

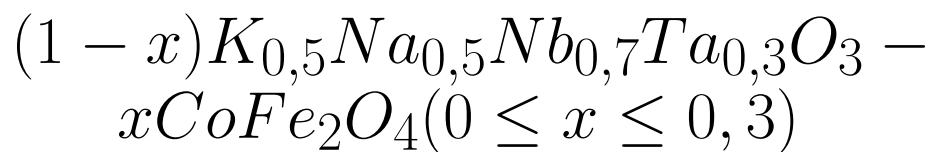


Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

GRUPO DE FÍSICA DE MATERIAIS

FERNANDO MARQUES CARVALHO

**Síntese e caracterização estrutural
dielétrica e magnética dos
compósitos cerâmicos
multifuncionais**



TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1 **1. Identificação do material bibliográfico:** **Dissertação** **Tese**

1 **2. Identificação da Tese ou Dissertação**

2

Nome completo do autor: Fernando Marques Carvalho

Título do trabalho: Síntese e caracterização estrutural, dielétrica e magnética dos compósitos cerâmicos multifuncionais $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_{3-x}CoFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



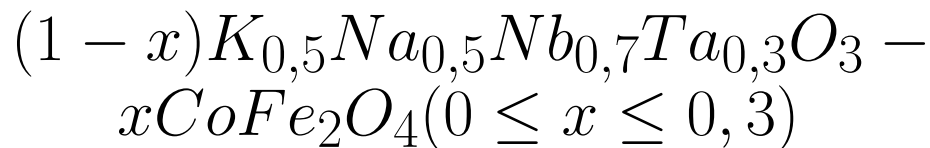
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 14 / 12 / 16

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

FERNANDO MARQUES CARVALHO

**Síntese e caracterização estrutural
dielétrica e magnética dos
compósitos cerâmicos
multifuncionais**



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior

Goiânia
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Marques Carvalho, Fernando

Síntese e caracterização estrutural, dielétrica e magnética dos compósitos cerâmicos multifuncionais $(1-x)K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$ $xCoFe_2O_4$ ($0 < x < 0,3$) [manuscrito] / Fernando Marques Carvalho. - 2016.

ii, 59 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2016.

Bibliografia.

Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. KNNT. 2. CFO. 3. Magnetismo. 4. Constante dielétrica. 5. Compósito. I. Franco Júnior, Adolfo, orient. II. Título.

CDU 53

Dedico esse trabalho a minha esposa e aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ser quem eu sou, em seguida por meus pais, em especial minha mãe Yolanda por todo carinho, amor, paciência e compreensão, tenho certeza que sem ela jamais chegaria até aqui. Sou grato por todo o apoio, incentivo e ajuda que recebi durante este período de minha esposa Daniela, ela também foi fundamental para mais essa conquista.

Gostaria de agradecer ao prof. Dr. Adolfo Franco Jr por me conceder a oportunidade de realizar este trabalho, a Universidade Federal de Goiás em especial ao Instituto de Física por me abrigar e proporcionar o meu crescimento tanto profissional quanto intelectual.

Sou imensamente grato a vários amigos e colegas que deram suas contribuições essenciais para este trabalho como: Hermínia (chefe), Thiagão, Lucão, cara peluda, chico, sexy, Leandrão, playmobil, biba (Erik) dentre vários outros. Muito obrigado a cada um de vocês pela força, ajuda e incentivo.

Agradeço a CAPES e ao CNPq pela concessão da bolsa.

Lista de Figuras

| | | |
|-------|---|----|
| 1.0.1 | Quantidade de publicações em piezocerâmicas com composição livre de chumbo baseadas no KNN de 2004 a 2012. A pesquisa foi conduzida pelo “ <i>Web of Science</i> ”, sendo contabilizado artigos relevantes com palavras chaves “ <i>lead-free</i> ”, “ <i>piezoceramics</i> ” e “(K, Na)NbO ₃ ” [1]. | 4 |
| 2.1.1 | Diagrama de fase do K _{1-x} Na _x NbO ₃ [1]. A seta em vermelho destaca a estequiometria de x=0,5. | 7 |
| 2.1.2 | O efeito PTT exhibe as transições da fase cristalina perovskita nas cerâmicas KNN com a temperatura, sendo as esferas vermelhas, azuis e pretas, representadas pelos cátions dos sítios A e B e o ânion, respectivamente [1]. | 7 |
| 2.1.3 | Dependência da constante dielétrica com a temperatura das cerâmicas KNN. Nas temperaturas de 220 e 420°C ocorre aumento brusco do valor da constante dielétrica, o que significa transição da fase cristalina [1]. | 8 |
| 2.2.1 | Comportamento da constante e perda dielétrica em função da frequência no sistema (1 - x) K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ +xCoFe ₂ O ₄ à temperatura ambiente [2]. | 11 |
| 2.2.2 | Histereses elétrica (a) e magnética (b) à temperatura ambiente para do composto (1 - x) K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ +xCoFe ₂ O ₄ [2]. | 11 |
| 3.1.1 | Influência da estrutura cristalográfica nos efeitos polares como piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade [3]. | 14 |
| 3.1.2 | Fator de Goldschmidt para a estrutura perovskita ABO ₃ . No item a) ilustra a soma de raios dos cátions A, B e O, no contexto cristalográfico e em b) a linha verde destaca a distância 2(r _B + r _O) e 2(r _A + r _O). Como o quadrado (linhas pretas) possui a mesma dimensão em ambas configurações do item b), o fator de Goldschmidt surge pela relação entre a diagonal e o lado do quadrado [3]. | 15 |
| 3.1.3 | Capacitor de placas paralelas. Temos as moléculas polarizadas no interior do material dielétrico devido a atuação do campo elétrico e o acúmulo de cargas nos polos do capacitor [4]. | 16 |
| 3.1.4 | Mecanismos de polarização em materiais [4]. | 17 |
| 3.1.5 | Dependência da parte real (ε') da constante dielétrica com relação a frequência da voltagem alternada [5]. | 18 |

| | |
|---|----|
| 3.1.6 a) Variação da energia potencial do cátion B ($\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ neste caso o $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})$ na célula unitária ao longo do eixo c da estrutura perovskita [6]. b) São apresentados dois casos com estados de polarização para cima e para baixo [4]. | 19 |
| 3.1.7 Curva de histerese da polarização em função do campo elétrico aplicado [5]. . | 20 |
| 3.2.1 Ciclo de histerese de um material magnético, sendo \mathbf{H} o campo magnético aplicado e \mathbf{M} a magnetização do material [7]. | 22 |
| 3.2.2 Classificação magnética pelo ordenamento espontâneo dos domínios magnéticos nos materiais [8]. | 23 |
| 3.2.3 Ordenamento magnético [6]. | 24 |
| 4.1.1 Principais etapas para a síntese da cerâmica $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3$ pelo método de reação do estado sólido. | 27 |
| 4.1.2 Esquema dos principais passos da reação de combustão. | 29 |
| 4.1.3 Principais etapas da formação do compósito cerâmico $(1-x)\text{KNNT}+x\text{CFO}$. As abreviações DRX, MEV, VSM e LCR representam a difratometria de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia impedância, respectivamente. | 31 |
| 5.2.1 Micrografias obtidas pelo MEV (ampliação de 10.000x) da amostra CFO sinterizadas a 1100°C e com superfície polida. | 35 |
| 5.2.2 Micrografias obtidas pelo MEV (ampliação de 10.000x) das amostras a) CFO e b) KNNT, sinterizadas a 1100°C | 36 |
| 5.2.3 Microfotografia obtida pelo MEV (magnificação de 10.000x) dos compósitos a) $x=0,1$, b) $x=0,2$ e c) $x=0,3$, $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a 1100°C | 37 |
| 5.2.4 Micrografia obtida do MEV (magnificação de 4.000x) para a análise da fratura da amostra de $0,7\text{KNNT}+0,3\text{CFO}$. A imagem superior foi produzida por os elétrons espalhados enquanto inferior por os elétrons retroespalhados. | 38 |
| 5.3.1 Difratograma dos compostos puros e compósitos sinterizados a temperatura de 1100°C por 10 horas. As cartas de referência JCPDS#77-0037 (KNN em preto), JCPDS#22-1086 (CFO em verde) e JCPDS#52-0157 ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em vermelho) são exibidas na parte inferior do gráfico para comparação. | 39 |
| 5.3.2 Comparação dos gráficos do refinamento Rietveld com o difratograma observado e sua diferença, para a ferrita de cobalto sinterizada a 1100°C | 41 |
| 5.4.1 Dependência da constante dielétrica com a frequência para os compósitos $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizados a 1100°C , em temperatura ambiente. A linha pontilhada destaca a frequência de 1 kHz. | 43 |
| 5.4.2 Polarização interfacial. Gráfico da diferença percentual da constante dielétrica máxima e mínima. | 44 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.5.1 | Curvas de magnetização (M) versus o campo magnético aplicado (H) à temperatura ambiente para todas as amostras: antes do processo de sinterização (a) e sinterizadas à 1100°C (b). | 46 |
| 5.5.2 | Curvas de magnetização referentes somente a massa de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente para todas as amostras ferrimagnéticas: antes do processo de sinterização (a) e (b) sinterizada a 1100°C | 47 |
| 5.5.3 | Comparação das curvas de MxH para o compósito 0,8KNNT-0,2CFO submetidas a diferentes temperaturas e duração de patamar. | 49 |
| 5.5.4 | Dependência da magnetização de saturação (M_s) e do momento magnético (m) em função da composição de ferrita nos compósitos ST e 1100°C/10h. Para comparação foram incluídas dados de alguns trabalhos que estudam a influência da temperatura nas propriedades magnéticas do CFO. | 50 |
| 5.5.5 | Coercividade e remanescência:(a) região central da curva de histerese das amostras sinterizadas á 1100°C e (b) gráfico da coercividade com a quantidade de ferrita de cobalto e a comparação com alguns trabalhos da literatura. | 52 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| 2.1.1 Propriedades das cerâmicas KNN e KNN dopadas com Li, Sb e Ta (representadas por LKNN, KNNS e KNNT, respectivamente). São considerados apenas dados referentes à sinterização convencional, sendo exibidos os menores e maiores valores para cada uma das propriedades apresentadas pelas cerâmicas [1]. | 9 |
| 2.1.2 Parâmetros dielétricos a 1 kHz e a densidade das cerâmicas $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ à temperatura ambiente [9]. | 9 |
| 4.1.1 Quantidades dos reagentes em <i>mols</i> e em gramas para a síntese de 0,005555 <i>mols</i> de KNNT. | 28 |
| 4.1.2 Quantidades dos reagentes em <i>mols</i> e em gramas para a síntese do CFO. O valor apresentado para uréia já está contabilizado o excesso. | 29 |
| 5.1.1 Densidade dos corpos cerâmicos puros (KNNT e CFO) e dos compósitos $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3 + xCoFe_2O_4$. São exibidas as densidades de referência (ρ_{ref}), do refinamento Rietveld (ρ_R), experimental (ρ_{exp}) e a relativa (ρ_{rel}) para os compostos puros e compósitos. | 35 |
| 5.3.1 Refinamento Rietveld das amostras $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3 + xCoFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0,3$) sinterizados a temperatura de 1100°C. Onde a porcentagem em massa das fases perovskite ($Na_{0,9}K_{0,1}NbO_3$) e espinélio ($CoFe_2O_4$) em relação ao compósito, juntamente com os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e posição atômica do oxigênio, são exibidas. | 42 |
| 5.4.1 As concentrações utilizadas em nosso trabalho são aqui representadas para a comparação de suas constantes dielétricas (1kHz) com outros trabalhos já publicados | 44 |
| 5.5.1 Comparação das propriedades magnéticas da ferrita de cobalto submetida a diferentes tratamentos térmicos. | 50 |
| 5.5.2 Parâmetros magnéticos: Magnetização de saturação (M_s), magnetização de remanescência (M_r) e campo coercivo (H_c). | 53 |

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Agradecimentos | 3 |
| Resumo | 1 |
| 1 Introdução | 3 |
| 2 Materiais de Interesse | 6 |
| 2.1 Niobato de Potássio e Sódio: $(K, Na)NbO_3$ | 6 |
| 2.2 Compósito $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3-CoFe_2O_4$ | 10 |
| 3 Fundamentos Teóricos: Ferroeletricidade e Magnetismo | 13 |
| 3.1 Ferroeletricidade | 13 |
| 3.2 Magnetismo | 20 |
| 4 Procedimentos Experimentais | 26 |
| 4.1 Preparação das amostras | 26 |
| 4.1.1 Método da Reação de Estado Sólido | 26 |
| 4.1.2 Reação de Combustão | 28 |
| 4.1.3 Compósitos Cerâmicos | 30 |
| 4.2 Métodos de Caracterização | 31 |
| 4.2.1 Densidade Aparente | 31 |
| 4.2.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) | 32 |
| 4.2.3 Espectroscopia de Impedância | 32 |
| 4.2.4 Difratomia de Raios X (DRX) | 32 |
| 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 32 |
| 5 Resultados e Discussões | 34 |
| 5.1 Caracterização Física: Densidade Aparente (Arquimedes) | 34 |
| 5.2 Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 35 |
| 5.3 Caracterização Estrutural: Difratomia de Raios X (DRX) | 39 |
| 5.3.1 Método do Pó | 39 |
| 5.3.2 Refinamento Rietveld | 40 |
| 5.4 Caracterização Dielétrica: Espectroscopia de impedância | 42 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.5 | Caracterização Magnética: Magnetometria de Amostra Vibrante | 45 |
| 6 | Conclusões | 54 |
| 7 | Perspectivas | 56 |
| | Referências Bibliográficas | 57 |

Resumo

Compósitos multifuncionais livre de chumbo são de grande interesse na comunidade científica, pois possuem várias aplicações em potencial. Tais compósitos foram produzidos a partir do composto ferroelétrico livre de chumbo niobato e tantalato de sódio e potássio (KNNT) e as nano partículas magnéticas de ferrita de cobalto (CFO). Sendo então produzido um compósito particulado com a matriz ferroelétrica e as nanopartículas magnéticas. Primeiramente investigou-se a influência da temperatura de sinterização (950 e 1100°C) no processo de densificação das cerâmicas. As cerâmicas sinterizadas a 950°C apresentaram densidade muito baixas, diferentemente das sinterizadas a 1100°C que possuem densidade de 90%. Foi investigada a microestrutura dos compósitos e como as partículas magnéticas são distribuídas na matriz. Os compósitos apresentaram as fases estruturais perovskita, espinélio e bronze de tungstênio; o parâmetro de rede de todas as fases cristalinas se mantiveram constante, portanto não houve migração de cátions entre as fases distintas. O valor da constante dielétrica relativa do KNNT puro é 700, que é comparável aos valores encontrados na literatura. Nos compósitos o valor da constante dielétrica decresce, coerentemente, com a quantidade de ferrita de cobalto. A coercividade das nanopartículas antes e após a sinterização são 1494 e 675 Oe, respectivamente, nos compósitos o valor da coercividade se mantém constante. Por outro lado, a magnetização de saturação das nanopartículas antes e após a sinterização são 63 e 68 emu/g, respectivamente. O valor da magnetização de saturação reduz coerentemente com a quantidade de ferrita presentes nos demais compósitos. Desta forma, mostrou-se que as propriedades elétricas e magnéticas coexistem no compósito, uma vez que as propriedades magnéticas dependem exclusivamente da ferrita de cobalto.

Abstract

Lead-free multifunction composites are of great interest to the scientific community as they have several potential applications. Such composites were produced from the ferroelectric compound free of lead niobate and potassium sodium tantalate (KNNT) and the magnetic nanoparticles of cobalt ferrite (CFO). A particulate composite was then produced with the ferroelectric matrix and magnetic nanoparticles. First, the influence of the sintering temperature (950 and 1100 °C) on the ceramic densification process was investigated. Ceramics sintered at 950 °C showed very low density, unlike those sintered at 1100 °C, which have a density of 90%. The microstructure of the composites and how the magnetic particles are distributed in the matrix were investigated. The composites presented the perovskite, spinel and tungsten bronze structural phases; The lattice constant of all crystalline phases remained constant, so there was no migration of cations between the distinct phases. The value of the relative dielectric constant of the pure KNNT is 700, which is comparable to the values found in the literature. In the composites, the dielectric constant value decreases coherently with the amount of cobalt ferrite. The coercivity of the nanoparticles before and after the sintering is 1494 and 675 Oe, respectively, in the composites the value of coercivity remains constant. On the other hand, the saturation magnetization of nanoparticles before and after sintering is 63 and 68 emu/g, respectively. The value of the saturation magnetization reduces coherently with the amount of ferrite present in the other composites. In this way, it was shown that the electrical and magnetic properties coexist in the composite, since the magnetic properties depend exclusively on the cobalt ferrite.

1 Introdução

Materiais cerâmicos que possuem, simultaneamente, propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas têm atraído muita atenção nos últimos anos devido às suas aplicações como materiais multifuncionais, em filtros de interferência eletromagnética, indutores e capacitores integrados [1]. Em particular, compósitos são exemplos bem-sucedidos de materiais multifuncionais, os quais são formados a partir de um controle preciso da composição, distribuição, forma e das interações entre os componentes do material [2].

No escopo de propriedades elétricas e estruturais, a família de materiais $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) que apresenta elevada constante dielétrica ($\epsilon' = 1300$, a 1 kHz) com baixas perdas dielétricas ($\tan\delta = 0,4$ a 1 kHz) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas como filmes, monocristais e cerâmicas, desta forma dominam a indústria eletrônica. Entretanto, devido ao chumbo em sua composição, são materiais nocivos tanto para o homem quanto para o meio ambiente [3]. Nesta perspectiva, agências reguladoras de vários países impuseram grandes restrições a longo prazo para materiais que possuem Pb como constituinte e então foi estimulada a produção de novos materiais livres de chumbo tais como: BaTiO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. Em particular o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), tornou-se um dos materiais livre de chumbo mais promissor para substituir os PZT's tanto na indústria eletrônica quanto em aplicações piezoelétricas [1, 10]. Por outro lado, recentemente foi sinterizada a cerâmica $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3$ e observou-se que os grãos tornam-se mais uniformes com a presença de Ta, além da redução da temperatura de *Curie* de 405°C (0% de Ta) para 388°C (30% de Ta). A constante dielétrica (a 1 kHz) também aumentou de 470 (0% de Ta) para 967 (30% de Ta) e a perda dielétrica também aumentou de 1,21% para 2,53% nas mesmas composições [9]. Além disso, este ferroelétrico $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ já foi utilizado juntamente com a ferrita de cobalto como um material compósito livre de chumbo $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ por *Zhou et al* [2].

Tendo em vista as excelentes propriedades individuais do compósito KNN-CFO (sem a presença do tântalo no sítio B da perovskita) foi sugerido por *Li et al* [1] como um promissor candidato a material multiferróico composto de propriedades magnéticas e dielétricas, sendo investigado em 2009, por *Zhou et al* [2]. Por outro lado, a introdução do tântalo no sítio B da perovskita melhora as propriedades dielétricas e piezoelétricas deste material [9]. Portanto espera-se que a constante dielétrica relativa do compósito KNNT-CFO tenha valor superior a já mensurada no compósito KNN-CFO. Desta forma, espera-se que o compósito: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (KNNT-CFO) possua, respectivamente, as fases cristalinas

perovskita e espinélio, além de exibir comportamentos dielétrico e magnético. No composto KNN-CFO observa-se o acoplamento dos campos magnético e elétrico, analogamente também é esperado que o efeito magneto-elétrico ocorra nos compostos KNNT-CFO [2, 9], e ainda seja superior pelo aumento da piezoeletricidade como consequência da dopagem do tântalo no sítio B.

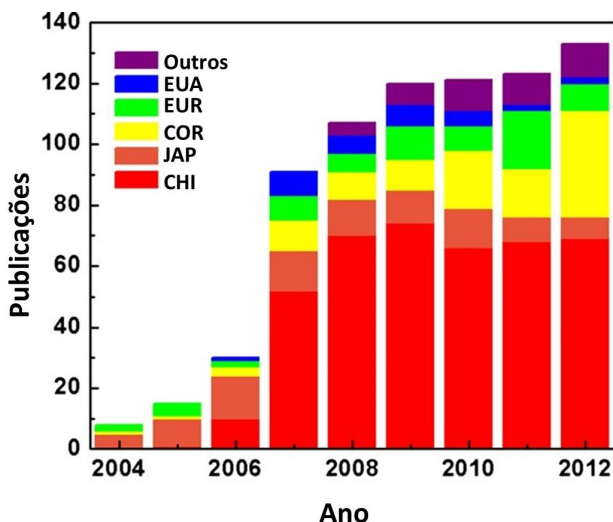


Figura 1.0.1: Quantidade de publicações em piezocerâmicas com composição livre de chumbo baseadas no KNN de 2004 a 2012. A pesquisa foi conduzida pelo “*Web of Science*”, sendo contabilizado artigos relevantes com palavras chaves “*lead-free*”, “*piezoceramics*” e “(K, Na)NbO₃” [1].

Alternativamente, as ferritas são materiais ferrimagnéticos, dentre elas destaca-se a CoFe₂O₄ (CFO) por ser um material magneticamente duro (campo coercitivo de superior a 1,5 kOe) e, portanto, um material promissor para aplicações em armazenamento de dados [11]. A ferrita de cobalto também possui moderada magnetização de saturação (70 emu/g) e magnetização de remanescência (20 emu/g) o que permite aplicações em outros campos como: tratamento médico e diagnóstico, tratamento de água poluída, química catalítica, na genética e obtenção de imagens biomédicas através de ressonância magnética [12, 13].

