZT
7b	Ti/CFO1160mV/PZT
8b	Ti/CFO1060mV/PZT

Da voltamogrametria cíclica coletam-se três respostas, o rendimento e o pico na densidade de corrente (n e J_{pico}). Da cronoamperometria coleta-se a densidade de corrente em tempos infinitamente grandes ($J_{t \rightarrow \infty}$). Finalmente, da magnetometria retiramos respostas de coercividade, remanência e saturação. Detalhes sobre as respostas serão desenvolvidos em seções posteriores. Os cálculos dos efeitos e significância estatística foram feitos utilizando o software STATEasy.

TABELA 3.4 - Respostas analisadas pelo planejamento fatorial 2^2 e 2^3 .

Respostas
J_{pico} (mA cm ⁻²)
$J_{t \rightarrow \infty}$ (μA cm ⁻²)
η
M_s
H_c

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões sobre os experimentos realizados para essa tese. Na primeira seção são descritos os processos de obtenção dos eletrodos propostos pela matriz do planejamento fatorial (a TABELA 3.1 e TABELA 3.2). Na segunda seção são apresentadas as caracterizações microestruturais, morfológicas, estequiométricas, elétricas e magnéticas das amostras obtidas.

1.2 - Preparo das amostras

1.1.1 - Área eletroativa dos substratos

Parte importante do preparo dos substratos foi a medida da sua área eletroativa. No caso do substrato do ouro a medida foi feita diretamente via voltametria cíclica. Para o substrato de titânio foi necessária uma eletrodeposição de um filme de platina com espessura da ordem de 20 nm. A partir disso, foi possível medir a área eletroativa pela região de adsorção de H_2 .

A área eletroativa medida foi utilizada como fator de normalização para todas as medidas eletroquímicas com substrato de Au e também pode ser utilizada para estimar a rugosidade de uma superfície. Na FIGURA 4.1 temos voltamograma de um eletrodo de quartzo com um filme de ouro.

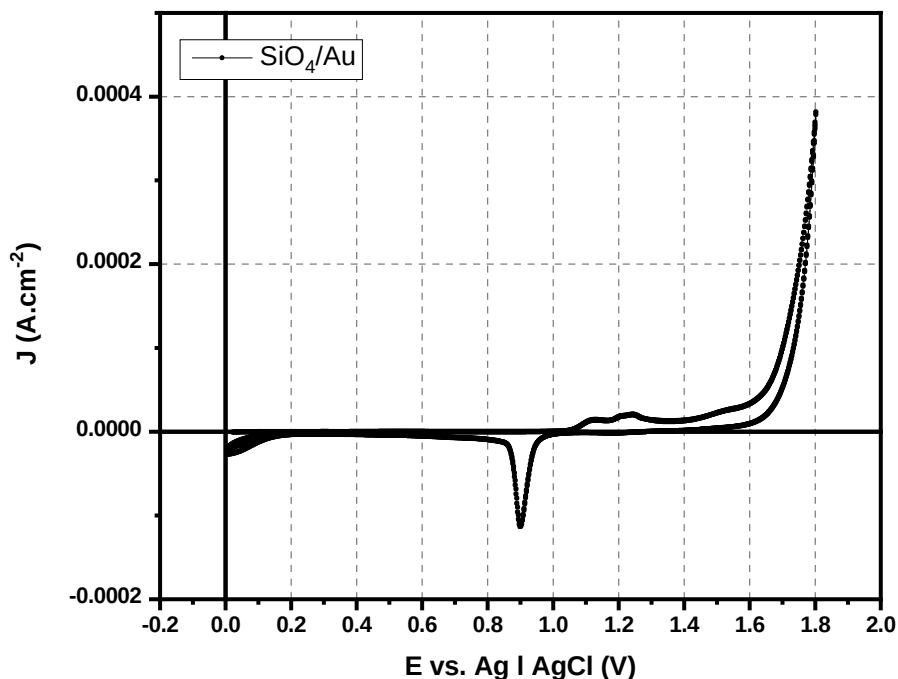


FIGURA 4.1 - Voltamograma da superfície de Au entre os potenciais de 0,05 e 1,8 V em H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 26^\circ\text{C}$.

Este voltamograma foi utilizado para calcular a área eletroativa do substrato de ouro utilizado no crescimento do filme de ferrita de cobalto, a partir de sucessivas voltametrias cíclicas em diferentes potenciais de retorno e calculando a carga da região de redução do metal. Com esses dados, uma curva de carga em função do potencial foi utilizada para analisamos a segunda região linear dessa curva.

Este voltamograma mostra o comportamento do eletrodo de ouro em meio de ácido sulfúrico. Apenas o potencial de retorno de 1.8 V foi apresentado, no qual podemos observar a região de crescimento de filme de óxido de ouro de 1 a 1.4 V e a evolução de oxigênio iniciando em 1.6 V. assim como a região de redução de óxido centrada em 0,9 V.

Para este substrato em específico a área eletroativa calculada foi de $0,296 \text{ cm}^2$ sua área geométrica foi de 0.196 cm^2 dando um fator de rugosidade de aproximadamente 0,91.

A FIGURA 4.2 mostra um substrato de titânio eletrodepositado com filme de platina de aproximadamente 1 um. O voltamograma mostra um comportamento padrão da platina em de ácido sulfúrico na região de 50 a 300 mV na qual temos a adsorção de hidrogênio. De 800 até 1400 mV temos uma região de formação de óxido de platina e de 1000 até 600 mV

na varredura inversa temos um pico de redução de platina. De 300 até 50 temos a região de desorção de hidrogênio. Este procedimento foi adotado para calcular a área eletroativa de um eletrodo de titânio indiretamente.

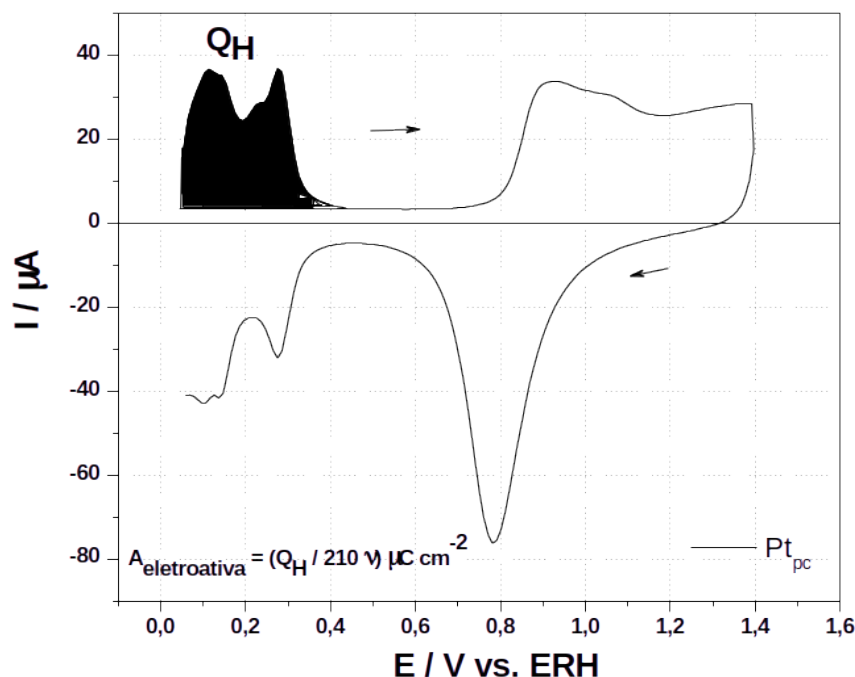


FIGURA 4.2 - Voltamograma com a região de adsorção de H₂ hachurada da superfície de Pt sobre Ti 0,05 e 1,4 V em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹. $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 26^\circ\text{C}$.

O procedimento baseia-se em calcular a área na região de adsorção de hidrogênio no voltamograma de platina de 50 a 400 mV na varredura direta, dividido pela velocidade varredura temos área eletroativa de uma monocamada de hidrogênio adsorvida que se aplica ao filme como um todo. A área eletroativa para eletrodo titânio utilizando a aproximação foi de 0,396 cm². sua área geométrica foi de 0,212 cm² resultando em um fator de rugosidade de 1,41.

Os valores encontrados para as áreas eletroativa dos eletrodos de ouro e titânio foram utilizados como fator e normalização para as voltametrias, cronoamperometria e cronopotenciometria do processo de eletrodeposição do filme de ferro cobalto e anodização do filme de ferro cobalto. Importante lembrar que o substrato de ouro foi utilizado em função do micro balança de cristal de quartzo.

1.1.2 - Eletrodeposição do filme da liga CoFe_2

Iniciamos o preparo das amostras eletrodepositando um filme da liga CoFe_2 sobre substratos de titânio para as caracterizações físicas e substrato de ouro para realização de medidas de massa do filme via microbalança de cristal de quartzo, com o objetivo de identificarmos o potencial no qual existe o maior rendimento da eletrodeposição e se outras reações paralelas a eletrodeposição acontecem, bem como a massa eletrodepositada nestes potenciais.

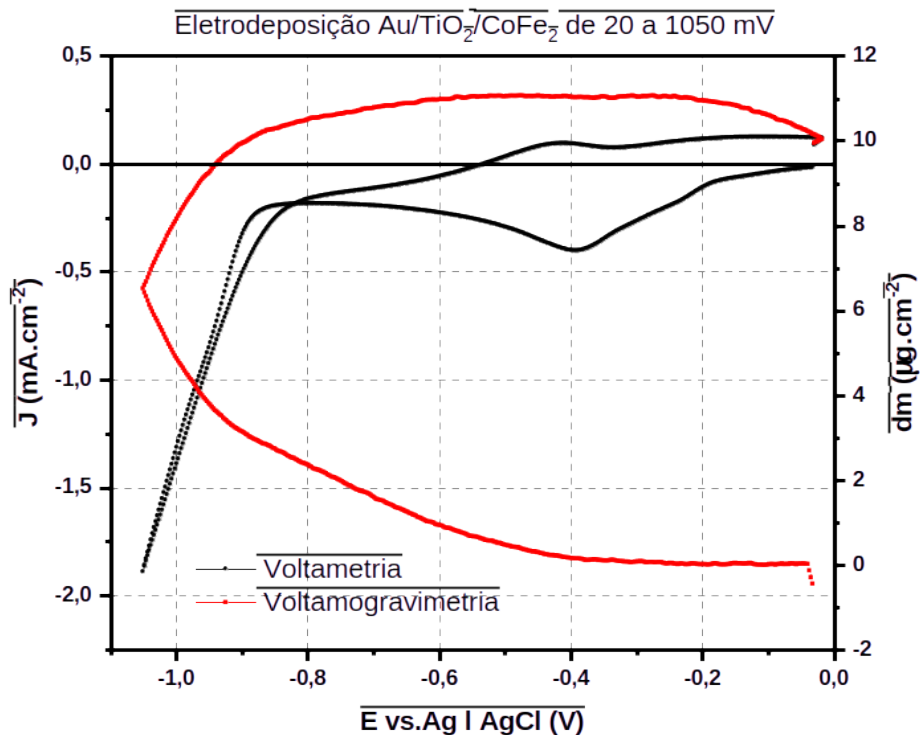


FIGURA 4.3 – Voltamograma e Gravovoltamograma da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Au utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s e 26°C.

Para analisar a reação de electrocristalização da liga de ferro e cobalto inicialmente sobre o substrato de ouro e quartzo utilizamos as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria e suas versões gravimétricas. A FIGURA 4.3 mostra o voltamograma da eletrodeposição e sua gravimetria. O resultado obtido é semelhante ao encontrado na literatura [49]. As gravimetrias foram construídas a partir das medidas da variação na frequência de

oscilação de um cristal de quartzo abaixo do substrato de ouro, com um potencial variando de -20 a -1100 mV temos um perfil voltamétrico já observado como padrão de deposição.

A partir de 800 mV começa a reação de evolução de hidrogênio, porém continua a reação de eletrocristalização de ferro e cobalto. Em 810 mV temos o que chamamos de potencial de inversão, na qual a varredura direta se inicia e se cruza com a reação de evolução de hidrogênio da varredura inversa.

Em 600 mV existe o início de uma corrente positiva indicando o processo de lixiviação do filme. A gravivoltametria mostrou que a eletrodeposição no potencial indicado pela voltametria tem um rendimento muito baixo em relação ao processo de eletrodeposição observado na região de evolução de hidrogênio, o que leva a um valor inicial associado ao carregamento da dupla camada elétrica e uma rápida queda ôhmica com forma funcional proporcional a raiz quadrada do tempo. A corrente observada no potencial de 1160 mV foi maior que 1060 mV. A maior corrente observada tanto em sua queda ôhmica que aconteceu depois do carregamento da dupla camada quanto em sua corrente para tempos muito grandes.

Além disso, uma medida de circuito aberto mostrou um potencial de 160 mV e uma densidade de corrente de $8 \mu A . cm^{-2}$. O intervalo de potencial utilizado no voltamograma foi de 50 até 1200 mV negativos com velocidade de varredura de $10 mV . s^{-1}$ a 26 °C. Fizemos a mesma medida, porém sem a micro balança de cristal de quartzo e sobre o substrato de titânio sem eletrodeposição de platina.

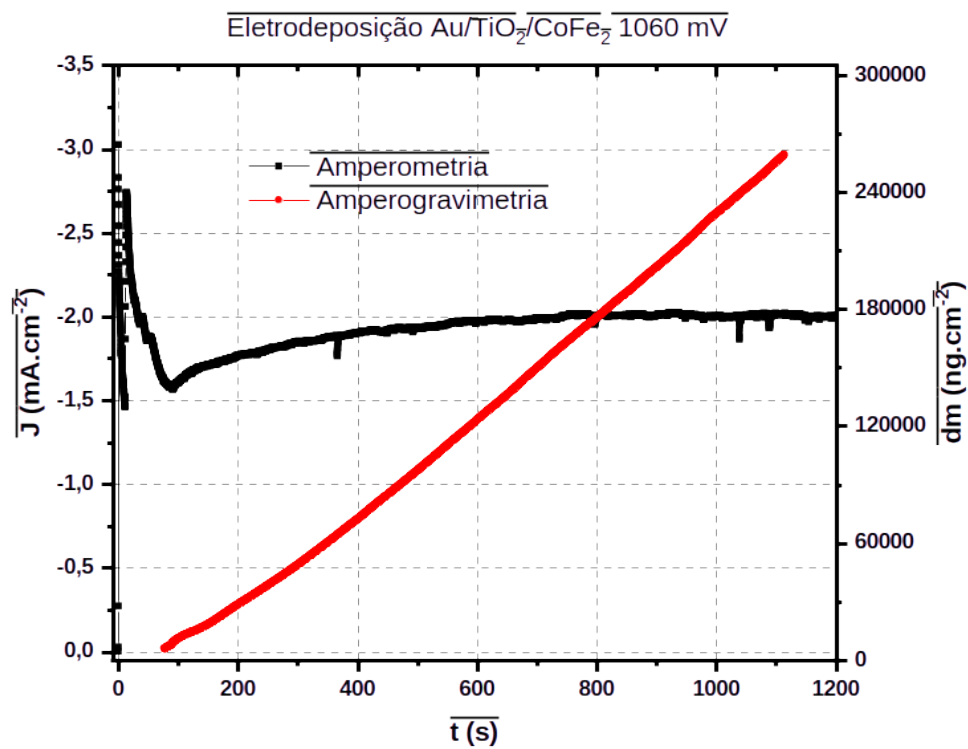


FIGURA 4.4 - Amperograma e Graviamperograma da eletrodeposição da liga CoFe₂ sobre Au utilizando a solução de deposição e um potencial constante de -1060 mV por 1200 s a 26°C.

