

UFMG/ICEx/DQ – 842
T-360

Liliam Viana Leonel

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TITANATO DE
BÁRIO-FERRITA DE COBALTO PREPARADOS A PARTIR DE
MÉTODO SOL-GEL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação do
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências- Química

**BELO HORIZONTE
2010**

Leonel, Liliam Viana

L583

Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel. Liliam Viana Leonel. 2010.

Xxii, 130 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem

**Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.**

Inclui bibliografia.

1.Físico-Química - Teses 2.Compósitos – Teses 3.Método sol-gel – Teses 4.Nanopartículas- Teses I.Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora II.Título



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br




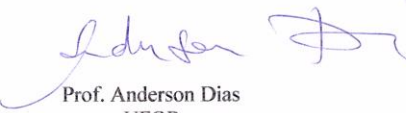
**"Síntese e Caracterização de Compósitos Titanato de Bário-Ferrita de Cobalto
Preparados a partir de Método Sol-Gel"**

Liliam Viana Leonel

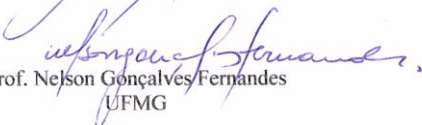
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

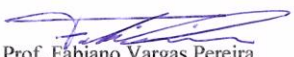

Prof. Nancy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG


Dra. Juliana Batista da Silva - Co-Orientadora
CDTN


Prof. Anderson Dias
UFOP


Prof. Marco Antônio Schiavon
UFSJ


Prof. Nelson Gonçalves Fernandes
UFMG


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 17 de dezembro de 2010.

Este trabalho foi realizado sobre a orientação de Nelcy Della Santina Mohallem e co-orientação de Juliana Batista da Silva

AGRADECIMENTOS

À Nelcy, por ter aceito a orientação deste trabalho, abrindo para mim as portas do mundo da nanociência.

À Juliana, pelo apoio, incentivo, otimismo constante; pelas dicas oportunas, especialmente no trabalho com as ferritas.

À Ariete Righi (Dep. Física, UFMG) pelas medidas de espectroscopia Raman, além da ajuda inestimável no ajuste dos espectros e na discussão dos resultados; também pela amizade e apoio incondicional.

Ao Wagner da Nova Mussel (Dep. Química, UFMG), pelas medidas de difração de raios X, pelas valiosas e pacientes discussões sobre materiais cristalinos e por ter, tão generosamente, me iniciado no método Rietveld.

Ao Bob (Roberto Luiz Moreira, Dep. Física, UFMG) pelas medidas de espectroscopia de impedância.

Ao Prof. Miguel Novak (UFRJ) pelas medidas de SQUID.

Ao Zé Domingos (José Domingos Ardisson, CDTN) e Adriana (Adriana Silva Albuquerque, CDTN) pelas medidas de Mössbauer.

À Adelina (Adelina Pinheiro Santos, CDTN) e Cacá (Clascídia Aparecida Furtado, CDTN) pelas medidas de DTA-TG; também pelo apoio e incentivo.

Ao Daniel Andrada Maria (CDTN) pelas medidas de FTIR.

Ao Garcia (Luís Garcia, Laboratório de Microanálises, CDTN/UFMG) pelas microanálises, ao som de *blues*.

À Ana Maria (Laboratório de Microscopia Eletrônica, Dep. Física, UFMG), pelas imagens de MEV.

Ao Breno, Miquita e Cléber, todos do Centro de Microscopia da UFMG, por mais imagens de MEV.

Ao Wilmar Barbosa Ferraz (CDTN) pelas discussões sobre sinterização e pelo uso dos fornos.

Ao Pio (Moacir Moreira Pio, CDTN) pela prensagem e sinterização de incontáveis pastilhas.

Ao Wálter de Brito, Zilmar Lima Lula, Iraci Teodoro César (CDTN) e Juliana (Dep. Química, UFMG) pelas difratometrias de raios X.

À Ester Figueiredo (CDTN) pelas discussões dos dados de FTIR.

À Sirlaine Diniz (CDTN) pelas análises de DTA-TG.

À Ângela Maria Amaral e Maria Ângela de B. C. Menezes (CDTN) pelas análises por ativação neutrônica.

À Helena (Helena Eugênia L. Palmieri, CDTN) pelo incentivo, apoio, confiança e exemplo de perseverança e otimismo; também pelo uso do liofilizador e do micro-computador.

Ao João Batista Santos Barbosa (CDTN) pelas dicas fundamentais durante o refinamento Rietveld.

Ao Prof. José Domingos Fabris (Dep. Química, UFMG) pelo uso do magnetômetro portátil.

Aos Profs. Túlio Matêncio, Néelson Gonçalves Fernandes e Wagner da Nova Mussel que constituíram a banca de qualificação.

À Maria Sílvia Dantas (Sica), por partilhar a sua experiência em espectroscopia Raman.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Marcelo, Mateus, Taiane, Cristiana e Fernando, pela ajuda nos momentos necessários.

Às funcionárias do Dep. de Química, Paulette Pitangueiras, Kátia, Lílian e Sônia, pelo apoio administrativo.

À sempre diligente e disponível Lúcia Souza (CDTN), pelo socorro constante com as questões administrativas.

À Geke Kool Henry, pelas revisões do inglês.

Ao Max Passos Ferreira (CDTN) pela ajuda com a *glove bag*.

Ao Geraldo Vieira (“seu” Geraldinho, CDTN), pela ajuda inestimável e incansável, pela alegria exemplar, pelas inesquecíveis horas de convivência.

Às funcionárias da biblioteca do CDTN, Lenira, Nívia e Virgínia.

Ao Dovenir, Zacarias e Eusébio (CDTN), pela ajuda com o nitrogênio líquido.

Ao Aimoré (Aimoré Dutra Neto, CDTN), além das boas gargalhadas, pela ajuda inestimável no tratamento dos dados.

Ao Fernando (IGC, UFMG) e ao Wagner Reis (CDTN) pelo preparo de amostras para microanálise.

À Karynne de Souza, pela ajuda com os dados de SQUID.

À Lucinha (Lúcia Maria L. A. Auler, CDTN), pela amizade, carinho, apoio, generosidade; pelas palavras sábias nos momentos escuros.

Ao CDTN, pela liberação e apoio para realização deste trabalho.

Aos amigos, Regina, Clausymara, Clara, Waleska, Cláudia, Nádia e Tomás, por tornarem a minha vida melhor.

À meu pai, quem primeiro me mostrou o mundo do conhecimento; minha mãe, exemplo de perseverança e força; meus irmãos William, Mirinha e Liana; meu companheiro, Arnaldo, pelo riso e alegria cotidianos.

Finalmente, aos sempre meninos Thiago, Aline, Daniel e Fabiana, por serem “os lindos frutos da árvore”.

SUMÁRIO

1. OBJETIVO	1
2. INTRODUÇÃO	3
2.1. MATERIAIS FERRÓICOS	4
2.2. TITANATO DE BÁRIO - ESTRUTURA E PROPRIEDADES	4
2.3. FERRITA DE COBALTO - ESTRUTURA E PROPRIEDADES	7
2.4. MATERIAIS MAGNETOELÉTRICOS E SUAS APLICAÇÕES	10
2.5. O MÉTODO SOL-GEL	11
2.6. PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS ESPINÉLIO-PEROVSKITA	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. SÍNTESE DOS PÓS	18
3.1.1. Titanato de Bário	18
3.1.2. Ferrita de Cobalto	18
3.1.3. Compósitos BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄	19
3.1.3.1. <i>Dispersão</i>	19
3.1.3.2. <i>Mistura de precursores</i>	20
3.1.3.3. <i>Mistura mecânica</i>	20

3.2. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS	20
3.3 CARACTERIZAÇÃO	22
3.3.1. Análise Térmica	22
3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	23
3.3.3. Espectroscopia Micro-Raman	23
3.3.4. Difratometria de Raios X	23
3.3.5. Determinação de Tamanho de Cristalito	23
3.3.6. Refinamento Rietveld	24
3.3.7. Análise Química por Ativação Neutrônica	25
3.3.8. Microanálise	25
3.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura	25
3.3.10. Espectroscopia Mössbauer	26
3.3.11. Espectroscopia de Impedância	26
3.3.12. Medidas de Magnetização	26
3.3.13. Picnometria a Hélio	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	28

4.1.1. Análise Térmica	28
4.1.2. Difractometria de Raios X	34
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	41
4.1.4. Espectroscopia Micro-Raman	46
4.1.5. Análise Química por Ativação Neutrônica	54
4.1.6. Refinamento Rietveld	56
4.1.7. Espectroscopia Mössbauer	64
4.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	75
4.1.9. Medidas Preliminares de Magnetização	78
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS	80
4.2.1. Espectroscopia Micro-Raman	80
4.2.2. Difractometria de Raios X	83
4.2.3. Microanálise	86
4.2.4. Picnometria a Hélio	89
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	90
4.2.6. Espectroscopia de Impedância	97
4.2.6.1. <i>Condução Elétrica</i>	97

4.2.6.2. <i>Comportamento Dielétrico</i>	100
4.2.7. Magnetometria por SQUID	105
4.3. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	108
5. CONCLUSÕES	112
BIBLIOGRAFIA	115
ANEXO I	129
ANEXO II	130

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura cúbica da perovskita BaTiO_3

FIGURA 2. Estrutura do espinélio CoFe_2O_4

FIGURA 3. Produção de materiais cerâmicos pelo processo sol-gel

FIGURA 4. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor FØ

FIGURA 5. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor BØ

FIGURA 6. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor M1Ø

FIGURA 7. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor CØ

FIGURA 8. Curvas TG dos precursores BØ, M1Ø e CØ

FIGURA 9. Difrátogramas de amostras de CoFe_2O_4 liofilizada (a) FØ (b) F3 (c) F5 (d) F7 (e) F9 (f) F11; CoFe_2O_4 seca a 110 °C (g) SØ (h) S3 (i) S5 (j) S7 (k) S9 (l) S11

FIGURA 10. Difrátogramas de amostras calcinadas de BaTiO_3 (a) B5 (b) B6 (c) B7 (d) B9 (e) B11

FIGURA 11. Difrátogramas de amostras da dispersão preparadas a partir de CoFe_2O_4 seca a 110 °C (a) E5 (b) E7 (c) E9 (d) E11; a partir de CoFe_2O_4 liofilizada (e) C5 (f) C7 (g) C9 (h) C11

FIGURA 12. Difrátogramas de amostras calcinadas da mistura de precursores (a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11

FIGURA 13. Espectros FTIR de amostras calcinadas de BaTiO_3 (a) B5 (b) B7 (c) B9 (d) B11

FIGURA 14. Espectros FTIR de amostras calcinadas de CoFe_2O_4 (a) B5 (b) B7 (c) B9 (d) B11

FIGURA 15. Espectros FTIR de amostras calcinadas da mistura de precursores (a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11

FIGURA 16. Espectros FTIR de amostras calcinadas da dispersão (a) C5 (b) C7 (c) C9 (d) C11

FIGURA 17. Espectros Raman de t-BaTiO₃ policristalino obtidos à temperatura ambiente

FIGURA 18. Espectros Raman de amostras calcinadas a 900 e 1100 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (região clara)

FIGURA 19. Espectros Raman de amostras calcinadas a 900 e 1100 °C (a) CoFe₂O₄ (b) mistura de precursores (região escura)

FIGURA 20. Espectros Raman de diferentes regiões de amostras da dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

FIGURA 21. Difrátogramas experimental (símbolo em vermelho) e teórico (linha contínua) de amostras calcinadas a 900 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (c) CoFe₂O₄ (d) dispersão

FIGURA 22. Difrátogramas experimental (símbolo em vermelho) e teórico (linha contínua) de amostras calcinadas a 1100 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (c) CoFe₂O₄ (d) dispersão

FIGURA 23. Difrátogramas experimental (símbolo) e teórico (linha) da amostra C11, supondo distribuição de tamanho de cristalito de BaTiO₃ (a) unimodal (b) bimodal

FIGURA 24. Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, de amostras calcinadas de CoFe₂O₄ (a) F5 (b) F7 (c) F9 (d) F11

FIGURA 25. Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, de amostras calcinadas da mistura de precursores (a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11

FIGURA 26. Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, de amostras calcinadas da dispersão (a) C5 (b) C7 (c) C9 (d) C11

FIGURA 27. Deslocamentos isoméricos relativos a sítios A e B de CoFe₂O₄ em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C

FIGURA 28. Campo magnético hiperfino de CoFe₂O₄ em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C

FIGURA 29. Espectros Mössbauer das amostras (a) F11 (b) C11 (c) M11 obtidos a 20 K

FIGURA 30. Imagens MEV de amostras calcinadas de CoFe_2O_4 (a) F9 (b) F11

FIGURA 31. Imagens MEV de amostras calcinadas de BaTiO_3 (a) F9 (b) F11

FIGURA 32. Imagens MEV de amostras calcinadas da dispersão (a) C9 (b) C11

FIGURA 33. Espectros Raman de pastilhas sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Bp= BaTiO_3 ; Fp= CoFe_2O_4 ; Cp=dispersão; regiões clara e escura de M1p=mistura de precursores; M2p=mistura mecânica)

FIGURA 34. Difrátogramas de pastilhas sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (a) BaTiO_3 (b) CoFe_2O_4

FIGURA 35. Difrátogramas de pastilhas sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (a) mistura de precursores M1p (b) mistura mecânica M2p (c) dispersão Cp

FIGURA 36. Imagens de pastilhas sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (a) mistura de precursores M1p (b) dispersão Cp

FIGURA 37. Espectros EDS de pastilha da dispersão Cp sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (a) região clara (b) região escura

FIGURA 38. Mapas EDS de pastilhas da dispersão sinterizadas em várias temperaturas (a) Cp/ $1200\text{ }^\circ\text{C}$, mapa Fe/Co (b) Cp/ $1200\text{ }^\circ\text{C}$, mapa Ba/Ti (c) Cpp/ $1100\text{ }^\circ\text{C}$, mapa Fe/Co (d) Cpp/ $1100\text{ }^\circ\text{C}$, mapa Ba/Ti

FIGURA 39. Imagens MEV de pastilha de BaTiO_3 (Bp) sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 40. Imagens MEV de pastilha de CoFe_2O_4 (Fp) sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 41. Imagens MEV de pastilha da dispersão (Cp) sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 42. Imagens MEV de pastilha da mistura de precursores (M1p) sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 43. Imagens MEV de pastilha da mistura mecânica (M2p) sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 44. Distribuição acumulada (%) de tamanho de grão nas pastilhas de amostras simples Bp e Fp, mistura de precursores M1p, e dispersão Cp sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

FIGURA 45. Componente real da impedância, em função da frequência, de pastilhas de BaTiO₃ (Bp), mistura de precursores (M1p), mistura mecânica (M2p) e dispersão (Cp) sinterizadas a 1200 °C

FIGURA 46. Condutância em função da temperatura, em várias frequências, de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (c) mistura mecânica (d) dispersão

FIGURA 47. Componente real da capacitância em função da temperatura, em várias frequências, de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (c) mistura mecânica (d) dispersão

FIGURA 48. Fator de dissipação em função da temperatura, em várias frequências, de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (c) mistura mecânica (d) dispersão

FIGURA 49. Magnetização, em função do campo magnético, de pastilha da mistura de precursores sinterizada a 1200 °C, obtida a 280 K

FIGURA 50. Magnetização, em função do campo magnético, de pastilha da dispersão sinterizada a 1200 °C, obtida a 280 K

FIGURA 51. Magnetização, em função do campo magnético, de pastilha da dispersão sinterizada a 1200 °C, obtida a 150 K

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Relação de amostras de pó e pastilhas

TABELA 2. Perda de massa (%), temperatura final (°C) e eventos endotérmicos e exotérmicos nas curvas DTA-TG dos precursores LØ, BØ, MØ e CØ

TABELA 3. Tamanho de cristalito de CoFe_2O_4 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C

TABELA 4. Tamanho de cristalito de BaTiO_3 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 600, 700, 900 e 1100 °C

TABELA 5. Modos vibracionais Raman em amostras de BaTiO_3 e da mistura de precursores (região clara) calcinadas a 900 e 1100 °C

TABELA 6. Modos vibracionais Raman em amostras de CoFe_2O_4 e da mistura de precursores (região escura) calcinadas a 900 e 1100 °C

TABELA 7. Modos vibracionais Raman em amostras da dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

TABELA 8. Composição química elementar (%p/p) de amostras de CoFe_2O_4 , BaTiO_3 , mistura de precursores e dispersão

TABELA 9. Fases cristalinas utilizadas no refinamento Rietveld e índices de qualidade do refinamento

TABELA 10. Parâmetros estruturais de CoFe_2O_4 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

TABELA 11. Parâmetros estruturais de BaTiO_3 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

TABELA 12. Parâmetros hiperfinos, obtidos a 20K, em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 1100 °C

TABELA 13. Magnetização espontânea em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C

TABELA 14. Modos vibracionais Raman em pastilhas de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 , mistura de precursores, mistura mecânica e dispersão sinterizadas a 1200 °C

TABELA 15. Densidade de pastilhas de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 , mistura de precursores, mistura mecânica e dispersão sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

TABELA 16. Magnetização espontânea das amostras de pastilhas Fp, M1p, M2p e Cp

RESUMO

Compósitos di-fásicos contendo óxidos dos tipos perovskita e espinélio têm sido estudados devido à coexistência de propriedades elétricas, magnéticas e magnetoelétricas em um mesmo material. Do ponto de vista tecnológico, esses compósitos são promissores para aplicações em dispositivos multifuncionais, transdutores e novos meios de memória.