Para uma melhor apresentação, esta dissertação foi organizada da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução - Aborda de forma resumida a origem do estudo e a grande importância dos materiais multifuncionais livre de chumbo. Além do contexto histórico para a utilização dos niobatos de sódio e potássio atualmente como componentes de materiais eletroeletrônicos livre de chumbo.

Capítulo 2 - Materiais de Interesse - Apresenta as principais características da matriz ferroelétrica e recentes trabalhos relacionados, além disso, fez-se uma abordagem do composto multifuncional livre de chumbo (1-x)KNN+xCFO [2].

Capítulo 3 - Métodos Experimentais - O capítulo abrange as reações de estado

sólido e combustão como rota de síntese eficaz para obtenção dos pós de KNNT, as nanopartículas de CFO e, posteriormente, a formação dos compósitos. Apresenta também as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização do material, sendo essas: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Impedância (LCR) e Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) à temperatura ambiente.

Capítulo 4 – Fundamentos Teóricos: Ferroeletricidade e Magnetismo - Neste capítulo será abordado as bases teóricas fundamentais para a compreensão de discussão dos resultados magnéticos e ferroelétricos.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão - O capítulo exhibe os principais resultados experimentais obtidos e a discussão de tais resultados de maneira comparativa a trabalhos similares encontrados na literatura.

Capítulo 6 – Conclusões – O capítulo apresenta um resumo dos resultados mais relevantes e suas correlações.

Capítulo 7 – Perspectivas - Aborda novas medidas que podem ser realizadas nestes material e o que esperar para trabalhos futuros.

2 Materiais de Interesse

Neste capítulo far-se-á uma abordagem das principais características dos materiais de interesse desde cerâmicas ecologicamente sustentáveis $(K, Na)NbO_3$ até os aspectos fundamentais das ferritas de cobalto, os quais serão também discutidos. Por último, será realizada uma abordagem sobre materiais compósitos com ênfase no compósito multifuncional livre de chumbo $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + xCoFe_2O_4$.

2.1 Niobato de Potássio e Sódio: $(K, Na)NbO_3$

Os compostos $KNbO_3$ e $NaNbO_3$ possuem estrutura cristalina perovskita com simetrias cristalográficas distintas, enquanto o composto $K_xNa_{1-x}NbO_3$ e a simetria cristalina é dependente de x , i.e., este material possui fronteira de fase morfotrópica (MPB - *morphotropic phase boundary*). O efeito MPB como observa-se na Figura 2.1.1 representa a alteração da estrutura cristalina com a estequiometria do material.

Para composições estequiométricas que delimitam duas fases cristalinas distintas surge o efeito MPB, que resulta no aumento das propriedades eletromecânicas e dielétricas, em cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita. Tanto o $KNbO_3$ quanto o $NaNbO_3$ exibem polimorfismo, contudo as transições de fase do $NaNbO_3$ apresentam uma maior complexidade com sete fases polimórficas na mesma faixa de temperatura. A proporção de K/Na na estrutura perovskita em aproximadamente 1:1 atinge os valores máximos das constantes piezoelétricas e dielétricas devido a fronteira entre as duas fases ortorrômbicas F_{O_1} e F_{O_2} (ver destaque na Figura 2.1.1) [1].

Além disso, o aprimoramento das mesmas propriedades também ocorrem devido ao transição de fase polimórfica (PPT - *polimorphic phase transition*). Desta forma, o efeito PPT representa como as transições de fase dependem da temperatura (ver coluna vertical da Figura 2.1.1 e a Figura 2.1.2), enquanto o MPB representa como as transições de fases variam com a composição química do material [4]. No efeito PPT, o aumento da polarizabilidade associada à transição de fase melhora tanto as propriedades piezoelétricas e dielétricas [14].

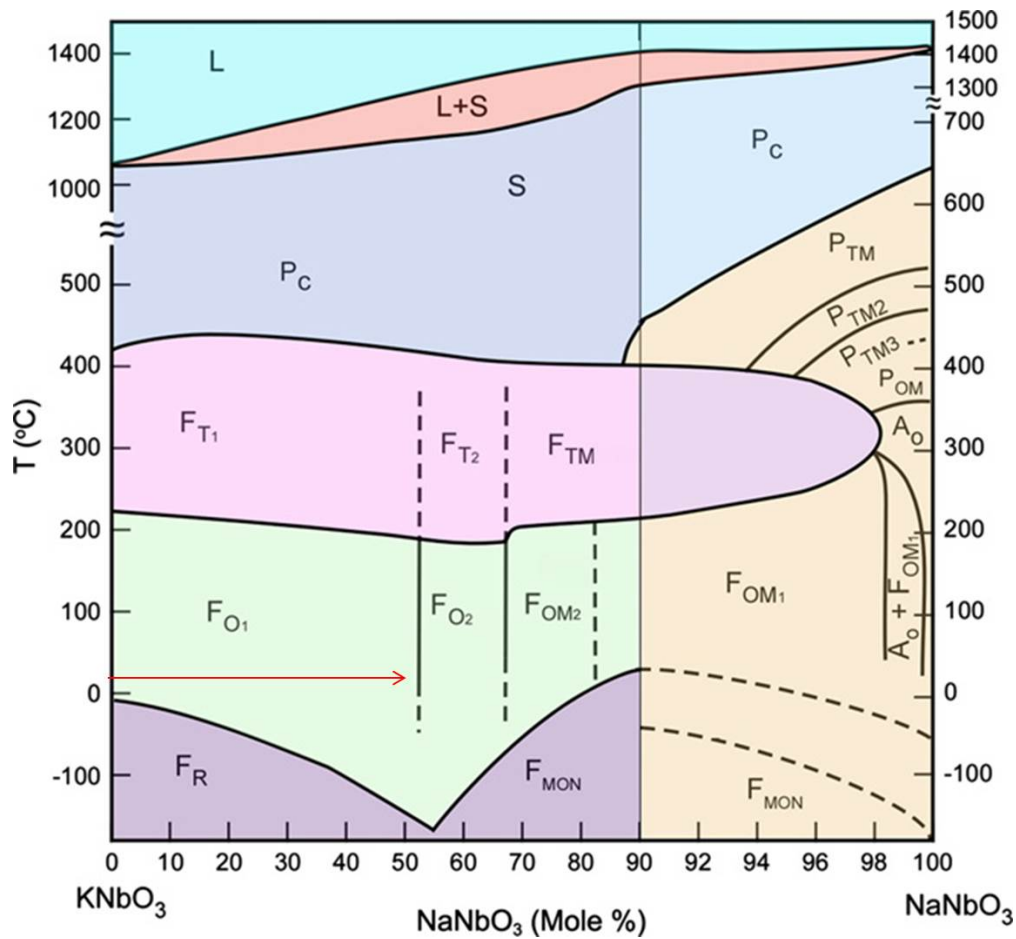


Figura 2.1.1: Diagrama de fase do $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ [1]. A seta em vermelho destaca a estequiometria de $x=0,5$.

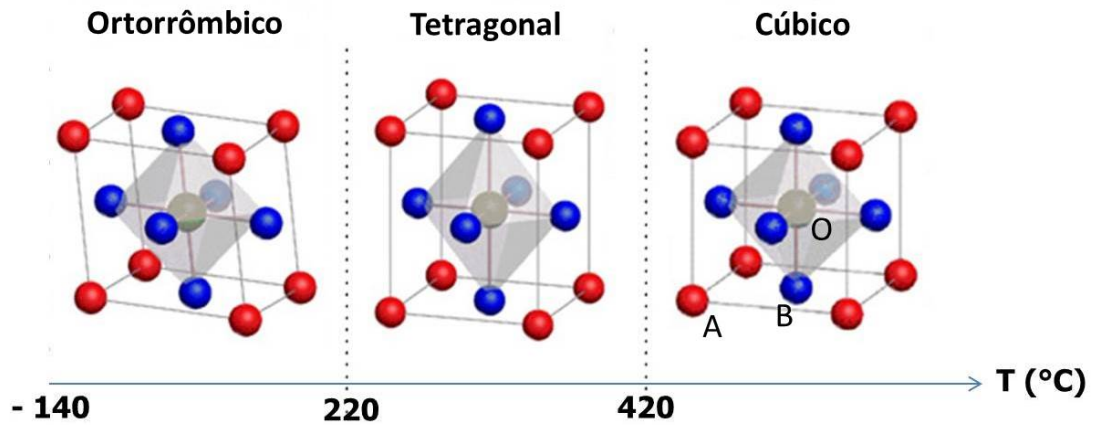


Figura 2.1.2: O efeito PTT exibe as transições da fase cristalina perovskita nas cerâmicas KNN com a temperatura, sendo as esferas vermelhas, azuis e pretas, representadas pelos cátions dos sítios A e B e o ânion, respectivamente [1].

As propriedades dielétricas são influenciadas pela estrutura cristalina, principalmente, pelo efeito PPT. À temperatura ambiente as cerâmicas KNN possuem simetria ortorrômica

e à medida que se aumenta a temperatura, sua constante dielétrica também assume valores maiores até 220°C, onde ocorre um aumento brusco seguido de uma queda acentuada no valor da constante dielétrica, i.e., um ponto de máximo local, conforme exibido na Figura 2.1.3. Essa anomalia no valor da constante dielétrica significa transição da estrutura cristalina ortorrômbica para a tetragonal das cerâmicas KNN.

Na estrutura perovskita ABO₃ o corpo cerâmico KNN possui algumas dopagens já investigadas, sendo no sítio A vários cátions podem ser adicionados, e.g., Li⁺, Ba²⁺, La³⁺ e Ba³⁺, enquanto no sítio B é possível introduzir Ti⁴⁺, Sb⁵⁺ ou Ta⁵⁺, dentre outros. As contribuições mais significativas foram devido às dopagens de Li e Ta que provocaram alterações na temperatura do efeito PPT [4]. Ao realizar a modificação do tântalo nas cerâmicas KNN, a composição estequiométrica torna-se K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO₃ e suas propriedades dielétricas e piezoelétricas aumentam. Para sistemas mais gerais (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ valores da constante dielétrica relativa, *loss tangent*, temperatura de transição ortorrômbica para tetragonal (T_{O-T}) e temperatura de Curie (T_c) são exibidos na Tabela 2.1.1 [1, 15].

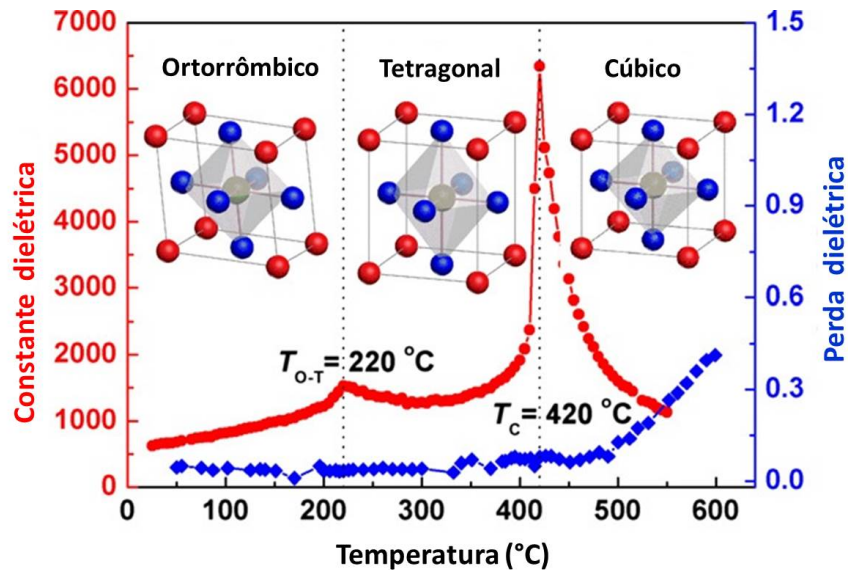


Figura 2.1.3: Dependência da constante dielétrica com a temperatura das cerâmicas KNN. Nas temperaturas de 220 e 420°C ocorre aumento brusco do valor da constante dielétrica, o que significa transição da fase cristalina [1].

Tabela 2.1.1: Propriedades das cerâmicas KNN e KNN dopadas com Li, Sb e Ta (representadas por LKNN, KNNS e KNNT, respectivamente). São considerados apenas dados referentes à sinterização convencional, sendo exibidos os menores e maiores valores para cada uma das propriedades apresentadas pelas cerâmicas [1].

| Material | ε' (1kHz) | $\tan\delta$ | T_c (°C) | T_{O-T} (°C) |
|----------|-----------------------|--------------|------------|----------------|
| KNN | 290-586 | 0,04 | 415 | 209 |
| LKNN | 534-760 | 0,04 | 465-475 | 60-75 |
| KNNS | 850 | 0,02 | 300 | 130 |
| KNNT | 700-917 | 0,005-0,03 | 75-455 | 208-328 |
| LKNNT | 440-1290 | 0,011-0,043 | 310-445 | 40-69 |
| LKNNS | 1000-1464 | 0,019-0,03 | 358-385 | 25-48 |
| LKNNTS | 689-2500 | 0,02-0,03 | 230-353 | 25-70 |

A incorporação do tântalo no sítio B modifica os efeitos MPB e PPT e, consequentemente, altera-se as fases estruturais devido ao tamanho de Ta⁵⁺ no lugar do Nb⁵⁺ na rede perovskita. A fase cristalina das cerâmicas KNN dopadas com Ta é dependente da composição química, uma vez que na literatura encontra-se dopagem com 10, 20 mol% de Ta com simetria ortorrômbica (JCPDS#71-2171) [1, 15], enquanto para maiores concentrações 30 e 45 mol% obtem-se estrutura tetragonal (JCPDS#77-0037) [16, 17]. Devido ao efeito MPB e PPT, a maioria dos trabalhos apenas exhibe o difratograma de raios-X e investiga as transições de fase com a composição e com a temperatura, além de determinar as propriedades dielétricas e piezoelétricas.

A dopagem K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO₃ provoca a redução de T_c de 405°C (x=0,0) para 388°C (x=0,30) e, consequentemente, incrementa as propriedades piezoelétricas e dielétricas [1, 9]. As principais propriedades dielétricas como a constante dielétrica relativa (ε'_r) e a *loss tangent* ($\tan\delta$) ambos á frequência de 1 kHz, além da densidade (ρ) das cerâmicas K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO₃ à temperatura ambiente, são exibidas na Tabela 2.1.2.

Tabela 2.1.2: Parâmetros dielétricos a 1 kHz e a densidade das cerâmicas K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO₃ à temperatura ambiente [9].

| KNN-Ta _x | x=0,00 | x=0,10 | x=0,15 | x=0,20 | x=0,25 | x=0,30 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ρ (g/cm ³) | 4,27 | 4,44 | 4,63 | 4,73 | 4,86 | 4,92 |
| ρ (%) | 94,21 | 93,08 | 95,27 | 94,04 | 94,37 | 94,40 |
| ε'_r (1 kHz) | 470 | 507 | 656 | 683 | 889 | 967 |
| $\tan\delta$ | 1,21 | 1,93 | 1,92 | 2,32 | 2,71 | 2,53 |

Na Tabela 2.1.2 observa-se que a densidade teórica aumenta com a incorporação do Ta, uma vez que, a massas atômicas relativas do Ta e Nb são de aproximadamente 181 e 93 u, respectivamente. Analogamente, a constante dielétrica relativa (ε') teve um aumento de 470 para 967 (~105%), ao se comparar as cerâmicas KNNT com x=0,30 com a KNN pura (x=0,0). Além disso, a influência do Ta nas cerâmicas KNN otimiza as propriedades piezoelétricas e o acoplamento eletromecânico [9]. Devido a tais melhorias nas proprieda-

des, principalmente dielétricas, o KNNT com $x=0,30$ foi selecionado como o composto com propriedades elétricas para constituir o compósito multifuncional proposto neste trabalho.

2.2 Compósito $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3-CoFe_2O_4$

Materiais compósitos são compostos constituídos por pelo menos dois constituintes distintos, sendo que a fase majoritária é contínua e envolve a outra, denominada matriz. Enquanto a fase com menor concentração é frequentemente mencionada como fase dispersa [18]. As propriedades dos compósitos dependem das características de seus constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Um tipo comum de fase dispersa é na forma de partículas, em que seu tamanho, distribuição e orientação definem as propriedades do compósito [19, 18].

Na literatura encontra-se vários sistemas de compósitos multifuncionais formados pela união de compostos ferroelétricos e ferromagnéticos como: $BaTiO_3-CoFe_2O_4$, $PbTiO_3-CoFe_2O_4$, $BiFeO_3-CoFe_2O_4$, $(Pb,Zr)TiO_3-NiFe_2O_4$ [20], $BiTiO_3-(Ni,Zn)Fe_2O_4$ [21], $(K,Na)NbO_3-CoFe_2O_4$ [2] dentre outros [22, 23]. Destacam-se as principais características do compósito formado pelo sistema $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3-CoFe_2O_4$, no trabalho realizado por *Zhou et al* [2] em 2009, em que a matriz é o niobato de sódio/potássio enquanto a ferrita de cobalto é a fase dispersa.

A variação da constante dielétrica relativa e da *loss tangent* com a frequência é exibida na Figura 2.2.1. Para baixos valores de frequência, observa-se elevados valores de ϵ'_r que são relacionadas à polarização interfacial entre as fases distintas do compósito (como exibido no gráfico inserido no item (a) da Figura 2.2.1). A constante dielétrica e a *loss tangent* a 1 MHz possuem comportamentos distintos com a composição de ferrita (x) na matriz, enquanto ϵ'_r decresce a $\tan\delta$ aumenta. Por outro lado, a resistividade e a constante piezoelétrica ambas diminuem com a incorporação de ferrita [2].

O compósito exibe tanto propriedades ferroelétricas quanto ferromagnéticas pela geração de curvas de histerese, nos itens (a) e (b) da Figura 2.2.2. As propriedades magnéticas possuem um comportamento linear com a composição (x) de ferrita de cobalto obtida no compósito, por outro lado, as propriedades ferroelétricas não sofrem grandes alterações com a introdução de partículas magnéticas na matriz (Figura 2.2.2). Nota-se que a magnetização de saturação (M_s) para o compósito atinge o valor máximo de 50 emu/g na composição de 65 mol% de ferrita dispersa na matriz. Analogamente, na mesma configuração a magnetização de remanescência (M_r) assume o valor de 22 emu/g [2].

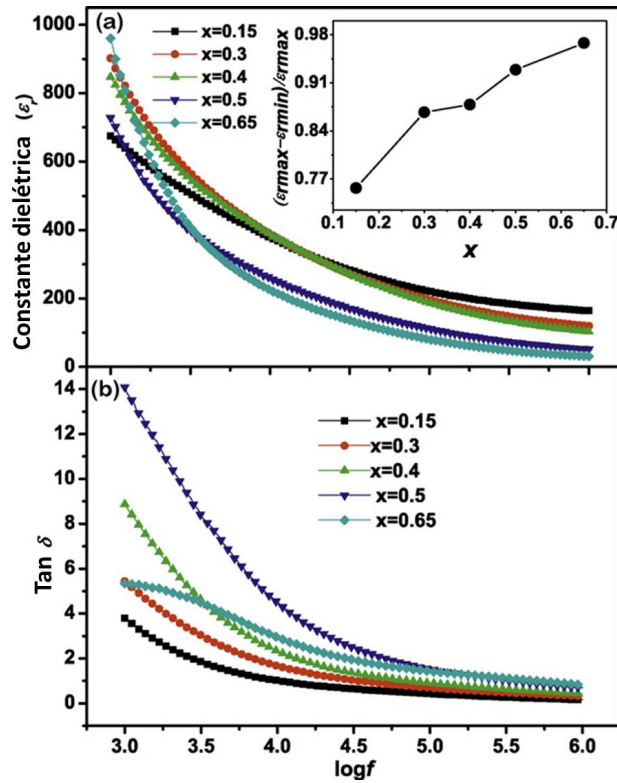


Figura 2.2.1: Comportamento da constante e perda dielétrica em função da frequência no sistema $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + xCoFe_2O_4$ à temperatura ambiente [2].

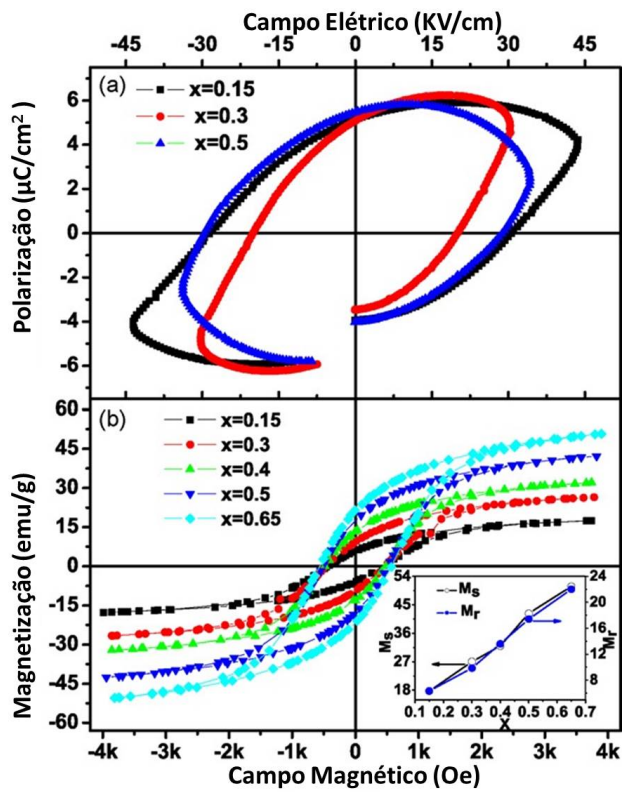


Figura 2.2.2: Histereses elétrica (a) e magnética (b) à temperatura ambiente para do compósito $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 + xCoFe_2O_4$ [2].