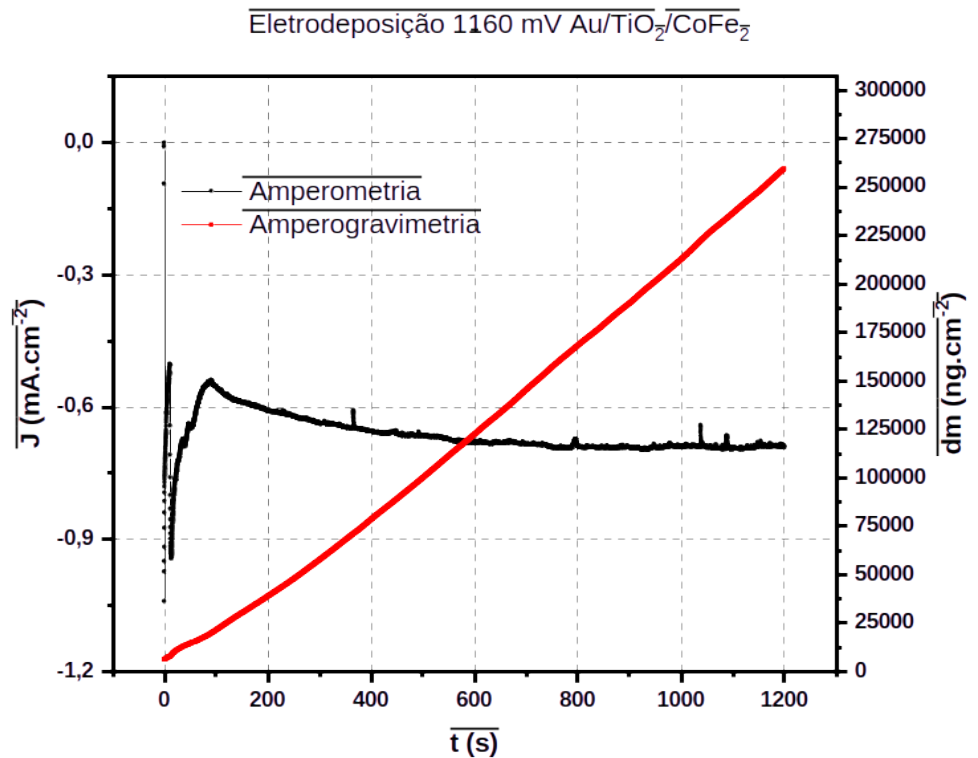


FIGURA 4.5 - Amperograma e Gravimperograma da eletrodeposição da liga CoFe₂ sobre Au utilizando a solução de deposição e um potencial constante de -1160 mV por 1200 s a 26°C.

Foi realizado também um voltamograma de eletrodeposição de ferro e cobalto separadamente (FIGURAS 4.7 e 4.8) e simultaneamente (FIGURA 4.6) sobre substratos de titânio . O pico de deposição da liga de ferro e cobalto sobre o eletrodo de titânio puro foi observado em centrado em 500 mV, porém a densidade de corrente foi muito menor do que a observada no substrato de ouro (FIGURA 4.6).

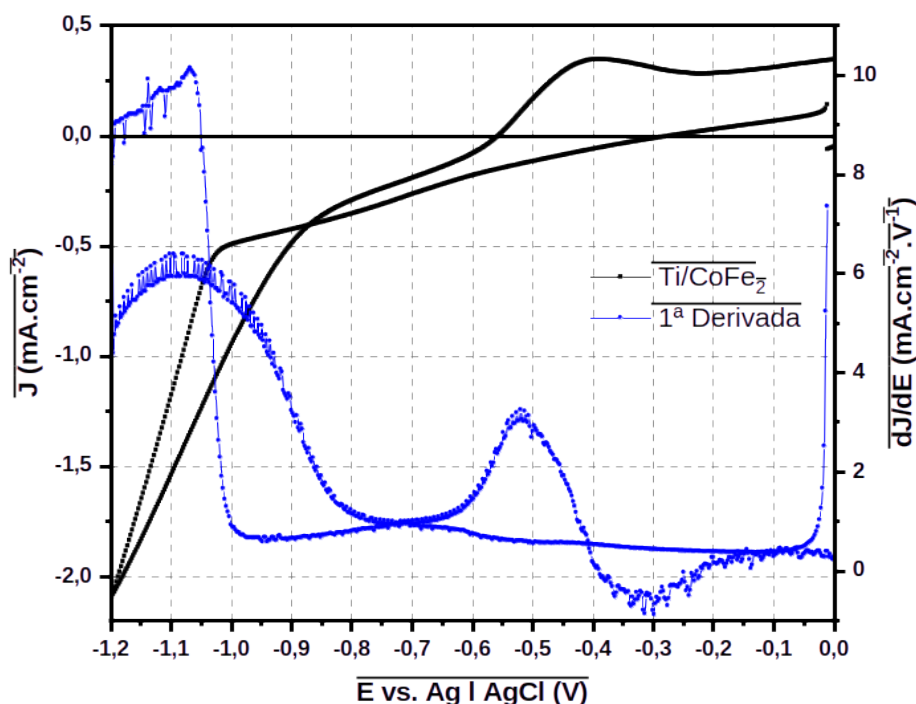


FIGURA 4.6 - Voltamograma e sua primeira derivada da eletrodeposição da liga CoFe_2 sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a 10 mV.s^{-1} e 26°C

O processo de lixiviação observado na varredura inversa e iniciada em -600 mV causou um aumento da densidade de corrente mostrando variações na aderência do filme, sendo maior no depósito sobre o substrato de ouro do que no substrato de titânio. Foi modificado em 100 mV deslocados para potenciais mais positivos agora em 890 mV .

Sobre o substrato de titânio o processo de eletrodeposição das espécies de ferro e cobalto simultaneamente (FIGURA 4.6) foi observado em -700 mV em sua varredura direta os cátions de ferro são eletrodepositados em -600 mV . A FIGURA 4.6 mostra também a derivada do voltamograma tanto em sentido inverso quanto direto apresenta claramente os inícios e fins de variação de corrente durante os processos eletroquímicos.

Utilizando a Lei de Faraday e informações da massa molar da liga calculada a partir da massa molar média das espécies de ferro cobalto em proporção estequiométrica, podemos fazer uma aproximação da massa eletrodepositada esperada e comparar com a medida feita pela micro balança de cristal de quartzo. Ao fazer esta comparação observamos que potenciais dentro da faixa de evolução de hidrogênio mostram maior rendimento de eletrodeposição apesar de tornarem eletrodepósito mais poroso.

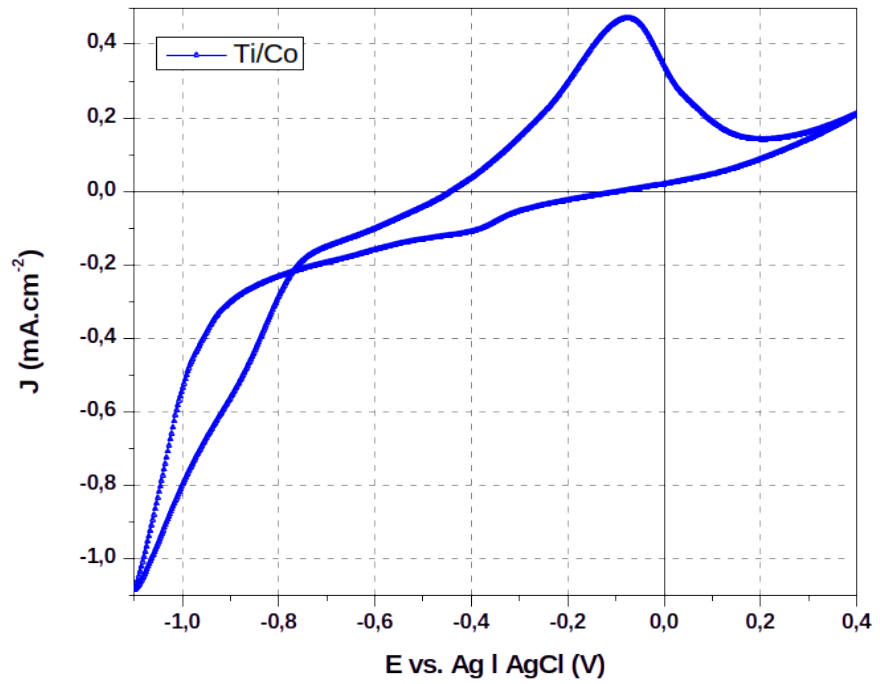


FIGURA 4.7 - Voltamogramada eletrodeposição de Co sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 26°C .

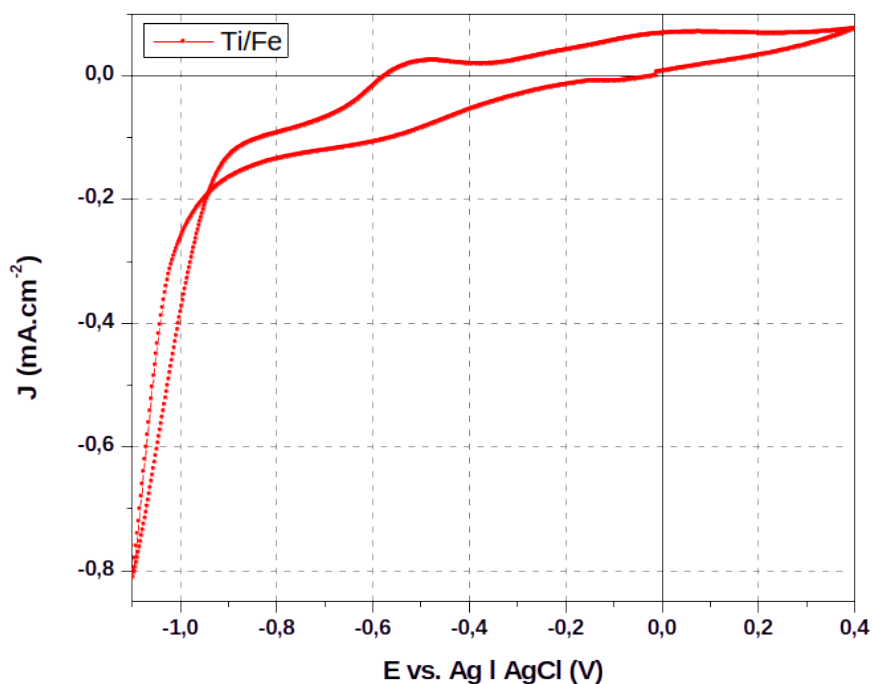


FIGURA 4.8 - Voltamograma de Fe sobre Ti utilizando a solução de deposição e uma rampa de potencial de -50 mV a -1200 mV a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 26°C .

As voltametrias de cobalto (FIGURA 4.7) e ferro (FIGURA 4.8) sobre titânio em separado mostraram que a corrente de lixiviação para o cobalto é maior que a do ferro e, como consequência, observa-se que a corrente deposição de ferro é maior do que a de cobalto. Além disso, temos também que a reação de evolução de hidrogênio é favorecida pela presença de íons de ferro solvatados. A eletrodeposição de cobalto são eletrodepositadas em -400 mV já a eletrodeposição de ferro foi observada em -450 mV.

A superfície do substrato de titânio antes da deposição ferro e cobalto não mostrou atividade na reação de evolução de hidrogênio com a solução de deposição de ferro e cobalto. Porém, após eletrodeposição do filme de ferro e cobalto, a reação de evolução de hidrogênio sobre titânio apareceu de maneira catalisada, apresentando um ganho de massa assintótico observado das amostras crescidas em 1160 mV. Fato comprovado pela observação de uma corrente de deposição maior e uma queda ôhmica mais duradoura que as medidas em 1060 mV. Essa diferença pode ser explicada de a porosidade e alteração de estequiometria observada em potenciais diferentes para crescimento da liga ferro e cobalto.

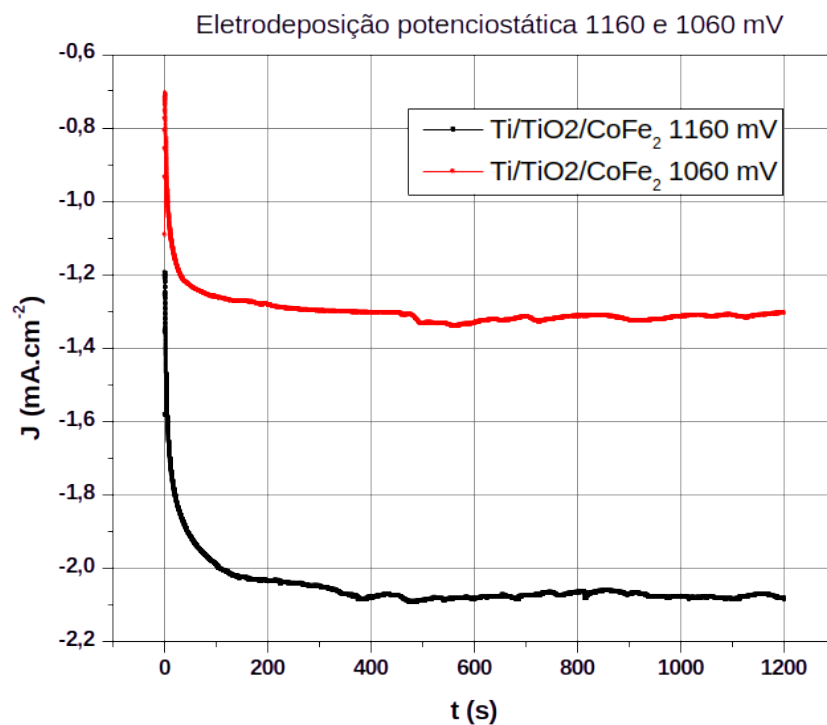


FIGURA 4.9 - Amperogramas da eletroxidação da liga CoFe₂ em KOH 1 mol.L⁻¹, T = 26 °C a potenciais constantes de -1060 e -1160 mV por 1200 s em substrato de Ti.

A partir da escolha dos potenciais de eletrodeposição fixos realizamos cronoamperometrias que estão mostradas na FIGURA 4.9 e sua versão gravimétrica sobre o ouro mostradas nas FIGURAS 4.4 e FIGURA 4.5 para observar em quais potenciais temos a maior eletrodeposição de liga. Em 1160 mV temos uma pequena variação positiva na massa de ferro e cobalto depositada. A massa eletrodepositada do filme de liga de ferro e cobalto utilizando um potencial de 1160 mV foi da ordem de 270 µg. Já as amostras crescidas a 1160 mV foi da ordem de 240 µg.

TABELA 4.1 – Massas eletrodepositadas em diferentes regiões do voltamograma, suas expectativas teóricas e o rendimento.

Planejamento Fatorial 2 ²			
Potencial de eletrodeposição (V)	Massa medida (ug)	Massa teórica (ug)	Rendimento
-1,06	240	353	68%
-1,16	290	367	79%
-0,45	128	130	98%
-0,82	90	209	43%

A TABELA 4.1 apresenta a dependências de massas teóricas e medidas para os potenciais observados para crescer as amostras. Dessa maneira, escolhemos os potenciais de 1060 e 1160 mV que são potenciais que mostram um bom rendimento e não apresentam descolamento do eletrodepósito como observado em potenciais acima de 1.200 mV.

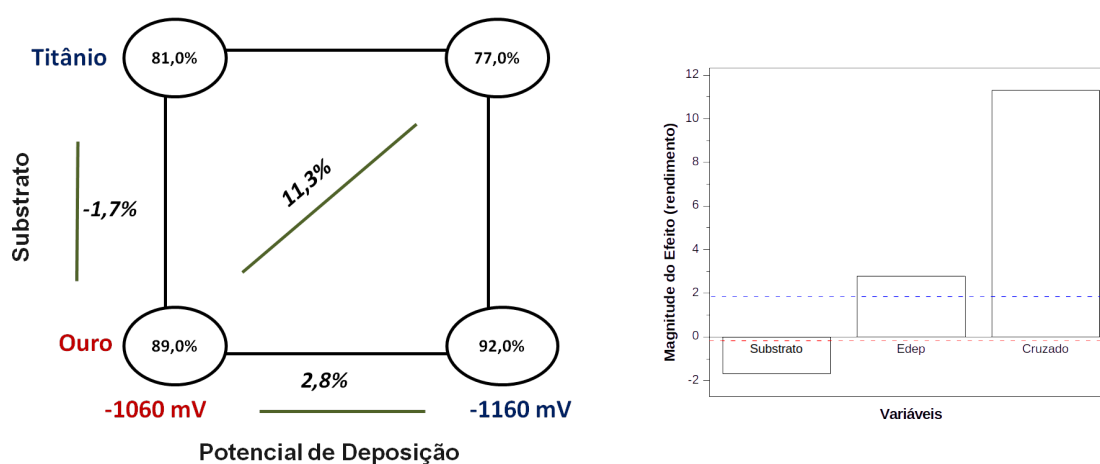


FIGURA 4.10 - Mapa de respostas do planejamento fatorial para o rendimento e o seu diagrama de Pareto .

A FIGURA 4.10 apresenta o mapa de resposta do planejamento fatorial e a superfície de resposta para a grandeza rendimento. A partir da análise da resposta observamos que o efeito estatístico cruzado entre substrato e potencial de eletrodeposição influencia de maneira mais intensa o aumento do rendimento. Além disso, temos que a condutividade elétrica do substrato influencia no processo de transferência de carga e, portanto, a maior disponibilidade de elétrons para uma reação eletroquímica acontecer. Temos ainda que o

potencial utilizado pode levar a reações eletroquímicas paralelas e a eletrocristalização da liga CoFe_2 como a evolução de hidrogênio vinda da eletrolise do solvente da solução. A FIGURA 4.9 mostra também o diagrama de Pareto para a resposta rendimento que mostra a significância estatística dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial.