Tradicionalmente, compósitos perovskita-espinélio têm sido preparados por método de mistura física. Neste trabalho, compósitos $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (1,3:1,0 p/p) foram preparados por método de mistura e por dispersão da fase magnética em um gel obtido por método sol-gel. As fases simples BaTiO_3 (perovskita) e CoFe_2O_4 (espinélio) também foram preparadas.

O método de dispersão resultou em um compósito com micro-estrutura melhorada em relação ao método de mistura, caracterizada por uma maior homogeneidade, menor tamanho e distribuição mais homogênea de grão. A morfologia dos grãos de CoFe_2O_4 também foi afetada, tornando-se mais regular, pela inserção no gel.

A condução elétrica dos compósitos, à temperatura ambiente, diminuiu duas ordens de grandeza em comparação com a fase simples BaTiO_3 , na faixa $10^3\text{-}10^6$ Hz. Apesar disso, os compósitos apresentaram maior condução elétrica acima de $150\text{ }^\circ\text{C}$, devido à ativação térmica do mecanismo de *hopping* da estrutura CoFe_2O_4 .

Uma transição ferroelétrica bem definida, em $126\text{ }^\circ\text{C}$, foi observada por espectroscopia de impedância na amostra simples de BaTiO_3 . Nas amostras de compósitos, o comportamento ferroelétrico da estrutura perovskita não foi observado. A redução do caráter ferroelétrico dos compósitos foi justificada por uma combinação dos fatores razão Ba/Ti sub-estequiométrica e alto stress na interface $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$.

A magnetometria (SQUID) dos compósitos indicou magnetização de saturação e campo coercivo iguais a 66-68 emu/g e 300-490 Oe. Esses valores são próximos aos reportados na literatura ($M_s=40\text{-}78$ emu/g; $H_c=200\text{-}830$ Oe).

Palavras chaves: compósitos; método sol-gel; nanopartículas; materiais cerâmicos.

ABSTRACT

Di-phase composites containing perovskite and spinel oxides have been studied due to the coexistence of electrical, magnetic and magnetoelectric properties in the same structure. From the technological point of view, these composites are promising as component of multifunctional devices, transducers and new memory devices.

Composites with perovskite and spinel phases have been traditionally prepared by physical mixture method. In this work, BaTiO₃-CoFe₂O₄ composites (1.3:1.0 w/w) were prepared by physical mixture and by dispersing of the magnetic phase in a wet gel obtained by sol-gel process. The single phases BaTiO₃ (perovskite) and CoFe₂O₄ (spinel) were also prepared.

The dispersion method resulted in composites with improved microstructure, evidenced by a higher homogeneity, lower grain size and homogeneous grain size distribution. The morphology of CoFe₂O₄ grains was also affected by inserting in the sol-gel matrix, becoming more regular.

The electrical conduction of the composites, at room temperature, decreased two hundred times in comparison with the single-phase BaTiO₃, in the range 10³-10⁶ Hz. In spite of this, the composites presented higher electrical conduction above 150 °C due to the thermal activation of hopping in CoFe₂O₄.

A well defined ferroelectric transition at 126 °C was observed by impedance spectroscopy in single-phase BaTiO₃ sample. In the composites samples, the ferroelectric behaviour of the perovskite structure was not observed. The decrease of the ferroelectric character of the composites was attributed to the substoichiometric Ba/Ti ratio and the existence of a high compressive stress in the interface BaTiO₃-CoFe₂O₄.

SQUID measurements of the composites indicated magnetization of saturation and coercivity corresponding to 66-68 emu/g and 300-490 Oe. These values were close to those reported in the literature ($M_s = 40-78$ emu/g; $H_c = 200-830$ Oe).

Key words: composites; sol-gel method; nanoparticles; ceramics.

LISTA DE SÍMBOLOS

DTA	Análise térmica diferencial
TG	Análise termogravimétrica
c-BaTiO₃	Fase cúbica
t-BaTiO₃	Fase tetragonal
h-BaTiO₃	Fase hexagonal
T_c	Temperatura de Curie
B_{HF}	Campo magnético hiperfino
δ	Deslocamento isomérico
2ξq	Desdobramento quadrupolar
H_c	Campo coercivo ou coercividade
M_s	Magnetização de saturação
ε_r	Constante dielétrica
tang δ	Fator de dissipação
C'	Componente real da capacitância
C''	Componente imaginária da capacitância
ω	Frequência

Z'	Componente real da impedância
R_{wp}	Resíduo R ponderado
R_{exp}	Resíduo R esperado
S	Índice de qualidade do ajuste
A	Sítio tetraédrico da estrutura espinélio
B	Sítio octaédrico da estrutura espinélio

Capítulo 1. OBJETIVO

1. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização físico-química de um compósito titanato de bário-ferrita de cobalto com as seguintes características:

- i. alta concentração da fase magnética;
- ii. reação interfacial controlada;
- iii. maior dispersão das fases químicas e menor tamanho de grão em relação ao obtido pelo método tradicional de mistura física.

Para tanto, foi adotada a seguinte estratégia:

- i. preparação das fases simples titanato de bário e ferrita de cobalto;
- ii. preparação do compósito de interesse usando um gel precursor de titanato de bário, obtido por método sol-gel, como meio de dispersão;
- iii. preparação do compósito por método de mistura física para ser utilizado como referência;
- iv. uso de ferrita liofilizada, que é inédito na literatura relativa a compósitos espinélio-perovskita;
- v. caracterização dos materiais obtidos.

Capítulo 2. INTRODUÇÃO

2. INTRODUÇÃO

2.1. Materiais ferróicos

O termo *ferróico* foi proposto, pela primeira vez, por AIZU (1970) para descrever o comportamento dos materiais ferromagnéticos, ferroelétricos e ferroelásticos (ANEXO I). Esses materiais apresentam, em comum, uma transição reversível entre estados ferróico e não ferróico caracterizada por histerese e controlada por uma força externa (campo magnético, elétrico ou stress mecânico, dependendo do material). O comportamento ferróico também é dependente da temperatura. A fase ferróica é estável em uma faixa de temperatura que inclui a temperatura ambiente. A transição entre estados ferróico e não ferróico ocorre na temperatura crítica, ou de Curie, T_c . Outra característica comum aos ferróicos é a divisão do material em domínios [HENCH & WEST, 1990; VALENZUELA, 1994]. Existem propriedades ferróicas secundárias como, por exemplo, o ferrimagnetismo (ANEXO I). As propriedades ferróicas conferem importantes aplicações tecnológicas aos materiais de fase simples. Em materiais compósitos, a presença de duas ordens ferróicas, de origens elétrica e magnética, pode resultar em comportamento magnetolétrico, aumentando significativamente o potencial de aplicação dos materiais.

Titanato de bário ($BaTiO_3$) e ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) são ferróicos típicos.

2.2. Titanato de bário - estrutura e propriedades

Os óxidos metálicos do tipo perovskita, com estrutura ABO_3 , possuem uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) definida pelos íons A^{+2} e O^{2-} . O átomo B ocupa o centro do interstício octaédrico definido pelos íons óxido. Quando A possui um grande raio iônico como no caso de Pb, Ba ou Sr, os óxidos apresentam propriedade ferroelétrica devido ao grande momento de dipolo elétrico da estrutura. $BaTiO_3$ é o mais estudado desses óxidos (FIGURA 1).

$BaTiO_3$ apresenta várias polimorfos [HENCH & WEST, 1990] como mostrado no diagrama a seguir. A forma ferroelétrica (tetragonal), de interesse para aplicações, é estável entre 5 e 120 °C.

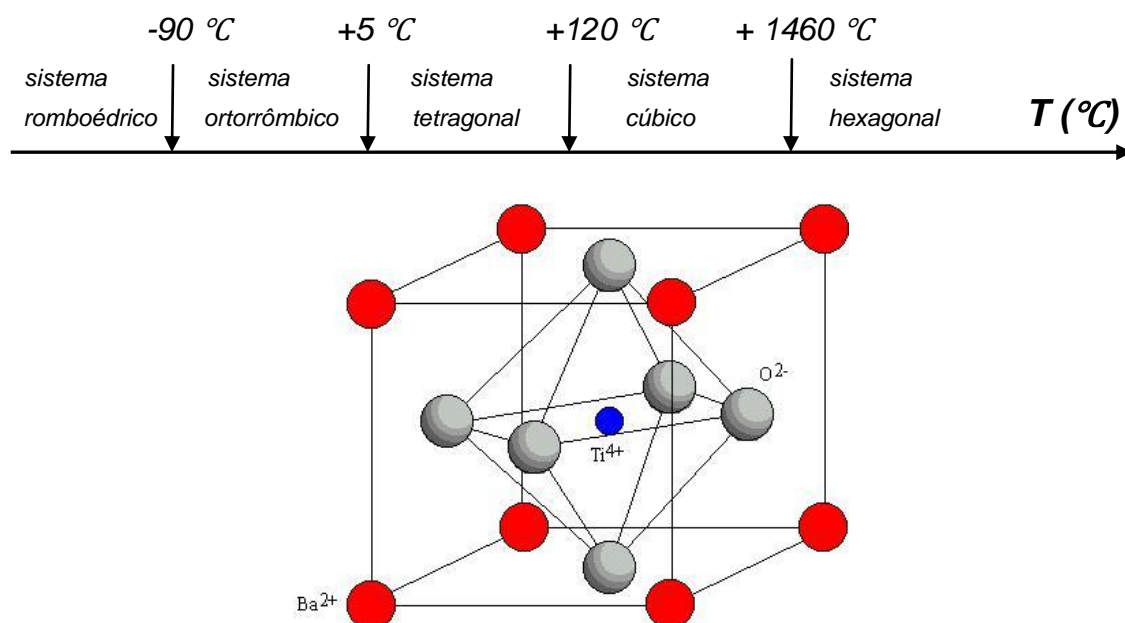


FIG. 1. Estrutura cúbica da perovskita BaTiO₃

Acima de 120 °C, as vibrações da rede na estrutura BaTiO₃ promovem o deslocamento aleatório do íon Ti⁴⁺ em torno de sua posição central, não resultando em assimetria ou polarização observáveis. Esse comportamento caracteriza a estrutura cúbica, que é paraelétrica. A estrutura cúbica pode apresentar momento de dipolo elétrico permanente se um campo elétrico é aplicado. Entretanto, abaixo de 120 °C, o íon Ti⁴⁺ e o arranjo octaédrico de íons O²⁻ se deslocam assimetricamente causando um momento de dipolo elétrico permanente na célula unitária. Uma vez que, na rede cristalina, os octaedros de oxigênio estão acoplados, as células unitárias vizinhas também serão polarizadas dando origem a uma estrutura de domínios. Os domínios são pequenos volumes do material cujos momentos de dipolo elétrico se alinham na mesma direção. Esse fenômeno caracteriza a estrutura tetragonal, que é ferroelétrica. O grande raio iônico do Ba resulta em aumento do tamanho da célula unitária e, aliado à carga formal do íon Ti⁴⁺, contribui para o grande momento de dipolo elétrico da estrutura ($\mu = \text{carga} \times \text{distância}$) e a alta constante dielétrica do BaTiO₃.

BaTiO₃ também possui propriedade piezoelétrica [KINGERY *et al*, 1975] sendo capaz de desenvolver uma diferença de potencial quando submetido a stress de compressão ou expansão. De modo análogo, a aplicação de um campo

elétrico resulta em variação de comprimento do cristal. A intensidade da deformação é proporcional ao coeficiente piezoelétrico (ANEXO I) do material.

Além da dependência com a temperatura, campo elétrico e stress mecânico, as propriedades elétricas de BaTiO₃ também dependem do tamanho de partícula. A diminuição da constante dielétrica e a inesperada estabilização da fase paraelétrica, à temperatura ambiente, em pequenas partículas é conhecida como efeito de tamanho [ARLT *et al*, 1985; FREY & PAYNE, 1996]. Alguns autores também relatam uma diminuição da temperatura de transição enquanto outros propõem que a temperatura crítica não é afetada. Entretanto, a transição se torna difusa [LOBO *et al*, 1995] e o calor de transição diminui com o decréscimo do tamanho de partícula. O efeito de tamanho ocorre em partículas de BaTiO₃ abaixo de 10-35 nm [UCHINO *et al*, 1989; TAKEUCHI *et al*, 1997; FREY & PAYNE, 1996; WADA *et al*, 2000; ZHAO *et al*, 2004; SMITH *et al*, 2008].

É muito difícil separar o efeito de tamanho de outros fatores que também podem contribuir para a estabilização da fase cúbica. A presença de defeitos, impurezas como íons hidróxido, porosidade, stress interno ou interfacial, além do estado de agregação, podem afetar a estabilidade da fase tetragonal [NOMA *et al*, 1996; LI & SHIH, 1997; WADA *et al*, 2000; ZHAO *et al*, 2004]. Assim, os comportamentos de pós, cerâmicas densas, compósitos e filmes serão distintos entre si.

Em materiais mono-cristalinos, a desestabilização da fase tetragonal tem sido atribuída à existência de um campo de despolarização (que ocorre para compensação de cargas superficiais) ou pela diminuição de dipolos superficiais. LI & SHIH (1997) mostraram que a formação de *clusters* permitiu a transição tetragonal e explicaram a estabilização da fase ferroelétrica pela redução da energia de despolarização. TAKEUCHI e colaboradores (1997) propuseram que monocristais de BaTiO₃ fossem constituídos de um núcleo tetragonal recoberto por uma camada externa cúbica.

Em materiais policristalinos, a extensão da polarização dependerá da mobilidade da parede dos domínios. Esta é afetada pela presença de impurezas e poros que dificultam o seu deslocamento, pelo tamanho do grão, pelo stress imposto por partículas ou grãos vizinhos e pela presença de outras

fases [KINGERY *et al*, 1975]. Recentemente, compósitos preparados por sinterização a 750 °C, a partir de t-BaTiO₃ e nanotubos de carbono (NTC) de parede múltipla, não apresentaram transição ferroelétrica, o que foi atribuído ao stress imposto pela fase NTC [HUANG, GAO & SUN, 2005].

2.3. Ferrita de cobalto- estrutura e propriedades

As ferritas são cerâmicas ferrimagnéticas agrupadas, de acordo com a sua estrutura cristalina, nas classes espinélio, hexagonal e granada. As ferritas da classe espinélio incluem óxidos, principalmente, e sulfetos de fórmula molecular AB₂X₄ (A, B= cátions metálicos; X= O, S). Os óxidos contendo cátions di- e trivalentes são os mais importantes como materiais magnéticos [VALENZUELA, 1994].

A estrutura de espinélio é descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos (FIGURA 2). A ocupação dos sítios depende do tipo de cátion, do método de preparação e das condições de tratamento térmico. Os espinélios possuem uma distribuição de cátions do tipo (A_xB_{1-x})_{tetra}[A_{1-x}B_{1+x}]_{octa}. No espinélio normal, x=1. CoFe₂O₄ apresenta estrutura de espinélio invertido ou parcialmente invertido, com x≈0 [KINGERY, 1975; HENCH & WEST, 1990; VALENZUELA, 1994]. O parâmetro (1-x) é considerado o grau de inversão.

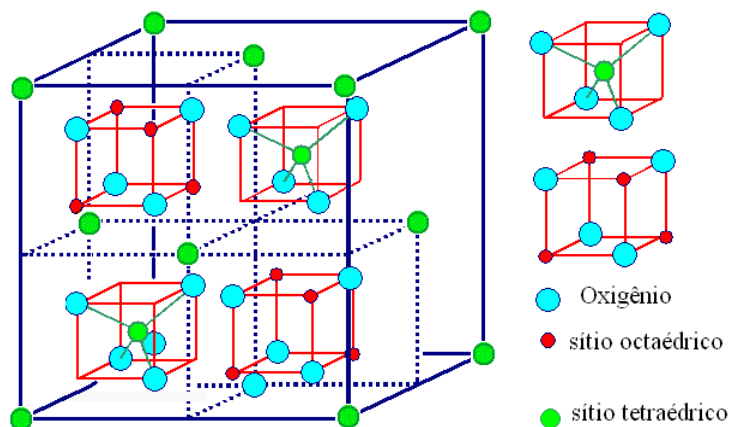


FIG. 2. Estrutura do espinélio CoFe₂O₄

O acoplamento magnético nos espinélios é mediado por átomos de O, resultando em interação de super-troca [HENCH & WEST, 1990;

VALENZUELA, 1994]. Devido à geometria dos orbitais envolvidos, a maior interação de super-troca é a que ocorre entre spins de átomos situados em sítios octaédricos e tetraédricos vizinhos. Desse modo, a estrutura espinélio apresenta duas sub-redes magnéticas definidas pelos dois tipos de sítios cristalográficos. Na estrutura de espinélio invertido CoFe_2O_4 , o ordenamento anti-paralelo dos spins das duas sub-redes resulta em cancelamento dos momentos magnéticos do Fe^{+3} , de modo que o ferrimagnetismo da estrutura é atribuído apenas ao Co^{+2} .