Portanto, serão investigadas as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do compósito $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3 + xCoFe_2O_4$, de modo que a dopagem de Ta no sítio B melhora as propriedades dielétricas e piezoelétricas do sistema. Da mesma forma, o método de síntese via reação de combustão produz magnetização de saturação e remanescente superiores aos obtidos por *Zhou et al* [2]. Desta forma, espera-se que o compósito aqui proposto, tenha propriedades tanto dielétricas quanto magnéticas superiores aos encontrados na literatura.

3 Fundamentos Teóricos:

Ferroeletricidade e Magnetismo

Neste capítulo serão abordados os conceitos físicos mais relevantes para a compreensão das propriedades físicas. Será discutido a origem das propriedades elétricas e magnéticas dos materiais.

3.1 Ferroeletricidade

As propriedades elétricas dos materiais são originadas na ausência de simetria das cargas elétricas positivas e negativas na estrutura cristalina, portanto considerações cristalográficas podem definir quais estruturas podem ou não manifestar propriedades elétricas. De todos os 32 grupos pontuais de simetria 11 possuem centro de simetria e, conseqüentemente, não podem apresentar polarização espontânea. Dos demais 21 grupos pontuais não centro-simétricos, onde 20 deles exibem mais de um eixo polar desta forma, podem expressar diversos efeitos polares como: piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade (ver Figura 3.1.1) [5]. Materiais piezoelétricos se caracterizam pela falta de centro de simetria além da capacidade de converter tensão mecânica em corrente elétrica, ou seja, transformar tensão sob a estrutura em polarização. Em materiais piezoelétricos que não são ferroelétricos, a tensão é a principal maneira de produzir dipolos elétricos [3].

Das 20 classes dos cristais piezoelétricos, 10 exibem um único eixo polar, i.e., uma direção preferencial. Cristais que pertencem a estas 10 classes são denominados polares, por apresentarem polarização espontânea. Caso a magnitude da polarização espontânea seja dependente da temperatura, teremos o denominado efeito piroelétrico. Todas as 10 classes de cristais polares são piroelétricos. Cristais ferroelétricos são também piroelétricos. Entretanto, cristais ferroelétricos são somente cristais que exibem polarização espontânea que pode ser reversível sob aplicação de um campo elétrico externo. Portanto, a ferroeletricidade manifesta-se em um material ao produzir polarização espontânea, reversível e dependente da temperatura [3, 4, 5].

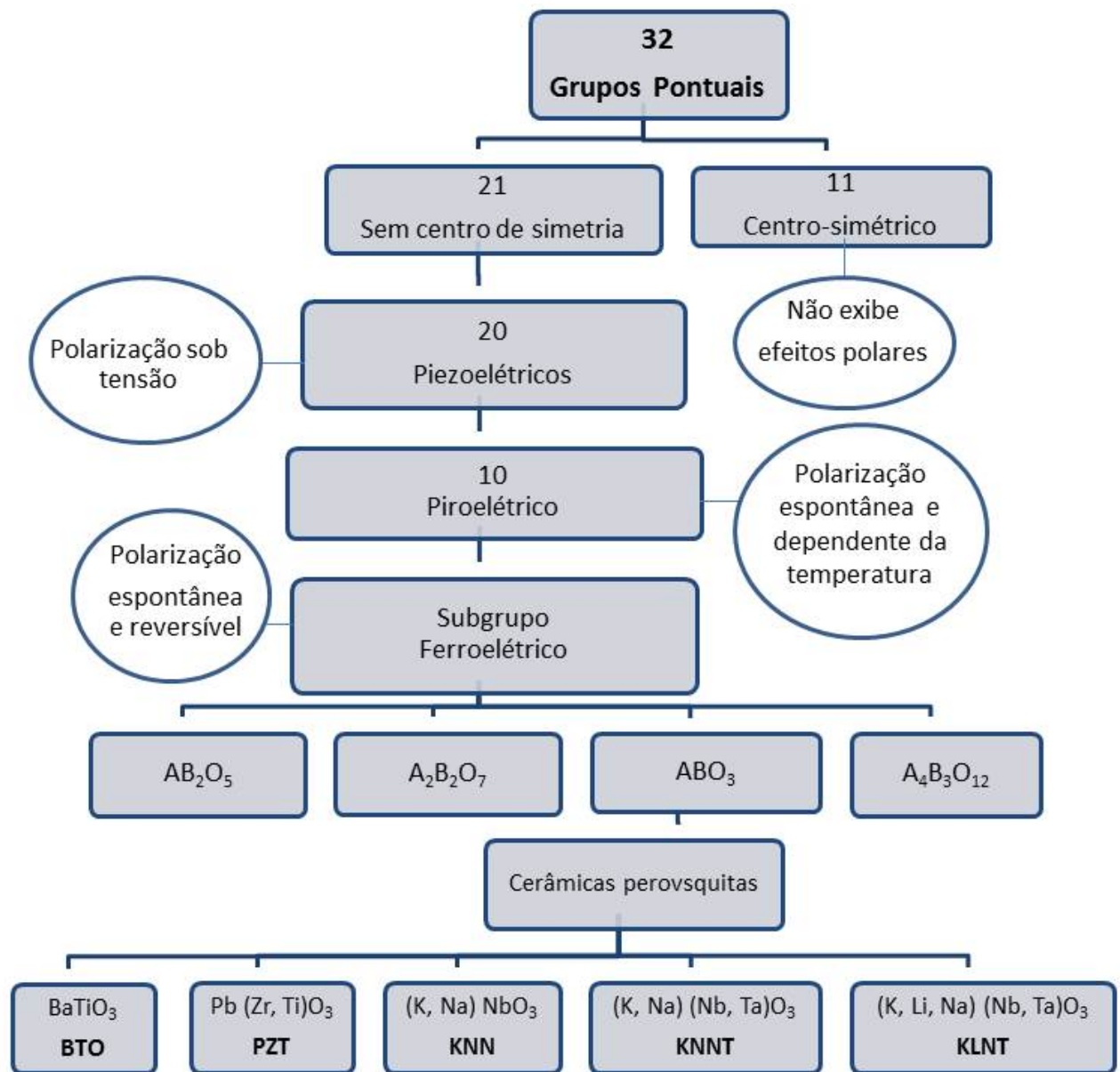


Figura 3.1.1: Influência da estrutura cristalográfica nos efeitos polares como piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade [3].

Em termos de estrutura existem 4 tipos de cerâmicas ferroelétricas: (1) perovskitas (ABO_3), (2) bronze de tungstênio (AB_2O_5), (3) pirocloros ($A_2B_2O_7$) e (4) *layer structure* ($A_4B_3O_{12}$). Os materiais ferroelétricos com maior importância comercial possuem a estrutura cristalina relacionada com a perovskitas [4].

A distorção da estrutura perovskita pode ser investigada pelo fator t de tolerância de Goldschmidt, o qual simplesmente relaciona o tamanho de três diferentes tipos de esferas na estrutura perovskita que estão em contato mútuo. Os ânions separam tanto dois cátions do sítio A quanto dois cátions do sítio B, conforme a Figura 3.1.2 [3].

O parâmetro de rede da estrutura perovskita é determinado pela soma dos diâmetros iônicos do O^{2-} e o cátion-B, representado como o lado do quadrado na b) da Figura 3.1.2.

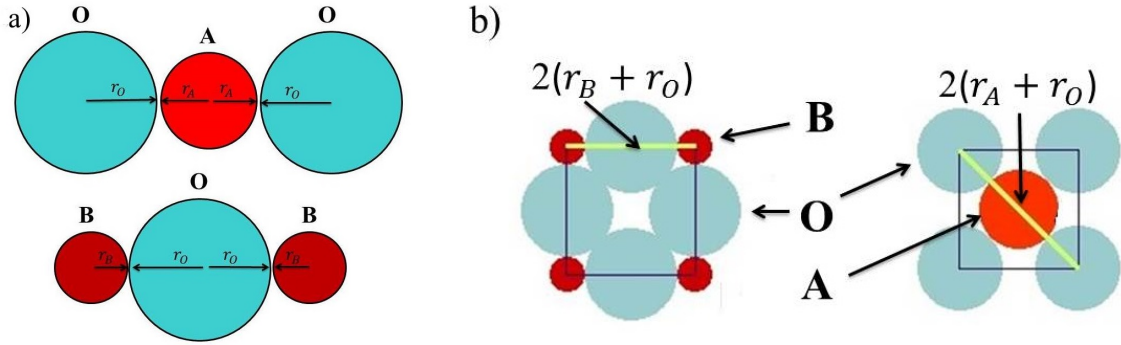


Figura 3.1.2: Fator de Goldschmidt para a estrutura perovskita ABO_3 . No item a) ilustra a soma de raios dos cátions A, B e O, no contexto cristalográfico e em b) a linha verde destaca a distância $2(r_B + r_O)$ e $2(r_A + r_O)$. Como o quadrado (linhas pretas) possui a mesma dimensão em ambas configurações do item b), o fator de Goldschmidt surge pela relação entre a diagonal e o lado do quadrado [3].

Da mesma forma, a soma dos diâmetros do ânion e do cátion-A determinam a diagonal do mesmo quadrado em b) da Figura 3.1.2, também resultam no parâmetro de rede multiplicado por $\sqrt{2}$. Onde o valor $\sqrt{2}$ expressa a relação entre o lado e a diagonal do quadrado, portanto, o parâmetro de rede da estrutura perovskita ideal é dado por $a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$. O fator t de Goldschmidt determina pequenos desvios desta igualdade sendo expresso por:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1.1)$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos referente aos cátions do sítio A, B e ânion [4, 5]. O valor do fator t de Goldschmidt determina as possíveis estruturas perovskitas. Desta forma, para o valor de t superior a 1, entre 1 e 0,9 e inferior a 0,9 temos a formação da estrutura hexagonal, cúbica e ortorrômbica ou romboedral, respectivamente [3].

Dielétricos podem ser definidos como materiais que possuem alta resistividade elétrica [8, 5]. Quando um campo elétrico externo \mathbf{E} é aplicado sob um material dielétrico, surge um deslocamento de curto alcance das cargas positivas em relação as negativas - um dipolo elétrico. A partir da formação dos dipolos elétricos uma quantidade de energia é armazenada pela orientação das cargas, uma forma bem conhecida de armazenar energia é o capacitor (Figura 3.1.3). Um capacitor é constituído por dois condutores separados por um material ou por uma região que é submetida a um campo elétrico uniforme [5]. Desta forma, ao introduzir um material dielétrico entre os condutores há um acréscimo na capacitância - capacidade de armazenar energia sob uma dada diferença de potencial [19].

A capacitância no vácuo é dependente somente de fatores geométricos. Por exemplo, para um capacitor de placas paralelas, a capacitância é influenciada somente pela área (A)

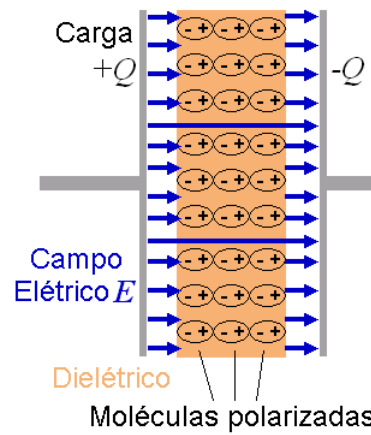


Figura 3.1.3: Capacitor de placas paralelas. Temos as moléculas polarizadas no interior do material dielétrico devido a atuação do campo elétrico e o acúmulo de cargas nos polos do capacitor [4].

das placas e da distância (d) que as separam,

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.1.2)$$

sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo, com o valor de $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{m}^2$. Ao substituir o vácuo por um material dielétrico obtém-se a constante dielétrica relativa ϵ_r , definida como a razão da capacitância do capacitor na presença e na ausência do dielétrico entre as placas ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} > 1$) [5]. Desta forma, a capacitância torna-se ($C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$) com a introdução de um material dielétrico entre as placas do capacitor.

A superposição de todos os momentos de dipolos (\mathbf{p}_i) de um determinado tipo i em um volume (V) e pode ser representada da seguinte forma:

$$\mathbf{P}_i = \frac{\sum_i \mathbf{p}_i}{V} \quad (3.1.3)$$

onde \mathbf{P}_i é denominada a polarização do tipo i . A polarização é a manifestação macroscópica das propriedades elétricas elementares dos diferentes tipos de dipolos. Há quatro mecanismos principais de polarização: polarização (a) eletrônica, (b) atômica ou iônica, (c) dipolar ou orientacional e (d) interfacial (Figura 3.1.4) [4, 5].

A polarização eletrônica ocorre basicamente devido ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico e tanto moléculas polares quanto apolares estão sujeitas a tal polarização. Este mecanismo de polarização ocorre em altas frequências (10^{15} Hz) na escala do ultravioleta [5, 19].

A polarização atômica ou iônica relaciona as diferentes deformações das moléculas constituintes do material sob a influência do campo elétrico, sendo o deslocamento das cargas positivas em relação as negativas. Este tipo de polarização é muito comum em moléculas

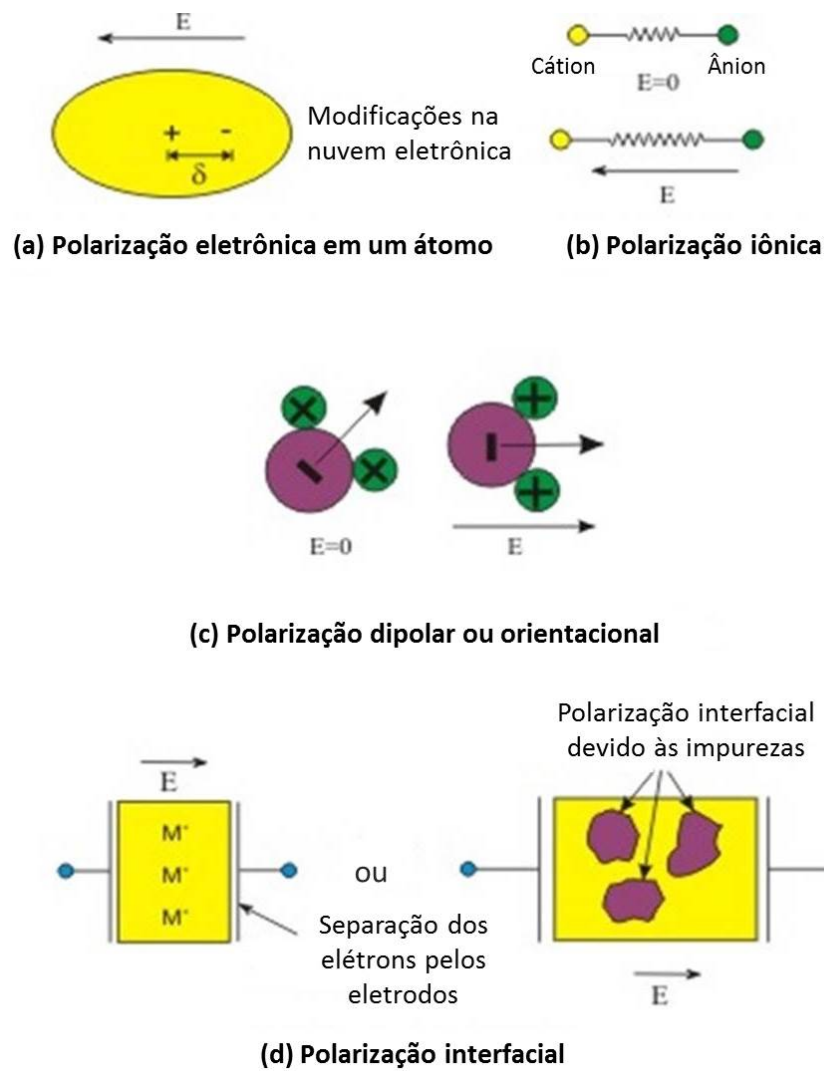


Figura 3.1.4: Mecanismos de polarização em materiais [4].

que apresentam ligações polares e ocorre na faixa do infravermelho ($10^{12} - 10^{13}$ Hz) [5].

Quando moléculas polares são submetidas a um campo elétrico externo, as moléculas tendem a se alinhar e orientar de uma maneira específica. Caso as moléculas possuam o grau de liberdade rotacional ocorre a polarização denominada dipolar ou orientacional. Materiais que possuem este tipo de polarização são constituídos por moléculas polares e esse mecanismo de polarização ocorre de maneira mais lenta que os anteriores, abrange distintas faixas espectrais ($10^1 - 10^6$; $10^9 - 10^{11}$ Hz) e é dependente da temperatura [4].

A polarização interfacial ocorre entre os polos de um capacitor ou na interface de dois meios distintos em um mesmo material, i.e., um material heterogêneo como um compósito. Na interface de ambos materiais, barreiras físicas impedem a migração de cargas que produzem dipolos elétricos e, conseqüentemente, polarização. Campos elétricos produzidos por frequências oscilatórias suficientemente baixas (10^{-3} Hz) podem produzir grandes constantes dielétricas entre as interfaces. Contudo para barreiras suficientemente grandes a faixa de frequência sensível a resposta da polarização interfacial pode se estender até 10^3 Hz [4, 5].

A completa descrição das propriedades dielétricas é somente obtida com a utilização da constante dielétrica relativa complexa (ϵ^*),

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.1.4)$$

onde o primeiro termo ϵ' está associado ao armazenamento de cargas no material dielétrico denominado constante dielétrica, enquanto o ϵ'' é chamado por fator de perda dielétrica. A *loss tangent* ou fator dissipação, $\tan\delta$, é definida por:

$$\tan\delta \equiv \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.1.5)$$

o fator dissipação representa o consumo de energia relativa para obter uma dada quantidade de carga armazenada. Uma vez que, a carga é armazenada devido a orientação dos dipolos, há uma relação entre a constante dielétrica relativa complexa e a polarização, dada por:

$$\epsilon^* = 1 + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} \quad (3.1.6)$$

sendo esta relação uma consequência direta da equação do deslocamento elétrico total do material ($\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon^* \mathbf{E}$), e o segundo termo a direita da igualdade da equação Equação 3.1.6, definido como susceptibilidade elétrica (χ_e). Conforme elucidado anteriormente para campos elétricos produzidos por corrente alternada, cada mecanismo de polarização possui uma frequência característica (Figura 3.1.5) [4, 5].

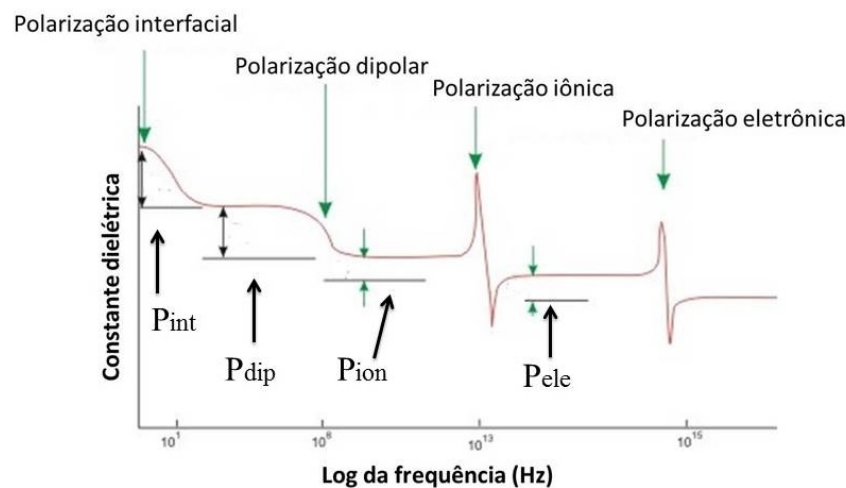


Figura 3.1.5: Dependência da parte real (ϵ') da constante dielétrica com relação a frequência da tensão alternada [5].

Materiais ferroelétricos são caracterizados por uma curva de histerese, análoga ao

caso magnético, que exhibe a relação entre a polarização do material e o campo elétrico aplicado. Na perspectiva de energia, a curva de histerese pode ser explicada para estruturas perovskitas como o KNNT, pela energia potencial do cátion central do octaedro que possui duas posições de mínima energia (ver Figura 3.1.6). Portanto o cátion B pode se movimentar dessa posição central (centro-simétrica e meta-estável) para um dos mínimos globais, de acordo com o sentido do campo elétrico externo (ver item a) Figura 3.1.6). Ao remover o campo elétrico externo o cátion B permanece em uma das posições de mínimo global, portanto com este deslocamento surge os dipolos elétricos (item b) Figura 3.1.6) e consequentemente a polarização espontânea.