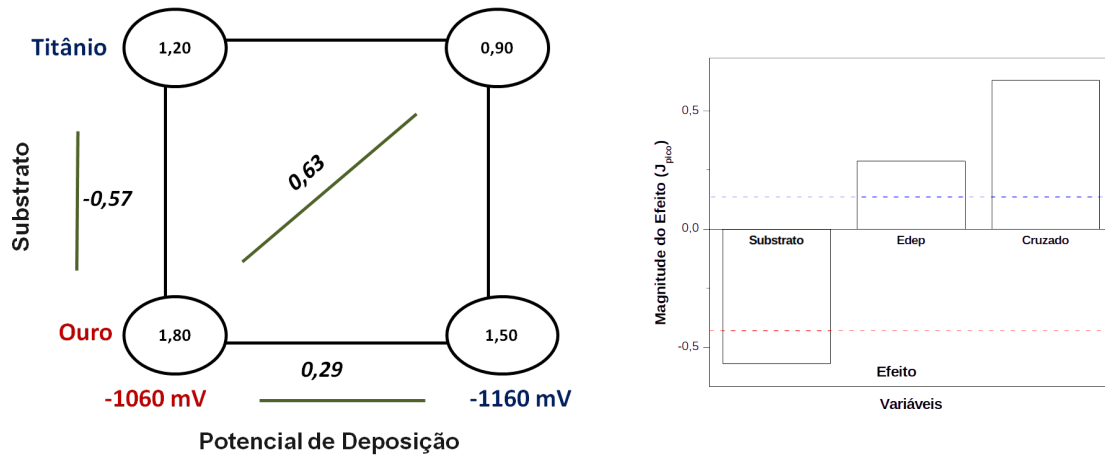


FIGURA 4.11 - Mapeamento do planejamento fatorial J_{pico} e o seu diagrama de Pareto.

A FIGURA 4.11 mostra a superfície de resposta para a grandeza densidade de corrente de máxima. A partir da análise da resposta que o efeito estatístico cruzado entre substrato e potencial de eletrodeposição influencia de maneira mais intensa o aumento da densidade de corrente de máxima. A interpretação disso é a mesma utilizada na resposta do rendimento. A FIGURA 4.11 mostra também o diagrama de Pareto para a resposta densidade de corrente que apresenta a significância estatística dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial.

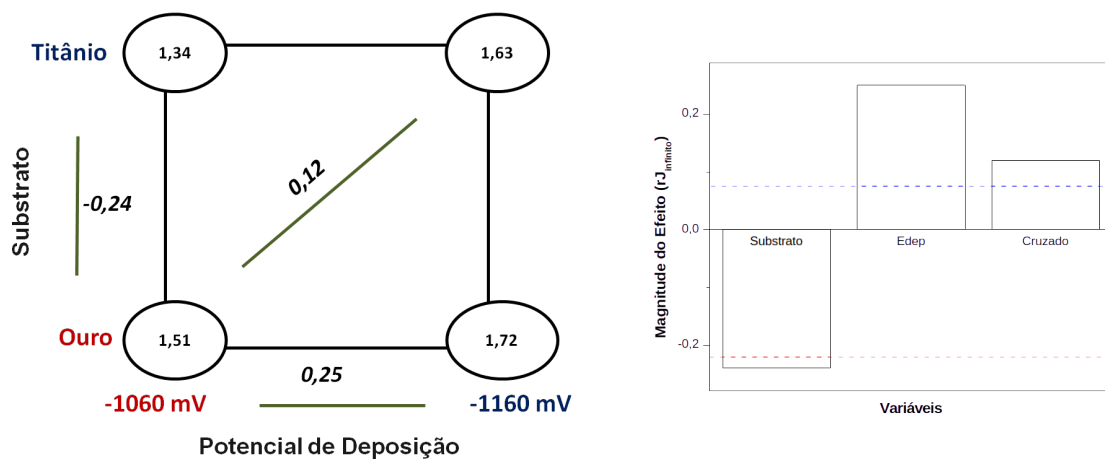


FIGURA 4.12 - Mapeamento das respostas do planejamento fatorial para J_{infinito} e seu diagrama de Pareto.

A FIGURA 4.12 mostra a superfície de resposta para a grandeza densidade de corrente de máxima. Temos pela análise da resposta que o efeito estatístico cruzado entre substrato e potencial de eletrodeposição influencia de maneira mais intensa o aumento da densidade de corrente de máxima, como observado na resposta do rendimento. A FIGURA 4.12 mostra também o diagrama de pareto para a resposta densidade de corrente que mostra a significância estatística dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial.

1.1.3 - Anodização da liga $CoFe_2$

O processo de anodização tem um mecanismo complexo pois existe a transferência de carga para reação redox simultaneamente com a ejeção de quantidade de matéria dos eletrodos para solução. Além disso, durante este processo existe a migração de oxigênio devido ao ânion da solução para rede cristalina do material. A liga de ferro e cobalto é um metal válvula do tipo 2, ou seja, a camada de óxido pode crescer até um limite definido pela espessura do filme condutor, concentração do banho e de campo elétrico aplicado. Os eletrodos de cobalto e ferro mostraram uma boa atividade catalítica acelerando a reação de evolução de oxigênio. A evolução de oxigênio começou nos arredores de 550 mV na varredura direta a reação de anodização quando realizada em 700 mV mostrou densidade de corrente da ordem de 60 mA.cm^{-2} .

A anodização mudou a estrutura cristalina da liga de hexagonal para cúbica ou espinélio invertido. Além disso, após a reação o filme aumentou na sua absorbância também passando de um cinza para um preto escuro.

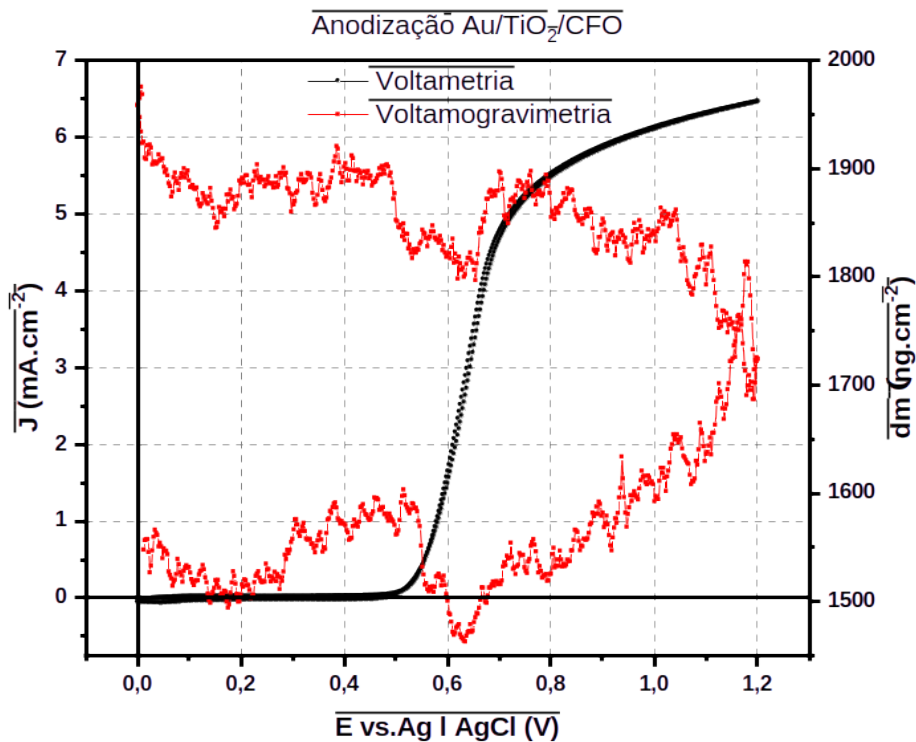


FIGURA 4.13 - Voltamogramas da eletrooxidação do KOH 1 mol L⁻¹; v = 20 mV.s⁻¹; T = 26 °C; sobre o filme de CoFe₂.

A Figura 4.13 mostra o processo de anodização ocorrido na amostra de eletrodo de quartzo sob a superfície de ouro da solução de ferro e cobalto. Os resultados mostram uma grande atividade na evolução da reação de oxigênio a reação de anodização no intervalo de potencial de 0 até 1400 mV e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. O potencial de início desta reação de evolução de oxigênio é em torno de 500 mV mostrando um início de comportamento assintótico em 800 mV e não mostrando sinais de estabilização mas de um crescimento monotonicamente crescente indicando que a reação pode ocorrer em potenciais mais altos ficando limitado pelo tamanho da célula eletroquímica e sua potencia elétrica, no ensaio usamos um potenciostato de 12 W. Escolhemos o potencial de 700 mV para realização da anodização potenciostática. A voltametria na FIGURA 4.13 mostrou um padrão sigmóide com potencial a meia altura da sigmóide foi 700 mV e as anodizações foram feitas nesse potencial a duração da reação foi de 20 minutos e a medida de variação de massa mostrou que a grande que grande parte da empregada nessa reação é destinada a reação de evolução de oxigênio, indício que corroboram o já conhecido o comportamento dessa liga. A capacidade catalítica para reação de evolução de oxigênio fica evidente pelo gravivoltamograma ainda na FIGURA 4.13 em um

ciclo temos uma variação de apenas 20 ng no eletrodo, o que indicaria o incorporamento de 20 ng de O_2 , insuficiente para formar as 168 ug de ferrita de cobalto que a voltamperometria da eletrodeposição mostrada na FIGURA 4.3 bem como os resultados de magnetometria mostrados na seção 4.2.5. Caso exista apenas uma massa de ferrita da ordem de 8 ng, a magnetização de saturação deste sistema $CoFe_2$ /ferrita de cobalto alcançaria valores 4 ordens de grandeza acima do mostrado nesta tese o que caracterizaria um magnetismo nunca visto na literatura. Além disso, a liga se comporta como um metal válvula de tipo 2 fato que possibilita a possível pouca massa de ferrita formada corroborando seu magnetismo incomum, Estes metais válvula de tipo 2 mostram um limite para o crescimento do filme de óxido via anodização. Da FIGURA 4.3 inferimos, pela estequiometria esperada da conversão total da liga de $CoFe_2$ em ferrita de cobalto, que a massa de ferrita no eletrodo de titânio é da ordem de 80 ug já no eletrodo de ouro a massa de ferrita 168 ug.

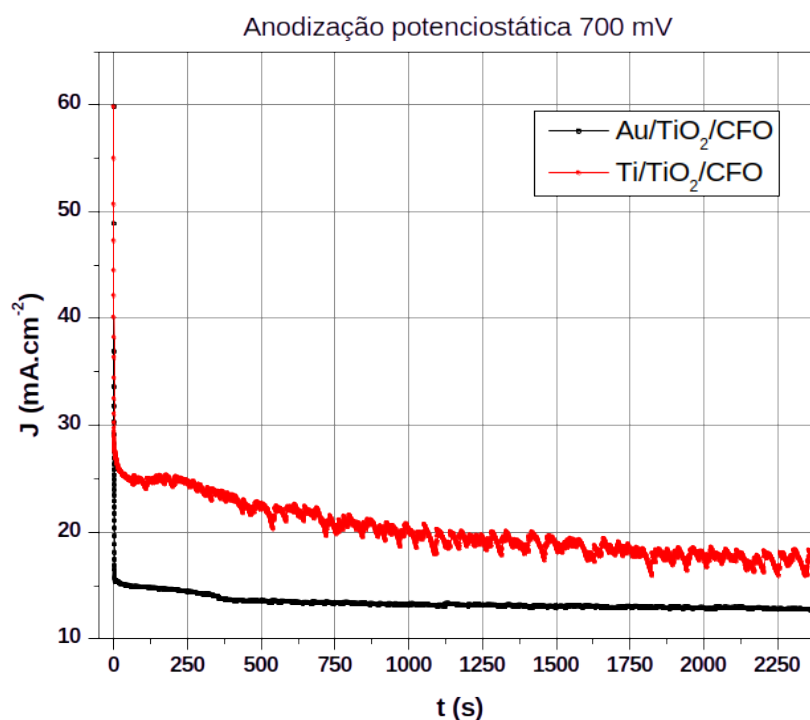


FIGURA 4.14 - Amperogramas da eletro-oxidação da liga $CoFe_2$ em KOH $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $T = 26 \text{ }^\circ C$ a potenciais constantes de 700 mV por 2300 s em substrato de Ti.

Foram realizadas também anodização da liga $CoFe_2$ sobre substrato de titânio para todas as caracterizações mostradas nesta tese. A FIGURA 4.14 mostra a

cronoamperometria feita a 700 mV da anodização da liga CoFe_2 sobre substrato de ouro e titânio. A cronoamperometria da FIGURA 4.14 mostra que no substrato de ouro temos uma maior cinética de crescimento o que indica também um maior rendimento da reação pois com a mesmo sobrepotencial, observamos uma maior corrente sendo medida o que indica uma maior carga sendo utilizada pelo sistema para anodizar a liga de CoFe_2 e promover a reação de evolução de oxigênio. A razão desta diferença de comportamento entre os dois substratos tem raízes morfológicas, microestruturais e eletrônicas.

A menor rugosidade do eletrodo de ouro possibilita um melhor ancoramento dos ad-átomos de ferro e cobalto e quando estes não preenchem completamente a área do eletrodo temos superfícies de ouro expostas a solução de anodização. Estes sítios de ouro intercalados com a liga de CoFe_2 por ter uma estrutura cristalina cúbica como a da liga de CoFe_2 permitem a formação da molécula de O_2 em superfície com maior facilidade o que explica a atividade catalítica do superior do sistema CoFe_2 em comparação com a superfície rugosa do eletrodo de titânio para a reação de evolução de oxigênio. Analisando a distribuição eletrônica do ouro e da liga de ferro e cobalto, sabemos que a liga de ferro e cobalto tem valência de camada d assim como o ouro, porém o ouro tem mais elétrons livres em sua camada d o que entre outras coisas aumenta a sua condutividade elétrica.

As curvas de anodização durante o crescimento dos filmes de ferrita de cobalto em 1060 e 1160 mV apresentaram excelente atividade catalítica na reação de evolução de oxigênio, atingindo o máximo em 100 mA.cm^{-2} .

1.2 - Caracterização das amostras

1.2.1 - Difratometria de Raios X

As difratometrias de raios-X antes do procedimento de deposição do PZT, e são mostradas na FIGURA 4.15 onde (a) é a amostra Ti/CFO1060mV/PZT e (b) e a amostra Ti/CFO1160mV/PZT .

Nela é possível ver que os padrões dos planos de difração (111), (220), (311), (222), (400), (442), (511) e (440) mostram presença de uma estrutura espinélio que indica a formação da ferrita, e do substrato de titânio e nos planos (101), (002), (102), (103) suas e suas fases hexagonais o padrão cristalográfico utilizado foi o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Ainda na FIGURA 4.15 apresentam as amostras após a deposição do PZT, que em (c) apresenta a amostra Ti/CFO1060mV/PZT e (d) Ti/CFO1160mV/PZT, nelas é possível ver a presença dos picos que indicam o titanato zirconato de chumbo apresentando formação de estrutura perovskita, identificados pelos planos de difração (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201) e (211). Onde também o padrão cristalográfico utilizado foi o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

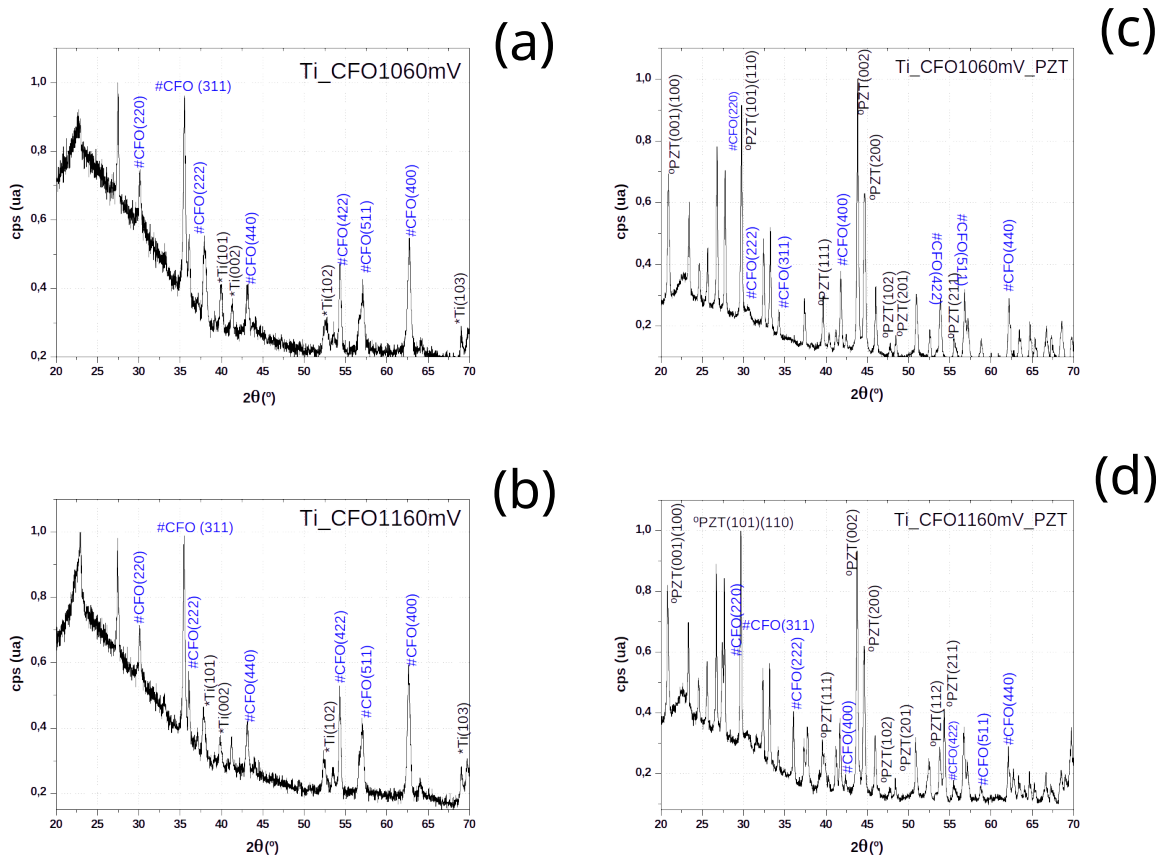


FIGURA 4.15 – Padrões de difração das amostras (a) Ti/CFO1060mV (b)Ti/CFO1160mV, (c) Ti/CFO1060mV/PZT e (d) Ti/CFO1160mV/PZT.