A magnetização do cristal de CoFe_2O_4 tem caráter anisotrópico ou seja, depende da orientação. O forte fluxo magnético promovido pela interação de super-troca é dirigido ao longo das direções de magnetização fácil que, geralmente, coincidem com os eixos cristalográficos. A anisotropia magneto-cristalina está relacionada ao acoplamento spin-órbita. Em materiais policristalinos, a magnetização observada corresponde a um valor médio.

A magnetostricção (ANEXO I) é outra importante propriedade, também relacionada ao acoplamento spin-órbita. A reorientação dos spins sob a influência de um campo externo tende a mudar a orientação dos orbitais, resultando em uma modificação do comprimento do cristal. CoFe_2O_4 possui magnetostricção negativa, o que implica em aumento da magnetização relacionado à diminuição de comprimento ou sob stress compressivo. A grande intensidade da magnetostricção permite a utilização de CoFe_2O_4 como componente magnético em compósitos magnetoelétricos.

A energia magnética total de um cristal ferrimagnético é minimizada pelo ordenamento anti-paralelo dos spins ao longo das direções fáceis, minimizando as energias de troca e anisotropia, e também pela formação de domínios que reduzem a energia magneto-estática. A estrutura de domínios em partículas muito pequenas é diferente do observado em estruturas *bulk*. Existe um diâmetro crítico abaixo do qual a formação de uma parede de domínio resulta em aumento da energia total. O tamanho de mono-domínio para CoFe_2O_4 tem sido estimado no intervalo 40-80 nm [BERKOVITZ & SCHUELE, 1959; CHINNASAMY *et al*, 2003].

A existência de múltiplos domínios separados por paredes governa o comportamento magnético. Os processos de magnetização e reversão da magnetização, dirigidos por um campo externo, são caracterizados por histerese. Remanência, coercividade e magnetização permanente são explicados pela resistência ao deslocamento da parede dos domínios.

As propriedades físicas de CoFe_2O_4 dependem da distribuição dos cátions em sítios octa- e tetraédricos, assim como da relação estequiométrica Co/Fe. Nanopartículas de CoFe_2O_4 preparadas por co-precipitação apresentaram maior magnetização de saturação em composições ricas em Fe, enquanto a coercividade foi maior em composições ricas em Co [SALAZAR-ALVAREZ *et al*, 2007]. O alto campo coercivo tem sido explicado pela anisotropia resultante da presença de Co em sítio octaédrico [WOLF, 1957; SLONCZEWSKI, 1958]. Por sua vez, o mecanismo de condução elétrica é atribuído aos portadores de carga, elétrons e buracos, decorrentes da presença de Fe^{+2} e Co^{+3} em sítios octaédricos. A maior mobilidade dos elétrons em relação aos buracos explica a maior condutividade elétrica quando a ocupação de Fe em sítio octaédrico aumenta em detrimento da ocupação de Co [JONKER, 1959; NA, LEE & PARK, 1992; SIVAKUMAR *et al*, 2007].

O comportamento magnético dos espinélios depende da temperatura. O aumento da vibração térmica dos átomos torna aleatória a direção dos momentos magnéticos que se encontram alinhados à baixa temperatura. Como consequência, a magnetização é máxima a 0 K. Acima de 0 K, a magnetização decresce rapidamente até atingir o zero na temperatura de Curie, que representa a transição entre os estados ferrimagnético e paramagnético. CoFe_2O_4 apresenta temperatura de transição de 793 °C (VALENZUELA, 1994).

O efeito das vibrações térmicas é maior em partículas muito pequenas, especialmente no caso de baixa anisotropia. Abaixo do limite de 4-10 nm [GRIGOROVA *et al*, 1998; QU *et al*, 2006; SONG & ZHANG, 2006], os momentos magnéticos assumem orientações aleatórias, à temperatura ambiente, resultando em comportamento superparamagnético.

2.4. Materiais magnetoelétricos e suas aplicações

Componentes elétricos e magnéticos estão presentes em vários aspectos da tecnologia moderna. A possibilidade de combinação de propriedades elétricas e magnéticas em uma mesma estrutura amplia o cenário de aplicação dos materiais, não só pela coexistência destas propriedades mas também pela possibilidade de interação entre elas (SURYANARAYANA, 1994). A presença de duas ordens ferróicas, por ex. ferroeletricidade e ferrimagnetismo, que interagem entre si caracteriza os materiais magnetoelétricos [SCHMID, 1994; SPALDIN & FIEBIG, 2005; TOKURA, 2006; CHEONG, 2007].

O acoplamento entre propriedades elétricas e magnéticas, conhecido como efeito magnetoelétrico (ME), permite a interconversão entre os dois tipos de energia e pode resultar no desenvolvimento de novos dispositivos de memória caracterizados por escrita elétrica e leitura magnética. As memórias baseadas em materiais ME combinariam a rapidez e o baixo consumo de energia das atuais memórias de acesso aleatória ferroelétricas (FeRAMs) e a alta densidade de armazenamento das memórias de acesso aleatório magnéticas (MRAMs) [SCOTT, 2007]. Os compostos ME também são importantes para o desenvolvimento dos dispositivos de memória de quatro estados [GAJEK, 2007]. Nestes, a polarização elétrica P e a magnetização M combinadas originariam quatro diferentes estados de memória ($P+$, $M+$), ($P+$, $M-$), ($P-$, $M-$), ($P-$, $M+$), ampliando de forma significativa a capacidade de armazenamento e a velocidade de processamento para além do modo binário atual. Outras importantes aplicações são os transdutores, equipamentos de ultra-som, sensores de pressão, de campo magnético e de corrente elétrica. Estes dispositivos, atualmente já projetados a partir das propriedades piezoelétricas ou magnetostritivas dos materiais ferróicos, poderiam operar com um grau de liberdade adicional nos materiais magnetoelétricos [SCOTT, 2007].

Os materiais ME podem ser monofásicos ou compósitos. Os monofásicos são bastante raros porque os requisitos para a coexistência de magnetismo e ferroeletricidade em uma única fase são mutuamente excludentes [RAMESH & SPALDIN, 2007; CHEONG & MOSTOVOY, 2007]. Além disso, a interconversão entre campo elétrico e campo magnético em compósitos é até

duas ordens de grandeza maior que nos materiais de fase única [CORRAL-FLORES *et al*, 2006; IZYUMSKAYA, ALIVOV & MORKOÇ, 2009] e pode se manifestar à temperatura ambiente, o que justifica o interesse que os ME na forma de compósitos têm despertado. A maior parte dos compósitos cerâmicos ME já estudados é constituída por um componente magnético na forma de ferrita, principalmente espinélio, e um óxido piezoelétrico do tipo perovskita.

Nos materiais compósitos, o efeito ME depende do grau de acoplamento mecânico entre as fases constituintes e da capacidade de transmissão de stress via deformação mecânica [SURYANARAYANA, 1994]. O acoplamento mecânico depende das características intrínsecas às fases, magnetostrição e piezoeletricidade, e de características micro-estruturais como dispersão das fases, área interfacial, tamanho, distribuição de tamanho e morfologia de grão, porosidade e presença de fases secundárias. Tais características podem ser melhoradas através do método de síntese.

2.5. O método sol-gel

O processo sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial, em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos metálicos sobre vidros (HIRATSUKA *et al*, 1995). Atualmente, o método sol-gel tem sido utilizado para a preparação de pós, monólitos e filmes (MACKENZIE, 2003) de alta pureza e homogeneidade, oferecendo maior possibilidade de controle da estequiometria, tamanho e morfologia das partículas. Além disso, a baixa temperatura de processamento e a utilização na síntese de compósitos tornam o processo sol-gel especialmente atraente.

Transição sol-gel: é quando um sol sofre gelificação, aumentando sua viscosidade e originando um sólido elástico (gel). O gel pode ser formado por polimerização (gel polimérico) ou agregação de partículas coloidais sujeita às condições físico-químicas do meio (gel coloidal) (KLEIN, 1994). Em qualquer dos casos, a rede tridimensional sólida do gel retém uma fase líquida em seus poros.

Química sol-gel: é baseada em mecanismos de hidrólise e condensação de precursores contendo o(s) metal(is) de interesse, dando origem a uma rede óxido M-O-M na forma de gel úmido (KLEIN, 1994; BRINKER & SCHERER,

1990). Há dois tipos de precursor: uma solução aquosa de um sal inorgânico ou um composto metalorgânico (LIVAGE *et al*, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990) dissolvido em álcool.

Na prática, a estrutura e a morfologia da rede óxido e, portanto, a natureza do produto final dependerão das contribuições relativas das reações de hidrólise e condensação. Essas contribuições podem ser controladas variando as condições experimentais: tipo de metal, natureza do ligante orgânico, estrutura molecular do precursor, razão água/alcóxido, catalisador, solvente, temperatura, concentração do alcóxido [BRINKER & SCHERER, 1990].

Precusores metalorgânicos: são metais/metalóides ligados indiretamente a grupamentos orgânicos. Os mais comuns são os alcóxidos de Si, Al e de metais de transição como Ti. Esses últimos são muito mais reativos por serem mais eletropositivos e, portanto, mais sujeitos ao ataque nucleofílico da água, na hidrólise, e de outro grupo alcóxido, no processo de condensação (LIVAGE *et al*, 1988). A modificação química da molécula dos alcóxidos de metais de transição [LIVAGE, HENRY & SHANCHEZ, 1988] é necessária para controle da reatividade e obtenção de produtos homogêneos.

Etapas da produção de materiais cerâmicos pelo método sol-gel: as reações de hidrólise e condensação do precursor produzem, inicialmente, um sol e, a seguir, um gel úmido (FIGURA 3). As etapas de envelhecimento e secagem do gel úmido produzem um precursor amorfo. O tratamento térmico do precursor produz um material cerâmico de alta pureza, que pode ser denso ou poroso de acordo com as condições do tratamento térmico. A partir do sol, também podem ser produzidos filmes ou nanopartículas.

Envelhecimento: são mudanças na estrutura e nas propriedades após a gelificação (AERGETER, 1989). Durante o envelhecimento ocorrem os processos de polimerização, sinerese e formação de pescoços, levando ao aumento da conectividade e fortalecimento do gel.

Tratamento térmico: após secagem, o tratamento térmico do gel é feito por calcinação e sinterização. No processo de calcinação, podem ser produzidos materiais cristalinos.

No processo de sinterização, as altas temperaturas têm o objetivo de reduzir a porosidade e obter um corpo denso e de maior resistência mecânica. A redução da porosidade resulta também em diminuição do volume e da área superficial. Há vários mecanismos de sinterização, todos envolvendo a eliminação de poros e a formação do contorno do grão na interface entre partículas de orientação cristalográfica diferente (VALENZUELA, 1994).

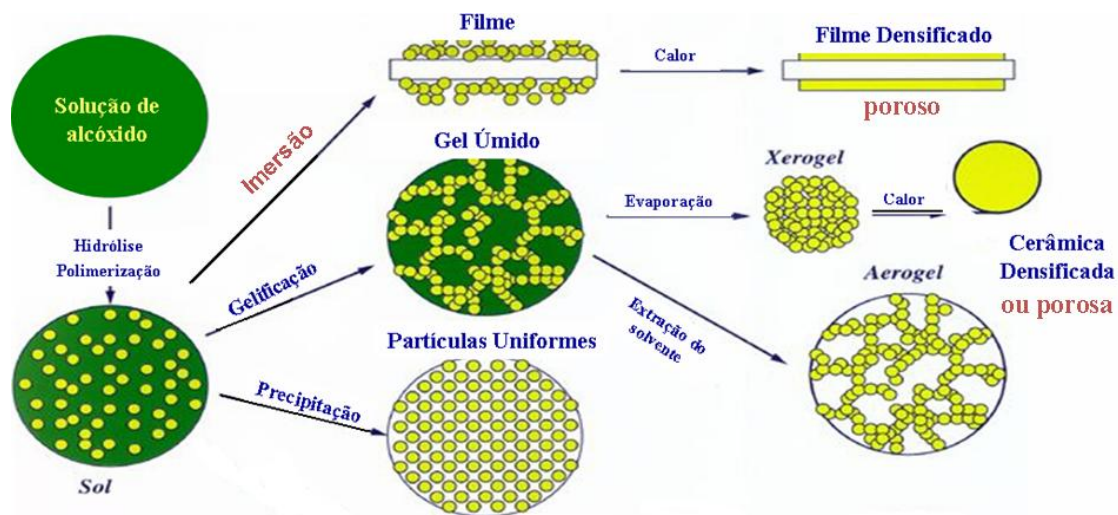


FIG. 3. Produção de materiais cerâmicos pelo processo sol-gel

Ao final do processo de sinterização, poros remanescentes podem se tornar isolados e originar porosidade intragranular, resultando em deterioração de propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas (VALENZUELA, 1994).

A resistência mecânica do material sinterizado é inversamente proporcional à porosidade e ao tamanho do grão. Os fatores temperatura e tempo de sinterização podem ser controlados de modo a reduzir a porosidade, mas pode ocorrer, simultaneamente, o crescimento excessivo do grão.

2.6. Preparação de compósitos espinélio-perovskita

O principal método de preparação de compósitos ME tem sido o de mistura mecânica ou física, no qual os constituintes na forma de pó são misturados,

prensados e tratados termicamente em alta temperatura para produzir corpos densos [KOTHALE *et al*, 2002; MAHAJAN *et al*, 2002; SARAH & SURYANARAYANA, 2003; KADAM *et al*, 2003; KANAMADI *et al*, 2009]. As principais desvantagens desse método são a baixa densidade, grande tamanho de grão e, principalmente, dispersão insuficiente, resultando em redução do acoplamento mecânico e problemas de percolação e perda de polarização. Todos esses fatores contribuem para a diminuição do efeito magnetoelétrico.

Recentemente, o método sol-gel tem sido utilizado para melhorar a dispersão de ferritas em matrizes constituídas de óxidos piezoelétricos. Além de melhorar a dispersão, são obtidos menores tamanhos de partícula, o que facilita a sinterização. O método sol-gel também permitiria a obtenção de nanopartículas com estrutura *core-shell*, constituídas de um núcleo magnético revestido por uma camada piezoelétrica, segundo CORRAL-FLORES e colaboradores (2010). Teoricamente, este tipo de material apresenta maior homogeneidade, menor tamanho de partícula, maior acoplamento mecânico entre as fases e maior densidade. Além disso, a perda de polarização é minimizada mesmo quando é utilizada uma grande concentração de fase magnética. Partículas com estrutura *core-shell* são consideradas blocos construtores ideais para a fabricação de cerâmicas ME densas.

Compósitos $x\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}(1-x)\text{BaTiO}_3$ ($x=0,2-0,6$) foram preparados por mistura física e por método sol-gel para obter maior dispersão, menor tamanho de grão, maior densidade e maior acoplamento mecânico entre as fases. O uso de sol-gel resultou em compósitos *bulk* com 95% da densidade teórica e tamanho de grão médio de 2 μm . O método de mistura mecânica, nas mesmas condições, apresentou densidade de 88% e tamanho de grão heterogêneo. As diferenças em micro-estrutura também determinaram diferenças nas propriedades elétricas e magnéticas dos dois tipos de compósito. O uso do método sol-gel resultou em maior constante piezoelétrica e em propriedade magnetoelétrica três vezes maior que a observada nos compósitos obtidos por mistura [CORRAL-FLORES *et al*, 2006].

Compósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ com diferentes micro-estruturas foram preparados por sol-gel usando: i) ferrita como fase dispersa na matriz ferroelétrica; ii) fase ferroelétrica dispersa na matriz magnética. Um

comportamento magnetolétrico mais intenso foi observado no compósito contendo CoFe_2O_4 como fase dispersa. A intensidade foi muito afetada pela temperatura e tempo de tratamento térmico, devido a alterações da microestrutura [DUONG & GROESSINGER, 2007a].

Compósitos $_{0,5}\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}_{0,5}\text{BaTiO}_3$ preparados por sol-gel apresentaram magnetização de saturação (72 emu/g) próximo ao esperado em CoFe_2O_4 *bulk*, apesar do pequeno tamanho de partícula magnética (10 nm) [DUONG *et al*, 2007b].

A dispersão de um ferrofluido contendo CoFe_2O_4 em matriz sol-gel de BaTiO_3 [CORRAL-FLORES *et al*, 2010] resultou em nanopartículas magnéticas com estrutura *core-shell*, segundo os autores. O aumento da concentração de fase magnética de 20 até 60% resultou em aumento e redução do tamanho de partícula das fases CoFe_2O_4 e BaTiO_3 , respectivamente, acompanhados pelo aumento do parâmetro de rede da ferrita e aumento do grau de tetragonalidade da estrutura BaTiO_3 . O inesperado aumento da distorção tetragonal com a diminuição de tamanho das partículas de BaTiO_3 foi explicado pela deformação induzida pelo crescimento epitaxial da fase ferroelétrica sobre o núcleo de CoFe_2O_4 .

O método sol-gel também foi utilizado com modificações destinadas a otimizar a dispersão dos constituintes. REN e colaboradores (2005) prepararam compósitos a partir de alcóxido de Ti modificado com ácido cítrico e solução de Co^{+2} , Fe^{+3} e Ba^{+2} estabilizadas com EDTA. A resistividade elétrica ($\approx 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) em compósito contendo 20% de CoFe_2O_4 foi superior às das fases simples, à temperatura ambiente.