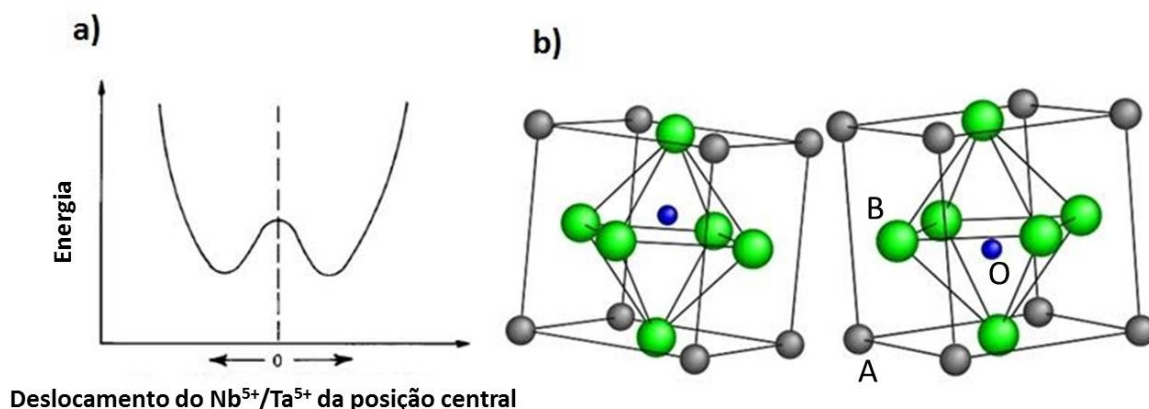


Figura 3.1.6: a) Variação da energia potencial do cátion B ($\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ neste caso o $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{O}_3$) na célula unitária ao longo do eixo c da estrutura perovskita [6]. b) São representados dois casos com estados de polarização para cima e para baixo [4].

Alguns outros processos podem também ocorrer como resultado de um momento de dipolo reversível. Contudo propriedades elétricas são fortemente dependentes da estrutura cristalina e da orientação da polarização espontânea nos eixos cristalinos [5]. Geralmente existe uma temperatura limite para as propriedades ferroelétricas assim, a partir de uma certa temperatura (temperatura de *Curie* - T_c) a estrutura passa a possuir centro de simetria. Para temperaturas superiores, as propriedades ferroelétricas tornam-se nulas e surge o comportamento paraelétrico, com a perda da polarização espontânea [4, 6].

A histerese de polarização mostra a relação não-linear entre a polarização (\mathbf{P}) produzida pelo campo elétrico aplicado (\mathbf{E}) (ver Figura 3.1.7). O deslocamento do dielétrico (\mathbf{D}) é aproximadamente igual a polarização e é a quantidade física que corresponde ao armazenamento de carga elétrica por unidade de área. Ao se aplicar um campo elétrico os dipolos contidos no material ferroelétrico começam a se alinhar com o campo externo [5].

A polarização de saturação (\mathbf{P}_s) é obtida no momento em que todos os dipolos estão alinhados, ou seja, quando um incremento no campo externo não produz um aumento na polarização. Se o campo externo é removido a polarização diminui, mas não se anula, pois

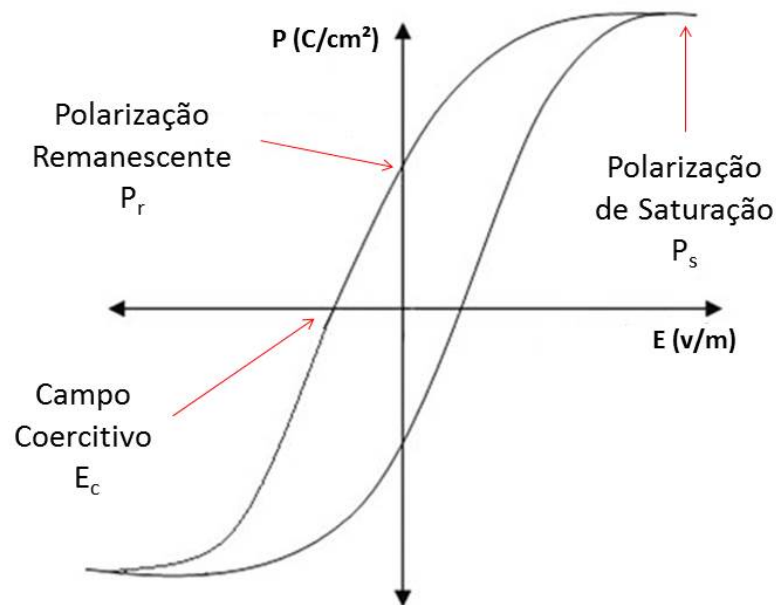


Figura 3.1.7: Curva de histerese da polarização em função do campo elétrico aplicado [5].

alguns dipolos permanecem alinhados. Neste caso a polarização possui um valor inferior a P_s , denominado polarização remanescente P_r . Para obter a anulação da polarização é necessário a imposição de um campo elétrico no sentido oposto ao previamente aplicado. O campo externo requerido para a anulação da polarização, é denominado campo coercitivo E_c exibido na Figura 3.1.7 [6].

3.2 Magnetismo

As propriedades magnéticas dos materiais têm origem em seus átomos portanto, os dipolos magnéticos intrínsecos. O resultado macroscópico destas propriedades é obtido pelo somatório dos dipolos magnéticos individuais originados no *spin* eletrônico. Caso o material seja submetido a um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a alinhar com este campo, nesta configuração o material torna-se magnetizado. A origem do momento magnético é dada pelo movimento orbital do elétron em torno do núcleo [24].

Desta forma, a intensidade de magnetização (\mathbf{M}) em nível macroscópico, é definida

como a superposição dos momentos magnéticos individuais por unidade de volume, ou seja,

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum \boldsymbol{\mu} \quad (3.2.1)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ e ΔV são o momento magnético e o volume, enquanto \mathbf{M} é a magnetização e dada por emu/cm³, contudo a mesma também é frequentemente expressa por emu/g [8]. Na perspectiva macroscópica a magnetização está bem definida, contudo no contexto microscópico para um átomo isolado a magnetização torna-se:

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (3.2.2)$$

onde g é o fator de Landé, μ_B o magnéton de Bohr enquanto \mathbf{J} é o momento angular total do átomo. O magnéton de Bohr é definido por:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (3.2.3)$$

sendo e a carga do elétron, h a constante de Planck e m a massa do elétron. Portanto, o seu valor numérico é $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ [8].

Os materiais são classificados segundo sua resposta magnética a um campo magnético externo aplicado. Caso tal campo externo seja suficientemente grande capaz de alinhar todos os momentos magnéticos com o campo externo, têm-se a configuração denominada magnetização de saturação (M_s). O decréscimo do campo aplicado faz com que alguns spins se orientem aleatoriamente e, conseqüentemente, reduz a magnetização total. Em materiais ferromagnéticos mesmo após a retirada completamente do campo externo, ainda permanece um momento magnético residual denominado magnetização de remanescência (M_r). O campo coercitivo (H_c) é a intensidade magnética necessária para provocar a completa anulação da magnetização do material. Essas configurações do material magnético são exibidas no ciclo de histerese, onde a magnetização do material é determinada em função do campo magnético aplicado (Figura 3.2.1) [8, 24, 25].

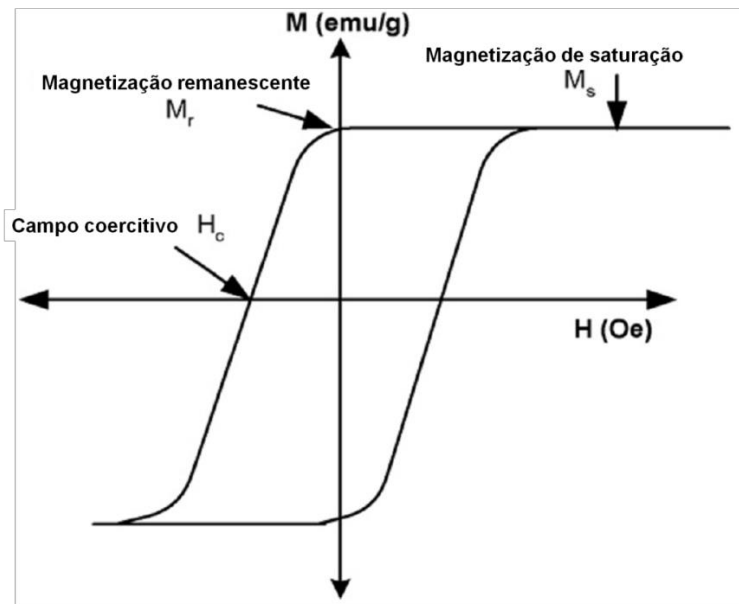


Figura 3.2.1: Ciclo de histerese de um material magnético, sendo \mathbf{H} o campo magnético aplicado e \mathbf{M} a magnetização do material [7].

Os materiais magnéticos podem ser divididos em classes conforme a orientação de seus momentos magnéticos e o comportamento de $1/\chi$ em função da temperatura, como representado na Figura 3.2.2. Onde χ é denominado suscetibilidade magnética, sendo a relação entre a magnetização do material e o campo magnético aplicado, como exibido na Equação 3.2.4. Estas classes são: materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [8, 24].

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2.4)$$

A forma mais fraca e não permanente de magnetismo é o diamagnetismo, observado somente na presença de campo magnético externo aplicado sobre a amostra. O efeito diamagnético é induzido pela mudança de direção do movimento orbital do elétron devido à influência do campo externo aplicado. O momento magnético resultante deste material é pequeno e possui direção oposta ao campo externo [24].

Alguns materiais são chamados paramagnéticos onde seus átomos possuem momento de dipolo resultante não nulo como consequência da presença de elétrons desemparelhados. Na ausência de campo magnético externo, os momentos de dipolos permanecem ordenados aleatoriamente, porém na presença de um campo aplicado são alinhados na mesma direção que o campo. Então, sem a influência do campo magnético não há magnetização resultante, pois os momentos são ordenados aleatoriamente e cancelam-se mutuamente [19, 24].

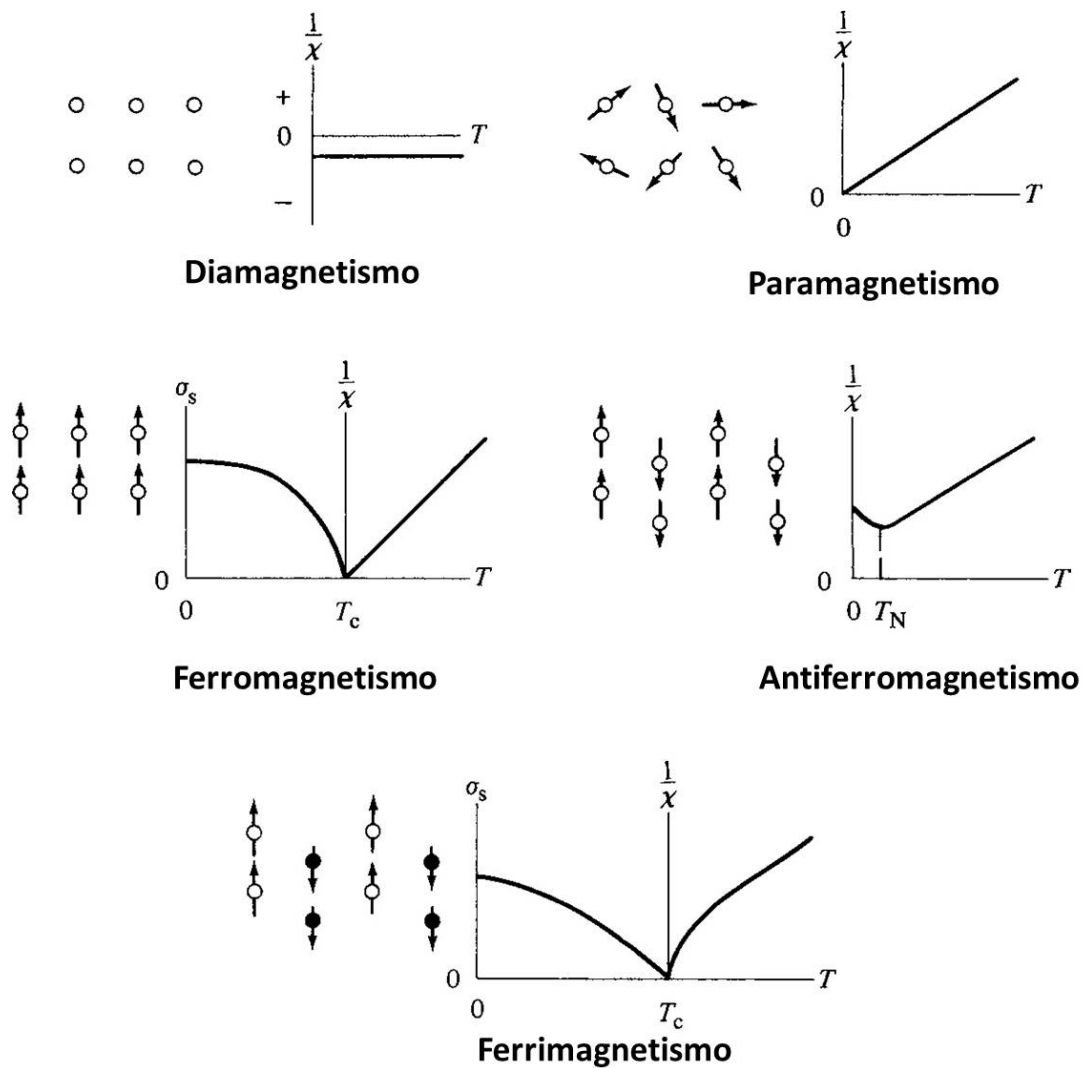


Figura 3.2.2: Classificação magnética pelo ordenamento espontâneo dos domínios magnéticos nos materiais [8].

Momentos magnéticos permanentes são observados em materiais ferromagnéticos sendo sua origem nos momentos magnéticos atômicos devido ao *spin* eletrônico e a contribuição orbital para o momento magnético. Além disso, nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos realizam interações de acoplamento com os momentos magnéticos adjacentes e, desta forma, produzem o alinhamento mesmo na ausência de campo magnético externo. Este alinhamento dos *spins* persiste mesmo ao longo de volumes relativamente grandes, denominados domínios magnéticos. Na presença de um campo externo, os domínios são alinhados ao campo aplicado e contribuem para a formação do campo magnético resultante [8].

Materiais antiferromagnéticos são similares aos ferromagnéticos no contexto que também apresenta interação entre os momentos magnéticos dos átomos. Porém, em materiais ferromagnéticos esta interação é construtiva de modo que o alinhamento dos momentos magnéticos aumenta o momento magnético resultante. Por outro lado, em materiais antiferromagnéticos este alinhamento ocorre de modo à neutralizar o momento magnético total da rede [8, 24].

Materiais ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, assim como os materiais ferromagnéticos. A magnetização espontânea desses materiais é resultado da superposição de suas sub-redes cristalinas opostas. Em geral, materiais ferrimagnéticos são constituídos por íons distintos (setas com cores diferentes na Figura 3.2.2), cujo os momentos magnéticos são alinhados anti-paralelamente entre si, que produz magnetização líquida não nula [25].

Desta forma, os ordenamentos magnéticos podem ser comparados na Figura 3.2.3. A Figura 3.2.3 mostra na parte superior setas que simbolizam os momentos magnéticos individuais e sua organização em diferentes tipos de materiais magnéticos: ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [6].

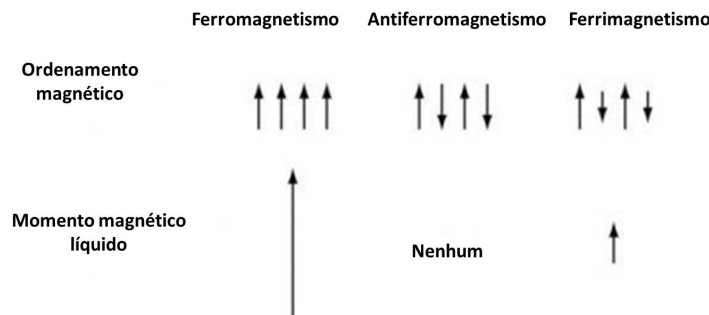


Figura 3.2.3: Ordenamento magnético [6].

Nos materiais ferromagnéticos todos os momentos magnéticos estão alinhados e contribuem construtivamente para a momento magnético líquido. Em materiais antiferromagnéticos temos duas sub-redes alinhadas anti-paralelamente que contém o mesmo cátion, portanto ambos momentos magnéticos se anulam mutuamente e não há nenhuma contribuição para a magnetização líquida [5, 8].

Já os materiais ferrimagnéticos, de forma análoga aos antiferromagnéticos também possuem duas sub-redes anti-paralelas, contudo cada uma das sub-redes é constituída por cátions distintos (exemplificado na Figura 3.2.2, por setas com cores diferentes). Desta forma, cátions distintos possuem diferentes magnétons de Bohr e há contribuição para a momento magnético líquido, entretanto inferior aos materiais ferromagnéticos [8, 25].

Os momentos magnéticos também são importantes para a magnetização de saturação, uma vez que, nas estruturas espinélio o valor de M_s depende somente do momento magnético líquido de cada íon constituinte. Entretanto, na estrutura espinélio há outro grau de liberdade no qual os cátions podem trocar de sítio e assim alterar o momento magnético da célula unitária, portanto a fórmula química mais geral para a ferrita de cobalto. Desta forma, para determinar a quantidade de um dos cátions que estão no sítio A e B utiliza-se a variável i denominada parâmetro de inversão, que possui valor entre 0 e 1, assim ferritas com $i=0$ e 1 são denominadas ferritas normais e inversas, respectivamente, por outro lado se o valor de i estiver entre 0 e 1 temos as ferritas mistas [8].

O valor de M_s é dado pela quantidade de magnétons de Bohr na célula unitária (m)

dividida pelo volume da mesma (V_c), ou seja,

$$M_s = \frac{8 \times m}{V_c} \mu_B \quad (3.2.5)$$

onde $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ é o magnéton de Bohr e a multiplicação por 8 é devida a célula unitária da estrutura cúbica espinélio possuir 8 unidades cúbicas elementares. Enquanto m é o resultado da superposição dos momentos magnéticos líquidos dos íons dos sítios A e B, e.g., para a ferrita de cobalto os cátions são Fe^{3+} ($m_A = 5\mu_B$) e o Co^{2+} ($m_B = 3\mu_B$). Para a configuração inversa ($i=1$) da ferrita de cobalto o valor de $n=3$, pois metade dos íons Fe^{3+} estão no sítio A enquanto a outra metade no sítio B, antiparalelamente. Portanto, os momentos magnéticos dos Fe^{3+} são completamente anulados e toda contribuição magnética é dada pelo Co^{2+} [8, 19]. Na equação Equação 3.2.5 obtem-se o valor de M_s nas unidades A/m, contudo frequentemente utiliza unidades fora do SI como em emu/g. Portanto, com este propósito a equação Equação 3.2.5 pode ser também expressa por:

$$M_s = \frac{5585 \times m}{MM} \quad (3.2.6)$$

em que todas as constantes fundamentais já foram calculadas e MM representa a massa molecular [25].

4 Procedimentos Experimentais

4.1 Preparação das amostras

Existem várias rotas para a preparação de amostras do tipo óxido, dentre elas se destacam o método de reação de estado sólido e a reação de combustão. Provavelmente o método mais utilizado para obtenção de corpos cerâmicos é a reação de estado sólido, por outro lado, a reação de combustão mostra-se bastante eficiente, principalmente, na preparação de materiais nano estruturados.

4.1.1 Método da Reação de Estado Sólido

A rota de síntese por reação de estado sólido é amplamente utilizada para a preparação de sólidos policristalinos a partir da mistura de materiais sólidos. Os principais fatores que influenciam a reação de estado sólido são: condições da reação, propriedades estruturais dos reagentes, área superficial dos sólidos e sua reatividade associadas com a reação.

As principais etapas da síntese das pastilhas via reação de estado sólido são:(1) mistura de reagentes (moinho de bolas ou *ball-milling*), (2) análise térmica através da termogravimetria e análise calorimétrica diferencial, (3) calcinação e (4) prensagem e sinterização. As principais etapas da síntese utilizadas neste trabalho e as caracterizações foram esquematizadas na Figura 4.1.1.

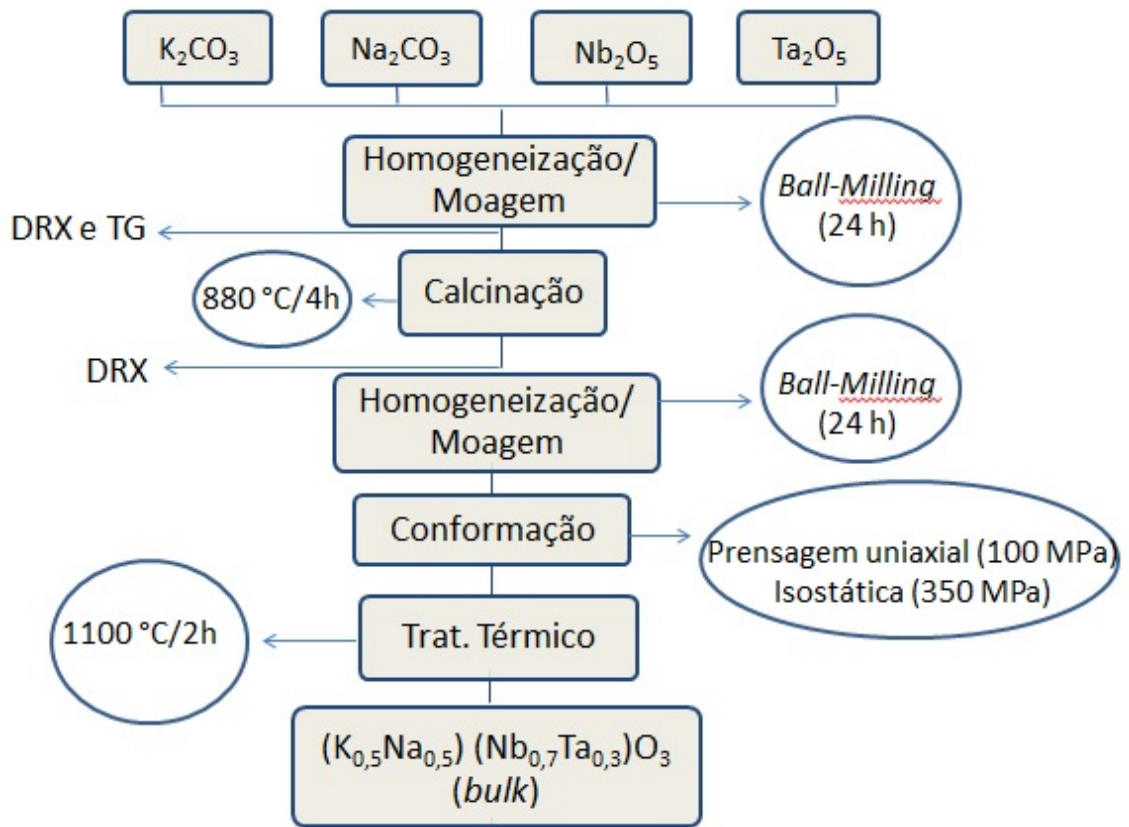
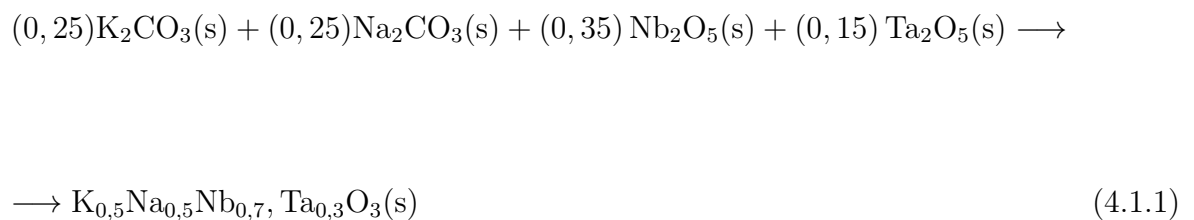


Figura 4.1.1: Principais etapas para a síntese da cerâmica $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$ pelo método de reação do estado sólido.