Com os padrões cristalográficos e os picos de difração, os parâmetros de rede foram calculados utilizando a lei de Bragg [50] e estão apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.2 - Parâmetros de rede das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT antes e depois da deposição do PZT.

Amostra	CFO	PZT	
	a (nm)	a (nm)	b (nm)
Ti/CFO1060mV/PZT	8,37	3,81	4,24
Ti/CFO1160mV/PZT	8,38	3,82	4,25

1.2.2 - Espectroscopia de dispersão de energia de Raios-X

A FIGURA 4.16 apresenta o espectro de dispersão de energia de raios-X de todas as amostras em (a) Ti/CFO1060mV, (b) Ti/CFO1160mV, (c) Ti/CFO1060mV/PZT e (d) Ti/CFO1160mV/PZT.

Em (a) e (b) o espectro de dispersão de energia de raios-X, mostra a estequiometria como planejada pela solução, à presença molar de Ferro era duas vezes de Cobalto. O espectro de dispersão também mostrou dois estados de oxidação possíveis tanto para o ferro quanto para o Cobalto. Porém o titânio manteve seu estado de oxidação.

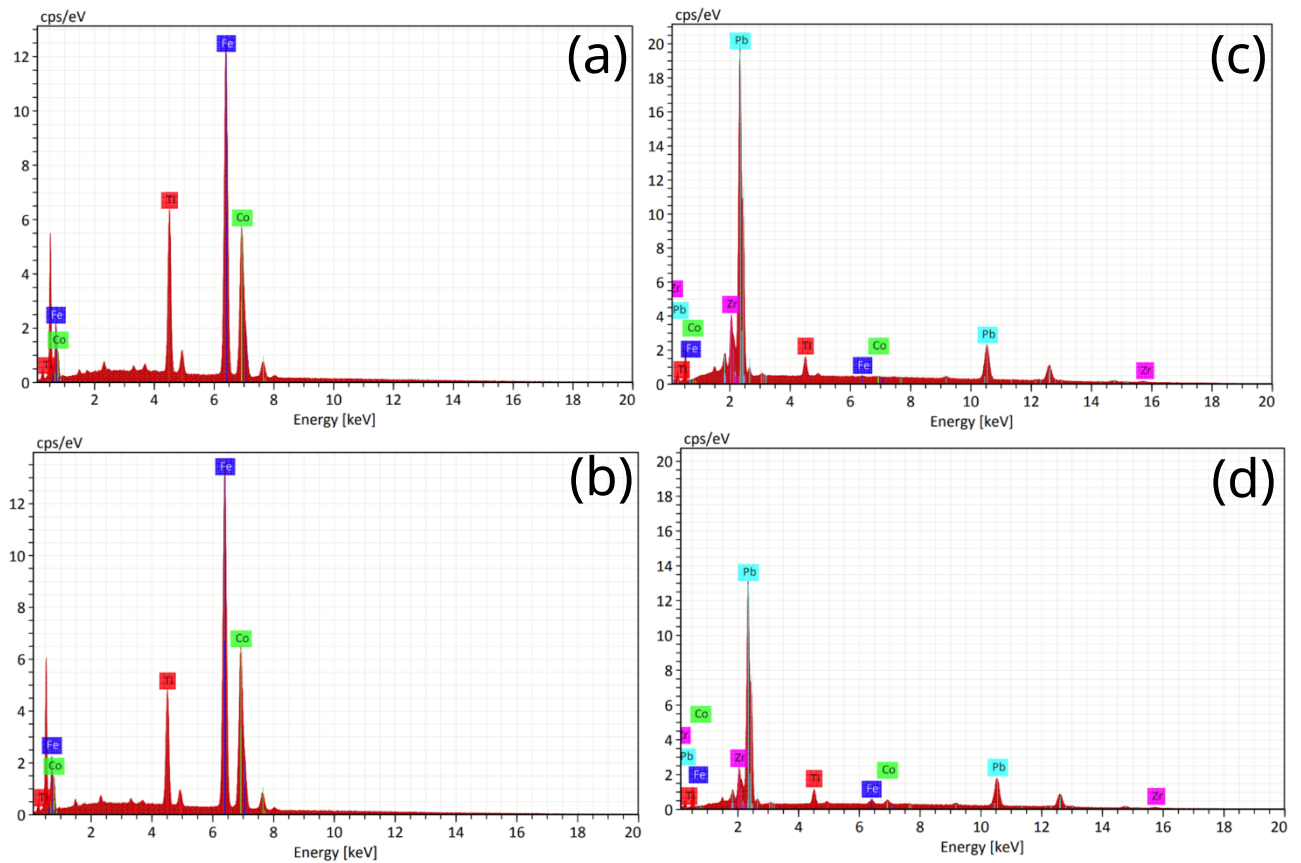


FIGURA 4.16 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X das amostras (a) Ti/CFO1060mV, (b) Ti/CFO1060mV/PZT, (c) Ti/CFO1160mV e (d) Ti/CFO1160mV/PZT.

A estequiometria dos filmes com PZT depositado tanto (c) quanto (d) não mostrou uma estequiometria muito comportada o processo de eletroforese apresentou alterações em sua densidade de corrente e isso modificou a transferência de carga e de massa dentro do solvente não do Sol gel fazendo que a concentração de chumbo fosse muito superior da de titânio. Durante o crescimento se formou estruturas porosas em função da evolução de hidrogênio durante a reação. A TABELA 4.6 mostra a estequiometria das amostras de CFO crescidas em 1160mV e 1060mV e do PZT crescido sobre todas as amostras.

TABELA 4.3 – Estequiometria das amostras sintetizadas

Amostra	Ferro (%)	Cobalto (%)	Chumbo (%)	Zircônio (%)	Titânio (%)
CFO1060mV	23,41	40,71	0	0	0
CFO1160mV	21,64	40,11	0	0	0
PZT	0	0	42,62	9,78	4,57

1.2.3 - Microscopia Eletrônica

As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostram que o crescimento da fase ferrimagnética se deu em um formato de agulha como mostrado na FIGURA 4.17 e FIGURA 4.18 (a) e (b), em que seu comprimento foi muito superior a sua largura, tanto o comprimento, largura e contorno médio de grão foram calculados utilizando o software ImageJ e estão apresentados na TABELA 4.4.

Todas as dimensões dos grãos ficaram entre 0,5 a 1,6 μm , ficando bem acima da escala nanométrica, destaque também para a diferença de densidade de grãos na fase ferrimagnética entre as amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV, sendo que a amostra Ti/CFO1060mV apresentou uma quantidade maior de grãos em formato de agulha que a amostra Ti/CFO1160mV, que apresentou muito menos ferrita em sua superfície, bem mais espaçadas entre eles e com uma presença de alguns grãos que não apresentam essa geometria definida.

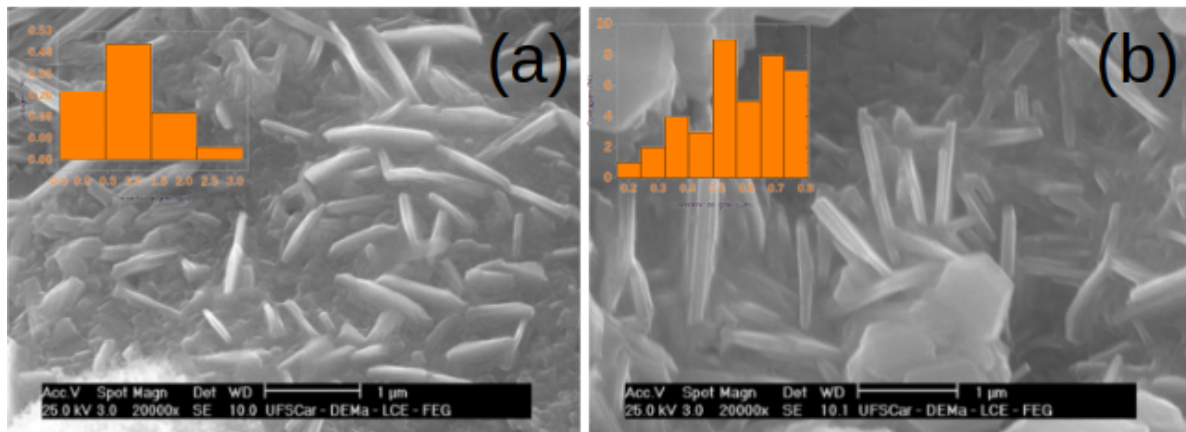


FIGURA 4.17 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti/CFO1060mV (a) e Ti/CFO1160mV (b) com aumento de 20000x.

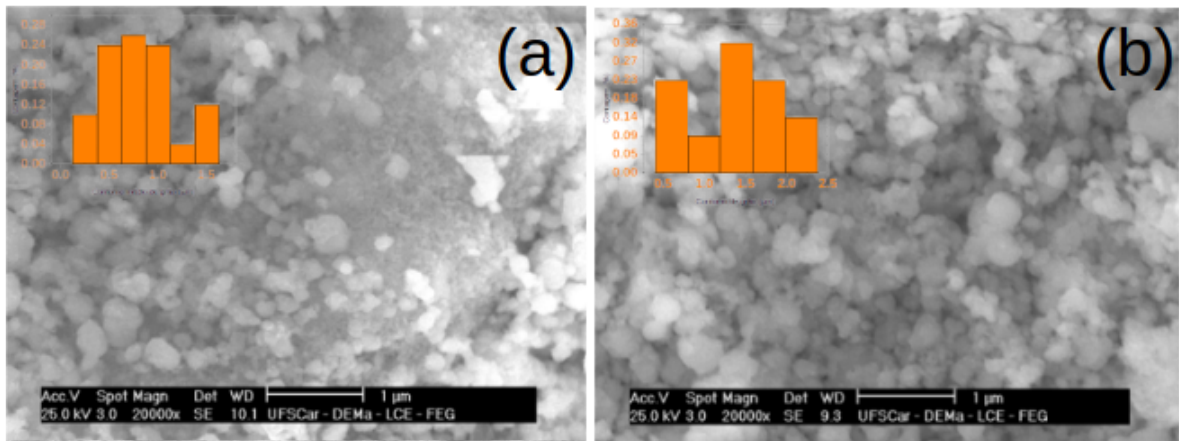


FIGURA 4.18 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti/CFO1060mV/PZT (a) e Ti/CFO1160Mv/PZT (b) com aumento de 20000x

As medidas de microscopia eletrônica de varredura da fase ferroelétrica crescida sobre o filme de ferrita vistos na FIGURA 4.18 apresentam a formação de grãos, na faixa de 0,8 e 0,9 μm . Nota-se uma diferença de densidade de PZT na superfície das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT, sendo que na amostra ti/CFO1160mV/PZT, existe uma quantidade muito maior de PZT do que na amostra Ti/CFO1060mV/PZT. Em ambos os casos ambos os filmes apresentaram muita porosidade.

As informações de microscopia, difratometria e espectroscopia permitem fazer uma inferência sobre a morfologia do compósito obtido. A FIGURA 4.19 mostra uma representação caricaturizada do substrato de titânio, o filme de CoFe_2 , o filme de CFO, a região de interface entre CFO e PZT e a região de PZT.

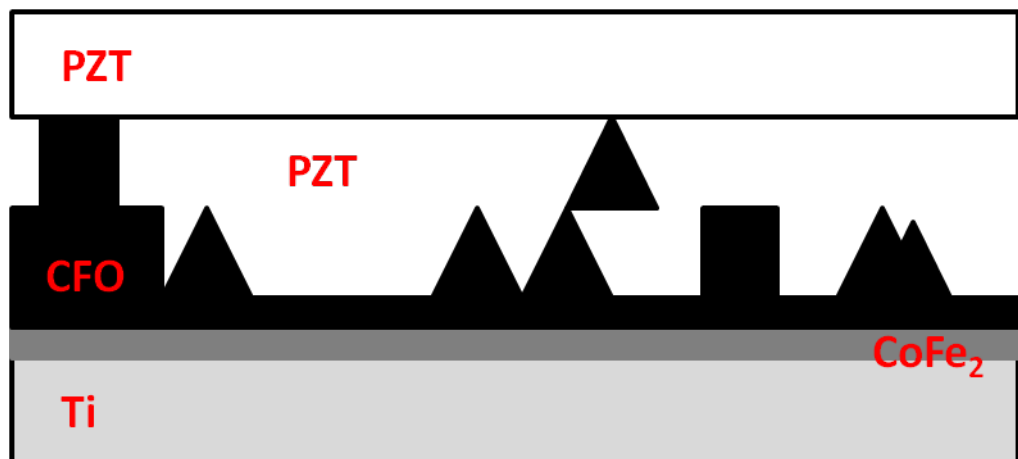


FIGURA 4.19 - Representação gráfica da morfologia lateral do compósito obtido

Na TABELA 4.4, temos a relação das dimensões granulométricas das duas cerâmicas sintetizadas.

TABELA 4.4 - Dimensões médias dos grãos das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV antes e depois da deposição de PZT

Amostra	Dimensão (um)	Ti/CFO1060mV/PZT	Ti/CFO1160mV/PZT
CFO	Contorno de grão	0,613	0,845
	Grão	0,185	0,151
PZT	Contorno de Grão	1,596	1,292
	Grão	0,942	0,805

1.2.4 - Comportamento ferroelétrico

As curvas de histerese da polarização em função do campo elétrico (P-E) dos compósitos *Ti/CFO 1060 mV/PZT* e *Ti/CFO 1160 mV/PZT*, são mostradas na FIGURA 4.20 e FIGURA 4.21. Os dados foram obtidos utilizando um campo elétrico máximo de 30 KV/cm e em frequências de 30 Hz, 1 kHz, 10 kHz 100 kHz e 1 MHz .

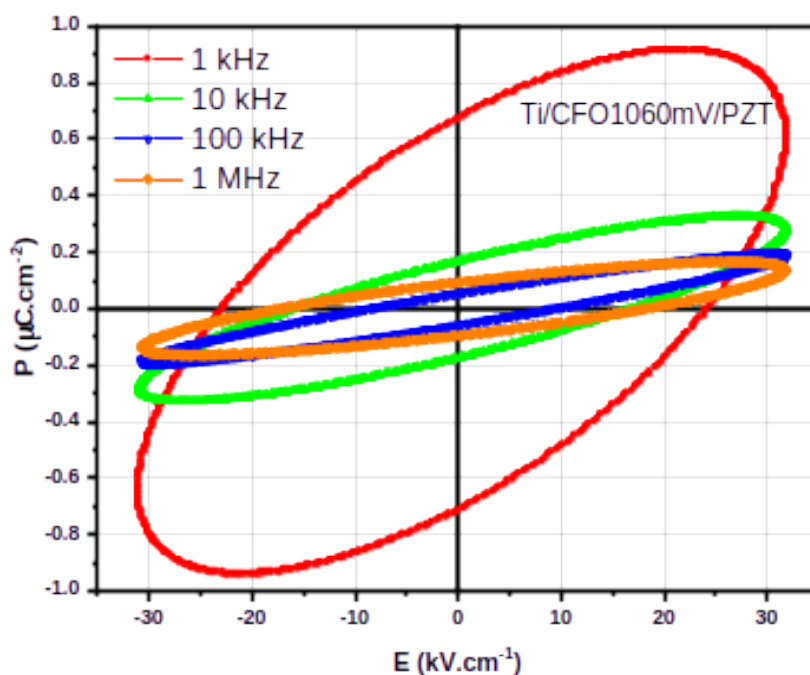


FIGURA 4.20 - Ciclos de histerese elétrica da amostra *TI/CFO1060mV/PZT* em diferentes frequências com campo elétrico máximo de 30 kV/cm

Em ambas as amostras é possível notar que não houve saturação, o que pode ser atribuído a baixa resistência e alta porosidade das amostras, mas ainda apresentando inversão de

polarização e polarização remanente, mesmo com a presença de uma corrente de fuga[51], [52] [53].