Um precursor sol-gel modificado por polivinilpirrolidona (PVP) foi usado no preparo de filme espesso $_{(0,21)}\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}_{(0,79)}\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ por deposição por *spin coating* [WAN *et al*, 2006]. O uso de PVP resultou em aumento da viscosidade do precursor e diminuição da velocidade de condensação produzindo filmes livres de trincas. A reduzida coercividade do filme foi atribuída à presença de stress residual na estrutura CoFe_2O_4 .

Atualmente, a preparação de cerâmicas ME encontra alguns desafios [MITOSERIU & BUSCAGLIA, 2006; NAN *et al*, 2008]. As altas temperaturas de

tratamento térmico necessárias para produzir materiais densos frequentemente resultam em reação interfacial. A difusão atômica entre as fases constituintes é difícil de controlar e pode levar à formação de misturas eutéticas na região do contorno do grão, produzindo defeitos cristalinos e fases líquidas, além da dopagem da região interfacial. Todos esses fatores, aliados à presença de porosidade, contribuem para a deterioração das propriedades elétricas e magnéticas. Além disso, a alta concentração de fase magnética, de menor resistência elétrica, resulta em alta percolação, tornando a polarização elétrica difícil.

Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos pós

3.1.1. Titanato de bário

O procedimento de síntese de BaTiO_3 foi baseado em HWANG (2004), com modificações.

Uma solução de tetraisopropóxido de Ti 30% v/v foi preparada por diluição em isopropanol a 5 °C. O alcóxido foi modificado com a adição de ácido acético glacial, sob agitação constante, na proporção 1:1,5 v/v (pH \approx 4). A modificação de tetraisopropóxido de Ti ocorre pela substituição de grupos alcóxido por grupos acetato [LIVAGE, HENRY & SHANCHEZ, 1988] e tem como objetivo diminuir a velocidade de hidrólise, minimizando a formação de TiO_2 .

A seguir, uma solução aquosa de acetato de Ba foi adicionada, gota a gota, obedecendo a relação estequiométrica $\text{Ba/Ti} = 1,02$. Todas as etapas foram executadas sob atmosfera de N_2 . A solução resultante foi agitada até ocorrer gelificação (\approx 7h) e, em seguida, transferida para um frasco plástico fechado para envelhecimento.

Após 5 dias, o gel úmido foi submetido a secagem controlada com gradiente de 5 °C/min até 110 °C, mantendo a temperatura final por 24h. O gel seco foi macerado e resultou em um pó de cor branca amarelada, precursor de BaTiO_3 . O pó precursor (amostra BØ) foi tratado termicamente a 500, 600, 700, 900 e 1100 °C (2h) resultando nas amostras identificadas como B5 (pó cinza escuro), B6, B7, B9 e B11 (pós brancos).

3.1.2. Ferrita de cobalto

O procedimento foi baseado em SILVA (1998).

Uma solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com relação estequiométrica $\text{Co:Fe} = 1:2$ foi mantida sob agitação, a 70 °C, por 1h. A seguir foi adicionado NH_4OH 25%, resultando em uma solução de pH 10 que foi mantida por mais 1h, sob agitação, a 70 °C.

Após repouso por 1 noite, o precipitado obtido foi lavado até pH 7, centrifugado e liofilizado por 96h. O pó liofilizado (amostra FØ), precursor de CoFe_2O_4 , foi tratado termicamente a 300, 500, 700, 900 e 1100 °C (2h) resultando nas amostras F3, F5, F7, F9 e F11, constituídas de pós de cor marrom escura. Amostras do precipitado obtido após lavagem (pH=7) foram submetidas a secagem controlada a 110 °C (24 h), calcinadas e identificadas como SØ, S3, S5, S7, S9 e S11.

3.1.3. Compósitos CoFe_2O_4 - BaTiO_3

Os materiais compósitos foram obtidos segundo três diferentes preparações, baseadas nas rotas de síntese descritas nos itens 3.1.1 e 3.1.2, mantendo sempre a relação BaTiO_3 - $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 1,3:1,0$ p/p.

i) a preparação baseada na dispersão do precursor da ferrita no gel de BaTiO_3 , descrita no item 3.1.3.1, teve como objetivo obter menor tamanho de partícula e aumentar a dispersão das fases constituintes em relação ao método de mistura comumente descrito na literatura. Essa preparação será identificada como **dispersão**. A dispersão foi preparada usando ferrita seca em estufa a 110 °C e ferrita liofilizada.

ii) uma preparação baseada em mistura de pós precursores, descrita no item 3.1.3.2, foi utilizada como referência para avaliação geral dos resultados obtidos. Essa preparação será identificada como **mistura de precursores**.

iii) uma segunda preparação baseada em mistura de pós calcinados (item 3.1.3.3) foi utilizada para auxiliar na interpretação das medidas de espectroscopia de impedância realizadas em pastilhas. Essa preparação será referida como **mistura mecânica**.

3.1.3.1. Dispersão

O precursor de CoFe_2O_4 foi preparado de acordo com o item 3.1.2 e, após a etapa de liofilização, foi dispersado no gel úmido (CORRAL-FLORES *et al*, 2006) preparado de acordo com o item 3.1.1. A dispersão do precursor de CoFe_2O_4 no gel foi feita mecanicamente, originando um gel marrom escuro. As etapas seguintes, envelhecimento e secagem, foram as mesmas descritas no item 3.1.1. O pó marrom claro resultante da secagem (amostra CØ) foi tratado

termicamente a 500, 700, 900 e 1100 °C, originando as amostras C5, C7, C9 e C11, constituídas de pós de cor marrom escura. O mesmo procedimento foi repetido usando ferrita seca em estufa a 110 °C e originou as amostras E5, E7, E9 e E11.

3.1.3.2. Mistura de precursores

Os precursores de BaTiO₃ e de CoFe₂O₄ foram preparados separadamente como descrito nos itens 3.1.1 e 3.1.2. Os pós obtidos (ferrita liofilizada e gel seco previamente macerado) foram macerados em gral de porcelana. A mistura de precursores obtida (amostra M1Ø) foi tratada termicamente a 500, 700, 900 e 1100 °C, originando as amostras M5, M7, M9 e M11.

3.1.3.3. Mistura mecânica

Os pós precursores de CoFe₂O₄ e de BaTiO₃ foram calcinados previamente a 500 e 700 °C (2h), respectivamente. Após calcinação, os pós cristalinos foram misturados mecanicamente e macerados em gral de porcelana originando a amostra identificada como M2Ø.

3.2. Preparação das pastilhas

As amostras FØ, BØ, CØ, M1Ø e M2Ø foram calcinadas a 1000 °C (30 min) para eliminação de carbonato residual resultante da decomposição de acetato, minimização do crescimento e da agregação das partículas.

Após calcinação, os pós foram prensados na forma de pastilhas ($\approx 1,1\text{cm} \times 0,15\text{cm}$) a uma pressão de 7 Kgf/cm² (7 s). As pastilhas “verdes” foram sinterizadas a 1200 °C (10h), originando as amostras identificadas como Fp, Bp, Cp, M1p e M2p, respectivamente. A amostra CØ também foi calcinada a 1000 °C (30 min), prensada nas mesmas condições descritas anteriormente e sinterizada a 1100 °C (10 h), originando a pastilha Cpp.

A TABELA 1 mostra uma relação completa das amostras de pó e de pastilhas.

TAB. 1. Descrição das amostras de pó e pastilhas

Código	Descrição	Forma	Calcinação		Sinterização	
			T (°C)	Tempo (min)	T (°C)	Tempo (h)
FØ	Precursor	pó			-	-
F3, S3	CoFe ₂ O ₄	pó	300	120	-	-
F5, S5	CoFe ₂ O ₄	pó	500	120	-	-
F7, S7	CoFe ₂ O ₄	pó	700	120	-	-
F9, S9	CoFe ₂ O ₄	pó	900	120	-	-
F11, S11	CoFe ₂ O ₄	pó	1100	120	-	-
BØ	Precursor	pó			-	-
B5	BaTiO ₃	pó	500	120	-	-
B6	BaTiO ₃	pó	600	120	-	-
B7	BaTiO ₃	pó	700	120	-	-
B9	BaTiO ₃	pó	900	120	-	-
B11	BaTiO ₃	pó	1100	120	-	-
M1Ø, M2Ø	Precursor	pó			-	-
M5	Mistura de precursores	pó	500	120	-	-
M7	Mistura de precursores	pó	700	120	-	-
M9	Mistura de precursores	pó	900	120	-	-
M11	Mistura de precursores	pó	1100	120	-	-
CØ	Precursor	pó			-	-
C5, E5	Dispersão	pó	500	120	-	-
C7, E7	Dispersão	pó	700	120	-	-
C9, E9	Dispersão	pó	900	120	-	-

Código	Descrição	Forma	Calcinação		Sinterização	
			T (°C)	Tempo (min)	T (°C)	Tempo (h)
<i>C11, E11</i>	Dispersão	pó	1100	120	-	-
<i>Fp</i>	CoFe ₂ O ₄	pastilha	1000	30	1200	10
<i>Bp</i>	BaTiO ₃	pastilha	1000	30	1200	10
<i>M1p</i>	Mistura de precursores	pastilha	1000	30	1200	10
<i>M2p</i>	Mistura mecânica	pastilha	1000	30	1200	10
<i>Cp</i>	Dispersão	pastilha	1000	30	1200	10
<i>Cpp</i>	Dispersão	pastilha	1000	30	1100	10

3.3. Caracterização

A seguir são descritas as técnicas e os equipamentos utilizados. A caracterização dos materiais foi feita em amostras de pós precursores, pós cristalinos ou pastilhas sinterizadas, dependendo da técnica e do objetivo.

3.3.1. Análise Térmica

A caracterização por DTA/TG dos pós precursores foi feita em equipamentos Netzsch STA 409EP (Lab. Materiais Poliméricos Multi-Componentes–Dep. Química–UFMG) e TA Instrument 2960 SDT (Lab. Química de Nanoestruturas–CDTN) com gradiente de temperatura de 10°C/min até 1400 °C, sob atmosfera de ar, usando cadinho de Al₂O₃. A análise termogravimétrica (TG) forneceu informações sobre o padrão de decomposição térmica dos precursores, assim como a estabilidade do resíduo final. A análise térmica diferencial (DTA) permitiu obter informações sobre os processos de combustão e formação de fase cristalina.

3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR dos pós calcinados a 500, 700, 900 e 1100 °C foram obtidos utilizando um equipamento Bomem, modelo MB102 (Infra-estrutura CDTN). Iodeto de cério foi utilizado como veículo. Pela técnica FTIR, foram identificadas alterações na estrutura química dos materiais e fases químicas não detectadas por DRX.

3.3.3. Espectroscopia Micro-Raman

O espectro Raman dos pós calcinados a 900 e 1100 °C e das pastilhas sinterizadas a 1200 °C foi obtido em um espectrômetro T64000 Horiba-Jobin-Yvon com monocromador triplo equipado com detector CCD e microscópio, laser de excitação Ar 514,5 nm, objetiva de 100x e potência de 1 mW para evitar aquecimento da amostra (Lab. Espectroscopia Micro-Raman–Dep. Física–UFMG). O uso da técnica permitiu a identificação da distorção tetragonal não detectada por DRX e a caracterização da fase cristalina de BaTiO₃, além de informações sobre defeitos e fases secundárias.

3.3.4. Difratometria de Raios X

A caracterização preliminar das fases cristalinas em pós calcinados a 300, 500, 600, 700, 900 e 1100 °C foi realizada através de um difratômetro Rigaku Geiger-Flex 2037; CuK α = 1,54051, velocidade de varredura = 8° 2 θ /min (Infra-estrutura CDTN). A partir dos dados de DRX, o tamanho de cristalito foi estimado usando a equação de Scherrer [JENKINS & SNYDER, 1996]. Os difratogramas das pastilhas sinterizadas também foram obtidos nas mesmas condições.

3.3.5. Determinação do Tamanho de Cristalito

Cristalitos maiores que 1 μ m [JENKINS & SNYDER, 1996] possuem número de planos cristalinos suficientemente grande para produzir uma largura de pico que é afetada apenas por efeitos instrumentais e pela presença de micro-stress. Materiais de pequeno tamanho de cristalito apresentam picos alargados como consequência do número reduzido de planos cristalinos. O efeito de

alargamento foi utilizado para calcular o tamanho de cristalito através da equação de Sherrer:

$$L = \lambda / (\beta \cos \theta)$$

λ – comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$

$\beta^2 = B^2 - Y^2$ (B e Y correspondem, respectivamente, aos valores de largura à meia altura obtidos da amostra e do padrão de quartzo)

θ – ângulo de reflexão

Neste trabalho, apenas os alargamentos 15% maiores que a largura à meia altura do padrão de quartzo foram considerados significativos, resultando em um limite de quantificação para tamanho de cristalito igual a 130 nm.

3.3.6. Refinamento Rietveld

O refinamento de dados de difração de raios X, utilizando o programa FullProf, foi feito com o objetivo de estimar, de forma comparativa, os tamanhos de cristalito, parâmetros de rede e micro-stress das fases CoFe_2O_4 e BaTiO_3 em amostras simples e de compósitos calcinadas a 900 e 1100 °C. Devido à baixa solubilidade do íon Ba^{+2} na rede óxido em comparação à do íon Ti^{+4} , a relação estequiométrica Ba/Ti também foi avaliada.

O uso da técnica de refinamento pressupõe a existência de um modelo estrutural próximo do real para evitar problemas de divergência ou convergência para falsos mínimos. Neste trabalho, as fases cristalinas majoritárias utilizadas como modelo foram i) espinélio CoFe_2O_4 (JCPDS-22-1086, 1997)/grupo de simetria espacial $Fd3m$; ii) c- BaTiO_3 (JCPDS-01-0104, 1997)/ $Pm3m$ ou iii) t- BaTiO_3 (JCPDS-05-0626)/ $P4mm$, dependendo das informações preliminares fornecidas por DRX (Seção 4.1.2) e por espectroscopia Micro-Raman (Seção 4.1.4).

A função de perfil escolhida foi a pseudo-Voight Thompson-Cox-Hastings com divergência axial devido a sua capacidade de modelar perfis de difração alargados. A função pseudo-Voight é uma combinação de funções de perfil gaussianas e lorentzianas.

Os resíduos $R_{ponderado}$ e $R_{esperado}$ [YOUNG, 1998], assim como o parâmetro $S=R_{ponderado}/R_{esperado}$ (ANEXO II), foram usados para avaliar a convergência e a qualidade do ajuste.

Os dados foram coletados em um difratômetro Siemens D5000 (Infra-estrutura Dep. Química–UFMG) usando radiação $CuK\alpha$, monocromador de grafite e incrementos $2\theta = 0,05^\circ$. As amostras foram mantidas sob rotação a 60 rpm para prevenir orientação preferencial dos cristalitos. Um porta-amostras de SiC foi usado para reduzir o *background*.

3.3.7. Análise Química por Ativação Neutrônica

As amostras e padrão de referência (NIST-0523) foram pesadas em tubos de polietileno e, a seguir, irradiadas no reator nuclear TRIGA MARK I IPR–R1 (Infra-estrutura–CDTN) por 5 min (para determinação de Ba e Ti, usando meias-vidas curtas) e 8 h (para determinação de Fe e Co, usando meias-vidas longas). Após o tempo de decaimento dos radionuclídeos interferentes, foi executada a espectrometria gama em um detector de germânio, HPGe, CANBERRA modelo GC5019.

3.3.8. Micro-análise

A composição química elementar de micro-regiões de pastilhas dos materiais compósitos foi feita em um equipamento JEOL JKA 8900RL (Laboratório de Microanálises–UFMG/CDTN) utilizando espectrometria de dispersão de energia (EDS). A superfície das pastilhas foi previamente polida e metalizada com carbono.

3.3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias de amostras de pó e pastilhas foram realizadas nos microscópios JEOL JSM modelo 840A (Laboratório de Microscopia Eletrônica–Dep. Física–UFMG) e FEI (Quanta 200 FEG–Centro de Microscopia da UFMG). Os pós foram dispersos em isopropanol com uso de ultra-som e depositados sobre placas de silício fixadas sobre um suporte por fita condutora. As pastilhas foram montadas sobre o mesmo suporte. Todas as amostras foram metalizadas com Au.

3.3.10. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de amostras de pó foram obtidos em geometria de transmissão, com fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ e transdutor Wissel, à temperatura ambiente e a 20K (Lab. Física Aplicada–CDTN) e ajustados através do programa NORMOS. A interpretação dos parâmetros hiperfinos obtidos utilizou os tamanhos de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer. Os desvios isoméricos foram padronizados pelo Fe natural.

3.3.11. Espectroscopia de Impedância

As medidas de capacitância e condutância de pastilhas foram realizadas em um impedancímetro HP4192A (Lab. Espectroscopia Infravermelho–Dep. Física–UFMG) na faixa de frequência 100 Hz-10 MHz. A superfície das pastilhas foi recoberta com tinta de Ag antes do contato com os eletrodos.

3.3.12. Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização espontânea em amostras de pó (Lab. Espectroscopia Mössbauer- Dep. Química- UFMG) foram realizadas utilizando um magnetômetro portátil (COEY, J. M. D. *et al*, 1992). As curvas de histerese magnética (magnetização versus campo) de amostras de pastilhas foram feitas em um magnetômetro SQUID–*Superconducting Quantum Interference Device*–SX600 (Cryogenics) no Lab. de Baixas Temperaturas–UFRJ, utilizando campos de até 50 KOe, nas temperaturas 280 e 150 K.