As misturas dos precursores da reação de estado sólido será realizada pela homogeneização com moinho de bolas durante 24h. Assim, para a síntese do $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$ (KNNT) utilizou-se os precursores: K_2CO_3 (99% de pureza) Sigma-Aldrich, lote #BCBK8300V, Na_2CO_3 (99.8% de pureza) Sigma-Aldrich, lote #SZBC253AV, Nb_2O_5 (99.99% de pureza) Sigma-Aldrich, lote #MKBQ7538V, e Ta_2O_5 (99.99% de pureza) Sigma-Aldrich, lote #MKBN4258V. Sendo a quantidade em *mols* e em gramas para a síntese exibidas na Tabela 4.1.1. A reação de estado sólido consiste na seguinte equação estequiométrica:



Para que haja uma reação subsequente em altas temperaturas (sinterização), é requerida uma reação a baixa temperatura anteriormente (calcinação) para a transformação dos

Tabela 4.1.1: Quantidades dos reagentes em *mols* e em gramas para a síntese de 0,005555 *mols* de KNNT.

| $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$ | massa (g) | (% <i>mols</i>) |
|--------------------------------------|-----------|------------------|
| Na_2CO_3 | 0.147203 | 0.25 |
| K_2CO_3 | 0.191952 | 0.25 |
| Nb_2O_5 | 0.516834 | 0.35 |
| Ta_2O_5 | 0.368229 | 0.15 |

carbonatos em óxidos. Desta forma, após o *ball-milling* a solução ($K_2CO_3+Na_2CO_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5$ +álcool) foi introduzida na estufa para secagem e, em seguida, os precursores foram inseridos em um cadinho de alumina que foi tratado termicamente a 880°C com duração no patamar por 4 horas e uma rampa de 4°C/min. Em seguida, o material passou por outra etapa de moagem por 24 horas e submetido à conformação (100 MPa na uniaxial e 350MPa na isostática) e sinterização. A sinterização ocorreu no forno JUNG com uma taxa de aquecimento de 2°C/min até 1100°C e permaneceu nesta temperatura durante 2 horas.

4.1.2 Reação de Combustão

Existe na literatura uma grande variedade de métodos de síntese para a preparação de nanopartículas de ferritas de cobalto alto nível de cristalização e tamanho uniforme. Entretanto, sua aplicabilidade em escala industrial não é eficiente devido ao elevado preço e toxicidade de alguns reagentes, além das altas temperaturas e longo período de reação [26]. Suas principais vantagens são a velocidade da reação (algumas horas), não envolve decomposições intermediárias nem mesmo apresenta outras etapas como, calcinação e, o controle estequiométrico é bastante fácil. Tal método explora uma reação química exotérmica, usualmente violenta e auto-sustentável entre o sal metálico desejado e o combustível orgânico adequado, geralmente a uréia [12].

A reação de combustão pode ser resumida como a mistura de oxidantes (nitratos), combustível (uréia, glicina, dentre outros) e qualquer solvente não explosivo com baixo ponto de ebulição. O aquecimento de tal mistura libera uma grande quantidade de gases que produzem calor, chama seguida do aumento da temperatura. O que produz partículas nanométricas como produto final da reação.

Enquanto as cinzas são partículas nanométricas, ie., são o produto da reação de combustão [27]. Os principais passos da reação de combustão são descritos na Figura 4.1.2.

Os fundamentos teóricos da reação de combustão são oriundos de conceitos termoquímicos utilizados na química de explosivos e propelentes. A composição efetiva dos elementos provém do simples balanceamento no número de oxidação (*nox*) de todos os componentes da mistura apresentados como oxidantes e combustíveis, para calcular a composição estequiométrica da mistura redox. As valências são consideradas baseadas nos elementos dos produtos usuais da reação de combustão, como CO_2 , H_2O e N_2 . Desta forma, C e H são

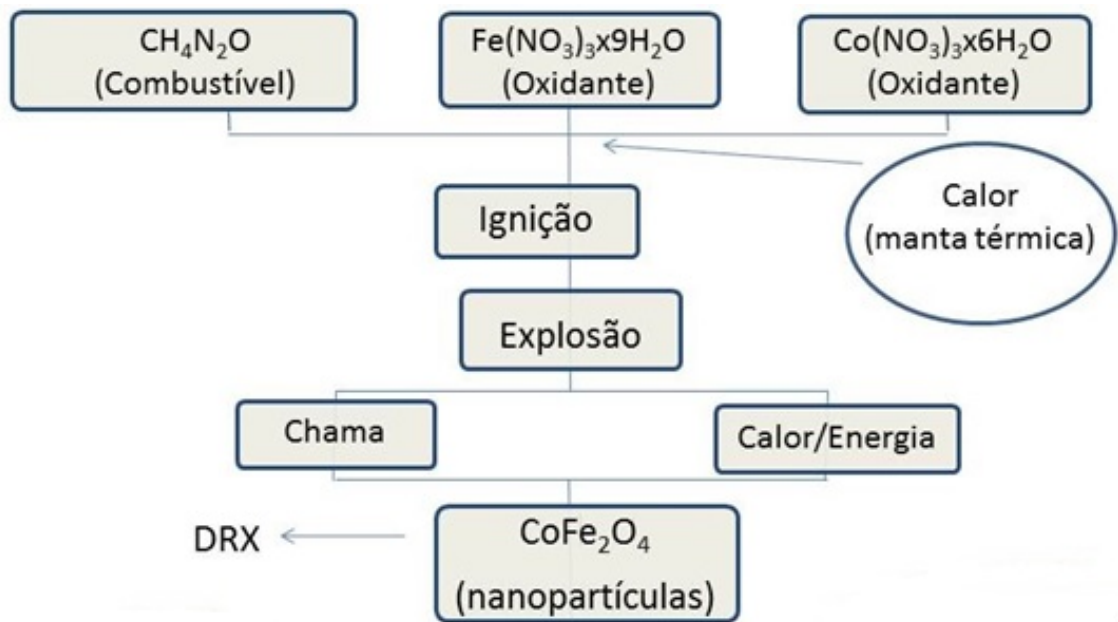


Figura 4.1.2: Esquema dos principais passos da reação de combustão.

considerados elementos redutores com *nox* correspondente a +4 e +1, respectivamente. O oxigênio é classificado elemento oxidante com valência -2 , enquanto o nitrogênio é conceituado com *nox* nulo. Para que a reação ocorra de maneira satisfatória é necessário que haja a quantidade adequada de combustível, que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\sum_i a_i \alpha_i + \sum_i b_i \beta_i = 0 \quad (4.1.2)$$

onde α_i e β_i representa o *nox* de cada um dos reagentes enquanto, a_i e b_i são os coeficientes molares dos oxidantes e redutores, respectivamente [27].

O combustível escolhido para o presente trabalho foi a uréia, por sua alta taxa de eficiência, disponibilidade comercial e baixo custo. Além disso, a síntese de ferritas com estrutura espinélio com a uréia como combustível já foi utilizada em trabalhos recentes (ver [12, 13, 26]).

Para realizar a síntese da CoFe_2O_4 (CFO) utilizou-se os seguintes reagentes: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza) Sigma-Aldrich, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza) Sigma-Aldrich e $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (98% de pureza) Vetec. Sendo a quantidade em *mols* de reagentes calculadas para o cálculo estequiométrico do CoFe_2O_4 são exibidas na Tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2: Quantidades dos reagentes em *mols* e em gramas para a síntese do CFO. O valor apresentado para uréia já está contabilizado o excesso.

| CoFe_2O_4 | massa (g) | (mols) |
|----------------------------|-----------|--------|
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 3.63787 | 1.0 |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | 10.1000 | 2.0 |
| $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | 10.0100 | 13.333 |

Conforme já mencionados, tais cálculos são empíricos e em geral, a uréia não é suficiente para que a reação ocorra com êxito, i.e., com a obtenção de fases cristalinas. Desta forma, adiciona-se uma quantidade em excesso de combustível de 100%, uma vez que a temperatura da chama e a quantidade de gases liberados estão relacionados com sua quantidade. Neste trabalho foi utilizado um excesso de 200% devido à esta quantidade aperfeiçoar os resultados.

A quantidade de massa para cada um dos reagentes são exibidos na Tabela 4.1.2, sendo todos os precursores misturados em suas devidas proporções em uma cápsula de porcelana de 95 *ml*. Então, adicionou-se à mistura cerca de 30 *ml* de água deionizada, pois sua presença auxilia a homogeneização dos nitratos e da uréia. Em seguida, a solução líquida ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{água deionizada}$) contida na cápsula de porcelana foi colocada em uma manta térmica pré-aquecida à temperatura de aproximadamente 500°C. Cerca de 10 minutos após, ocorreu uma rápida e violenta combustão completa da fase em que as cinzas são nanopartículas de ferrita de cobalto.

4.1.3 Compósitos Cerâmicos

Como a ferrita de cobalto foi produzida em forma de partículas de dimensões nanométricas, foi selecionada a configuração de compósitos particulados, onde a fase dispersa é constituída por pequenas partículas. Para formar os compósitos cerâmicos, os compostos CFO e o KNNT foram submetidos à moagem de bolas durante 24 horas, com a seguinte estequiometria $(1 - x)\text{KNNT} + x\text{CFO}$ com as seguintes frações molares de $x = \{0,1, 0,2, 0,3\}$. Como durante o processo de moagem há necessidade de ambos materiais (KNNT e CFO) se apresentarem no formato de pó, durante a reação de estado sólido não foi realizado a etapa de prensagem, enquanto na reação de combustão utilizaram-se as nanopartículas (etapa anterior a conformação na Figura 4.1.2). Em vista desta alteração na reação de estado sólido as principais etapas da formação do compósito são exibidas na Figura 4.1.3.

Os compósitos foram submetidos à duas temperaturas de sinterização diferentes, para investigar os diferentes efeitos da sinterização nas cerâmicas multifuncionais livre de chumbo. Na sinterização as temperaturas de 950°C e 1100°C foram selecionadas com duração no patamar de 12 e 10 horas, respectivamente, onde ambos processos possuem rampa de aquecimento de 2°C/min.

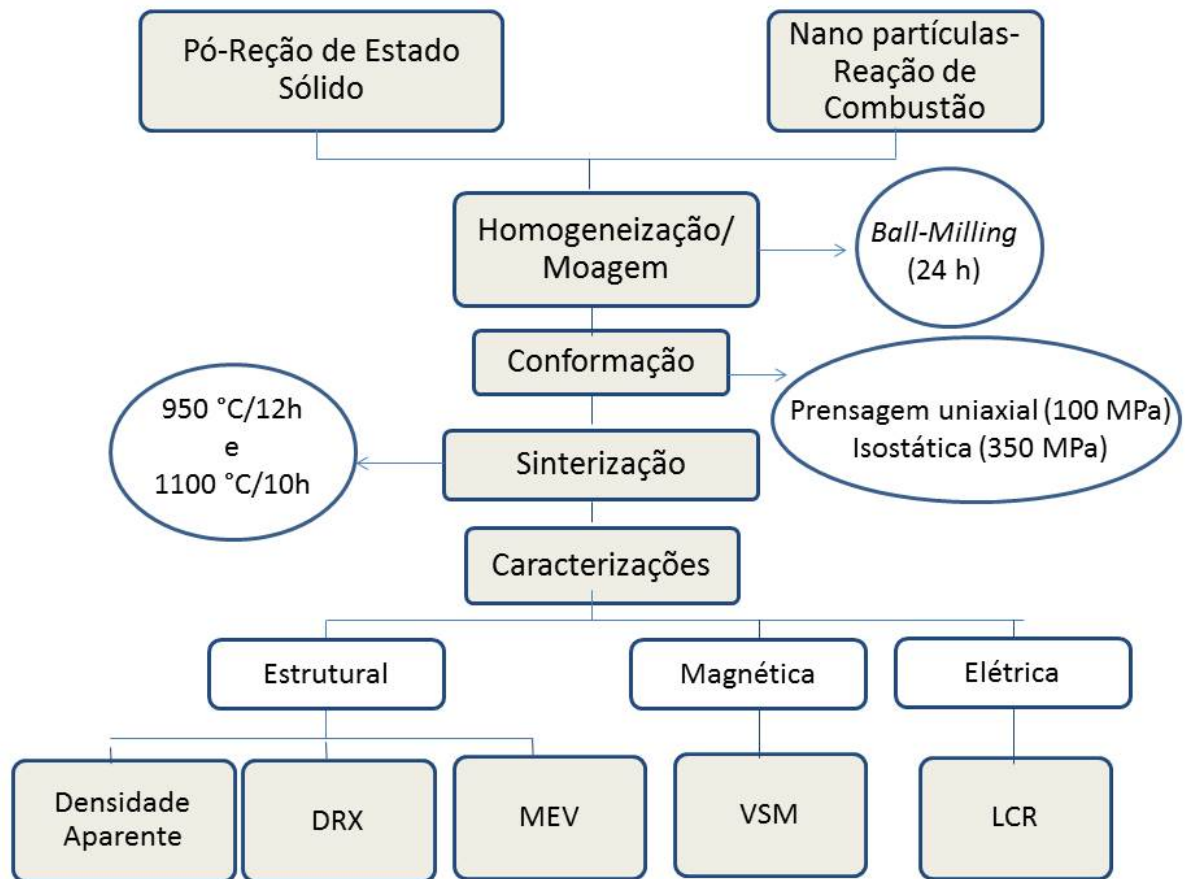


Figura 4.1.3: Principais etapas da formação do compósito cerâmico $(1 - x)\text{KNNT} + x\text{CFO}$. As abreviações DRX, MEV, VSM e LCR representam a difratometria de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia impedância, respectivamente.

4.2 Métodos de Caracterização

4.2.1 Densidade Aparente

Assim, a determinação de densidade é realizada pela Equação 4.2.1 dada por:

$$\rho = \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{u}} - m_{\text{ap}}} \rho_{\text{l}} \quad (4.2.1)$$

onde m_{sec} , m_{u} e m_{ap} são as massas secas, úmidas e aparentes, respectivamente. Essa nomenclatura de massa úmida se refere ao fato de que todos os poros estão preenchidos, contudo a superfície do corpo está seco.

A determinação da densidade é realizada com uma chapa térmica e uma balança analítica construída especialmente para essa finalidade. Primeiramente, pesou-se as pastilhas secas (m_{sec}) em seguida, colocou-se as pastilhas em um béquer de 1l contendo aproximadamente 800 ml de água destilada então, este aparato foi aquecido durante 1 hora na

chapa térmica. Durante o aquecimento todos os poros foram preenchidos pela água destilada, após esta etapa foi aferida a massa úmida (m_u) com o auxílio do papel-toalha para retirar o excesso de água das superfícies das pastilhas, e por último determinou-se sua m_{ap} ao determinar a massa da pastilha submersa. Durante a determinação da massa aparente utilizou-se água destilada à temperatura de 21°C, que possui densidade de 0,998 g/cm³.

4.2.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização magnética das amostras à temperatura ambiente foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante (Microsense, Massachusetts, EUA) no Instituto de Física - UFG, utilizou-se como porta amostra uma vareta de vidro. Foram obtidas curvas de magnetização das amostras à temperatura ambiente em função do campo magnético aplicado de $-20 \leq H(\text{kOe}) \leq 20$.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância

Para realizar a caracterização dielétrica das amostras no formato *bulk* é requerido que as faces das pastilhas em contato com os eletrodos do capacitor sejam condutoras, para minimizar erros experimentais. Desta forma, utilizou-se tinta composta por prata para produzir essas películas condutoras nas amostras *bulk* e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em um capacitor de placas paralelas (Agilent 4294, New York, EUA) no Instituto de Física - UFG. As constantes dielétricas foram obtidas para todas as amostras à temperatura ambiente na faixa de frequência de 100 a 2×10^6 Hz. E foi medido a parte real (ϵ'_r) e imaginária (ϵ''_r) constante dielétrica relativa em função da frequência oscilatória do campo elétrico aplicado.

4.2.4 Difractometria de Raios X (DRX)

O perfil de difração de raios X das amostras descritas neste trabalho foram realizadas no difratômetro Shimadzu (XRD-6000: Tóquio, Japão) na Central Analítica do Instituto de Química - UFG. Os dados foram coletados à temperatura ambiente. As amostras foram submetidas à radiação eletromagnética com comprimento de onda 1.5418 Å (radiação $K\alpha$ do cobre), resultante da colisão de elétrons acelerados com uma placa de cobre. Realizou-se análises no modo “*step scan*” entre os ângulos (2θ) de 20° a 80°, com *step* de 0.02° e tempo de aquisição de 0.6s.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para investigar a morfologia das amostras, micrografias foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, modelo JSM-6610. As amostras foram revestida por um fina camada de ouro e então foram submetidas ao canhão de elétrons

onde a partir da análise de energia dos elétrons espalhados e retroespalhados são geradas as microfotografias.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao realizar a caracterização morfológica (microscopia eletrônica de varredura), estrutural (densidade aparente, difratometria de raios X, dielétrica (espectroscopia de impedância) e magnética (magnetometria de amostra vibrante) à temperatura ambiente.

5.1 Caracterização Física: Densidade Aparente (Arquimedes)

Para realizar as medidas de densidade dos corpos cerâmicos foi utilizado o método de densidade aparente ou método de Arquimedes para todas as amostras (compostos puros e compósitos). De acordo com as refs. [20, 19] materiais compósitos com duas fases a densidade de referência (ρ_t) pode ser determinada pela Equação 5.1.1:

$$\rho_{\text{ref}} = \frac{m_1 + m_2}{m_1\rho_1 + m_2\rho_2} \rho_1\rho_2 \quad (5.1.1)$$

onde m_1 , m_2 , ρ_1 e ρ_2 são as massas e as densidades das fases 1 e 2 constituintes do compósito, respectivamente. O valor de densidade de referência para a densidade do KNNT é $4,92 \text{ g/cm}^3$ [9], enquanto para a ferrita equivale a $5,29 \text{ g/cm}^3$ [11, 25].

A densidade relativa (ρ_{rel}) determina quanto o corpo cerâmico se densificou em relação a densidade de referência, a densidade relativa é exibida na Tabela 5.3.1. Na Tabela 5.3.1 também mostra o valor da densidade de referência para todas as amostras, a densidade obtida do refinamento Rietveld e a densidade experimental para todas as temperaturas de sinterização (950 e 1100°C).

Tabela 5.1.1: Densidade dos corpos cerâmicos puros (KNNT e CFO) e dos compósitos $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3 + xCoFe_2O_4$. São exibidas as densidades de referência (ρ_{ref}), do refinamento Rietveld (ρ_R), experimental (ρ_{exp}) e a relativa (ρ_{rel}) para os compostos puros e compósitos.

| Amostra | ρ_{ref} (g/cm ³) | ρ_R (g/cm ³) | | ρ_{exp} (g/cm ³) | | ρ_{rel} (%) | |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------------------------|------|------------------|-------|
| | | 950 | 1100 | 950 | 1100 | 950 | 1100 |
| Sinterização (°C) | - | 950 | 1100 | 950 | 1100 | 950 | 1100 |
| KNNT | 4,92 | 4,39 | 4,419 | 4,02 | 4,67 | 81,72 | 94,98 |
| CFO | 5,29 | 5,29 | 5,31 | 3,65 | 4,72 | 68,98 | 89,04 |
| x=0,1 | 5,24 | 5,17 | 5,17 | 4,06 | 4,89 | 77,31 | 93,07 |
| x=0,2 | 5,20 | 5,06 | 5,07 | 3,60 | 4,76 | 69,22 | 91,23 |
| x=0,3 | 5,16 | 4,94 | 4,98 | 3,35 | 4,62 | 64,81 | 89,34 |

Observa-se que na Tabela 5.1.1 as amostras mais densificadas foram as submetidas a temperatura mais elevada. Por outro lado, a matriz ferroelétrica se densifica mais facilmente que as partículas magnéticas, desta forma os compósitos possuem densidade coerente a sua quantidade de ferrita. As amostras sinterizadas a 950°C possuem densidade baixas, desta forma suas demais propriedades (elétricas e magnéticas) não foram investigadas.