Esse efeito pode ser atribuído a dois fenômenos, ao substrato de titânio em uma das faces do filme e a camada de ferrita na outra interface das amostras, e a possível substituição de Ti^{4+} por Fe^{3+} na interface CFO/PZT, uma vez que o Ti possui uma maior valência em que o íon de Fe, portanto funciona como átomo receptor[52]. Este processo aumenta as vacâncias de oxigênio na interface da fase ferroelétrica com a ferrimagnéticas resultantes da transformação de Fe^{2+} para Fe^{3+} . O que potencializa a corrente de fuga com presença dominante dos íons de Fe impedindo assim a saturação[51].

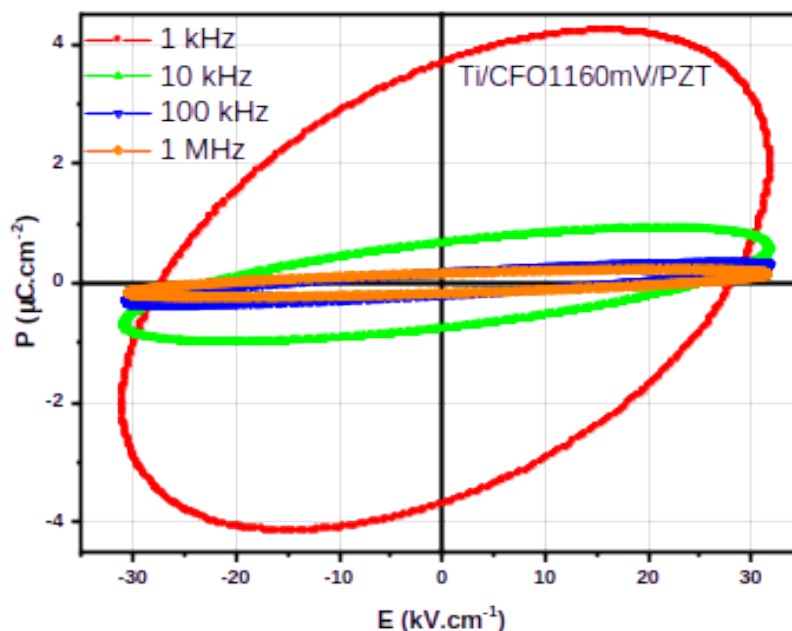


FIGURA 4.21 - Ciclos de histerese elétrica da amostra TI/CFO1160mV/PZT em diferentes frequências com campo elétrico máximo de 30 kV/cm

Em ambos os casos também se verifica o aumento de um perfil condutivo e redução da polarização conforme se aumenta a frequência do campo elétrico em que os ciclos de histerese elétrica foram realizados. O fenômeno condutivo em ferroelétricos e ferritas, pode estar relacionado ao processo de *hopping* de pólaron. A condutividade por *hopping* tem se mostrado preferencial em redes iônicas onde dois estados de oxidação distintos possuem o mesmo tipo de cátions[54].

Dessa forma o salto (*hopping*) de elétrons 3d entre Fe^{3+} e Fe^{2+} pode desempenhar uma função significativa no processo de condução, uma vez que nessas situações entre 10^5 e 10^9 Hz a condutividade depende linearmente da frequência da rede[54], [55]. Que é justamente já faixa em que ambas as amostras se tornam mais condutivas.

Ainda é possível notar que a amostra Ti/CFO1160mV/PZT apresenta maiores valores de polarização em relação a amostra Ti/CFO1060mV/PZT como mostrado na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 - Valores de polarização remanentes das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT

Frequência	$P_R(\mu C / c m^2)$	
	Ti/CFO1060mV/PZT	Ti/CFO1160mV/PZT
1 kHz	0,67	3,68
10 kHz	0,16	0,67
100 kHz	0,09	0,18
1 MHz	0,05	0,16

Uma vez que a porosidade está relacionada diretamente com a capacidade de polarização da fase ferroelétrica do material, já que isto resulta em uma maior densidade e por conseqüência mais portadores de carga distribuídos na superfície do filme, melhorando a resposta ferroelétrica da amostra[7], [9]. Temos na TABELA 4.6 os valores medidos para o campo coercivo das amostras.

TABELA 4.6 - Valores de campo coercivo das amostras Ti/CFO1060mV/PZT e Ti/CFO1160mV/PZT

Frequência	$H_C(kV/cm)$	
	Ti/CFO1060mV/PZT	Ti/CFO1160mV/PZT
1 kHz	24,24	28,18
10 kHz	17,21	25,08
100 kHz	9,58	17,28
1 MHz	18,60	23,66

1.2.5 - Magnetometria dos filmes de *Ti/CFO*

As medidas de magnetização em função da temperatura ZFC e FC das amostras *Ti/CFO* 1060 mV e *Ti/CFO* 1160 mV, são mostradas na FIGURA 4.22 e foram feitas através de um procedimento em que a amostra era inicialmente resfriada até 5 K em um campo magnético nulo. Em seguida, quando a temperatura atingia 5 K, um pequeno campo magnético de 100 Oe era aplicado e a magnetização da amostra era registrada à medida que a amostra era aquecida até 400 K, gerando as curvas de magnetização ZFC.

Por fim, a magnetização da amostra era registrada na presença do mesmo campo magnético aplicado enquanto a amostra era resfriada de 400 K até 5 K, gerando as curvas de magnetização FC. É importante notar que como visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura de ambas as amostras, ainda sem PZT os grãos de ferrita apresentam um formato de agulha. Esta geometria induz uma anisotropia de forma nos grãos de ferrita, e o que a princípio seria um possível comportamento análogo a um monodomínio dos grãos mesmo com um comprimento maior que de escala nanométrica, porém a ausência de um pico nas curvas ZFC indica que ambas as amostras são ferromagnéticas em toda a faixa de temperatura.

A interpretação das curvas de magnetização ZFC-FC neste caso é a seguinte: quando os grãos em formato de agulha são resfriados em um campo magnético nulo, sua magnetização se alinha com a direção do eixo fácil e não pode ser alterada devido à existência de uma barreira de energia de anisotropia magnética, que é aprimorada com a redução da temperatura. Dado que as orientações dos eixos fáceis dos grãos são aleatórias, a magnetização total sai de um valor assintótico a zero em temperaturas muito baixas nas curvas ZFC.

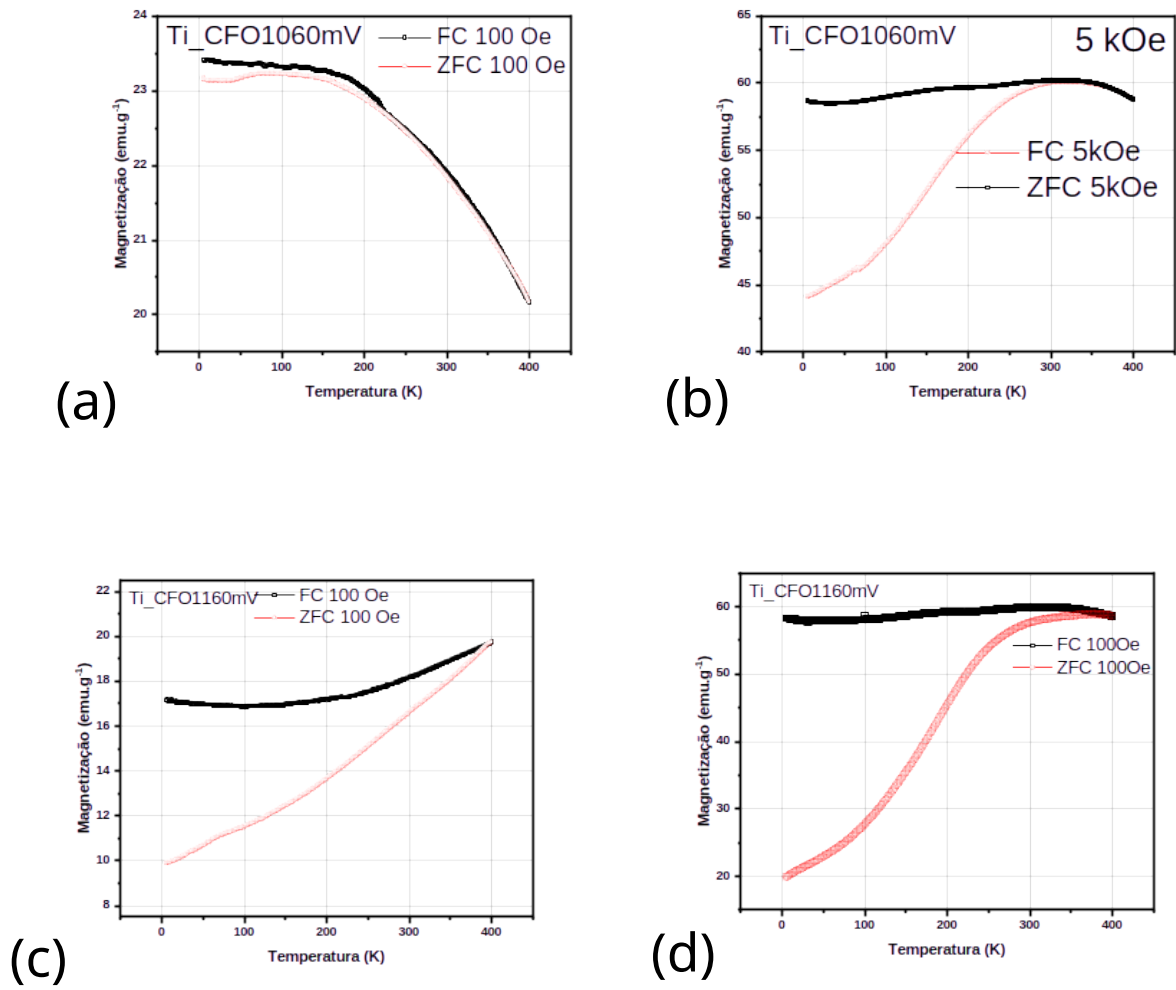


FIGURA 4.22 - Magnetização em função do campo aplicado em 5 K e 400 K das amostras com 100 Oe (a), com 5 kOe (b), com 100 Oe e com 5 kOe (d) antes e depois da polarização

À medida que os grãos são aquecidos na presença do campo magnético, elas adquirem energia térmica suficiente para mudar suas magnetizações dos eixos fáceis para a direção do campo aplicado. Isso resulta em um aumento na magnetização global da amostra, como evidenciado pela porção ZFC da FIGURA 4.22. Nota-se que as curvas FC apresentam uma forma relativamente plana, este perfil de curvas FC-ZFC tem características decorrente das interações dipolo-dipolo (ou momento-momento) não negligenciáveis entre os grãos em formato de agulha ferrimagnéticos devido a uma anisotropia de forma induzida[31], [56], [57], resultando em frustrações de momentos magnéticos nas curvas FC e um crescimento da magnetização nas curvas ZFC devido a energia térmica fornecida pelo aumento da temperatura que contribui para superação da energia de anisotropia induzida por desse formato do grão[36], [58]–[60].

Observa-se que a magnetização ZFC-FC aumenta à medida que o campo magnético é incrementado. Para um campo aplicado de 100 Oe, não é observado um pico na curva ZFC, indicando que as amostras permanecem ferrímagnéticas à temperatura ambiente e acima dela. No entanto, ao aumentar o campo para 5 kOe, um pico mais amplo começa a surgir na curva ZFC em torno de 300 K. O que pode ser resultado do formato de agulha dos grãos distribuídos paralelos e perpendiculares em relação a direção do campo magnético, uma vez que as curvas de magnetização em função do campo apresentaram coercividade até 400 K, como visto na FIGURA 4.21. A FIGURA 4.22 mostra as curvas de histerese para as amostras de *Ti/CFO* 1060 mV e *Ti/CFO* 1160 mV, realizadas nas temperaturas de 5, 100 200 300 e 400 , onde o campo magnético varia de -70 a 70 kOe. Conforme observado, ambas as amostras apresentam propriedades ferrimagnéticas tanto à temperatura ambiente quanto em temperaturas mais baixas. É importante destacar que o ferrimagnetismo das amostras é altamente influenciado pela temperatura, a coercividade segue o esperado, que é seu aumento conforme a temperatura diminui. A TABELA 4.7 apresenta os valores de campo coercivo (H_c), Magnetização de saturação (M_s) e Magnetização remanente (M_r) para ambas as amostras.

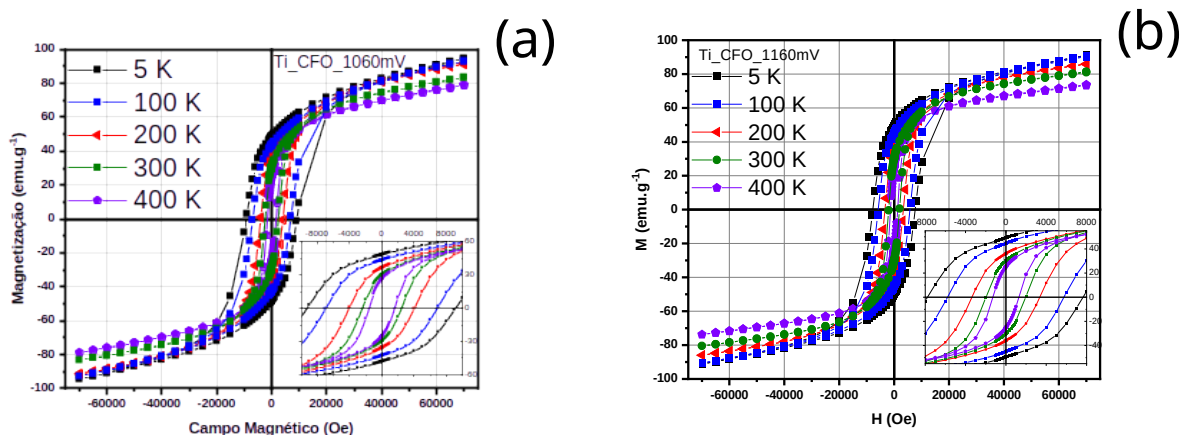


FIGURA 4.23 - Magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra *Ti/CFO*1060mV (a), e *Ti/CFO*1160mV (b), em temperaturas de 5 até 400 K

O campo coercivo da amostra *Ti/CFO* 1160 mV diminuiu em relação ao da amostra *Ti/CFO* 1060 mV, como mostrado na FIGURA 4.24 o que corrobora com o resultado da redução da energia de anisotropia devido a densidade de formato de agulhas dos grãos de uma amostra para outra, já que a amostra *Ti/CFO* 1160 mV apresenta menor densidade de grãos de CFO na superfície do filme e uma vez

que nas ferritas de cobalto a coercividade está ligada com a anisotropia magnética[35], [36], [58].