3.3.13. Picnometria a Hélio

As densidades das pastilhas foram obtidas em um picnômetro a He (Lab. Materiais Nanoestruturados–Dep. Química–UFMG).

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Pós

4.1.1. Análise Térmica

As FIGURAS 4, 5, 6 e 7 mostram as curvas DTA-TG e DTG-TG dos precursores FØ, BØ, M1Ø e CØ. Os processos térmicos observados, juntamente com as correspondentes perda de massa e temperatura final, além dos eventos exotérmicos/endotérmicos associados, são mostrados na TABELA 2.

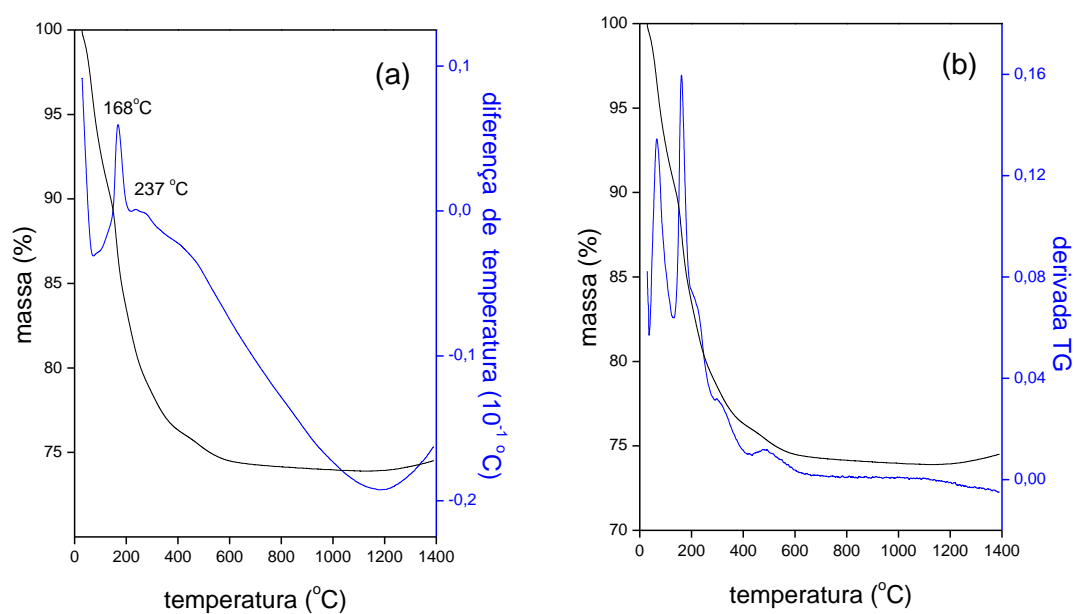


FIG. 4. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor FØ

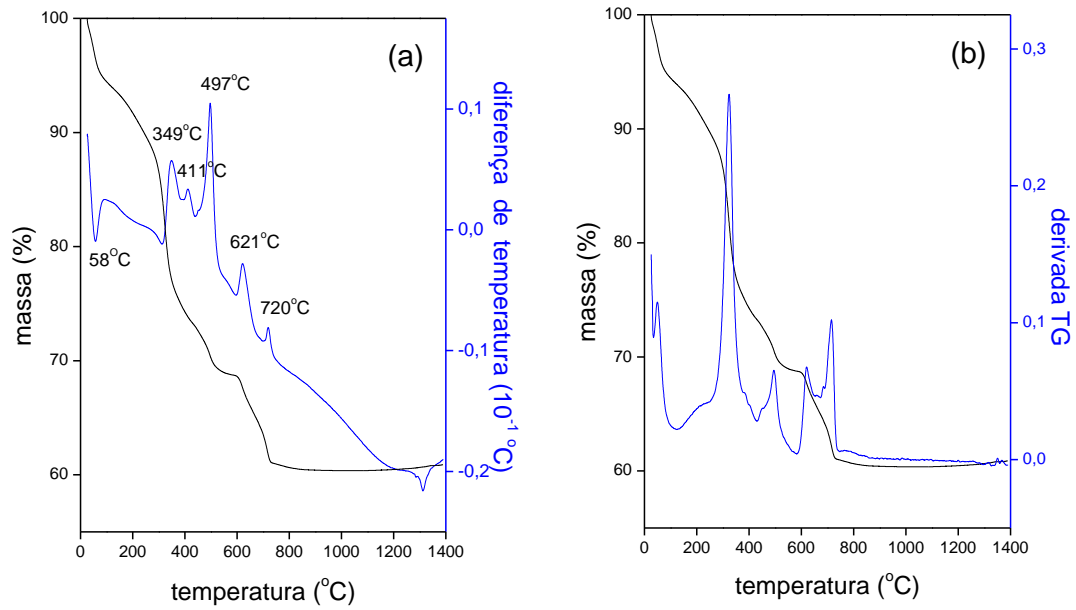


FIG. 5. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor BØ

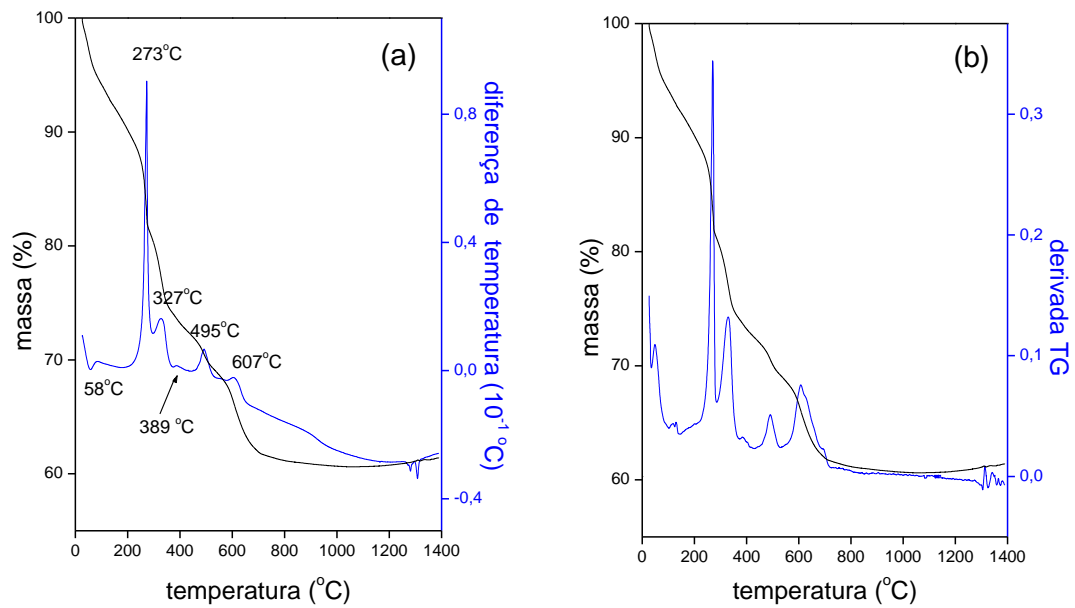


FIG. 6. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor M1Ø

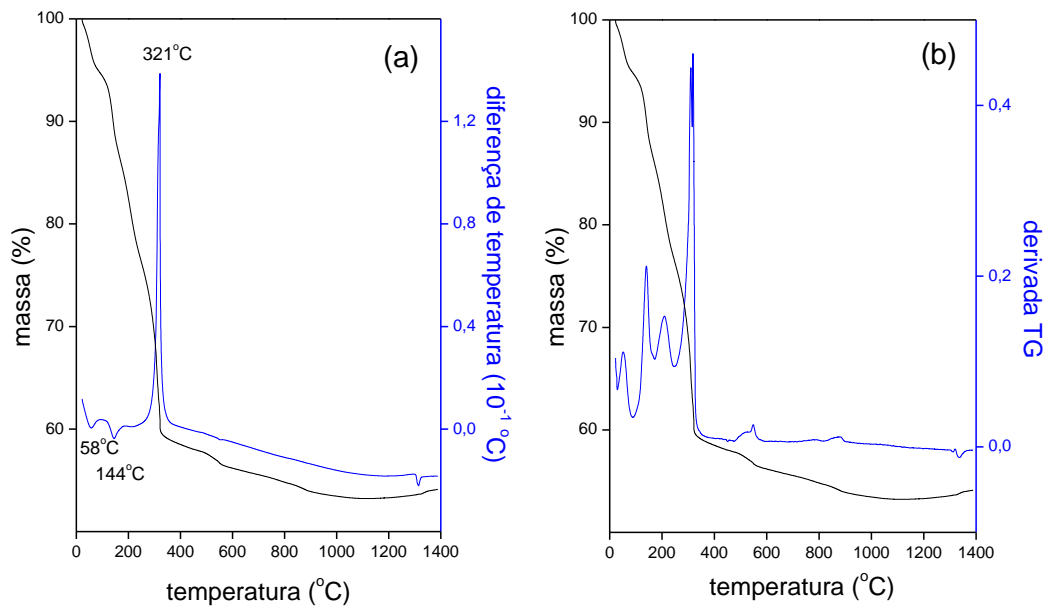


FIG. 7. Curvas (a) DTA-TG (b) DTG-TG do precursor CØ

Ferrita de cobalto A decomposição de íons nitrato na amostra FØ (FIGURA 4) ocorreu até 282 °C, com perda de 10%, e foi acompanhada por dois picos exotérmicos em 168 e 237 °C [SILVA, 2004], este último provavelmente associado ao processo de cristalização de CoFe_2O_4 , de acordo com os resultados de DRX (Seção 4.1.2).

A partir de 282 °C, a curva TG decresceu mais suavemente devido à eliminação de água estrutural e/ou decomposição de nitrato residual, resultando em perda total de 26%. O material se manteve termicamente estável até 1400 °C, exceto pelo longo evento endotérmico em torno de 1200 °C que foi atribuído à densificação do material em alta temperatura [SILVA *et al*, 2004].

TABELA 2. Perda de massa (%), temperatura final (°C) e eventos endotérmicos e exotérmicos (°C) nas curvas DTA-TG dos precursores FØ, BØ, M1Ø e CØ

<i>amostra</i>	<i>massa (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Evento exo/endo (°C)</i>	<i>Processo</i>
<i>FØ</i>	11	132		Água superficial
	10	282	168, 237	Decomposição de nitrato Cristalização de CoFe_2O_4
	5	640		Espécies residuais
<i>total (%)</i>	26			
<i>BØ</i>	6	120	58	Solvente
	21	430	349, 411	Espécies de carbono
	5	580	497	Espécies de carbono
	8	790	621, 720	Cristalização de BaTiO_3
<i>total (%)</i>	40			
<i>M1Ø</i>	8	142	58	Solvente
	11	288	273	Decomposição do precursor
	9	421	327, 389	Espécies de carbono
	3	534	495	Espécies de carbono
	7	830	607	Cristalização de BaTiO_3
<i>total (%)</i>	38			
<i>CØ</i>	5, 9	174	58, 144	Solvente, água superficial
	9	245		Decomposição do precursor
	13	314		Decomposição do precursor
	4	325	321	Decomposição do precursor
	4	580		Espécies residuais
	2	970		Espécies residuais
<i>total (%)</i>	46			

Titanato de bário A amostra BØ sofreu 80% de sua perda de massa total até 580 °C (FIGURA 5, TABELA 2), apresentando picos exotérmicos em 349, 411 e 497 °C atribuídos à combustão de espécies de carbono após destruição da rede do xerogel [MOSSET *et al*, 1998; BECK *et al*, 2001; XING *et al*, 2004]. O processo de combustão produziu BaCO_3 , conforme indicado por DRX (Seção 4.1.2) e FTIR (Seção 4.1.3).

Os picos exotérmicos em 621 e 720 °C acompanharam a perda de massa final de 8% e foram atribuídos à existência de diferentes mecanismos de formação de BaTiO_3 . De acordo com FREY & PAYNE (1995), esses mecanismos podem

variar da reação de um gel Ti-O amorfo com íons Ba^{+2} até uma reação de estado sólido com a participação de óxidos intermediários e de $BaCO_3$. A formação de $BaTiO_3$ cristalino a 600 °C foi confirmada por DRX (Seção 4.1.2).

Mistura de precursores O padrão de decomposição térmica da amostra M1Ø (FIGURA 6) indica que os componentes não foram significativamente afetados pela sua presença na mistura, como observado por GABAL & ATA-ALLAH (2004).

A primeira perda de massa (8%) até 142 °C foi atribuída à eliminação de solvente. A perda de massa (11%) até 288 °C foi acompanhada por um pico exotérmico em 273 °C e atribuída à decomposição do precursor, principalmente íons nitrato. Esse pico sofreu deslocamento para maior temperatura em comparação com a temperatura de decomposição de nitrato na amostra FØ, como também observado por XIANGHUI & ZHENHUA (2006).

As perdas de massa de 9 e 3%, até 421 e 534 °C, acompanhadas de picos exotérmicos em 327, 389 e 495 °C, respectivamente, foram associadas à combustão de espécies de carbono presentes no xerogel. O pico exotérmico em 607 °C foi associado à formação de $BaTiO_3$ cristalino, com perda de massa de 7%. Esses quatro últimos picos também foram observados na curva DTA do precursor de $BaTiO_3$ (FIGURA 5).

Dispersão O padrão de decomposição térmica da amostra CØ foi diferente do observado na amostra M1Ø, conforme mostra a FIGURA 7.

Até 174 °C, duas perdas de massa de 5 e 9% foram observadas, com picos endotérmicos em 58 e 144 °C atribuídos à eliminação de solvente e água superficial. O intenso pico exotérmico em 321 °C foi atribuído a uma forte combustão. Nenhum outro evento exotérmico claramente associado à decomposição de nitrato e/ou espécies de carbono foi observado, como também reportado por REN e colaboradores (2005) para compósitos $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ preparados a partir de um gel contendo alto teor de espécies de carbono.

É possível que a energia liberada na decomposição de nitrato, a seguir, promoveu a combustão das espécies de carbono. Assim, os eventos exotérmicos relacionados à decomposição de nitrato e acetato foram

observados juntos em 321 °C. Isso explica a decomposição mais rápida do precursor CØ, como evidenciado pela comparação das curvas TG (FIGURA 8). Apesar da decomposição mais rápida, o processo de cristalização foi mais lento na amostra CØ, com estruturas cristalinas evidentes apenas a partir de 700 °C, conforme os resultados de DRX (Seção 4.1.2).

Duas perdas finais, de 4 e 2%, ocorreram até 580 e 970 °C, respectivamente, e podem estar associadas à eliminação de carbonato residual.

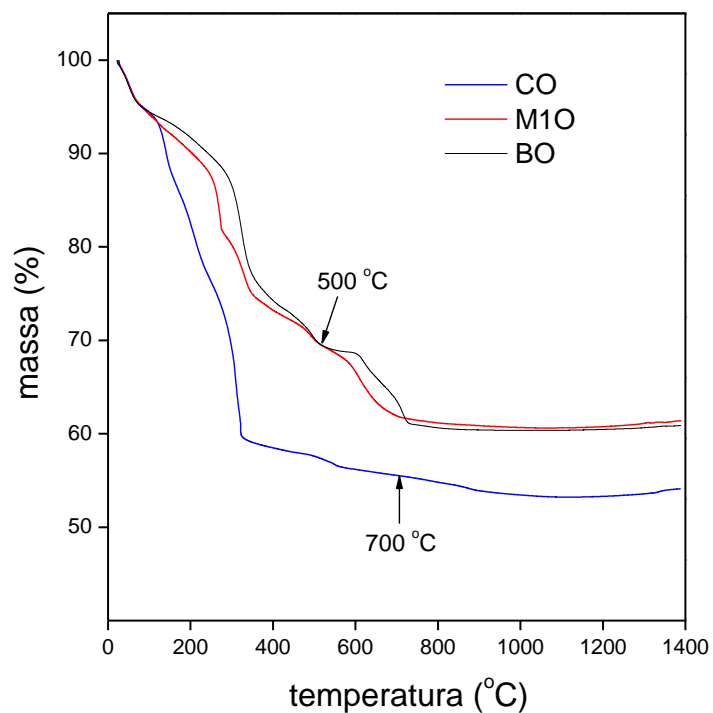


FIG. 8. Curvas TG dos precursores BØ, M1Ø e CØ

4.1.2. Difractometria de Raios X

Ferrita de cobalto Os difratogramas das amostras de CoFe_2O_4 liofilizada e CoFe_2O_4 seca em estufa a 110 °C, calcinadas em várias temperaturas, são mostrados na FIGURA 9.

A decomposição dos precursores nitrato, abaixo de 280 °C de acordo com os resultados de DTA-TG, resultou na observação das reflexões características da fase espinélio CoFe_2O_4 (JCPDS-22-1086, 1997) no difratograma da amostra liofilizada e calcinada a 300 °C (FIGURA 9b). A variação da temperatura de tratamento térmico de 300 até 1100 °C resultou em aumento do tamanho de cristalito, segundo os valores calculados pela equação de Scherrer (Seção 3.3.5) e mostrados na TABELA 3. Para comparação, os tamanhos de cristalito de CoFe_2O_4 nas amostras de compósitos, que serão discutidos adiante, são mostrados na mesma tabela.