5.2 Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação morfológica das amostras sinterizadas a 1100°C foram realizadas por meio de microfotografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 5.2.1 é exibida a superfície da ferrita de cobalto após o processo de polimento.

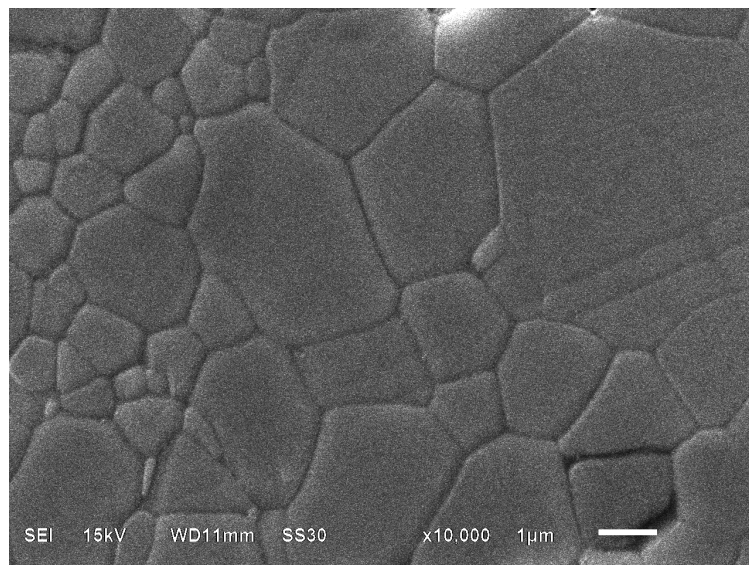


Figura 5.2.1: Micrografias obtidas pelo MEV (ampliação de 10.000x) da amostra CFO sinterizadas a 1100°C e com superfície polida.

Observa-se que na Figura 5.2.1, que os grãos foram revelados na amostra de ferrita de modo que, o contorno de grão tornou-se bem definido. Entretanto, nas demais amostras os grãos não foram revelados de maneira adequada e as análises morfológicas foram realizadas nas superfícies fraturadas. Os compostos puros possuem microestrutura bem diferentes como exibido na microfotografia da fratura na Figura 5.2.2.

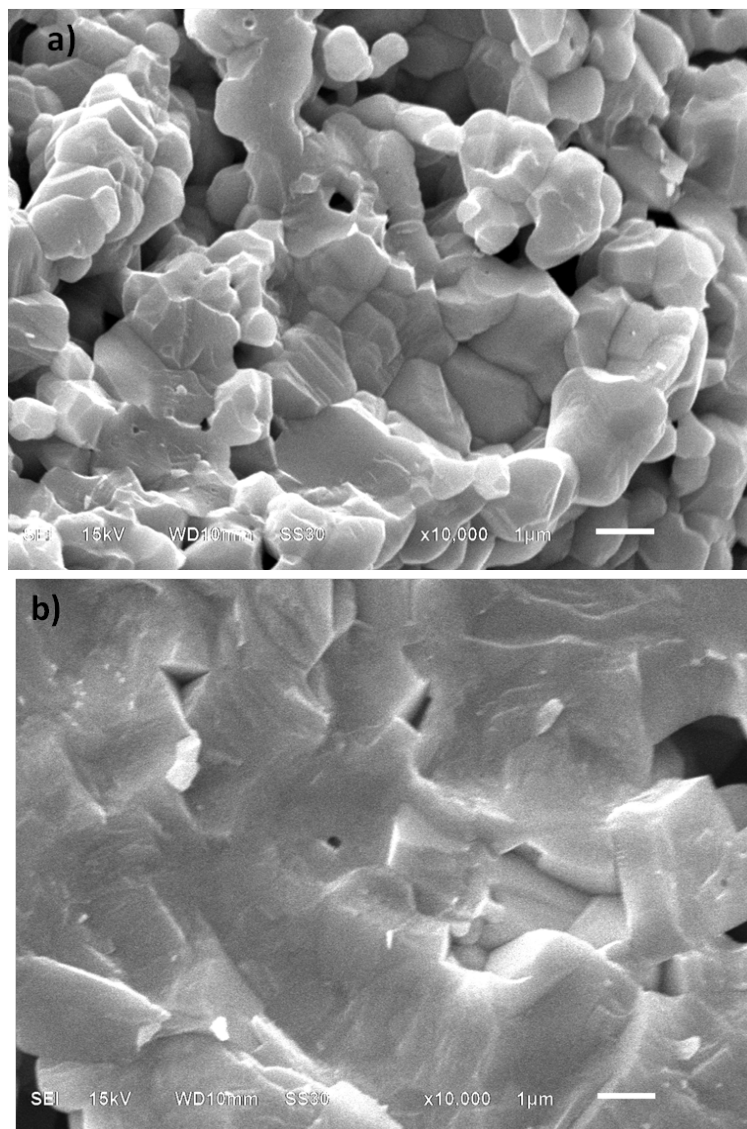


Figura 5.2.2: Micrografias obtidas pelo MEV (ampliação de 10.000x) das amostras a) CFO e b) KNNT, sinterizadas a 1100°C.

Na Figura 5.2.2 observa-se partículas coalescidas, mas não o contorno dos grãos. Além disso, há uma diferença no formato e tamanho dos grãos da ferrita e do KNNT expostos nos gráficos a) e b), respectivamente. Os grãos referentes a ferrita de cobalto são menores e o contorno dos grãos são mais definidos que os da matriz ferroelétrica. Já a microestrutura dos compósitos é exibida na Figura 5.2.3.

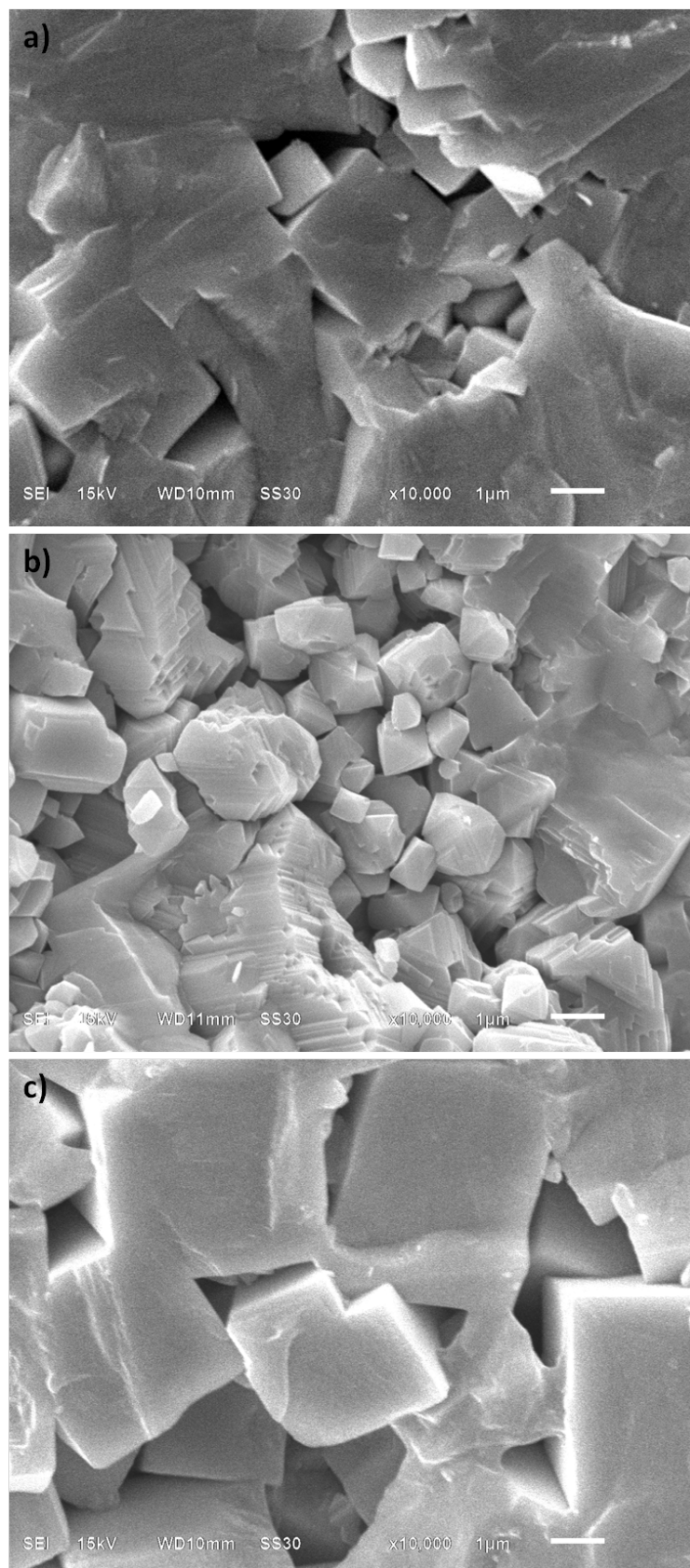


Figura 5.2.3: Microfotografia obtida pelo MEV (magnificação de 10.000x) dos compósitos a) $x=0,1$, b) $x=0,2$ e c) $x=0,3$, $(1 - x) K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3 + xCoFe_2O_4$ sinterizadas a $1100^{\circ}C$.

Na Figura 5.2.3 é complicado diferenciar as diferentes fases do compósito, principalmente, a medida que se aumenta a composição de ferrita no compósito. Com o propósito de observar como as nanopartículas estão distribuídas na matriz realizou-se a análise do compósito com 0,3 moles de ferrita através dos elétrons secundários e retroespalhados, conforme exibido na Figura 5.2.4. Uma vez que, a tonalidade das imagens produzidas por elétrons espalhados e retroespalhados é alterada pela massa molecular da amostra, pode-se diferenciar fase dispersa de matriz.

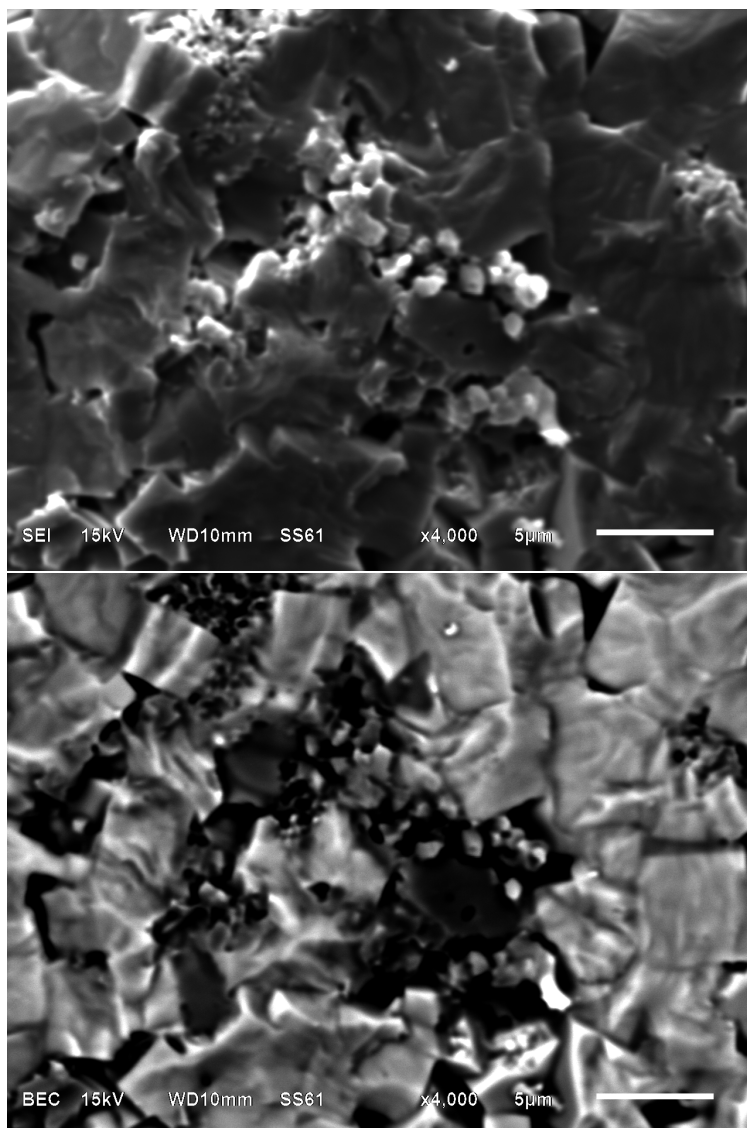


Figura 5.2.4: Micrografia obtida do MEV (magnificação de 4.000x) para a análise da fratura da amostra de 0,7KNNT+0,3CFO. A imagem superior foi produzida por os elétrons espalhados enquanto inferior por os elétrons retroespalhados.

5.3 Caracterização Estrutural: Difratomia de Raios X (DRX)

Um das formas mais utilizadas para a identificação de fases cristalinas é obtida através da análise dos difratogramas de raios X. Para a identificação das fases usou-se o programa X'Pert HighScore Plus (PANalytical), juntamente com a base de dados PDF-02 (ICDD - “*International Center for Diffraction Data*”) que está disponível em <http://www.icdd.com/translation/port/pdf2.htm>.

5.3.1 Método do Pó

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 1100°C são exibidas na Figura 5.3.1. Foram incluídos neste gráfico a critério de comparação as cartas de referência JCPDS#77-0037 ($K_{0,9}Na_{0,1}NbO_3$ em preto), JCPDS#22-1086 ($CoFe_2O_4$ em verde) e JCPDS#52-0157 ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$ em vermelho). Ao realizar a síntese observa-se o surgimento de uma fase espúria isoestrutural ao bronze de tungstênio ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$) que também produz propriedades ferroelétricas.

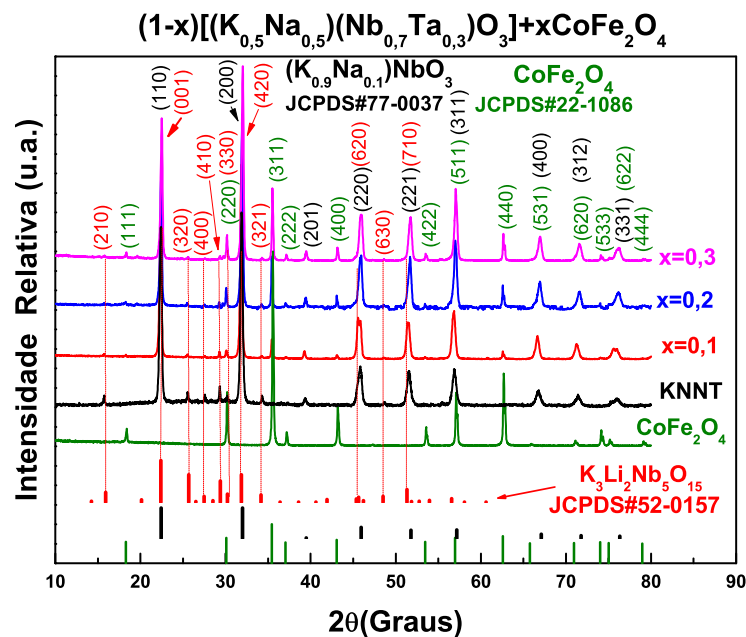


Figura 5.3.1: Difrátograma dos compostos puros e compósitos sinterizados a temperatura de 1100°C por 10 horas. As cartas de referência JCPDS#77-0037 (KNN em preto), JCPDS#22-1086 (CFO em verde) e JCPDS#52-0157 ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$ em vermelho) são exibidas na parte inferior do gráfico para comparação.

Desta forma, as amostras apresentam a fase perovskita tetragonal ($K_{0,9}Na_{0,1}NbO_3$), cúbica espinélio ($CoFe_2O_4$) e devido ao grande tempo em elevadas temperaturas a fase

perovskita produziu uma fase isoestrutural ao bronze de tungstênio ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$). Na Figura 5.3.1 observa-se que a fase espúria é bastante evidente no KNNT, contudo nos compósitos essa fase espúria é fortemente atenuada. Sabe-se que a fase espúria é produzida durante a sinterização para formação da pastilha de material compósito.

5.3.2 Refinamento Rietveld

Após a identificação das fases utilizou-se o programa *DBWS Tools 2.4* que é uma interface gráfica do programa *DBWS-9807-a* (Young, R. A.; Larson, A. C.; Paiva-Santos, C. O., Program *DBWS-9807A - Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns*, User's Guide, (2000).). O software foi desenvolvido por vários pesquisadores e está disponível no portal http://www.raiosx.ufc.br/site/?page_id=390 realizado por Bleicher, L., Sasaki, J. M. and Santos, C. O. P. (2000) *J. Appl. Cryst.* 33, 1189. Como resultado do processo de refinamento temos o gráfico calculado, uma forma de investigar quão bom foi o seu refinamento é sobrepor o gráfico calculado ao experimental, como exibido na Figura 5.3.2. Outra maneira de avaliar a qualidade do refinamento realizado é os valores atribuídos aos parâmetros de confiabilidade (GOF , R_p e R_{wp}). Para realizar o refinamento dos compósitos foram utilizadas três fases cristalinas (perovskita, espinélio e bronze de tungstênio), enquanto para os compostos puros utilizou-se duas fases (perovskita e bronze de tungstênio) e uma fase (espinélio) para, respectivamente, o KNNT e a ferrita.

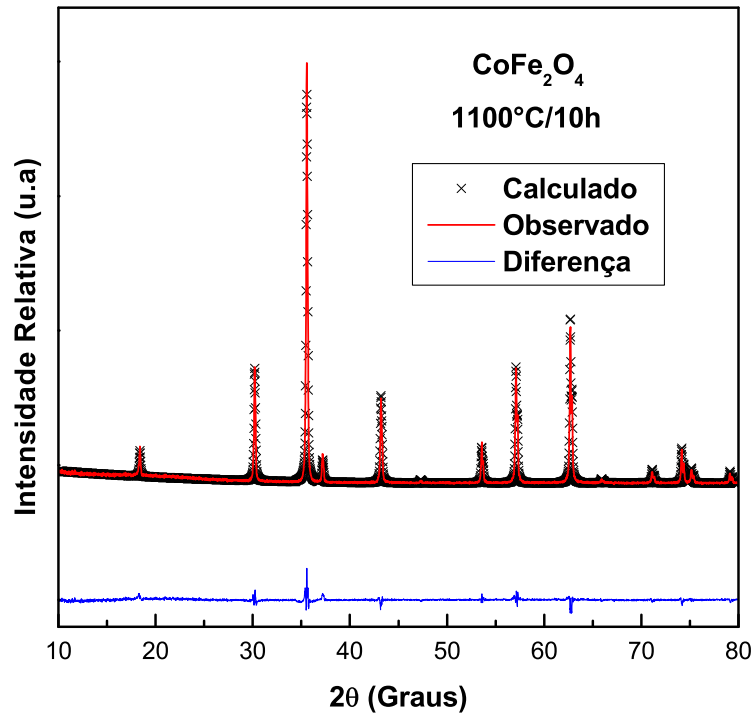


Figura 5.3.2: Comparação dos gráficos do refinamento Rietveld com o difratograma observado e sua diferença, para a ferrita de cobalto sinterizada a 1100°C .

Do refinamento foram extraídos os valores característicos da célula unitária como parâmetros de rede (a e c), volume da célula unitária (V_{cel}); a quantidade das fases presentes nos compósitos, valor da densidade (ρ) além das posições atômicas de cada um dos cátions constituintes e a porcentagem em massa das fases correspondentes. Na Tabela 5.3.1 é exibida os resultados extraídos do refinamento para os compósitos sinterizados a 1100°C , observe que as posições atômicas fixas não são exibidas.

Tabela 5.3.1: Refinamento Rietveld das amostras $(1 - x)K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,7}Ta_{0,3}O + xCoFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0,3$) sinterizados a temperatura de 1100°C. Onde a porcentagem em massa das fases perovskite ($Na_{0,9}K_{0,1}NbO_3$) e espinélio ($CoFe_2O_4$) em relação ao composto, juntamente com os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e posição atômica do oxigênio, são exibidas.

| Amostras | KNNT | 0,1 | 0,2 | 0,3 | CFO |
|-------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| $Na_{0,9}K_{0,1}NbO_3$ (mol%) | 62(1) | 94(1) | 85(1) | 72(1) | 0 |
| a (Å) | 5.613(1) | 5.622(3) | 5.596(3) | 5.60(2) | - |
| c (Å) | 3.1100(1) | 3.951(4) | 3.938(3) | 3.94(2) | - |
| Vol.(Å ³) | 124.4(3) | 124.9(1) | 123(1) | 123.5(1) | - |
| ρ (g/cm ³) | 4.419 | 4.404 | 4.458 | 4.450 | - |
| O ₂ (Å) | 1.41 | 0.185 | 0.185 | 0.176 | - |
| | -1.33 | 0.748 | 0.718 | 0.744 | - |
| | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | - |
| $CoFe_2O_4$ (mol%) | 0 | 6(2) | 14(2) | 27(1) | 100 |
| a (Å) | - | 8.382(1) | 8.381(5) | 8.381(3) | 8.379(2) |
| Vol.(Å ³) | - | 588.9(1) | 588.8(6) | 588.6(1) | 586.6(4) |
| ρ (g/cm ³) | - | 5.294 | 5.295 | 5.297 | 5.315 |
| O | - | 0.237 | 0.246 | 0.245 | 0.244 |
| | - | 0.237 | 0.246 | 0.245 | 0.244 |
| | - | 0.237 | 0.246 | 0.245 | 0.244 |
| R _p (%) | 6.98 | 8.16 | 8.73 | 8.00 | 7.45 |
| R _{wp} (%) | 8.88 | 11.45 | 11.63 | 10.85 | 9.89 |
| GOF | 1.38 | 3.63 | 3.16 | 3.56 | 1.18 |

Os parâmetros estruturais tanto da ferrita de cobalto quanto da matriz se mantêm praticamente constante. Os valores determinados para a densidades de cada um dos compostos são coerentes aos encontrados na literatura, conforme comparados na Tabela 5.1.1. Desta forma, a partir dos resultados obtidos do refinamento pode-se concluir que a introdução das nanopartículas na matriz não resultou em alterações significativas nos parâmetros estruturais da perovskita.