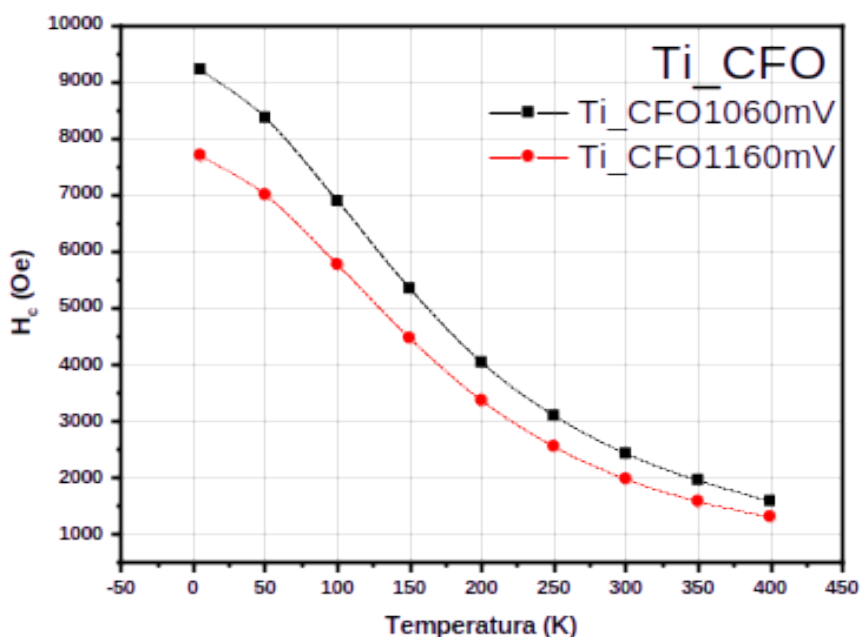


FIGURA 4.24 - Coerçitividade em função da temperatura das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV 5 a 400 K

TABELA 4.7 - Propriedades magnéticas das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV em diferentes temperaturas

T T (K)	Ti/CFO1060mV				Ti/CFO1160mV			
	M _R (emu/g)	M _S (emu/g)	H _C (kOe)	K _{eff} 10 ⁵ (erg/g)	M _R (emu/g)	M _S (meu/g)	H _C (Oe)	K _{eff} (erg/g)
5	47,99	94,51	9,08	45,93	49,01	91,07	7,77	41,80
100	42,91	92,97	6,73	30,70	44,63	88,40	5,67	27,31
200	35,81	91,23	4,03	15,12	35,04	85,76	3,31	13,13
300	29,55	83,33	2,41	7,37	29,30	81,05	2,04	5,67
400	26,87	79,01	1,54	3,78	24,03	73,28	1,27	3,59

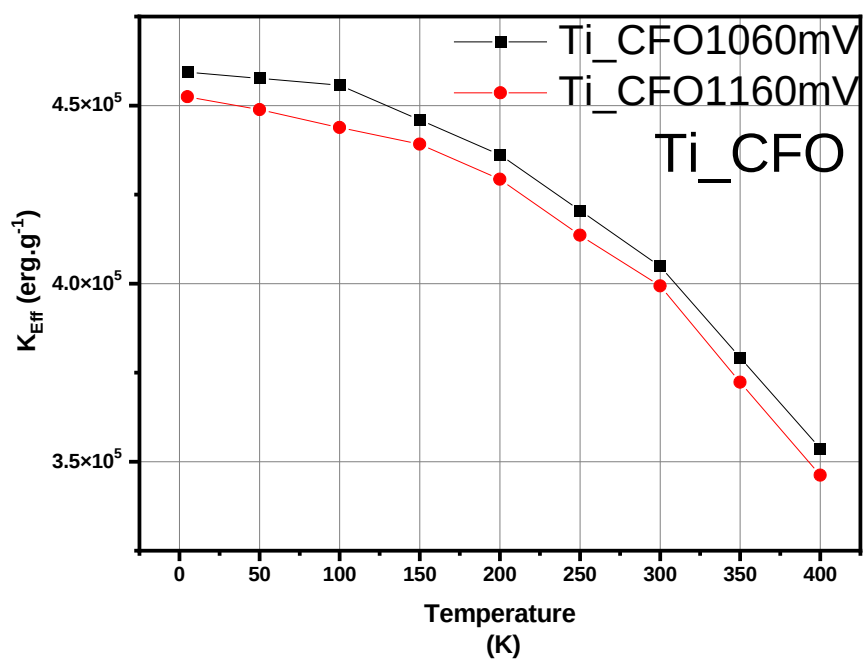


FIGURA 4.25 – Anisotropia efetiva em função da temperatura das amostras Ti/CFO1060mV e Ti/CFO1160mV 5 a 400 K

Esse resultado também reflete a anisotropia efetiva mostradas, de ambas as amostras uma vez que mesmo sendo feitas do mesmo material, diferenciando apenas o potencial usado para a síntese, que por consequência mudou a densidade de distribuição dos grãos de ferrita teve sua anisotropia reduzida de um potencial para o outro.

1.2.6 - Magnetometria dos filmes de *Ti/CFO/PZT*

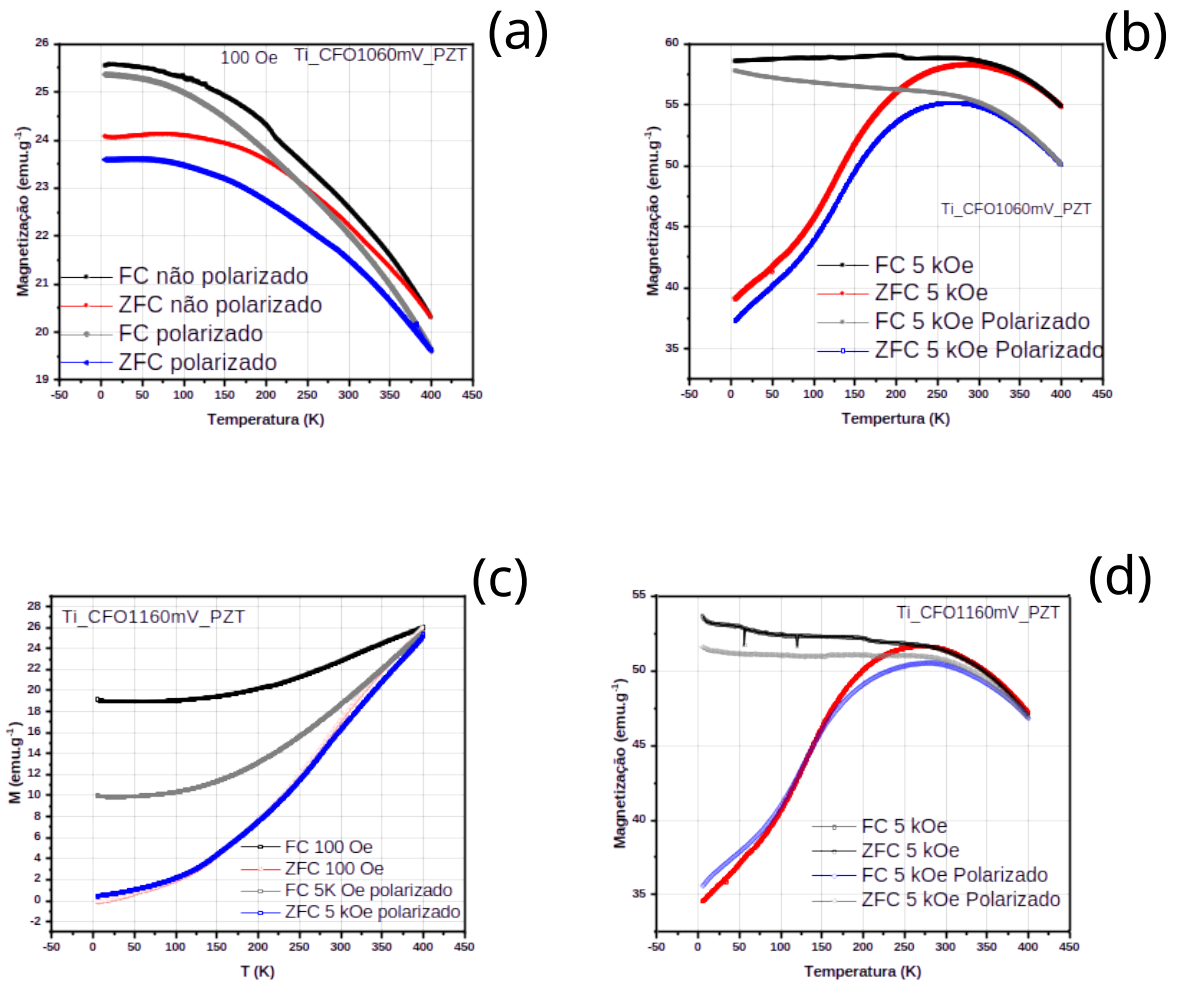


FIGURA 4.26 - Curvas de magnetização em função da temperatura das amostras *Ti/CFO 1060 mV/PZT* com 100 Oe (a), *Ti/CFO 1060 mV/PZT* com 5 kOe (b), *Ti/CFO 1160 mV/PZT* com 100 Oe (c) e *Ti/CFO 1160 mV/PZT* com 5 kOe (d)

Após a caracterização magnética dos filmes sem a fase ferroelétrica. Foram depositados a camada de PZT e suas propriedades magnéticas foram medidas sem polarização e após a polarização a 40 kV/cm. As medidas de magnetização em função da temperatura, apresentaram o mesmo comportamento e perfil magnético de quando estavam apenas com o filme de ferrita como mostrado na FIGURA 4.26, tanto em baixos como em altos campos.

Com exceção da amostra *Ti/CFO 1060 mV/PZT* em campos baixos, que demonstra um perfil de um ferrimagneto. Essa mudança pode ser atribuída a uma diminuição do número de grãos em formato de agulha, e um possível crescimento dos grãos em formato convencional. Outro resultado é a redução da resposta magnética quando as medidas foram

realizadas polarizadas. O resultado se reproduz nas medidas de magnetização em função do campo magnético, em toda a faixa de temperatura Independente do perfil de comportamento da curvada fase PZT sem polarização e polarizadas com 40 kV/cm^{-1} .

As magnetizações em função do campo magnético mostrado na FIGURA 4.27, mantém sua dependência de M_s , M_r e coercividade com a temperatura, apresentando uma redução na região de saturação diminui de 5 a 6 %, quando a medida é realizada com ambas as amostras polarizadas. Um importante destaque é a redução do campo coercivo da amostra *Ti/CFO1060mV/PZT* o que implica em uma redução na energia de anisotropia para o alinhamento dos grãos em relação ao seu eixo de fácil magnetização. Seja por diminuição do tamanho de grão, seja por mudança no formato dos grãos[27], [35], [36], [38], [58], [59].

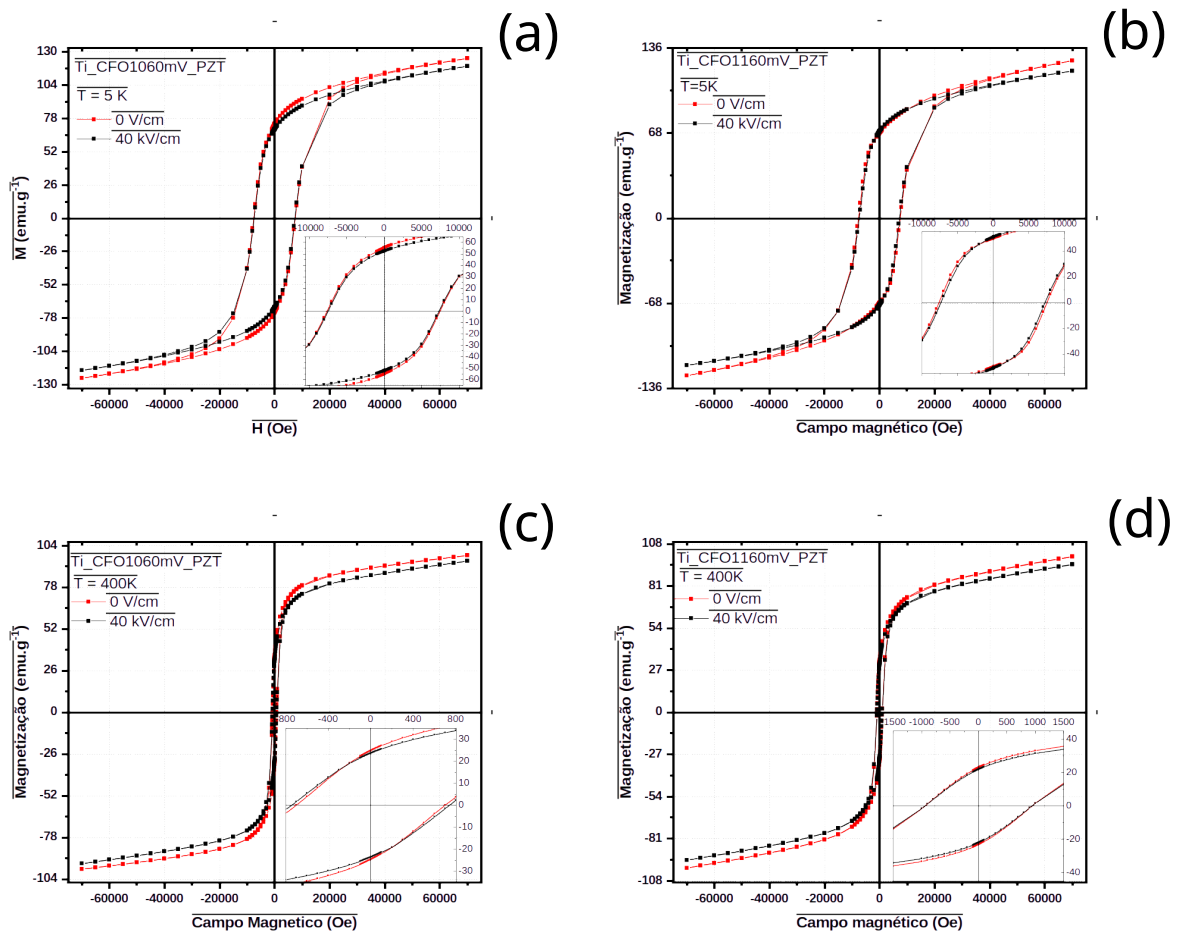


FIGURA 4.27 - Magnetização em função do campo aplicado em 5 K e 400 K das amostras *Ti/CFO1060mV/PZT* com 100 Oe (a), *Ti/CFO1060mV/PZT* com 5 kOe (b), *Ti/CFO1160mV/PZT* com 100 Oe e *Ti/CFO1160mV/PZT* com 5 kOe (d) antes e depois da polarização

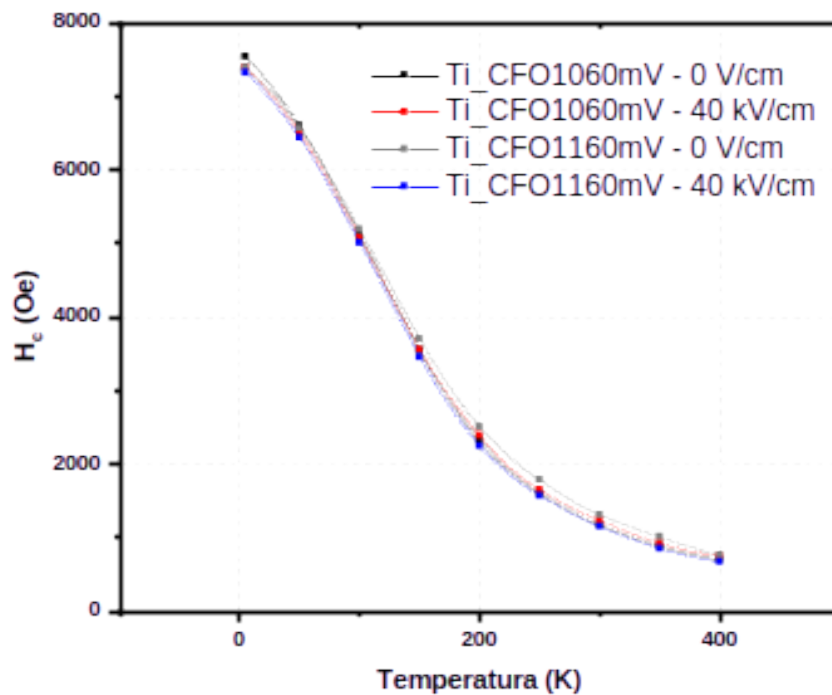


FIGURA 4.28 - Coercividade em função da temperatura das amostras *Ti/CFO 1060 mV/PZT*, *Ti/CFO 1060 mV/PZT* *Ti/CFO 1160 mV/PZT* e *Ti/CFO 1160 mV/PZT*

O que quando comparamos seus campos coercivos após a deposição de PZT nos filmes de ferrita como mostrado na FIGURA 4.28, vemos que eles não sofreram alteração significativa, e seguiram a dependência com a temperatura, porém destaca-se que agora estão muito próximos entre uma amostra e outra e independem da polarização.

Em função da alta densidade dos grãos de Ferrita da amostra, *PZT*, *Ti/CFO 1060 mV/PZT*, pode ter ocorrida uma maior aglomeração a energia interna necessária para que os grãos de Ferrita se ligassem e houvesse uma quebra na uniformidade dos grãos em forma de agulha. Já amostra *Ti/CFO 1160 mV/PZT* por ter um espaçamento maior entre seus grãos pode não ter sofrido este efeito. O que gera a redução na coercividade na amostra *Ti/CFO 1060 mV/PZT* mas não é observada na amostra *Ti/CFO 1160 mV/PZT*.

A FIGURA 4.29 mostra a dependência da magnetização de saturação de todas as amostras antes e após a polarização é possível ver que nos casos em que as amostras não se encontravam polarizadas a diferença em suas respostas magnéticas é muito baixa ou até iguais em certas temperaturas, porém quando comparamos com as amostras polarizadas, vemos uma diferença significativa se mantendo entre 5 a 6% nas temperaturas acima de 300 K e tendo seus valores se aproximando nas regiões acima desta temperatura.