A maior intensidade das reflexões nos difratogramas das amostras de CoFe_2O_4 liofilizada, em comparação com as amostras de CoFe_2O_4 seca tratadas termicamente na mesma temperatura, sugere uma maior cristalinidade. A alteração da superfície causada pelas condições de liofilização (congelamento seguido de remoção de água sob vácuo) produziria, com o aumento de temperatura, uma rede cristalina mais ordenada e menos reativa. Não foi observada diferença significativa entre os tamanhos de cristalito de amostras secas e liofilizadas.

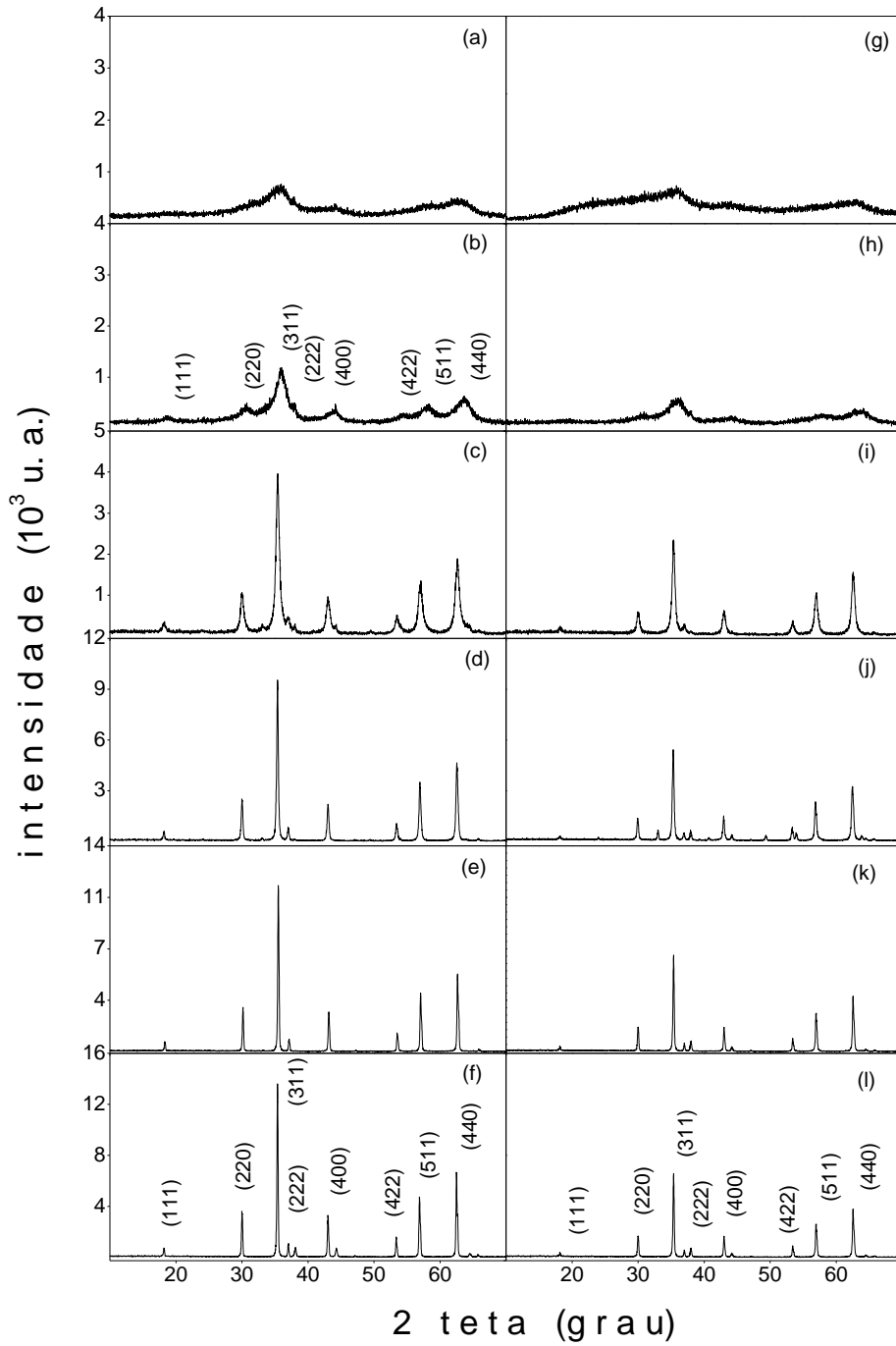


FIG. 9. Difratoogramas de amostras de CoFe_2O_4 liofilizada (a) FØ (b) F3 (c) F5 (d) F7 (e) F9 (f) F11; CoFe_2O_4 seca em estufa (g) SØ (h) S3 (i) S5 (j) S7 (k) S9 (l) S11

TAB. 3. Tamanho de cristalito de CoFe_2O_4 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas em várias temperaturas

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)				
	CoFe_2O_4 (seca)	CoFe_2O_4 (liofilizada)	BaTiO_3 - CoFe_2O_4 (mistura de precursores)	BaTiO_3 - CoFe_2O_4 (dispersão/ferrita seca)	BaTiO_3 - CoFe_2O_4 (dispersão/ ferrita liofilizada)
500	34	22	18		
700	60	70	44		
900	>130	>130	73	27	26
1100	>130	>130	93	>130	61

Titanato de bário Os difratogramas das amostras B5-B11 são mostrados na FIGURA 10. O difratograma da amostra B6 (FIGURA 10b) apresentou todas as reflexões típicas da estrutura cristalina BaTiO_3 . Embora o desdobramento das reflexões, característico da fase tetragonal [HSIANG & YEN, 1996; HWANG *et al*, 2004], não tenha sido observado, o uso de espectroscopia Raman (Seção 4.1.4) permitiu identificar t- BaTiO_3 (JCPDS-05-0626, 1997) como fase predominante nas amostras B7, B9 e B11 (FIGURA 10c-e). A ausência de desdobramento das reflexões em difratogramas de t- BaTiO_3 policristalino pode ser resultado de:

- I. baixa tetragonalidade, caracterizada por razão c/a próxima de 1,000 (valor de c/a teórico = 1,011);
- II. alargamento das linhas devido a efeitos combinados de tamanho de cristalito, micro-stress e instrumental [JENKINS & SNYDER, 1994];
- III. resolução insuficiente;
- IV. assimetrias localizadas envolvendo pequenos volumes do cristal ou, mesmo, um único octaedro TiO_6 . De acordo com TAKEUCHI e colaboradores (1997), a sensibilidade da técnica de DRX diz respeito à média de um conjunto de várias células unitárias de volume mínimo 10 nm^3 .

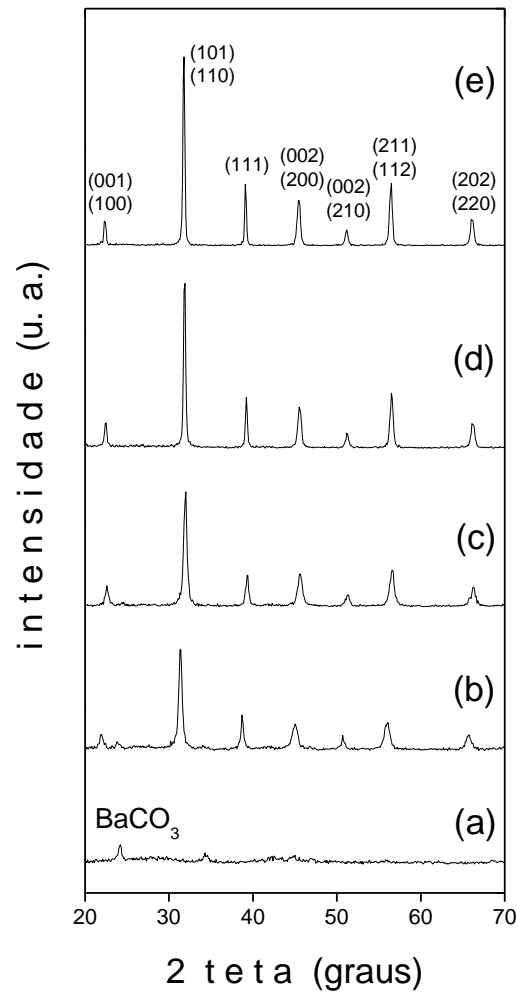


FIG. 10. Difratomogramas de amostras calcinadas de BaTiO₃ (a) B5 (b) B6 (c) B7 (d) B9 (e) B11

A presença de BaCO₃ nas amostras B5 e B6 (FIGURA 10a,b) foi verificada, através de sua reflexão mais intensa em $2\theta=24,8^\circ$ (JCPDS-41-0373), e diminuiu com o aumento da temperatura. Os tamanhos de cristalito, calculados como descrito na Seção 3.3.5, são mostrados na TABELA 4. O tratamento térmico do precursor produziu nanocristalitos de BaTiO₃ nas amostras B6, B7 e B9. Os tamanhos de cristalito de BaTiO₃ nas amostras de compósitos são mostrados na mesma tabela, para comparação.

Outras fases de Ba e/ou Ti não foram observadas.

TAB. 4. Tamanho de cristalito de BaTiO₃ em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas em várias temperaturas

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Tamanho de cristalito (nm)</i>			
	BaTiO ₃ (<i>simples</i>)	BaTiO ₃ - CoFe ₂ O ₄ (<i>mistura de precursores</i>)	BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄ (<i>dispersão/ferrita seca</i>)	BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄ (<i>dispersão/ferrita liofilizada</i>)
600	23			
700	38	32		
900	78	70	39	45
1100	>130	111	112	95

Materiais compósitos Os difratogramas das amostras de dispersão e mistura de precursores são mostrados nas FIGURAS 11 e 12, respectivamente.

A dispersão preparada com o uso de CoFe₂O₄ liofilizada (FIGURA 11e-h) mostrou maior controle da reação interfacial, identificada pelo pequeno pico devido a BaFe₁₂O₁₉ (JCPDS-43-0002, 1997), que a dispersão preparada com CoFe₂O₄ seca (FIGURA 11a-d). O maior controle da reação interfacial foi atribuído à maior cristalinidade da fase magnética. Desse modo, as amostras de dispersão C5-C11 foram selecionadas para caracterização posterior e as amostras E5-E11 foram descartadas.

A estrutura espinélio de CoFe₂O₄ (JCPDS-22-1086, 1997) foi observada nas amostras M5-M11 (FIGURA 12) e C7-C11 (FIGURA 11e-h). O uso de espectroscopia Raman (Seção 4.1.4) permitiu identificar as fases t-BaTiO₃ (JCPDS-05-0626, 1997) nas amostras M7-M11 e c-BaTiO₃ (JCPDS-31-0174, 1997) nas amostras C9-C11, respectivamente.

Uma comparação das FIGURAS 11 e 12 mostra que as amostras da dispersão exigiram maior temperatura de tratamento térmico para formar fases cristalinas que as amostras da mistura de precursores. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da desordem estrutural do precursor com a introdução de ferrita no gel.

Apesar de a perda de massa da amostra CØ ser quase completa (94%) a 700 °C (FIGURA 8), a evidência de estrutura cristalina é pouco intensa nessa temperatura (FIGURA 11f). Isso indica que a combustão do gel seco (CØ) deu

origem a um precursor homogêneo predominantemente inorgânico, contendo Ba, Ti, Fe e Co, a partir do qual as fases cristalinas CoFe_2O_4 e BaTiO_3 só foram completamente formadas por tratamento térmico acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

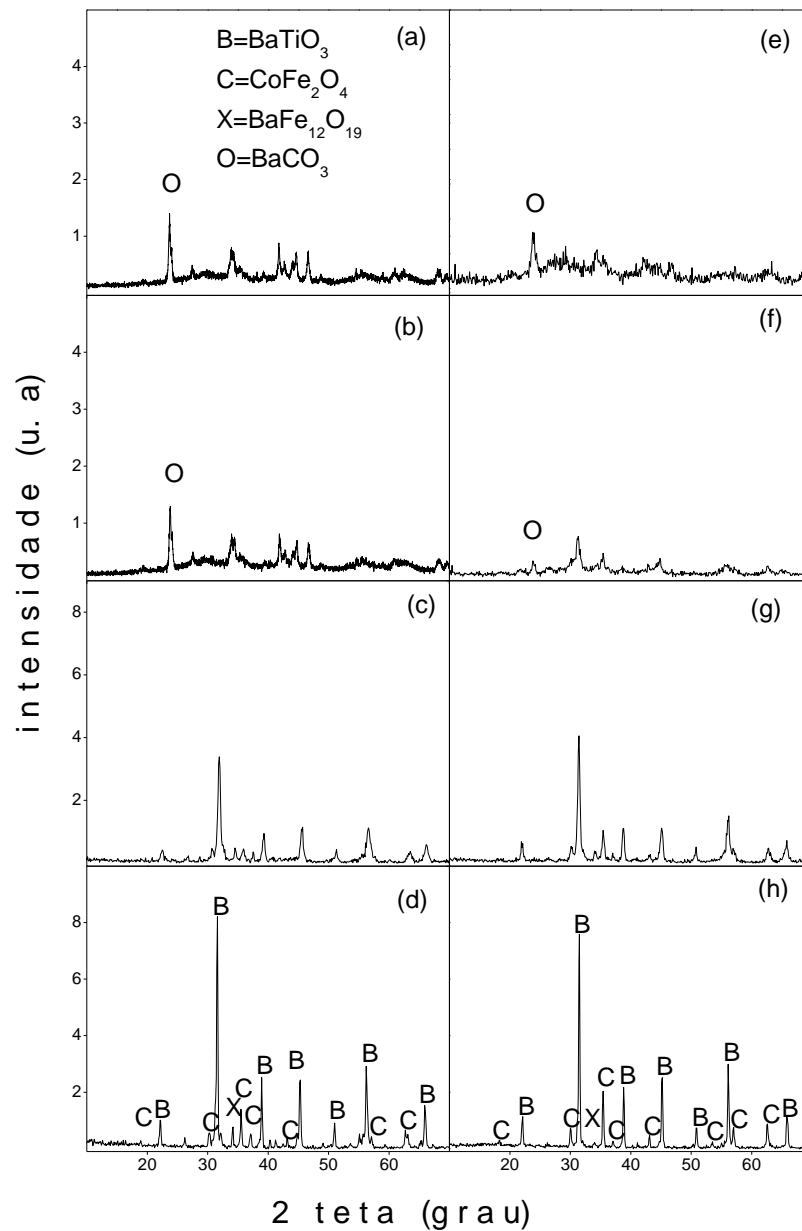


FIG. 11. Difratogramas das amostras de dispersão preparadas a partir de CoFe_2O_4 seca (a) E5 (b) E7 (c) E9 (d) E11; CoFe_2O_4 liofilizada (e) C5 (f) C7 (g) C9 (h) C11

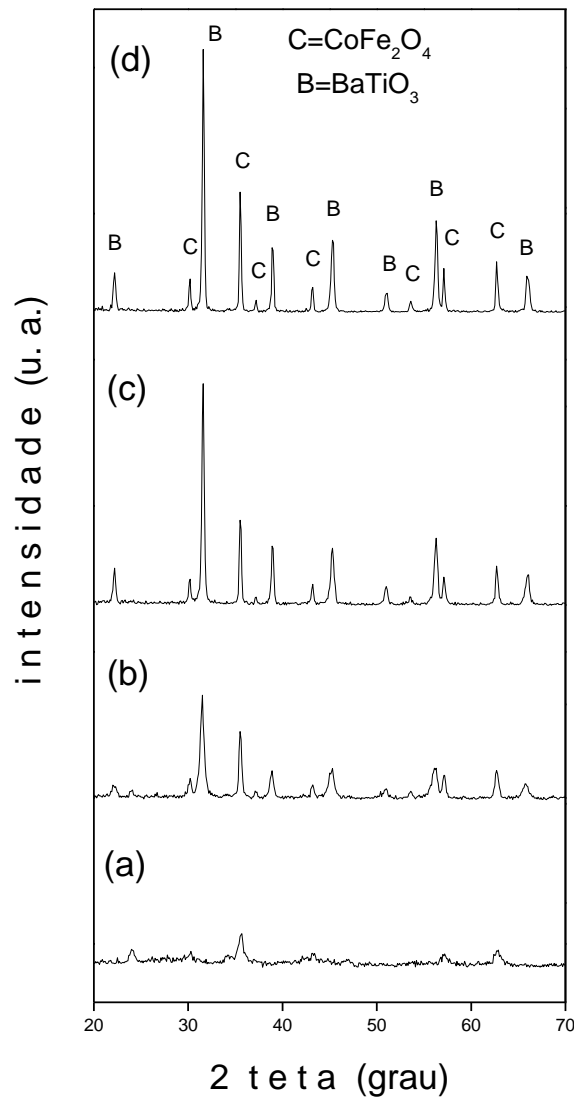


FIG. 12. Difratogramas das amostras calcinadas da mistura de precursores (a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11

O tamanho de cristalito de CoFe_2O_4 , calculado como descrito na seção 3.3.5, também foi afetado, apresentando menores valores nas amostras de compósitos do que nas amostras simples (TABELA 3). A introdução de uma segunda fase química reduziu a difusão dos átomos, diminuindo a velocidade de crescimento do cristalito [CORRAL-FLORES, BUENO-BAQUÉS & ZIOLO, 2010]. A diminuição da interdifusão atômica foi mais acentuada na dispersão que na mistura de precursores.