5.4 Caracterização Dielétrica: Espectroscopia de impedância

A dependência da constante dielétrica com a frequência à temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) para as amostras sinterizadas a 1100°C são exibidas na Figura 5.4.1. Na Figura 5.4.1 a linha pontilhada destaca a frequência de 1 kHz, frequência característica da polarização interfacial e também a frequência utilizada na grande maioria de aplicações eletroeletrônicas.

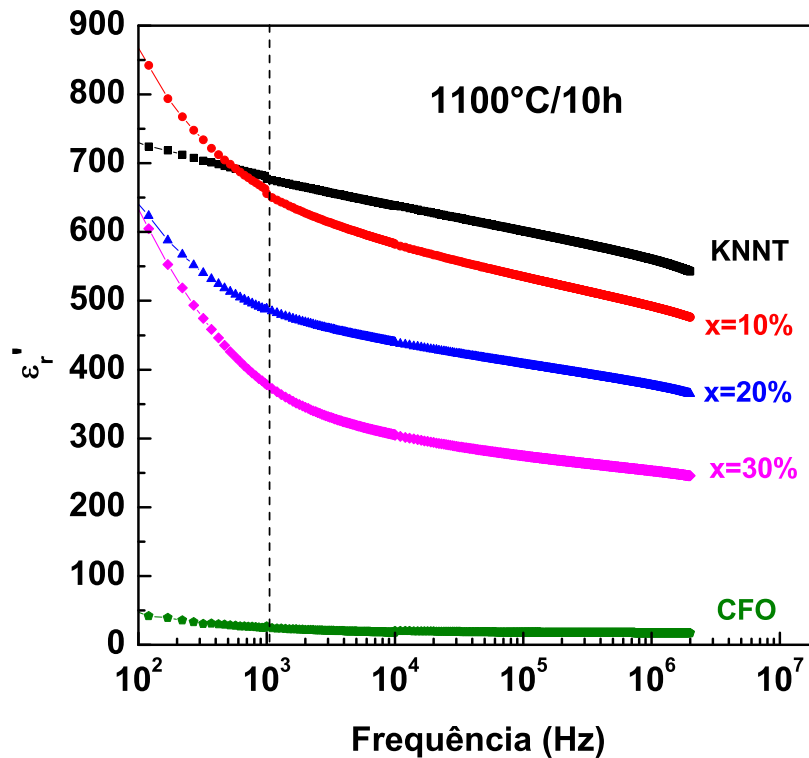


Figura 5.4.1: Dependência da constante dielétrica com a frequência para os compósitos $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{3-x}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizados a 1100°C , em temperatura ambiente. A linha pontilhada destaca a frequência de 1 kHz.

A constante dielétrica assume elevados valores para baixas frequências e decresce rapidamente com o aumento na frequência para todas as composições, esta dispersão pode ser devido a polarização interfacial do tipo Maxwell-Wagner [28, 29]. Desta forma, a polarização interfacial tem origem na heterogeneidade dos compósitos, portanto aumenta com a quantidade de ferrita. Neste caso, devido aos compósitos possuírem dois meios distintos com permissividades diferentes, quando o campo elétrico é aplicado cargas espaciais promovidas pela fase de CFO se acumulam na interface [28, 30]. Zhou *et al*, 2009 [2] utilizou o gráfico da $(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})/\varepsilon_{\max}$ em relação a composição de ferrita (ver *inset* na Figura 2.2.1) nos compósitos para mostrar que este é o principal mecanismo de polarização nos compósitos. Desta forma, foi construído o gráfico da diferença percentual da constante dielétrica máxima e mínima, como exibido na Figura 5.4.2.

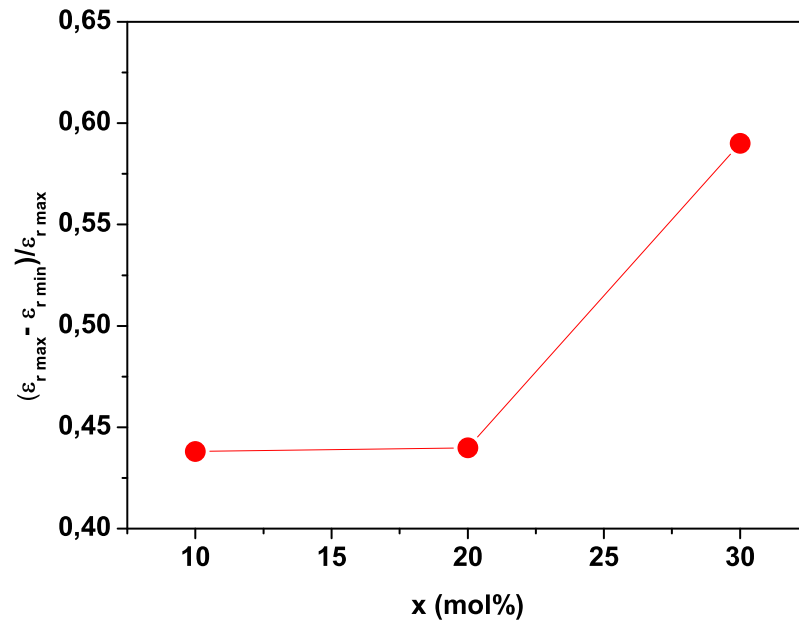


Figura 5.4.2: Polarização interfacial. Gráfico da diferença percentual da constante dielétrica máxima e mínima.

A sinterização de 1100°C produziu o KNNT com constante dielétrica (~ 700) comparável as obtidas na literatura (ver Tabela 2.1.1). Os valores obtidos para as propriedades elétricas são superiores a vários trabalhos recentes conforme a Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1: As concentrações utilizadas em nosso trabalho são aqui representadas para a comparação de suas constantes dielétricas (1kHz) com outros trabalhos já publicados

| Amostra | x=0,0 | x=0,1 | x=0,2 | x=0,3 | ref. |
|---|-------|-------|-------|-------|------|
| $(1-x)\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ | 951 | 358 | 293 | 235 | [28] |
| $(1-x)\text{Pb}_{0,7}, \text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ | 54 | - | 85 | - | [29] |
| $(1-x)\text{PbZr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48}\text{O}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ | 206 | - | - | 35 | [30] |
| $(1-x)\text{K}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (polida) | | | | 900 | [2] |
| $(1-x)\text{K}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}, \text{Ta}_{0,3}\text{O}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ | 702 | 681 | 503 | 378 | - |

Pela Tabela 5.4.1 observa-se que apesar do KNNT puro não exibir constante dielétrica superior a do composto $\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ os compósitos $(1-x)\text{K}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}, \text{Ta}_{0,3}\text{O}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (1100°C) apresentam os maiores valores de constante dielétrica dentre os trabalhos relacionados. Portanto, a Tabela 5.4.1 mostra que dentre estes ferroelétricos o KNNT é o que possui maior compatibilidade com a ferrita de cobalto para a obtenção de compósitos na perspectiva das propriedades elétricas.

5.5 Caracterização Magnética: Magnetometria de Amostra Vibrante

Durante o processo de síntese das pastilhas multifuncionais ambos materiais foram misturados para a conformação e produção das pastilhas, e em seguida, são submetidos a sinterização (ver Figura 4.1.1). Ao misturar ambos compostos foram produzidos os compósitos com as seguintes estequiometrias $x=\{0,05 \text{ e } 0,18\}$ além das já apresentadas anteriormente (ver Subseção 4.1.3). Houve um problema com os compósitos de estequiometria $x=0,1$ e suas caracterizações magnéticas não foram realizadas.

Antes do tratamento térmico à 1100°C (ver Figura 4.1.1) os compósitos (KNNT+CFO) pulverizados foram submetidos a análise magnética com a construção de curvas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). Em seguida, os mesmo compósito foram conformados na forma de pastilhas e novamente foram construídos curvas de $M \times H$.

As análises magnéticas que foram realizadas com os compósitos pulverizados serão denominadas ST - sem tratamento térmico. Enquanto as amostras após o tratamento térmico de 1100°C durante 10h serão chamadas por $1100^{\circ}\text{C}/10\text{h}$. A matriz ferroelétrica é diamagnética e portanto, possui resposta magnética muito inferior ao da ferrita, desta forma suas curvas serão exibidas. Na Figura 5.5.1 são exibidos as curvas de magnetização para as amostras ST e $1100^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ nos gráficos (a) e (b), respectivamente.

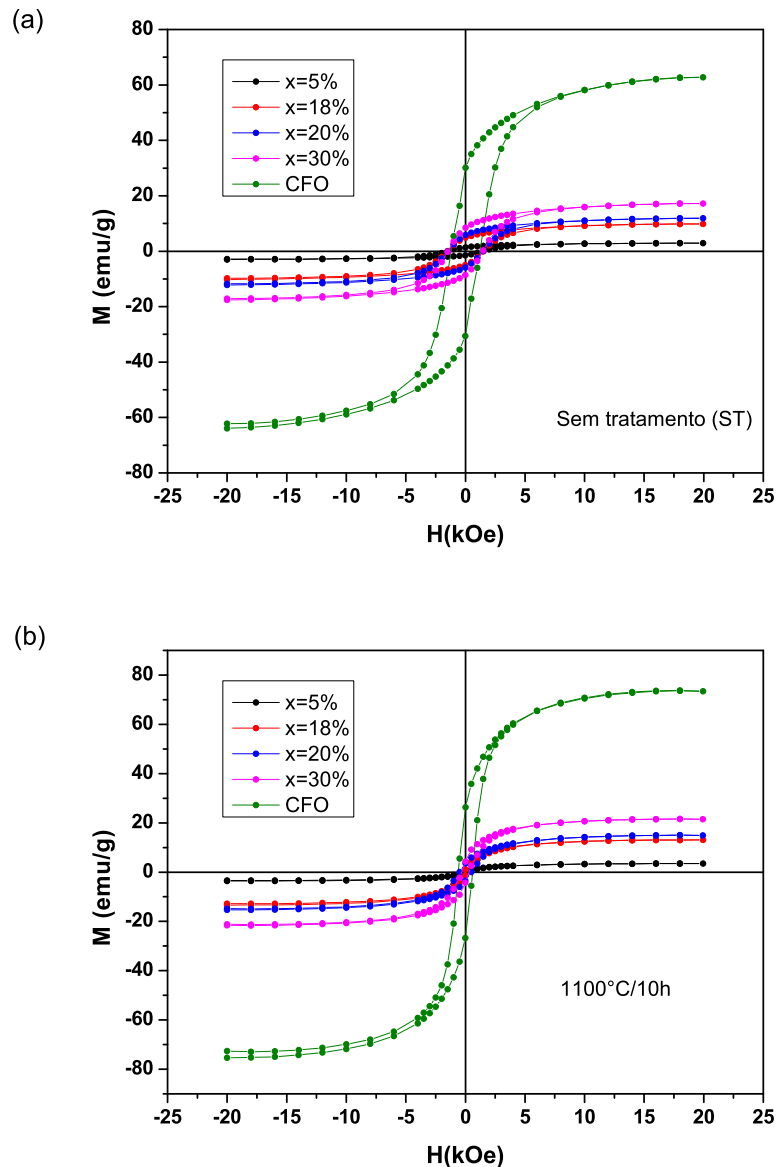


Figura 5.5.1: Curvas de magnetização (M) versus o campo magnético aplicado (H) à temperatura ambiente para todas as amostras: antes do processo de sinterização (a) e sinterizadas à 1100°C (b).

Na Figura 5.5.1 observa-se que a magnetização de saturação (M_s) decresce regularmente com a quantidade de CFO, portanto isto é um indicativo que as propriedades magnéticas dependem exclusivamente da ferrita de cobalto. Por outro lado, nota-se alterações tanto no valor de M_s , coercividade (H_c) e magnetização de remanescência (M_r) antes e após a sinterização. Entretanto, essas discrepâncias dos parâmetros magnéticos pode ser devido ao tratamento térmico alterar a microestrutura da ferrita de cobalto ou influenciar a interação da matriz com a fase dispersa. Para investigar essas alterações construiu-se o gráfico de M versus H , onde a resposta magnética (emu) foi dividida somente pela massa de CFO e não da pastilha, como exibido na Figura 5.5.2.

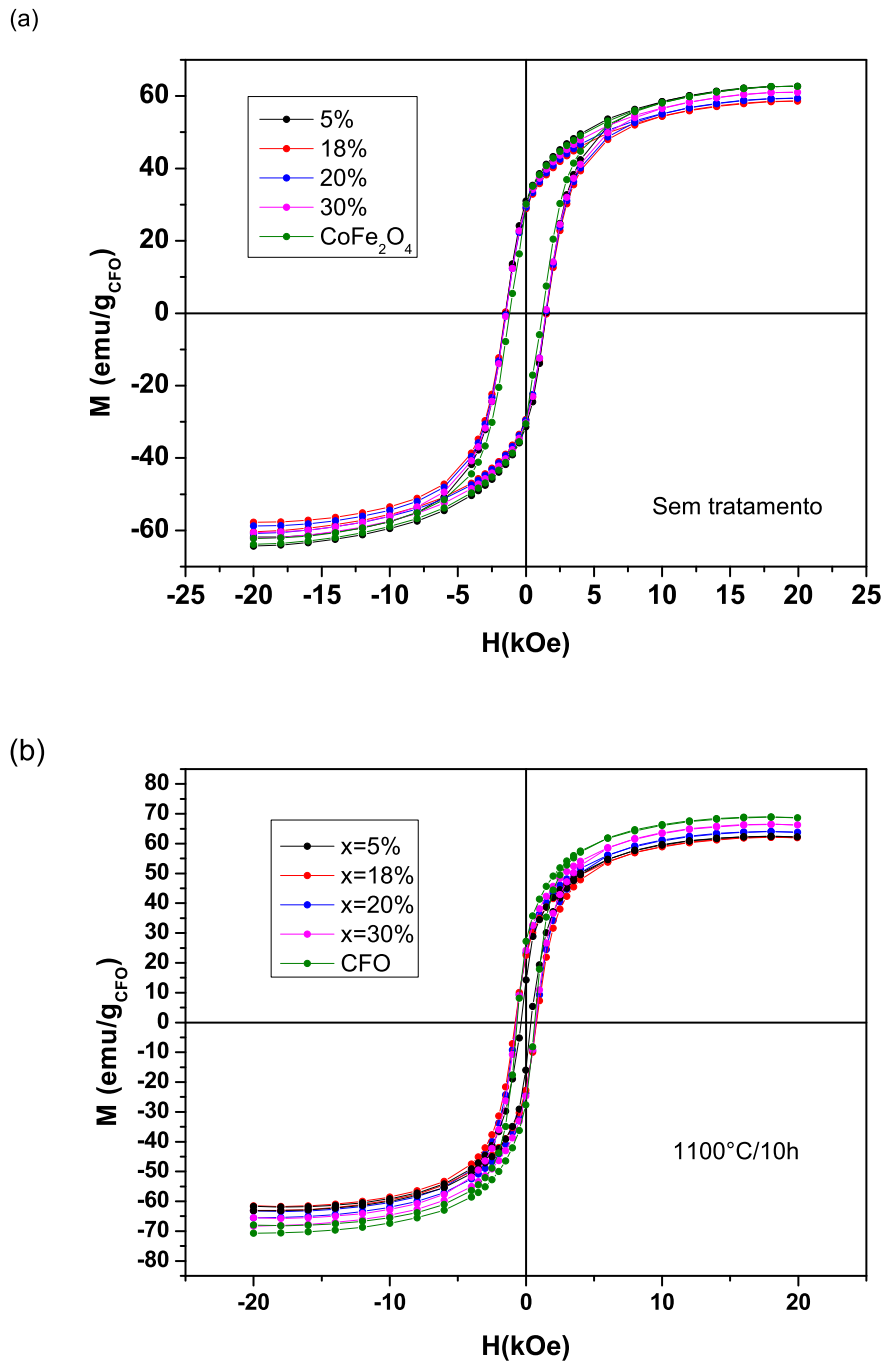


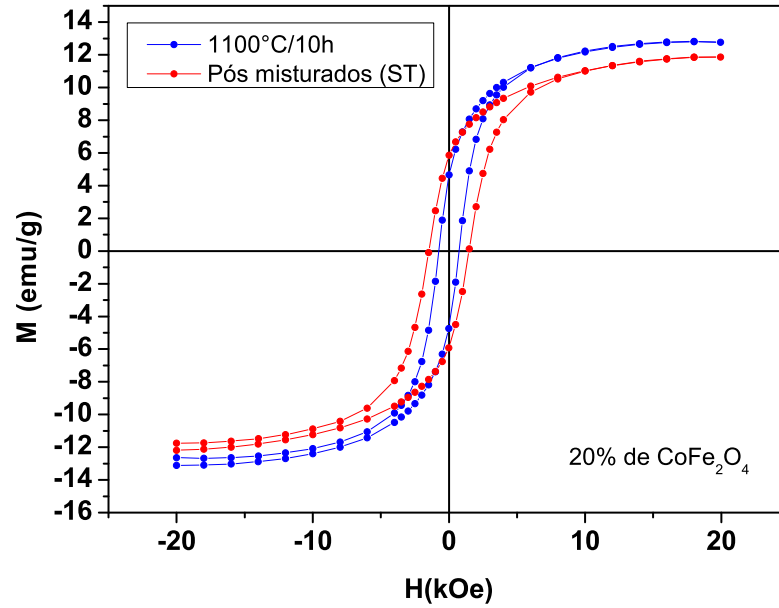
Figura 5.5.2: Curvas de magnetização referentes somente a massa de ferrita de cobalto, à temperatura ambiente para todas as amostras ferrimagnéticas: antes do processo de sinterização (a) e (b) sinterizada a 1100°C .

Em uma situação ideal seria esperado que as curvas de $M \times H$ da Figura 5.5.2 em perfeita superposição, contudo temos uma situação muito similar, principalmente para as amostras ST. Observe que o valor de magnetização aumentou em todas as amostras e ao analisar na literatura, notou-se que o tratamento térmico aumenta o valor de M_s e reduzem os valores de M_r e H_c da ferrita de cobalto. Ao analisar na literatura notou-se que as alterações

desses parâmetros magnéticos são apenas consequências do crescimento dos grãos produzidos pelo tratamento térmico na ferrita de cobalto. Portanto, ao realizar tratamento térmico em altas temperaturas os grãos da ferrita de cobalto crescem, de modo que os domínios magnéticos aumentam, o que produz maior valor de M_s . Com grãos maiores torna-se mais fácil inverter o sentido da magnetização, portanto diminui o valor de H_c e M_r [11, 31, 32].

Desta forma, temos indício que as alterações nas curvas de magnetização com o campo magnético aplicado são decorrentes da alteração da microestrutura da ferrita. Portanto, construiu-se o gráfico de compósito 0,8KNNT-0,2CFO ST e 1100°C/10h, como exibido na Figura 5.5.3.

(a)



(b)

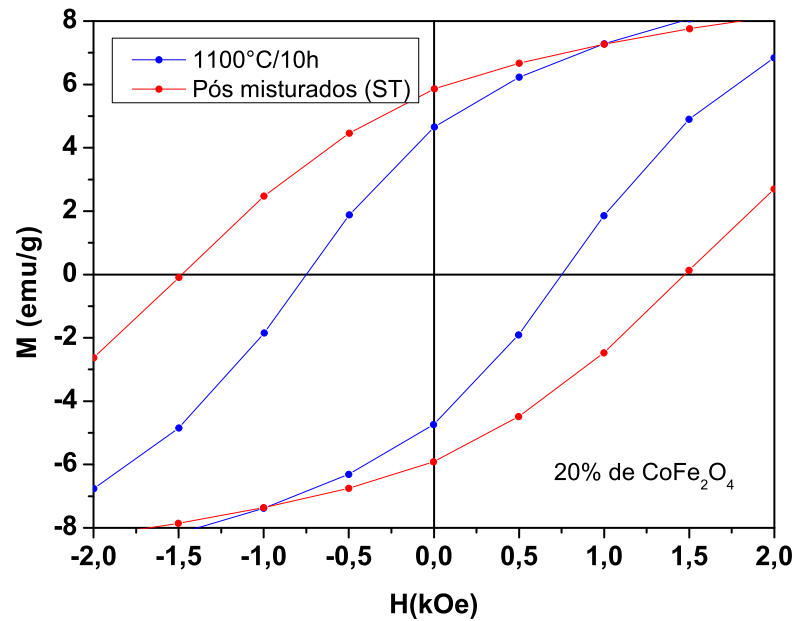


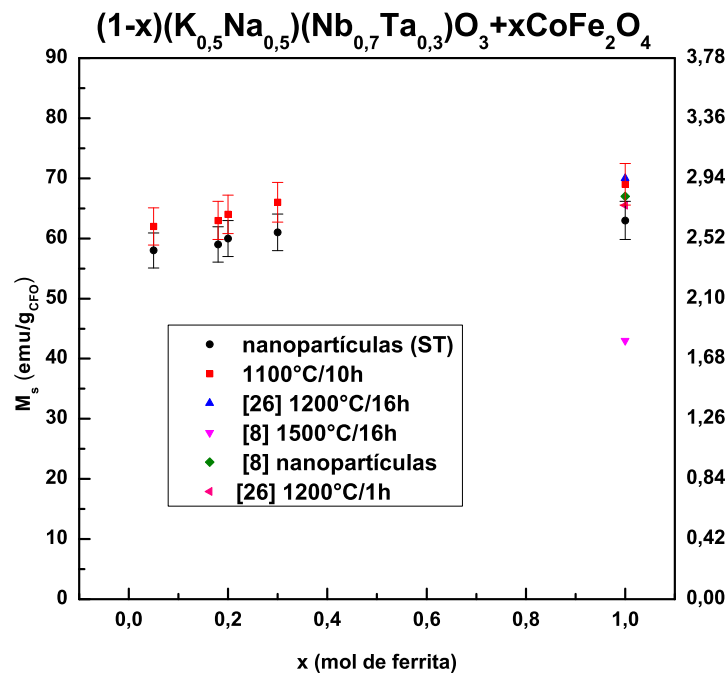
Figura 5.5.3: Comparação das curvas de $M \times H$ para o compósito 0,8KNNT-0,2CFO submetidas a diferentes temperaturas e duração de patamar.