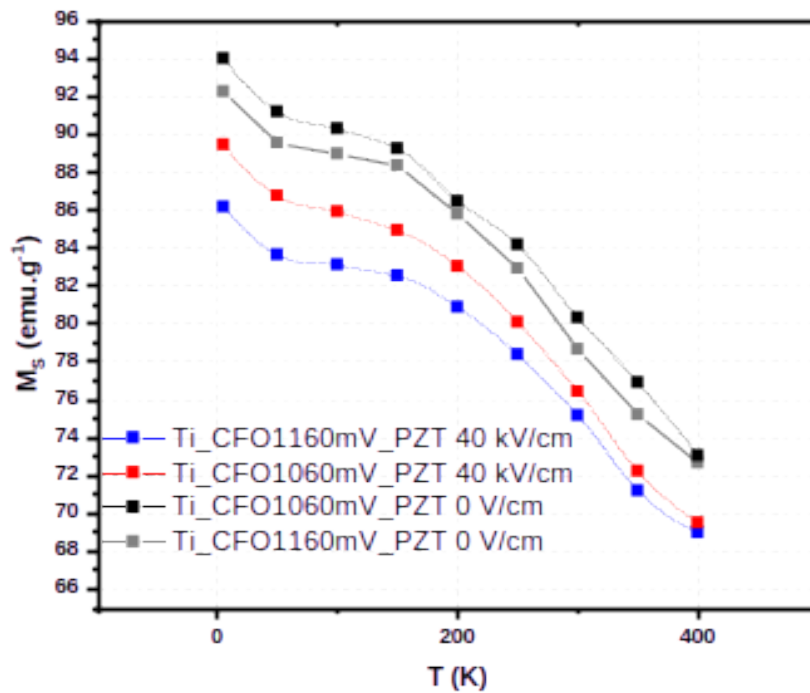


FIGURA 4.29 - Magnetização de saturação em função da temperatura das amostras *Ti/CFO 1060 mV/PZT*, *Ti/CFO 1060 mV/PZT* *Ti/CFO 1160 mV/PZT* e *Ti/CFO 1160 mV/PZT*, antes e depois da polarização

E esse fenômeno também se refletiu na Anisotropia magnética efetiva mostrada na FIGURA 4.29. O Que pode indicar uma possível mudança de estrutura, uma vez que K_1 é uma constante do material, uma vez que os campos coercivos neste caso, não tiveram grande variação entre as amostras e condições em que as medidas foram realizadas.

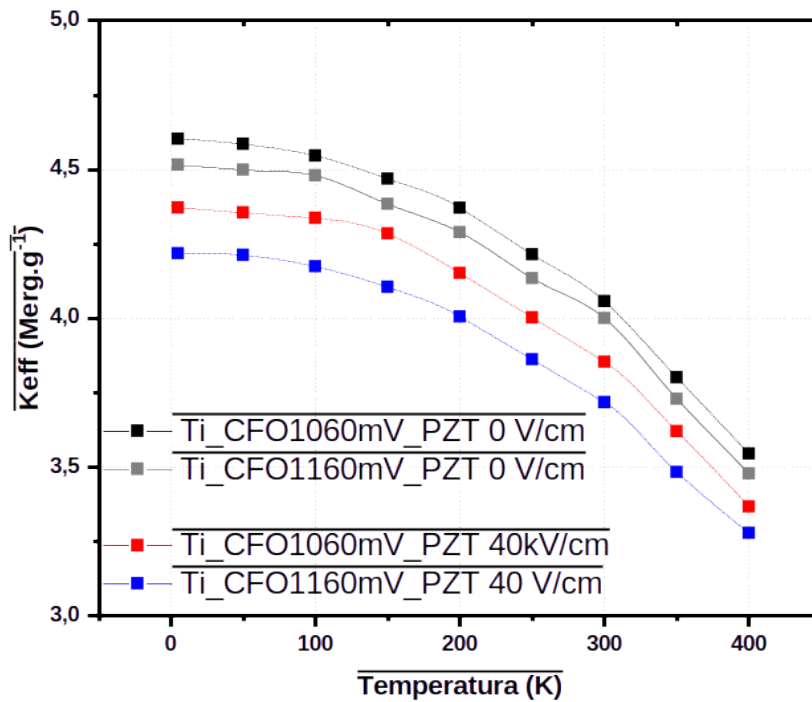


FIGURA 4.30 - Anisotropia efetiva em função da temperatura das amostras *Ti/CFO 1060 mV/PZT*, *Ti/CFO 1060 mV/PZT* e *Ti/CFO 1160 mV/PZT* e *Ti/CFO 1160 mV/PZT*, antes e depois da polarização

Após isso foi aplicado o modelo que relaciona o coeficiente magneto-estrictivo com o quadrado da magnetização graficados nas FIGURA 4.31 e FIGURA 4.32. Nesse modelo foi considerada a diferença do quadrado da magnetização relativa de 5 a 400 K. Para que fosse possível inferir a variação relativa do coeficiente magneto-estrictivos com a temperatura.

Vemos que a magnitude desta variação é maior nas amostras não polarizadas do que nas polarizadas. O que também indica uma mudança na resposta de coeficiente magneto-estrictivo após polarização.

Com esses resultados e os já encontrados na literatura até mesmo com variações maiores que as registradas nas amostras deste trabalho. Essa variação é explicada devido a fatores magneto-iônicos.

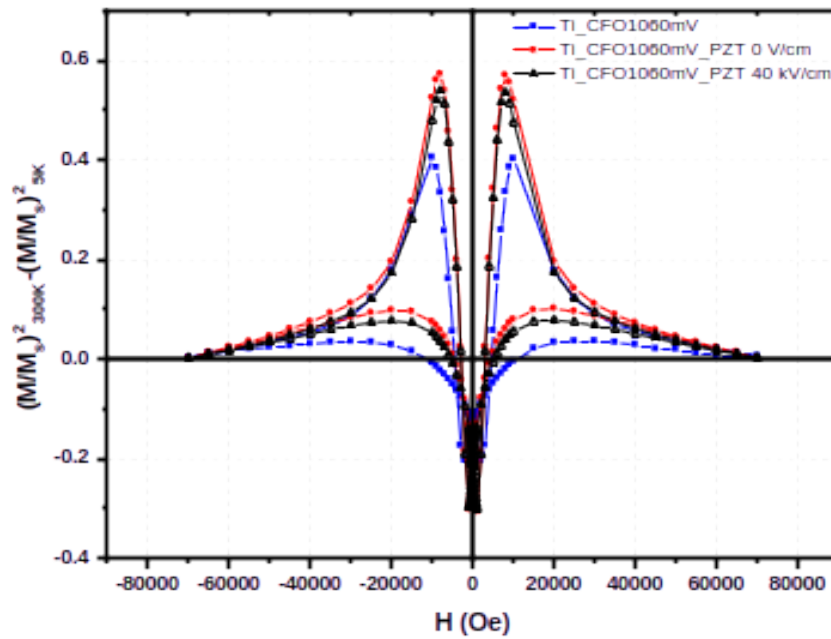


FIGURA 4.31 – Variação de 400 a 5 K do quadrado da Magnetização normalizada pela Saturação para as amostras Ti/CFO1060mV, Ti/CFO1060mV_PZT e Ti/CFO1060mV_PZT polarizado

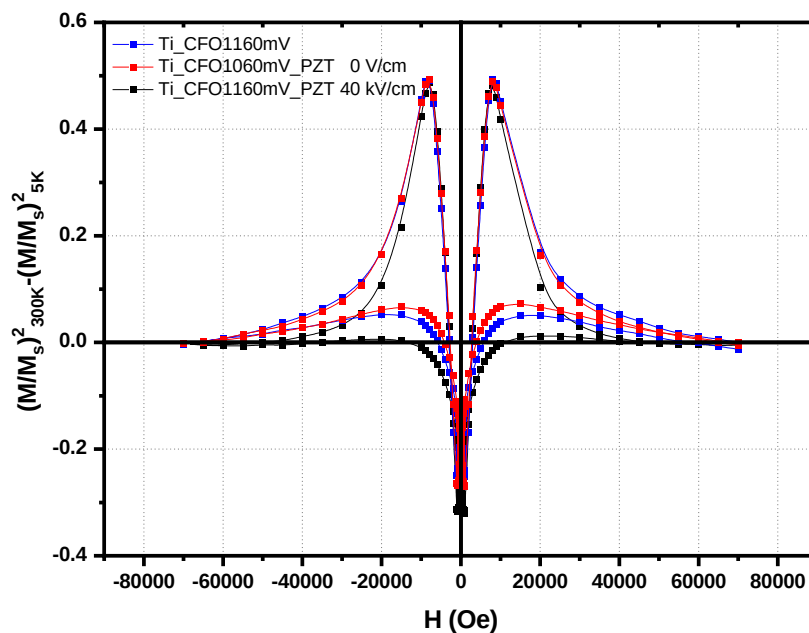


FIGURA 4.32 - Variação de 400 a 5 K do quadrado da Magnetização normalizada pela Saturação para as amostras Ti/CFO1160mV, Ti/CFO1160mV_PZT e Ti/CFO1160mV_PZT polarizado

Uma vez que houve variação na anisotropia efetiva, sem mudança significativa ou quase nula do campo coercivo, K_{eff} depende apenas das componentes magneto-cristalinas e magneto-elásticas que são dependentes do material.

Com isso para explicar a mudança no valor da anisotropia magnética medida é necessária que haja uma mudança na estrutura da fase ferrimagnética. E essa variação é atribuída à energia fornecida pelo campo elétrico da fase ferroelétrica induzido na superfície dos grãos de ferrita, devido ao acúmulo de cargas nessa interface.

Uma vez que o ferrimagnetismo da ferrita de cobalto é resultado de duas redes ferromagnéticas antiparalelas A e B ou sítio A, a estrutura octaédrica do espinélio e o sítio B, a estrutura tetraédrica. Essa energia é suficiente para causar uma mudança no estado de oxidação dos íons de Fe^{2+} para Fe^{3+} e dos íons de O^{2-} para O^{2-} no sítio B, resultando em uma diminuição no módulo da configuração antiparalela dos ordenamentos entre os sítios octaédricos e tetraédricos [61]–[64].

Considerando que essa alteração ocorre apenas nos íons de Fe^{2+} e O^{2-} no sítio B, a variação nos valores de K_{eff} e dão justamente por essa alteração, na estrutura dos sítios. Uma vez que essa redução é causada pela presença de uma fase ferroelétrica, pode-se afirmar que a sua polarização, mesmo sendo muito baixa devido à alta porosidade apresenta comportamento ferroicos. Com polarização remanente suficiente para que seu campo elétrico influencie no efeito para interferir da fase ferrimagnética. Através da oxidação dos estados de Fe^{2+} para Fe^{3+} , mesmo que em menor intensidade do que encontrado na literatura.

Apesar disso, por causa da baixa densificação e quantidade da fase ferroelétrica depositada, não foi possível medir sinais de acoplamento magnetoelétrico no compósito com o campo elétrico e equipamento utilizado neste trabalho. Ainda assim a rota utilizada foi capaz de sintetizar filmes cerâmicos lamelares com características multiferroicas, como polarização remanente, magnetização remanente e magnetização de saturação e alta coercividade, além de ter apresentado uma forma de controlar a forma com que os grãos da fase ferrimagnética crescem.

Para mapear o comportamento magnético das amostras utilizamos um planejamento fatorial com 3 variáveis em 2 níveis diferentes como mostrado pela TABELA 3.2. As respostas analisadas foram a coercividade e a saturação.

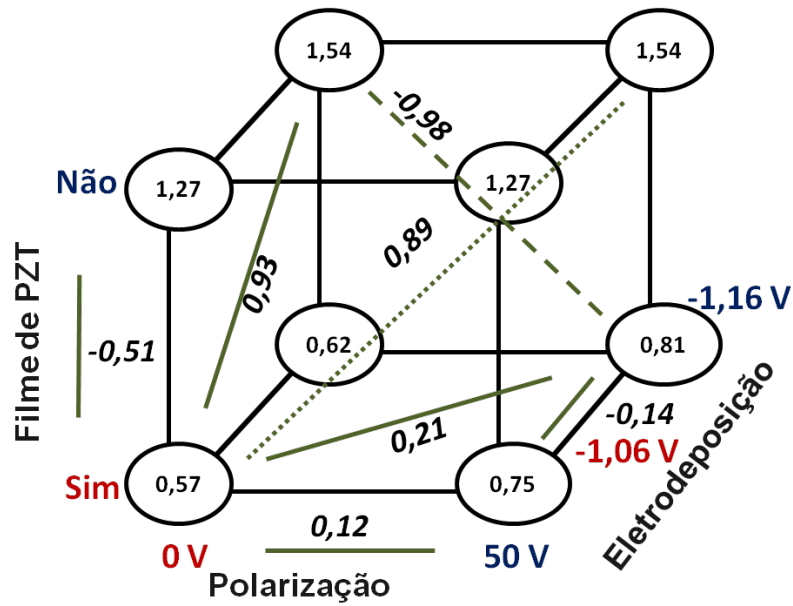


FIGURA 4.33 - Superfície de resposta do planejamento fatorial (b) para a coercividade em 400 K.

As FIGURAS 4.35 e 4.36 mostra a superfície de resposta para a grandeza coercividade em kOe. Vemos na superfície cúbica que o único efeito que não causa mudança é a polarização das amostras quando estas estão sem o filme de PZT. Efeito esperado, pois a CFO não é ferroelétrica. A presença de PZT e a polarização das amostras e seus efeitos cruzados mostram maior contribuição para a variação da coercividade. Efeito também esperado, pois a presença do PZT quando polarizado modifica a coercividade do compósito como discutido na FIGURA 4.30. O efeito do potencial de eletrodeposição e seus cruzamentos modificam a coercividade como discutido na FIGURA 4.33, i.e diferentes taxas de evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição da liga CoFe_2 resultam em porosidades diferentes e portanto em materiais com morfologias diferentes. A FIGURA 4.36 mostra também o diagrama de pareto para a resposta coercividade que mostra a significância estatística de todos os efeitos das variáveis do planejamento fatorial e seus cruzamentos.

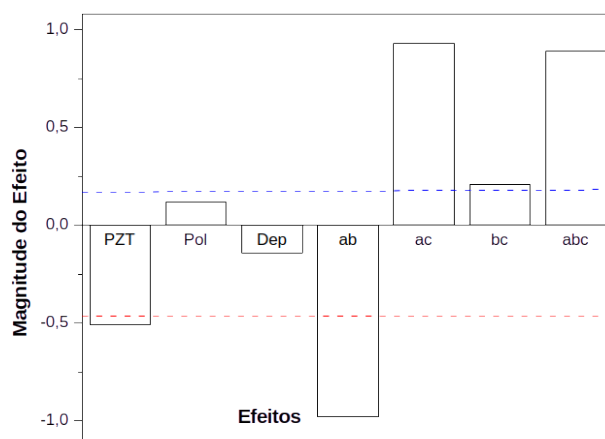


FIGURA 4.34 - Diagrama de Pareto para a resposta de coercividade a 400 K.

As Figuras 4.35 e 4.36 mostra a superfície de resposta para a grandeza saturação em kOe. Vemos na superfície cúbica que o único efeito que não causa mudança é a polarização das amostras quando estas estão sem o filme de PZT. Efeito esperado pois a CFO não é ferroelétrica. A presença de PZT e a polarização das amostras e seus efeitos cruzados mostram maior contribuição para a variação da saturação. Efeito também esperado, pois a presença do PZT quando polarizado modifica a saturação do compósito como discutido na figura 4.30. O efeito do potencial de eletrodeposição e seus cruzamentos modificam a saturação como discutido na FIGURA 4.33, i.e diferentes taxas de evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição da liga CoFe_2 resultam em porosidades diferentes da liga CoFe_2 e portanto em CFO com morfologias diferentes. A FIGURA 4.36 mostra também o diagrama de pareto para a resposta saturação que mostra a significância estatística de todos os efeitos das variáveis do planejamento fatorial e seus cruzamentos.

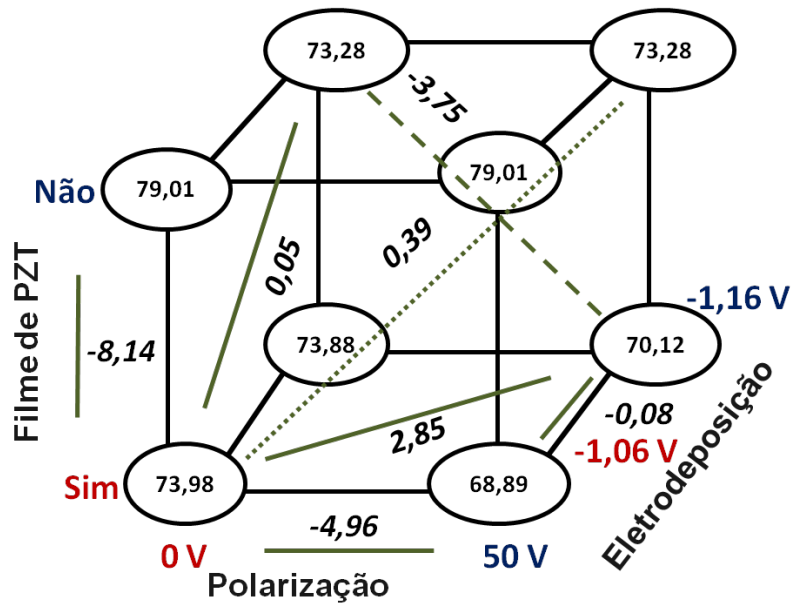


FIGURA 4.35 - Superfície de resposta do planejamento (b) para a Saturação.