É interessante observar que, na mistura de precursores, a estrutura cristalina CoFe_2O_4 foi evidenciada na amostra calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURA 12a). Nesta

temperatura, as reflexões características de BaTiO_3 não foram observadas. Isso indica que as fases químicas se comportaram aproximadamente como fases simples, como sugerido pela ocorrência de eventos térmicos associados às fases CoFe_2O_4 e BaTiO_3 na curva DTA da amostra M1Ø (FIGURA 6a). Por outro lado, reflexões características das fases BaTiO_3 e CoFe_2O_4 foram evidenciadas no difratograma C7 (FIGURA 11f), sugerindo que ambas cristalizam a partir de um precursor homogeneamente desordenado.

A menor intensidade relativa das reflexões devidas a CoFe_2O_4 nos difratogramas da dispersão (FIGURA 11e-h) em relação ao observado nos difratogramas da mistura (FIGURA 12a-d) está associada aos fatores: i) maior teor de BaTiO_3 indicado pelos resultados de análise química por ativação neutrônica (Seção 4.1.5); ii) menor tamanho de cristalito e menor cristalinidade, indicada pelo maior valor de micro-stress obtido por refinamento Rietveld (Seção 4.1.6); iii) redução do teor de CoFe_2O_4 devido à reação interfacial.

4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR de amostras de BaTiO₃, CoFe₂O₄ e compósitos, calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C, são mostrados nas FIGURAS 13-16. Na região de 200 a 1000 cm⁻¹ ocorrem os modos de vibração M-O e M-OH (M=metal) [WALDRON, 1955; LAST, 1957].

Titanato de bário Os espectros das amostras B7-B11 (FIGURA 13b-d) apresentaram modos vibracionais característicos do octaedro TiO₆ na estrutura BaTiO₃, confirmando a formação de fase cristalina indicada por DRX (FIGURA 10).

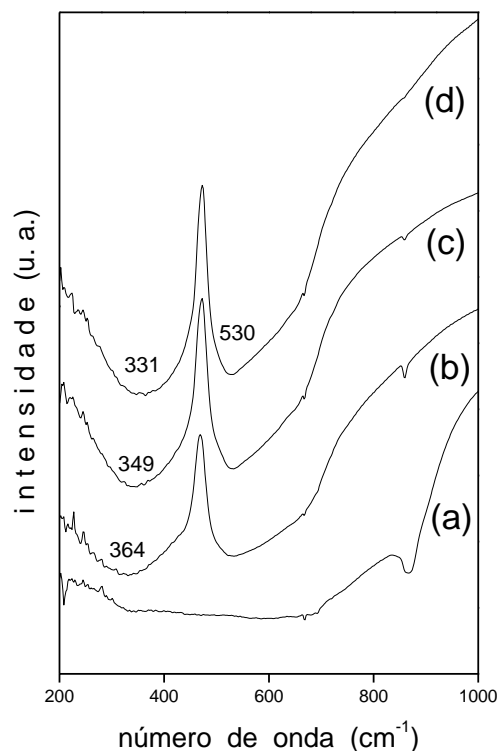


FIG. 13. Espectros FTIR de amostras calcinadas de BaTiO₃ (a) B5 (b) B7 (c) B9 (d) B11

As bandas de estiramento Ti-O, em ≈ 530 cm⁻¹, e deformação O-Ti-O, na região 331-364 cm⁻¹, também foram observados por LAST (1957), BUSCA e colaboradores (1994), TAKEUCHI e colaboradores (1997), WHANG e colaboradores (2004), ZHANG e colaboradores (2006). A assimetria observada na banda de estiramento Ti-O foi atribuída, por esses autores, à presença de fase t-BaTiO₃. Outra explicação, de acordo com BOHREN & HUFFMANN

(1983), é a existência de espalhamento que pode contribuir significativamente para a extinção e tornar os modos vibracionais assimétricos. A forma larga das bandas em 530 e 331-364 cm^{-1} pode estar associada a agregação e distribuição heterogênea de tamanho/forma de partícula [SHUERMAN, 1980; BOHREN & HUFFMANN, 1983; SERNA *et al*, 1987].

Ferrita de cobalto Os modos vibracionais observados em 572-576 e 370-375 cm^{-1} , nos espectros F5-F11 (FIGURA 14), são característicos de estiramento M-O em sítios tetraédricos e octaédricos [WALDRON, 1957; LENGLET & LEFEZ, 1996; SILVA *et al*, 2004; GABAL & ATA-ALLAH, 2004; MODI *et al*, 2006; CALERO-DdelC & RINALDI, 2007; MANOVA *et al*, 2008]. O maior número de onda da vibração associada aos sítios tetraédricos está relacionado ao maior caráter covalente e menor comprimento das ligações M-O nesses sítios [VALENZUELA, 1994; KUMAR *et al*, 2009]. A assimetria do modo em $\approx 570 \text{ cm}^{-1}$ aumentou com a temperatura e foi associada à presença de espalhamento.

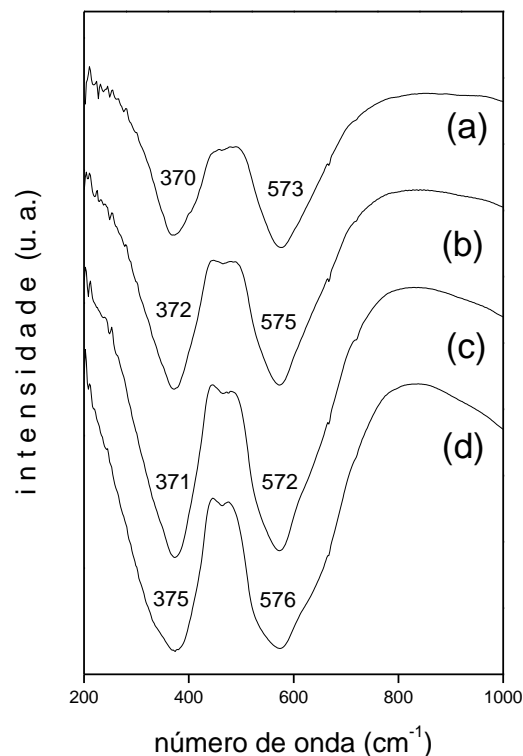


FIG. 14. Espectros FTIR de amostras calcinadas de CoFe_2O_4 (a) F5 (b) F7 (c) F9 (d) F11

Materiais compósitos Uma comparação dos espectros M5-M11 (FIGURA 15) e C5-C11 (FIGURA 16) mostra que as ligações químicas foram formadas em temperaturas mais baixas na mistura de precursores (500 °C) do que na dispersão (>700 °C). Esse resultado confirma o observado por DRX (FIGURAS 11, 12).

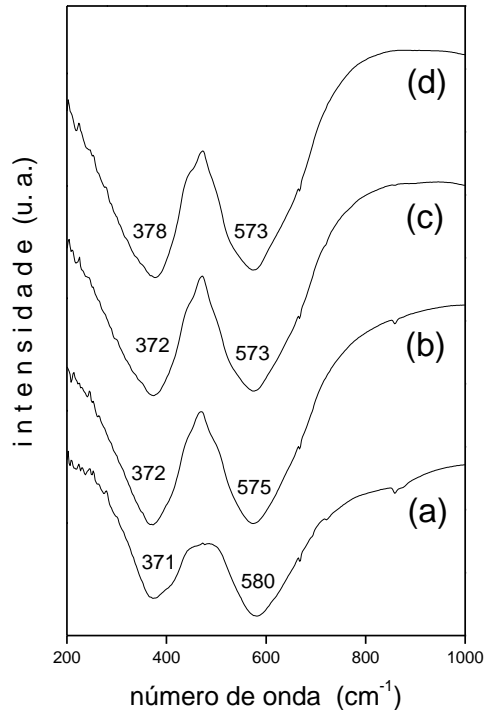


FIG. 15. Espectros FTIR da mistura precursores
(a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11

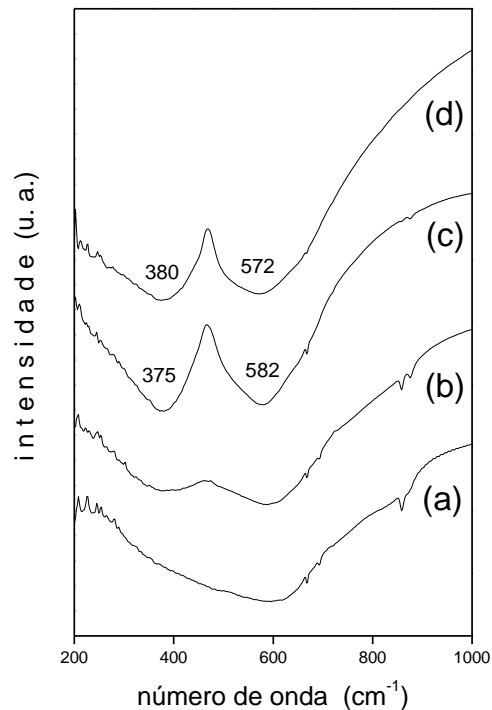


FIG. 16. Espectros FTIR da dispersão
(a) C5 (b) C7 (c) C9 (e) C11

As duas bandas observadas em 372-378, 573-580 cm⁻¹, nos espectros M5-M11, e 375-380, 572-588 cm⁻¹, nos espectros C9 e C11, foram associadas aos modos vibracionais de cátions metálicos na estrutura espinélio [WALDRON, 1957; LENGLET & LEFEZ, 1996; SILVA *et al*, 2004; GABAL & ATA-ALLAH, 2004; MODI *et al*, 2006; CALERO-DdelC & RINALDI, 2007; MANOVA *et al*, 2008]. Os modos característicos do octaedro TiO₆ [LAST, 1957; BUSCA *et al*, 1994; TAKEUCHI *et al*, 1997; WHANG *et al*, 2004; ZHANG *et al*, 2006] não foram claramente observados.

Os espectros da mistura de precursores (FIGURA 15) apresentaram bandas de forma similar às observadas para as amostras simples de CoFe₂O₄ (FIGURA 14), porém ligeiramente mais alargadas. Por outro lado, os espectros da

dispersão (FIGURA 16) apresentaram modos vibracionais bastante alargados. O alargamento poderia ser explicado por diferenças de cristalinidade entre a mistura de precursores e a dispersão. Entretanto, comparando os espectros C9 e C11, verifica-se que o aumento de cristalinidade, que é esperado com o aumento da temperatura de tratamento térmico, foi acompanhado por um alargamento das bandas. Isso sugere que o alargamento observado nos espectros da dispersão (FIGURA 16c,d) é resultado da contribuição do octaedro TiO_6 .

4.1.4. Espectroscopia Micro-Raman

Titanato de bário Em estudo pioneiro, a atividade Raman de monocristal de $t\text{-BaTiO}_3$, na faixa 17-120 °C, foi caracterizada por bandas largas em torno de 235-271, 511-530, 712-722 cm^{-1} e por um pico fino em 306-312 cm^{-1} [PERRY & HALL, 1965]. A fase cúbica, paraelétrica, não apresentou modos ativos, como previsto por Cristalografia.

De acordo com ROBINS e colaboradores (1994), VENKATESWARAN (1998), FREY & PAYNE (2006), SHIRATORI e colaboradores (2007), XIAO e colaboradores (2008), a forma $t\text{-BaTiO}_3$ policristalina também apresenta um modo adicional caracterizado por um pico negativo próximo de 180 cm^{-1} , atribuído ao acoplamento anarmônico entre fônons. O aparecimento de um pico positivo nessa região pode ocorrer no caso de pós contendo defeitos na rede, pequena quantidade de fase ortorrômbica e/ou tamanho de partícula abaixo de 100 nm.

Para comparação com os espectros Raman obtidos experimentalmente, a FIGURA 17 mostra espectros de $t\text{-BaTiO}_3$ policristalino [SHIRATORI *et al*, 2007] com diferentes tamanhos de partícula, medidos à temperatura ambiente.

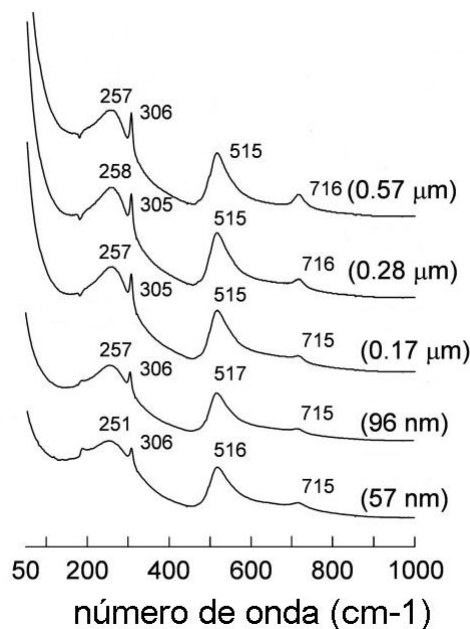


FIG. 17. Espectros Raman de $t\text{-BaTiO}_3$ policristalino obtidos à temperatura ambiente [adaptado de SHIRATORI *et al*, 2007]

Os espectros Raman das amostras B9 e B11 são mostrados na FIGURA 18a. Os espectros de regiões claras da mistura de precursores, que serão discutidos adiante, são mostrados na FIGURA 18b.

Os modos vibracionais observados nos espectros B9 e B11 (TABELA 5) são característicos de t -BaTiO₃. Entretanto, a coexistência de fases cúbica e tetragonal não pode ser descartada. Apesar de a fase cúbica não exibir modos ativos no Raman, alguns fatores como desordem local associada às posições do átomo de Ti, presença de impurezas ou, ainda, processos de espalhamento de ordem mais alta podem resultar em bandas muito alargadas nas regiões 250 e 520 cm⁻¹ [PERRY & HALL, 1965, VENKATESWARAN, 1998, SMITH *et al*, 2008]. Isso indica que a fase cúbica pode ser mascarada pela presença da fase tetragonal.

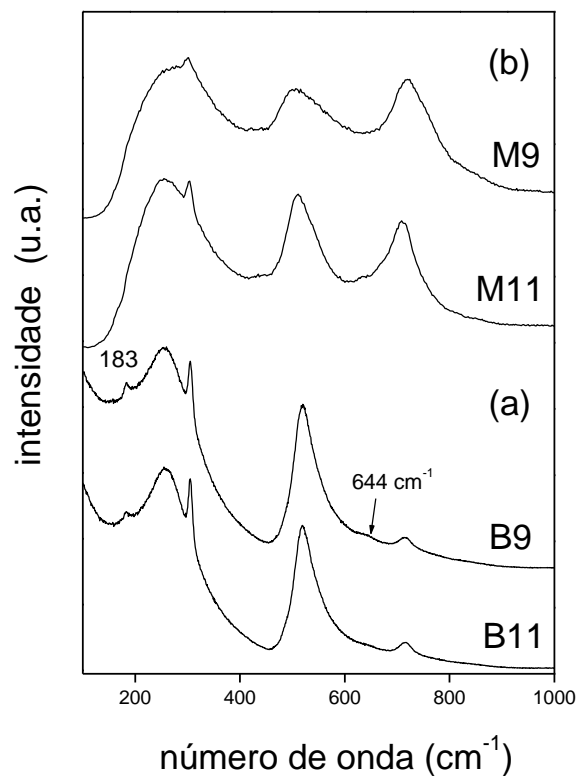


FIG. 18. Espectros Raman de amostras calcinadas a 900 e 1100 °C (a) BaTiO₃ (b) mistura de precursores (região clara)

TAB. 5. Modos vibracionais Raman em amostras de BaTiO₃ e de mistura de precursores (região clara) calcinadas a 900 e 1100 °C

<i>amostra</i>	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>			
B9, B11	256, 259	305, 306	521, 519	718, 722
M9, M11 (região clara)	274, 255	301, 304	506, 510	722, 711
BaTiO ₃ [#]	242-266	303-311	514-530	713-720

[#] *material policristalino* [FREY & PAYNE, 1996; TAKEUCHI *et al*, 1997; CHO & HAMADA, 1998, CHO, 1998; HWANG *et al*, 2004; ZHANG *et al*, 2006; SHIRATORI *et al*, 2007; XIAO *et al*, 2008, SMITH *et al*, 2008].

Um modo vibracional adicional em 644 cm⁻¹, no espectro B9 (FIGURA 18a), indicou a presença de pequena quantidade de fase hexagonal [ARIMA *et al*, 1996]. Entretanto, a diminuição da intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico sugere que o modo vibracional em 644 cm⁻¹ é um pico satélite causado pela presença de defeitos atribuídos a vacâncias de Ba e/ou O na rede [CHO, 1998].

O modo vibracional em torno de 183 cm⁻¹ nos espectros B9 e B11 (FIGURA 18a) foi atribuído à presença de defeitos na rede, uma vez que a presença de fase ortorrômbica [RAM, JANA & KUNDU, 2007] não foi identificada por DRX (FIGURA 10d,e). Além disso, o tamanho de cristalito de BaTiO₃ na amostra B11 (TABELA 4) foi estimado acima do limite de 100 nm proposto por SHIRATORI e colaboradores [2007] para o aparecimento desse modo.

Mistura de precursores-parte clara: Nas amostras M9 e M11 foi possível distinguir claramente regiões claras e escuras associadas a partículas de BaTiO₃ e CoFe₂O₄, respectivamente. Os espectros de regiões claras das amostras M9 e M11 são mostrados na FIGURA 18b e os respectivos modos vibracionais na TABELA 5.