A Figura 5.5.3 mostra que o valor de M_s aumenta, enquanto H_c e M_r diminuem. Portanto as curvas de magnetização são produzidas pelas ferritas de cobalto e não são influenciadas pela interação matriz-fase dispersa, além disso as diferenças entre as curvas ST e 1100°C/10h são devidas a alteração na microestrutura do CFO. Para realizar uma análise comparativa com outras ferritas obtidas na literatura foi construída a Tabela 5.5.1:

Tabela 5.5.1: Comparação das propriedades magnéticas da ferrita de cobalto submetida a diferentes tratamentos térmicos.

| Estado | Trat. Térmico | H _c (Oe) | M _s (emu/g) | ref. |
|----------------|---------------|---------------------|------------------------|------|
| nanopartículas | as prepared | 1548,94 | 42 | [11] |
| | as prepared | 1494,23 | 63,30 | - |
| | 800°C/12h | 291,50 | 62,23 | [32] |
| | 1000°C/12h | 148,94 | 69,86 | [32] |
| <i>bulk</i> | 1100°C/10h | 675,72 | 68,70 | - |
| | 1150°C/8h | 374,87 | 66,7 | [11] |
| | 1200°C/12h | 586,93 | 70,6 | [31] |
| | 1200°C/16h | 174,5 | 71,3 | [31] |

A partir do valor de M_s obtido na Figura 5.5.2 os momentos magnéticos (*m*) podem ser calculados a partir da expressão $m = MM \times M_s / 5585$, sendo MM a massa molecular [25]. Na Figura 5.5.4 foram inseridos valores de M_s para alguns trabalhos publicados. Todos os trabalhos selecionados tem como ente magnético a ferrita de cobalto, então pode-se calcular o momento magnético associado a M_s pela equação Equação 3.2.6. O gráfico de M_s e *m* em função da composição de ferrita nos compósitos é exibida na Figura 5.5.4.

**Figura 5.5.4:** Dependência da magnetização de saturação (M_s) e do momento magnético (*m*) em função da composição de ferrita nos compósitos ST e 1100°C/10h. Para comparação foram incluídas dados de alguns trabalhos que estudam a influência da temperatura nas propriedades magnéticas do CFO.

Na Figura 5.5.4 observa-se que os valores de M_s mantêm-se aproximadamente cons-

tantes e seus valores são coerentes aos observados na literatura. Já o momento magnético teórico para a ferrita de cobalto totalmente inversa é $3\mu_B$, sendo observado experimentalmente valores em torno de $3,7\mu_B$ [8]. Entretanto, nos compósitos (ST) observa-se valores de momento magnético inferiores a $3\mu_B$, contudo a ferrita (ST) possui dimensões nanométricas e surgem efeitos de superfície (*canting*) que podem reduzir o valor de M_s .

Na Figura 5.5.5 no gráfico (a) exibe como os valores de M_r e H_c alteram com a quantidade de ferrita nos compósitos. O gráfico (b) exibe os valores de H_c para todos os compósitos, além disso, no gráfico (b) foram incluídos, valores de H_c obtido de recentes publicações para realizar uma comparação com a literatura. Analogamente a Figura 5.5.4 cada trabalho obtido da temperatura possui seus parâmetros de síntese (e.g., temperatura e duração do patamar), portanto os mesmos são especificados na legenda do símbolo.

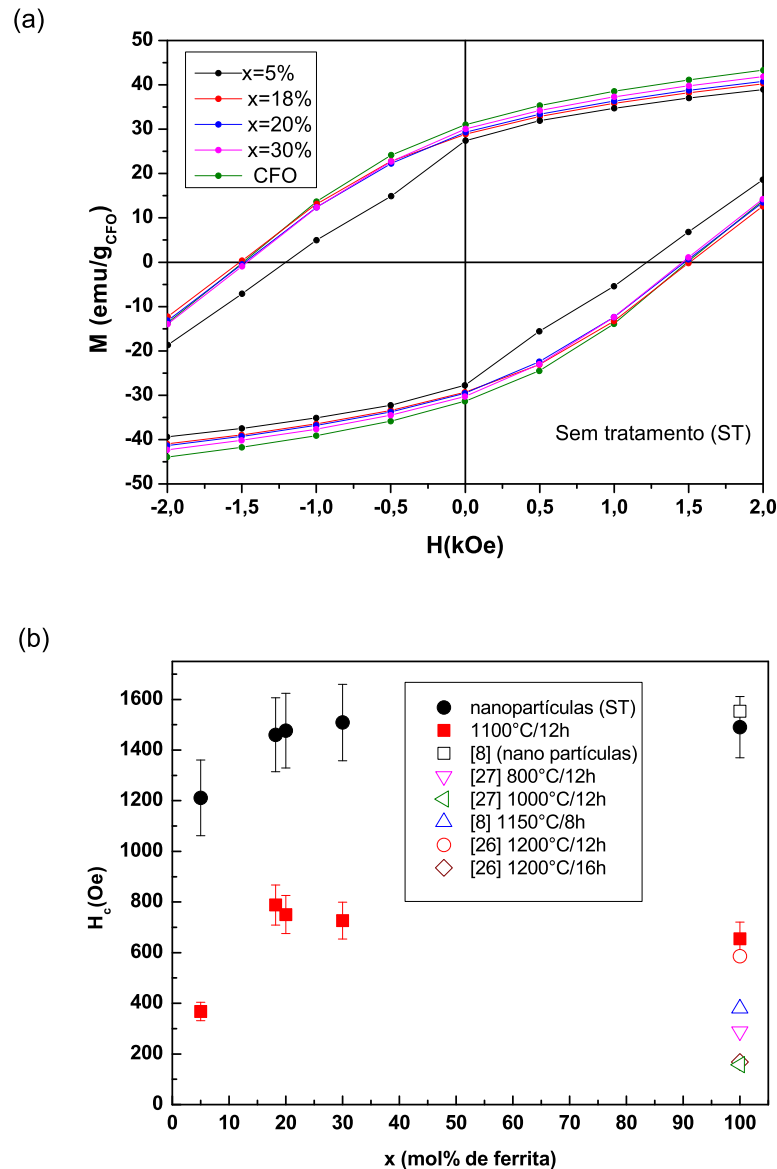


Figura 5.5.5: Coercividade e remanescência:(a) região central da curva de histerese das amostras sinterizadas á 1100°C e (b) gráfico da coercividade com a quantidade de ferrita de cobalto e a comparação com alguns trabalhos da literatura.

Na Figura 5.5.5 no gráfico (a) observa-se que para todas as amostras ST com diferentes estequiometrias (exceto 0,05) o valor de H_c permanece constante, portanto nota-se que a amostra com estequiometria de 0,05 moles de CFO possui uma tendência a reduzir o valor de H_c que pode ser pela pequena quantidade de ferrita introduzida no compósito ($MM_{KNNT} > MM_{CFO}$).

O gráfico (b) da Figura 5.5.5 mostra que os valores do campo coercivo são praticamente constantes tanto nos compósitos quanto nas ferritas puras, exceto para a composição de 0,05 de CFO. Os valores obtidos para a coercividade são coerentes aos encontrados na literatura. Enquanto os demais parâmetros magnéticos das ferritas de cobalto e dos compósitos

antes (ST) e após a sinterização (1100) são exibidos na Tabela 5.5.2.

Tabela 5.5.2: Parâmetros magnéticos: Magnetização de saturação (M_s), magnetização de remanescência (M_r) e campo coercivo (H_c).

| x (<i>mol</i> de CFO) | Sint. | M_s (emu/g) | M_s (emu/g _{CFO}) | M_r (emu/g) | M_r (emu/g _{CFO}) |
|----------------------------------|--------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| 0,05 | ST | 3 | 58 | 1 | 29 |
| | 1100°C | 3 | 62 | 0,2 | 14 |
| 0,18 | ST | 11 | 59 | 5 | 29 |
| | 1100°C | 13 | 63 | 1 | 22 |
| 0,2 | ST | 12 | 60 | 6 | 30 |
| | 1100°C | 15 | 64 | 3 | 24 |
| 0,3 | ST | 18 | 61 | 9 | 30 |
| | 1100°C | 22 | 66 | 3 | 24 |
| CoFe ₂ O ₄ | ST | 63 | 63 | 30 | 30 |
| | 1100°C | 69 | 69 | 27 | 27 |

Observa-se na Tabela 5.5.2 que tanto a magnetização de saturação quanto a de remanescência dependem da quantidade de ferrita de cobalto. Por outro lado a coercividade é praticamente constante para todas as amostras submetidas ao mesmo tratamento térmico, exceto na concentração de 0,05 *mol* de CFO em que todas as amostras exibem coercividade inferior as demais.

6 Conclusões

A síntese de compósitos multifuncionais particulados (1-x)KNNT-xCFO nas estequiometrias $x=\{0, 0,1, 0,2, 0,3 \text{ e } 1\}$ foi realizada com sucesso. A matriz ferroelétrica foi produzida a partir da mistura dos óxidos via reação de estado sólido, enquanto as nano partículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pela reação de combustão. Para se produzir o compósito ambos compostos foram misturados em moinho de bolas, conformados e sinterizados e então formando estruturas cerâmicas. Primeiramente utilizou-se duas diferentes conjunto de parâmetros para realizar a sinterização: opção (a) com temperatura e duração de patamar de $950^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ e (b) $1100/10\text{h}$. Tais parâmetros foram selecionados observando o diagrama de fase do KNN e as publicações encontradas na literatura.

Os corpos cerâmicos de KNN já eram conhecidos por ser de difícil densificação, a introdução de Ta aumentou a densificação, contudo as amostras sinterizadas à 950°C produziram densidades comparáveis a pastilhas "verdes". Portanto, as demais caracterizações foram realizadas somente com os corpos cerâmicos sinterizados á 1100°C que apresentaram densidades da ordem de 90%.

As amostras sinterizadas à $1100^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ foram submetidas ao processo de polimento para revelar a microestrutura, contudo somente a amostra de CFO teve os grãos revelados adequadamente. As demais amostras analisou a microestrutura através da fratura da pastilha, onde foi observado grãos coalescidos. A partir da difratometria de raios X observou-se as fases perovskitas e espinélio dos compostos KNNT e CFO, entretanto as amostras de $1100^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ também apresentaram uma fase espúria ferroelétrica bronze de tungstênio. Notou-se que a fase espúria é produzida quando o KNNT é submetido ao tratamento térmico e que esta fase espúria reduz consideravelmente nos compósitos.

O refinamento Rietveld mostrou a dinâmica dos parâmetros de rede tanto da fase perovskita quanto espinélio se mantêm constante, portanto conclui-se que não houve migração de cátions entre as duas fases cristalinas. As propriedades dielétricas do compósito diminuem, coerentemente, com a introdução das partículas magnéticas na matriz. A partir da comparação do gráfico construído por *Zhou et al* [2], concluiu-se que o principal mecanismo de polarização dos compósitos é a polarização interfacial. Os valores das constantes dielétricas relativas nos compósitos são maiores que outros materiais compósitos comparados na literatura.

Para analisar os efeitos magnéticos foram construídos curvas de magnetização em função do campo aplicado para os compósitos pulverizados antes (ST) e após ($1100^{\circ}\text{C}/10\text{h}$)

o processo de sinterização. Houve a síntese de duas estequiometrias adicionais (0,05 e 0,18 *moles* de CFO) somente para as medidas magnéticas, já que houve um problema com a pastilha de 0,1 *mol* de ferrita destinada para esta caracterização. O estudo da magnetização mostrou que as propriedades magnéticas nos compósitos são coerentes com a quantidade de ferrita de cobalto. Além disso, que o CFO produz todos os efeitos magnéticos e que a interação matriz-fase dispersa não altera as propriedades magnéticas. Os parâmetros magnéticos (M_s , M_r e H_c) são alterados após a sinterização devido a influência da temperatura na microestrutura das ferritas, sendo que a microestrutura modifica a resposta magnética do compósito.

7 Perspectivas

As novas perspectivas desse material é um estudo em sua síntese com o propósito de obter o mesmo material sem a presença da fase espúria, que até então se mostra inerente do processo de sinterização do KNNT. Além disso, outras caracterizações podem ser realizadas neste material no ponto de vista a comparar se tais propriedades permanecem ou não as mesmas nos compósitos e no compostos. Dentre essas caracterizações destaca-se:

- as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura;
- determinar o valor da constante dielétrica em função da temperatura;
- realizar a difração de raios X em função da temperatura;
- aferir o valor da constante dielétrica em função do campo magnético aplicado;

Ao construir as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura pode-se obter a temperatura de *Curie* da ferrita de cobalto. Além disso, através desta caracterização também é possível determinar a constante de anisotropia.

A partir da obtenção do valor da constante dielétrica em função da temperatura pode-se a determinar a temperatura das transições de fase. Uma vez determinadas as fases estruturais dos compósitos essas estruturas cristalinas podem ser estudadas através da difração de raios X em função da temperatura.

Uma das grandes motivações de estudar compósitos multifuncionais é observar ou não a presença do efeito magneto-elétrico, que é o acoplamento dos campos elétricos e magnéticos. Ao realizar a medida da constante dielétrica em função do campo magnético aplicado tem como objetivo investigar este efeito. Desta forma, as propriedades piezoelétricas e magnetostriction tornam-se relevantes, pois influenciam diretamente o efeito magneto-elétrico.

Referências Bibliográficas

- [1] K.; Zhu F. Y.; Cheng L. Q.; Li, J. F.; Wang and F. Z. Yao. (k,na)nbo3-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96:3677–3696, 2013.
- [2] J.; Li L.; Su Y.; Cheng J. Zhou, Y.; Zhang and S.; Cao. Multiferroic composites in nano-microscale with non solid solution by co-ferrite and (k0.5na0.5)nbo3-based ferroelectric matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 484:535–539, 2009.
- [3] G. H. Haertling. Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82:797–818, 1999.
- [4] F. e Villafuerte M. E. Juárez, R. L.; González. *Ferroelectrics - Materials Aspects*. InTech, 2011.
- [5] L.L. Hench and J.K. West. *Principles of Electronic Ceramics*. Wiley, 1990.
- [6] J. M. Moulson, A. J.; e Herbert. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Wiley, 2003.
- [7] A. R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley & Sons, 1987.
- [8] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley & IEEE, 2nd edition, 2009.
- [9] C. L.; Zhang J. L.; Wu L.; Zhao M. L.; Xu J. P. Lv, Y. G.; Wang. Tantalum influence on physical properties of (k0.5na0.5)(nb1-xtax)o3 ceramics. *Materials Research Bulletin*, 44:284–287, 2009.
- [10] T. Nonoyama K. Takatori T. Homma T. Nagaya M. Nakamura Y. Saito, H. Takao. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432:84–87, 2004.
- [11] C. Murugesan; M. Perumal; G. Chandrasekaran. Structural dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite prepared using auto combustion and ceramic route. *Physica B*, 448:53–56, 2014.
- [12] E. C. O.; Alves T. E. P.; Nunes E. S.; e Zapf V. Franco Jr, A.; Lima. Enhanced magnetization of nanoparticles of mgxfe(3-x)o4 (0.5 ≤ x ≤ 1.5) synthesized by combustion reaction. *Appl. Phys. A*, 94:131–137, 2009.

- [13] F. C. Franco Jr, A.; Silva. Effect of the zn content in the magnetic properties of $\text{co}_{12}\text{xzn}\text{x}\text{fe}_{204}$ mixed ferrites. *Journal of Applied Physics*, 113:17B513, 2013.
- [14] K.; Ohsato H. Guo, Y.; Kakimoto. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{na}_{0.5}\text{k}_{0.5})\text{nbo}_3\text{-linbo}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Letters*, 85:4121–4124, 2004.
- [15] M.; Damjanovic D.; Setter N. Hollenstein, E.; Davis. Piezoelectric properties of li- and ta-modified $(\text{k}_{0.5}\text{na}_{0.5})\text{nbo}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 87:182905, 2005.
- [16] J. S.; Song T. K.; Kim M. H.; Kim W. J. Hussain, A.; Kim and S. S. Kim. Fabrication of textured knnt ceramics by reactive template grain. *Current Applied Physics*, 13:1055–1059, 2013.
- [17] A.; Kim J. S.; Song T. K.; Kim M. H.; Kim W. J. Hussain, A.; Maqbool and S. S. Kim. Sodium excess ta-modified $(\text{k}_{0.5}\text{na}_{0.5})\text{nbo}_3$ ceramics prepared by reactive template grain growth method. *International Journal of Applied Ceramics Technology*, 12:228–234, 2015.
- [18] R. M. Jones. *Mechanics of composite materials*. Taylor & Francis, 2nd edition, 1999.
- [19] D. G. Callister, W. D. Jr; Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley, 8th edition, 2009.
- [20] J.; Li Baorang; Zhang Y.; Yue Z.; Gui Z. Qi, Xiwei; Zhou and L. Li. Preparation and spontaneous polarization-magnetization of a new ceramic ferroelectric-ferromagnetic composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87:1848–1852, 2004.
- [21] J.-Q. Li B.S. Murty V. R. Mudinepalli, S.-H. Song. Magnetolectric properties of lead-free $\text{ni}_{0.93}\text{co}_{0.02}\text{mn}_{0.05}\text{fe}_{1.95}\text{o}_4\text{-na}_{0.5}\text{bi}_{0.5}\text{tio}_3$ multiferroic composites synthesized by spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 386:44–49, 2015.
- [22] G.; Xu J.; Yang-J.; Chen Y.; Kang S.; Yan S.; Mei L.; He, S.; Liu. Magnetodielectric effect in lead-free multiferroic $\text{cofe}_{204}/\text{k}_{0.5}\text{na}_{0.5}\text{nbo}_3$ bilayers. *Materials Letters*, 89:159–162, 2012.
- [23] M. I.; Dong-S.; Viehland D. Nan, C. W.; Bichurin and G. Srinivasan. Multiferroic magnetoelectric composite: Historical, perspective, status, and future directions. *Applied Physics Reviews*, 103:031101–031132, 2008.
- [24] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford, second edition, 2005.
- [25] J. Smit and H. P. J. Wijn. *Ferrites*. Philips Technical Library, 1959.
- [26] E. C. O.; Novak M. A. Wells Jr P. R. Franco Jr, A.; Lima. Synthesis of nanoparticles of $\text{cox}\text{fe}_{(3-x)}\text{o}_4$ by combustion reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:198–202, 2007.

- [27] H. V. P. Silva. Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de nanopartículas de zno:co. Master's thesis, Universidade Federal de Goiás, 2014.
- [28] J. Rani; K. L. Yadav; S. Prakash. Enhanced magnetodielectric effect and optical property of lead-free multiferroic $(1-x)(\text{bi}_{0,5}\text{na}_{0,5})\text{tio}_3/x\text{cofe}_2\text{o}_4$ composites. *Materials Chemistry and Physics*, 147:1183–1190, 2014.
- [29] A. Sharma; R. K. Kotnala; N.S. Negi. Observation of multiferroic properties and magnetoelectric effect in $(x)\text{cofe}_2\text{o}_4-(1-x)\text{pb}_{0,7}\text{ca}_{0,3}\text{tio}_3$ composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 582:628–634, 2014.
- [30] M. Atif; M. Nadeem; R. Grossinger; R. S. Turtelli; F. Kubel. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties in $(1-x)\text{pb}(\text{zr}_{0,52}\text{ti}_{0,48})\text{o}_3+(x)\text{cofe}_2\text{o}_4$ composites. *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 26:7737–7744, 2015.
- [31] J. H.; Kim M. H.; Suvorov D. e Choi S. C. Kim, G. Y.; Jeon. Microstructural development of cobalt ferrite ceramics and its influence on magnetic properties. *Met. Mater. Int.*, 19:1209–1213, 2013.
- [32] I. C. Nlebedim; N. Ranvah; P. I. Williams; Y. Melikhov; F. Anayi; J. E. Snyder; A. J. Moses; D. C. Jiles. Influence of vacuum sintering on microstructure and magnetic properties of magnetostrictive cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321:2528–2532, 2009.