As superfícies cúbicas de respostas foram construídas posicionando cada resposta das condições experimentais descritas na TABELA 3.2 nos vértices do cubo. Cada eixo do cubo é uma variável e tem dois níveis e os efeitos estão nas linhas verdes sólidas, pontilhadas ou tracejadas. A superfície permite visualizar como o sistema se comporta variando suas condições de contorno no caso dos níveis das variáveis. O diagrama de Pareto é construído com os efeitos calculados utilizando o software STATEasy.

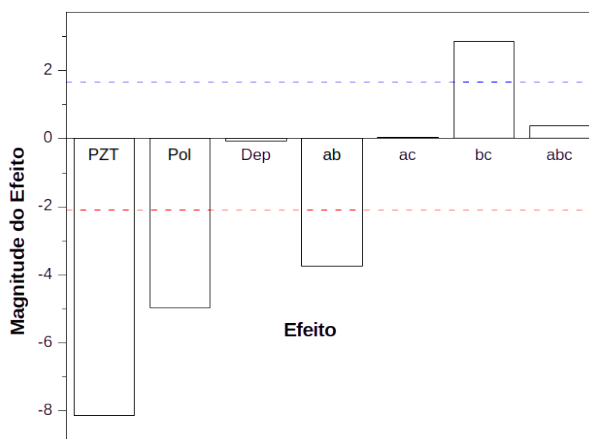


FIGURA 4.36 - Diagrama de Pareto para a resposta de Saturação.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Esta tese mostrou uma rota de síntese para filmes cerâmicos compósitos bifásico lamelares de (ferrita de cobalto) CoFe_2O_4 e (zirconato titanato de chumbo) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53};\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ que mostrou uma multiferroicidade visto que o acoplamento magneto elétrico não foi medido porém observou-se uma dependência entre a saturação da CFO e o campo elétrico utilizado para polarizar o PZT.

A rota consiste na utilização das técnicas de eletrodeposição, anodização e eletroforese e foi testada em substratos condutores. Importante destacar que a rota pode ser utilizada para crescer os filmes de CFO e PZT ou adaptada para outro compósito magneto elétrico. O filme de ferrita de cobalto mostrou boa aderência nos substratos de cobre, alumínio, titânio, zircônio e ouro. Sua morfologia microscópica indica que o crescimento da liga ocorreu por nucleação. O filme de PZT tem coloração branca é menos aderente, compacto e resistente a abrasão comparada ao filme de CFO. Sua morfologia microscópica também indica que o filme cresce por nucleação sobre o substrato.

A eletrodeposição da liga CoFe_2 tem rendimento de 90% em um sobre potencial de -1,06 V, campos mais intensos promovem maior produção de H_2 fazendo o eletrodepósito descolar do substrato. Comportamento semelhante ocorre durante a anodização da liga à CoFe_2O_4 que tem rendimento de 89% em um sobre potencial de 0,7 V com a reação de produção de O_2 também tornando o resultado final poroso podendo causar a destruição do filme cerâmico.

A fase ferrimagnética apresentou comportamento e sinais atípicos de uma ferrita de cobalto, além de ser sintetizada com uma geometria ortorrômbica, que influenciaram através da anisotropia de forma na coercividade do material e de seu comportamento em função da temperatura.

A heteroestrutura apresentou, baixa polarização, mas foi capaz de reproduzir o efeito que tem sido registrado na literatura, de redução da magnetização, após a polarização do compósito. Com isso é possível afirmar que a rota proposta foi capaz de crescer filmes de ferrita de cobalto, com controle de sua espessura e com um magnetismo incomum. A mesma rota também se mostrou capaz de crescer sobre a ferrita de cobalto, filmes de zirconato titanato de chumbo de modo que foi produzido um material multiferroico lamelar. Adicionalmente, o filme de ferrita mostrou uma relevante atividade catalítica na ausência e na presença de um campo magnético externo para as reações de evolução de H_2 e O_2 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Y. I. Bokhan, and V. M. Laletin, 'Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides', *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 64, no. 21, p. 214408, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.214408.
- [2] W. EERENSTEIN, 'Multiferroic and magnetoelectric heterostructures', *Acta Mater*, vol. 442, no. 6–7, pp. 759–765, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2011.12.024.
- [3] A. J. Gualdi, F. L. Zabetto, D. Garcia, and A. J. A. De Oliveira, 'Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite', *J Appl Phys*, vol. 114, no. 5, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1063/1.4816785.
- [4] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, 'Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions', *J Appl Phys*, vol. 103, no. 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [5] K. M. Rabe, C. Ahn, and J.-M. Triscone, *Topics in Applied Physics Volume 105*, vol. 105/2007. 2007. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6.
- [6] J. G. Wan, J. M. Liu, H. L. W. Chand, C. L. Choy, G. H. Wang, and C. W. Nan, 'Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites', *J Appl Phys*, vol. 93, no. 12, pp. 9916–9919, 2003, doi: 10.1063/1.1577404.
- [7] F. L. Zabetto, A. J. Gualdi, A. J. A. de Oliveira, J. A. Eiras, and D. Garcia, 'Effect of different ferroelectric phases on magnetoelectric properties of Co-ferrite particulate composites', *Ferroelectrics*, vol. 497, no. 1, pp. 92–99, 2016, doi: 10.1080/00150193.2016.1163632.
- [8] C. Lu, W. Hu, Y. Tian, and T. Wu, 'Multiferroic oxide thin films and heterostructures', *Appl Phys Rev*, vol. 2, no. 2, p. 021304, 2015, doi: 10.1063/1.4921545.
- [9] V. Morton and T. Staub, 'A Short History of Ferroelectricity', *APS Feature Articles*, pp. 1–9, 2008, doi: 10.1094/APSnetFeature-2008-0308.
- [10] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*. 1996.
- [11] A. K. Pradhan *et al.*, 'Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃', *J Appl Phys*, vol. 97, no. 9, 2005, doi: 10.1063/1.1881775.
- [12] C. M. A. Brett and A. M. Oliveira. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford University Press, 1993.
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., vol. 2. New York: Wiley, 1980.
- [14] A. Saba, E. Elsayed, M. Moharam, and M. M. Rashad, ' Electrochemical Synthesis of Nanocrystalline Ni_{0.5} Zn_{0.5} Fe₂ O₄ Thin Film from Aqueous Sulfate Bath ', *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012, doi: 10.5402/2012/532168.

- [15] F. E. LUBORSKY, 'ELECTRODEPOSITED FILMS', *IEEE Trans Magn*, vol. 4, no. 1, pp. 19–21, 1968.
- [16] N. I. JAGER, 'Various Wave Phenomena During the Oscillatory Electrodeposition of Cobalt', *International Journal of Bifurcation and Chaos*, vol. 4, no. 5, pp. 1265–1273, 1994.
- [17] S. I. Sakai, S. Nakanishi, and Y. Nakato, 'Mechanisms of oscillations and formation of nano-scale layered structures in induced co-deposition of some iron-group alloys (Ni-P, Ni-W, and Co-W), studied by an in situ electrochemical quartz crystal microbalance technique', *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11944–11949, 2006, doi: 10.1021/jp061282d.
- [18] A. M. Zimer *et al.*, 'Optimized Porous Anodic Alumina Membranes for Water Ultrafiltration of Pathogenic Bacteria (*E. coli*)', *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, no. 6, pp. 6526–6534, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.11034.
- [19] D. P. Vijay, 'Electrodes for $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films', *J Electrochem Soc*, vol. 140, no. 9, p. 2640, 1993, doi: 10.1149/1.2220877.
- [20] P. Muralt and P. Muralt, 'Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review', *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 10, p. 136, 2000, doi: 10.1088/0960-1317/10/2/307.
- [21] Alberto Passos Guimarães, 'Magnetismo e Ressonância Magnética em sólidos', 2009.
- [22] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, vol. 1. 2001. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [23] David J. Griffiths, 'Introduction to Electrodynamics'.
- [24] Coey, 'Magnetism and Magnetic Materials'.
- [25] C. D. G. (Author) B. D. Cullity (Author), 'INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS'.
- [26] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, 'Anisotropy and magnetostriction of some ferrites', *Physical Review*, vol. 99, no. 6, pp. 1788–1798, 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1788.
- [27] M. Tachiki, 'Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite', *Progress of Theoretical Physics*, vol. 23, no. 6, pp. 1055–1072, 1960, doi: 10.1143/ptp.23.1055.
- [28] J. Herbst and F. Pinkerton, 'Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets: Remanent initial state', *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 57, no. 17, pp. 10733–10739, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.10733.
- [29] J. A. Mydosh, *Spin Glasses*. CRC Press, 2014. doi: 10.1201/9781482295191.
- [30] K. Binder and A. P. Young, 'Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions'.

- [31] G. M. Alzoubi *et al.*, 'Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like behavior in zinc-substituted cobalt ferrite nanoparticles', *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 126, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03655-7.
- [32] G. M. Alzoubi *et al.*, 'Influence of High-Temperature Annealing on Structural and Magnetic Properties of Crystalline Cobalt Ferrite Nanoparticles in the Single-Domain Regime', *J Supercond Nov Magn*, vol. 33, no. 10, pp. 3179–3188, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10948-020-05551-w.
- [33] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Würschum, D. V. Szabó, and I. Letofsky-Papst, 'Effect of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles', *J Magn Magn Mater*, vol. 323, no. 15, pp. 1998–2004, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.02.041.
- [34] A. Nairan, M. Khan, U. Khan, M. Iqbal, S. Riaz, and S. Naseem, 'Temperature-dependent magnetic response of antiferromagnetic doping in cobalt ferrite nanostructures', *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.3390/nano6040073.
- [35] B. Liu, J. Ding, J. Yi, J. Yin, and Z. Dong, 'Magnetic anisotropies in cobalt-nickel ferrites (NixCo_{1-x}Fe₂O₄)', *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 52, no. 5, pp. 1483–1486, 2008, doi: 10.3938/jkps.52.1483.
- [36] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, 'Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites'.
- [37] E. W. Lee, 'Magnetostriction and magnetomechanical effects', *Reports on Progress in Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 184–229, 1955, doi: 10.1088/0034-4885/18/1/305.
- [38] J. I. Inoue, H. Yanagihara, and E. Kita, 'Magnetic anisotropy and magnetostriction in cobaltferrite with lattice deformation', *Mater Res Express*, vol. 1, no. 4, 2015, doi: 10.1088/2053-1591/1/4/046106.
- [39] A. J. Gualdi, F. L. Zabotto, D. Garcia, and A. J. A. De Oliveira, 'Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite', *J Appl Phys*, vol. 114, no. 5, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1063/1.4816785.
- [40] R. E. Newnham, 'Composite electroceramics', *Ferroelectrics*, vol. 68, no. 1, pp. 1–32, 1986, doi: 10.1080/00150198608238734.
- [41] L. Q. Cheng and J. F. Li, 'A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications', *Journal of Materiomics*, vol. 2, no. 1, pp. 25–36, 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.02.003.
- [42] G. SRINAVASAN, 'Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions', *J Appl Phys*, vol. 103, no. 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [43] S. Berger, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, 'Transition from Nanopores to Nanotubes: Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium-Aluminides Self-ordering effects in

anodic oxides on refractory metals are observed in two distinct morphologies: (i) highly ordered parallelly aligned porous oxid', *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 3245–3247, 2008, doi: 10.1016/j.cossms.2007.08.004.(22).

- [44] X. Li, X. Qiu, H. Yuan, L. Chen, and W. Zhu, 'Size-effect on the activity of anodic catalysts in alcohol and CO electrooxidation', *J Power Sources*, vol. 184, no. 2, pp. 353–360, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.058.
- [45] T. Hachiya, H. Honbo, and K. Itaya, 'Detailed underpotential deposition of copper on gold(III) in aqueous solutions', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 315, no. 1–2, pp. 275–291, 1991, doi: 10.1016/0022-0728(91)80076-3.
- [46] M. Hölzle, C. Apsel, T. Will, and D. Kolb, 'Copper deposition onto Au (111) in the presence of thiourea', *J Electrochem Soc*, vol. 142, no. 11, 1995, [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/content/142/11/3741.short>
- [47] S. D. Sartale, C. D. Lokhande, and V. Ganesan, 'Electrochemical deposition and characterization of CoFe₂O₄ thin films', *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, no. 1, pp. 85–94, 2005, doi: 10.1002/pssa.200406898.
- [48] P. Sarkar and P.S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition of Ceramics: A Review", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1987–2002, 1996, n. 8, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x
- [49] Y. Hamak, T. Shin, "Electrophoretic Deposition Mechanism of Ceramics Particles in Non-aqueous Media", *Journal of Materials Science*, vol. 33, no. 12, pp. 3045–3052, 1998, doi: 10.1023/A:1004331023796.
- [50] C. Kittel and P. McEuen, 'Introduction to solid state physics', *Univ PA Law Rev*, vol. 8, no. 3, 2005.
- [51] S. P. Yadav, S. A. Kanade, and K. V Chandekar, 'Electrical and Dielectric properties of Lead Zirconate titanate [PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃] synthesized by ceramic method'.
- [52] R. Parvin, A. A. Momin, M. A. Zubair, M. A. Matin, and A. K. M. A. Hossain, 'Investigation of magnetic and ferroelectric properties along with the magnetoelectric coupling behavior for asserting a room temperature bi-phase composite as multiferroics', *J Electroceram*, vol. 45, no. 2, pp. 56–74, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10832-020-00225-4.
- [53] S. A. Riquelme, K. Ramam, and A. F. Jaramillo, 'Ceramics fillers enhancing effects on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) matrix composites prepared by the torque rheometer method', *Results Phys*, vol. 15, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102800.
- [54] R. Jemai, H. Rahmouni, K. Khirouni, S. Alaya, and A. Cheikhrouhou, 'Frequency dependence of the hopping and disorder energies and conduction mechanisms in Cr-

(Pr/Ca) MnO₃', *Physica B Condens Matter*, vol. 599, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2020.412491.

- [55] R. Fieschi, A. Gafnetti, C. Ghezzi, M. Martial, D. Adler, and J. Feinleib, 'Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials', 1959.
- [56] I. Radu *et al.*, 'Transient ferromagnetic-like state mediating ultrafast reversal of antiferromagnetically coupled spins', *Nature*, vol. 472, no. 7342, pp. 205–209, Apr. 2011, doi: 10.1038/nature09901.
- [57] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Würschum, D. V. Szabó, and I. Letofsky-Papst, 'Effect of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles', *J Magn Magn Mater*, vol. 323, no. 15, pp. 1998–2004, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.02.041.
- [58] R. Morrow *et al.*, 'Spin-orbit coupling control of anisotropy, ground state and frustration in 5d² Sr₂ MgOsO₆', *Sci Rep*, vol. 6, no. June, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep32462.
- [59] B. Liu, J. Ding, J. Yi, J. Yin, and Z. Dong, 'Magnetic anisotropies in cobalt-nickel ferrites (Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄)', *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 52, no. 5, pp. 1483–1486, 2008, doi: 10.3938/jkps.52.1483.
- [60] M. Tachiki, 'Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite', *Progress of Theoretical Physics*, vol. 23, no. 6, pp. 1055–1072, 1960, doi: 10.1143/PTP.23.1055.
- [61] M. Jeffries-El and R. D. McCullough, 'Dong, S Zhang, W', in *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*, T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, Eds., Third Edit. New York: CRC Press, 2006, pp. 348–396.
- [62] S. Robbenolt *et al.*, 'Reversible, Electric-Field Induced Magneto-Ionic Control of Magnetism in Mesoporous Cobalt Ferrite Thin Films', *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46618-6.
- [63] H. Ranjan, U. K. Mahto, K. P. Chandra, A. R. Kulkarni, A. Prasad, and K. Prasad, 'Electrical and magnetic properties of 0-3 Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃/PVDF composites', *J Adv Dielectr*, vol. 7, no. 6, Dec. 2017, doi: 10.1142/S2010135X17500369.
- [64] D. R. Patil *et al.*, 'Significant enhancement of resonance magnetoelectric coupling in miniaturized lead-free NiFe₂O₄-BaTiO₃ multilayers', *Current Applied Physics*, vol. 17, no. 8, pp. 1046–1049, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.04.010.