Os espectros apresentam modos característicos de t-BaTiO₃, com bandas alargadas em relação às bandas observadas nos espectros das amostras B9 e B11 (FIGURA 18a), sugerindo menor coerência estrutural. A maior intensidade da banda em ≈720 cm⁻¹, em relação à banda em ≈520 cm⁻¹, também foi

observada por BUSCA e colaboradores (1994) e atribuída a uma razão Ba/Ti sub-estequiométrica, causada por segregação de Ba na forma de BaCO₃.

Ferrita de cobalto O espectro Raman das amostras F9 e F11 é mostrado na FIGURA 19a. Os modos vibracionais observados (TABELA 6) são típicos de CoFe₂O₄ policristalina [QU *et al*, 2006; NAGAKOMI *et al*, 2007; AYYAPPAN, 2009]. De modo geral, os modos em $\approx 680\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 470\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a vibrações de cátions metálicos nas sub-redes octaédrica e tetraédrica, respectivamente [WANG & REN, 2006; QU *et al*, 2006; NAGAKOMI *et al*, 2007; AYYAPPAN, 2009]. A grande variação em número de onda é comum no espectro Raman de óxidos de Fe de diferentes tamanho e morfologia de partícula [FARIA *et al*, 1997].

O aparecimento de um modo adicional em 551 cm^{-1} no espectro da amostra F11 (FIGURA 19a) foi atribuído à diminuição de simetria em sítios octaédricos (AYYAPPAN *et al*, 2009). A banda larga em torno de 1320 cm^{-1} foi atribuída à presença de pequena quantidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [FARIA *et al*, 1997; YANG *et al*, 2007].

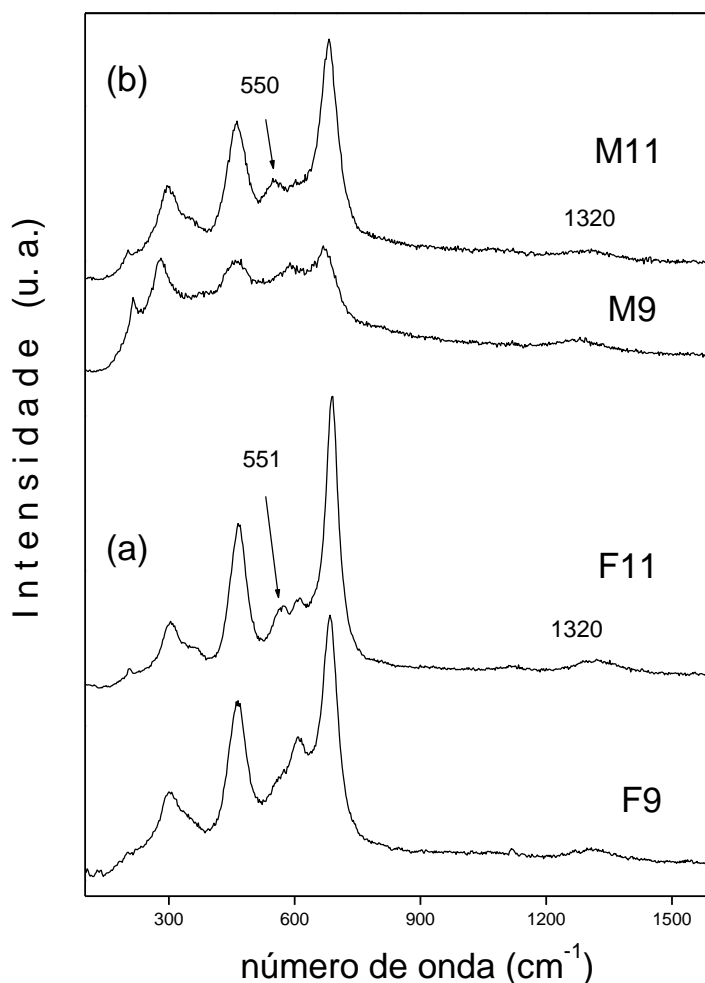


FIG. 19. Espectro Raman de amostras de (a) CoFe_2O_4 (b) mistura de precursores (região escura) calcinadas a 900 e 1100 °C

TAB. 6. Modos vibracionais Raman em amostras de CoFe_2O_4 e da mistura de precursores (região escura) calcinadas a 900 e 1100 °C

<i>amostra</i>	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>				
F9, F11	216, 203	281, 298	457, 461	591, 610	672, 682
M9, M11 (região escura)	201, 206	299, 303	463, 466	607, 610	684, 689
CoFe_2O_4 [#]	190-203	289-330	451-470	595-650	663-690

[#] material policristalino [QU *et al*, 2006; NAGAKOMI *et al*, 2007; WANG & REN, 2008; AYYAPPAN, 2009].

Mistura de precursores-parte escura Os espectros de regiões escuras das amostras M9 e M11 (FIGURA 19b) confirmam a presença do espinélio CoFe_2O_4 . Os modos vibracionais associados aos sítios octaédricos ($\approx 680 \text{ cm}^{-1}$) e tetraédricos ($\approx 470 \text{ cm}^{-1}$) apresentaram um pequeno desvio para maior número de onda, como mostrado na TABELA 6. Esse desvio pode ser causado pela presença de stress na interface $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. Os modos em torno de 550 e 1320 cm^{-1} também foram observados.

Dispersão Nas amostras C9 e C11, não foi possível distinguir claramente regiões claras e escuras, o que indica uma maior homogeneidade ou maior dispersão das fases constituintes, dentro da área iluminada pelo laser ($1 \mu\text{m}^2$), em relação ao observado nas amostras M9 e M11. A FIGURA 20 mostra dois espectros típicos de cada amostra, identificados como C9a, C11a, C9b, C11b. Os modos vibracionais observados são mostrados na TABELA 7.

Os espectros C9a, C11a, C9b, C11b foram ajustados com os modos vibracionais da CoFe_2O_4 e bandas largas em torno de 250 e 520 cm^{-1} atribuídas a c- BaTiO_3 . A presença de vibrações típicas de t- BaTiO_3 não foi observada. A vibração mais intensa da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [KREISEL *et al*, 1998; YANG *et al*, 2007], na região $\approx 685 \text{ cm}^{-1}$, não foi observada devido à sobreposição com o modo mais intenso da CoFe_2O_4 nessa região. O modo em torno de 640 cm^{-1} indicou a presença de fase h- BaTiO_3 não observada por DRX.

Recentemente, HUANG e colaboradores (2005) observaram a substituição da forma tetragonal pelas formas polimórficas cúbica e hexagonal em compósitos preparados pela adição de nanotubos de carbono a t- BaTiO_3 comercial (112 nm). De acordo com os autores, as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes resultou em alto stress compressivo na interface e forneceu energia suficiente para estabilização das formas cúbica e hexagonal à temperatura ambiente.

Nos espectros C9a e C11a (FIGURA 20), os modos vibracionais associados aos sítios octa- e tetraédricos da estrutura CoFe_2O_4 (TABELA 7) foram próximos àqueles observados nas amostras M9 e M11 (TABELA 6). Entretanto, esses modos foram significativamente deslocados no espectro C9b e levemente deslocados no espectro C11b.

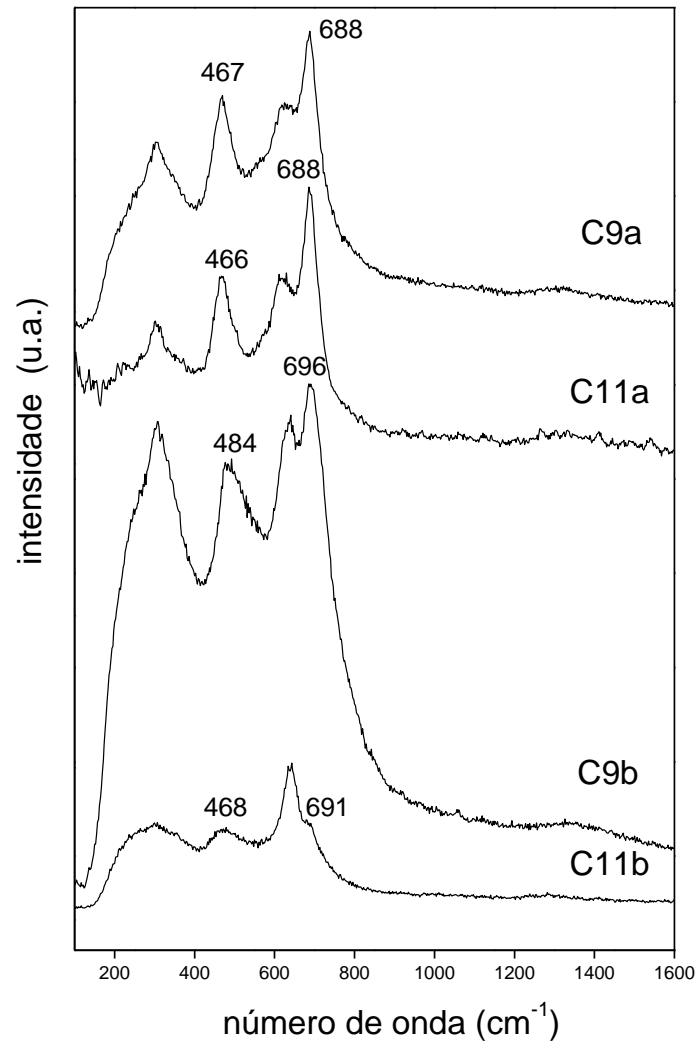


FIG. 20. Espectros Raman de diferentes regiões de amostras da dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

Deslocamentos Raman de até 20 cm⁻¹ foram observados em estruturas *core-shell*, constituídas de nanopartículas encapsuladas por uma camada externa de diferente composição química [ZHOU *et al*, 1999; LU *et al*, 2007; MOHSENI, 2009]. A diferença entre os correspondentes parâmetros de rede causaria um stress compressivo na fase *core* e um stress expansivo na fase *shell*, segundo MOHSENI (2009). No caso da amostra C9, é possível que a existência de *clusters* formados por pequenas partículas ou pequenos agregados de partículas de CoFe₂O₄ cercados por partículas de BaTiO₃ seja responsável pelos deslocamentos Raman. Tais deslocamentos não foram observados na

amostra C11, como esperado, uma vez que a difusão em altas temperaturas provocaria a destruição dos *clusters*.

A existência de *clusters* de partículas na amostra C9 também foi sugerida por espectroscopia Mössbauer (Seção 4.1.7) e MEV (Seção 4.1.8).

O desaparecimento do modo próximo de 600 cm^{-1} , observado nas amostras F9, F11, M9 e M11, não foi explicado.

TAB. 7. Modos vibracionais Raman em amostras da dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

<i>Espectro/ amostra</i>	<i>número de onda (cm^{-1})</i>						
	CoFe₂O₄				c-BaTiO₃		
C9a	203	300	467	688	252	523	643
C11a	214	299	466	688	253	525	642
C9b	200	305	484	696	250	521	639
C11b	207	295	468	691	252	524	641

4.1.5. Análise Química por Ativação Neutrônica

A composição química elementar dos pós de CoFe_2O_4 , BaTiO_3 e materiais compósitos, obtida por análise por ativação neutrônica, é mostrada na TABELA 8.

TAB. 8. Composição química elementar (% p/p) de amostras de CoFe_2O_4 , BaTiO_3 e compósitos

	Co	Fe	Ba	Ti	Al	Sc	Relação estequiométrica
	(%)	(%)	(%)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	
F5	19 \pm 4	42 \pm 8					$\text{Co}_{0,86}\text{Fe}_2$
F7	19 \pm 4	39 \pm 7					$\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_2$
F9	19 \pm 4	40 \pm 8					$\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_2$
F11	19 \pm 4	39 \pm 8					$\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_2$
B7			18 \pm 4	46 \pm 1	67 \pm 10	0,8 \pm 0,2	$\text{Ba}_{0,94}\text{Ti}_{1,00}$
B9			19 \pm 4	49 \pm 1	56 \pm 10	0,7 \pm 0,1	$\text{Ba}_{0,90}\text{Ti}_{1,00}$
B11			18 \pm 5	48 \pm 2	95 \pm 20	0,6 \pm 0,1	$\text{Ba}_{0,93}\text{Ti}_{1,00}$
M9	7 \pm 2	14 \pm 3	32 \pm 4	12 \pm 4	47 \pm 10		$(\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_2)_{0,50}(\text{Ba}_{0,93}\text{Ti}_{1,00})_{0,50}$
M11	6 \pm 2	13 \pm 3	33 \pm 4	11 \pm 4	54 \pm 10		$(\text{Co}_{0,87}\text{Fe}_2)_{0,51}(\text{Ba}_{0,96}\text{Ti}_{1,00})_{0,49}$
C9	6 \pm 1	12 \pm 3	33 \pm 4	11 \pm 4	39 \pm 8		$(\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_2)_{0,47}(\text{Ba}_{0,96}\text{Ti}_{1,00})_{0,53}$
C11	5 \pm 1	11 \pm 2	34 \pm 4	11 \pm 4	28 \pm 6		$(\text{Co}_{0,86}\text{Fe}_2)_{0,43}(\text{Ba}_{0,93}\text{Ti}_{1,00})_{0,57}$

Apesar dos erros associados às determinações, os resultados indicaram razões Ba/Ti e Co/Fe sub-estequiométricas em todas as amostras. A deficiência em Ba era esperada, devido à baixa solubilidade do íon Ba^{+2} em relação ao Ti^{+4} e à lenta difusão do primeiro na rede óxido [CHAPUT & BOILOT, 1990; BECK, EISER, HABERKORN, 2001; LEE *et al*, 2003; HWANG, PARK & KOO, 2004].

Por outro lado, a deficiência em Co está associada ao uso de excesso de hidróxido de amônio na síntese de CoFe_2O_4 , que pode levar à formação de

amino-complexos e causar desvios da estequiometria no precipitado [SILVA, BRITO & MOHALLEM, 2004; OLSSON *et al*, 2004; ALVAREZ *et al*, 2007].

As amostras da mistura de precursores apresentaram um maior teor de CoFe_2O_4 em relação ao observado nas amostras da dispersão. Esse resultado também foi sugerido por DRX (FIGURAS 11, 12) e pelas imagens MEV de pastilhas preparadas a partir da dispersão e da mistura (Seção 4.2.5). A maior concentração de ferrita na mistura de precursores pode ser resultado de rendimentos diferentes na síntese de BaTiO_3 em amostras simples e amostras da dispersão.

A presença de Al, em nível de $\mu\text{g/g}$, foi observada nas amostras de BaTiO_3 e dos compósitos. As amostras de BaTiO_3 também apresentaram pequena quantidade de Sc.

4.1.6. Refinamento Rietveld

Os modelos teóricos de partida utilizados no refinamento Rietveld foram propostos a partir dos resultados de DRX (Seção 4.1.2) e espectroscopia Raman (Seção 4.1.4). As fases cristalinas majoritárias foram t-BaTiO₃ nas amostras B9, B11, M9, M11 e c-BaTiO₃ nas amostras C9 e C11, além de CoFe₂O₄ cúbica. A presença de BaFe₁₂O₁₉ na amostra C9 e de BaCO₃ na amostra B9 foram incluídas nos modelos devido à sua contribuição para o padrão de difração. A TABELA 9 mostra os modelos ajustados para cada amostra e os respectivos resíduos. As FIGURAS 21 e 22 mostram os difratogramas teóricos e experimentais das amostras de BaTiO₃, CoFe₂O₄, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C, respectivamente.

O padrão de difração teórico da amostra B11, supondo a existência de uma única fase t-BaTiO₃, não forneceu ajuste satisfatório ($R_{\text{esperado}}=8,97\%$, $R_{\text{ponderado}}=15,40\%$, $S=1,72$), o que pode ser causado por uma larga distribuição de tamanho de cristalito. O tamanho heterogêneo resulta da segregação de regiões enriquecidas em Ba ou Ti, como conseqüência de diferentes velocidades de hidrólise e condensação durante o processamento sol-gel e diferentes solubilidades de Ba e Ti na rede óxido. A formação de carbonato também contribui para a segregação. A heterogeneidade de composição química resulta em diferentes velocidades de formação e crescimento da partícula. Ao final do tratamento, a homogeneidade é reestabelecida, mas a distribuição de tamanho torna-se mais heterogênea [FREY & PAYNE, 1995; BECK *et al*, 2001].

Para obter um melhor ajuste do difratograma B11, foi utilizado um modelo de distribuição de tamanho de cristalito bimodal, que resultou em menores resíduos. Ambos os ajustes, no intervalo 44,4-46,0° 2 θ , são mostrados na FIGURA 23. O difratograma da amostra M11 também foi ajustado usando uma distribuição bimodal.

O ajuste do difratograma M9, supondo apenas a presença das fases majoritárias t-BaTiO₃ e CoFe₂O₄ forneceu $R_{\text{esperado}}=12,39\%$, $R_{\text{ponderado}}=16,72\%$

e $S=1,35$). A introdução de $c\text{-BaTiO}_3$ como fase minoritária resultou em melhor ajuste (TABELA 9).

O ajuste dos difratogramas C9 e C11 forneceu valores de $S > 1,3$ (TABELA 9). Em relação à amostra C9, a grande sobreposição de reflexões devidas às fases CoFe_2O_4 , BaTiO_3 e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pode ser responsável pelo alto valor de S . No caso da amostra C11, a falta de ajuste na região do plano (110) (FIGURA 22c) foi atribuída à formação de pequena quantidade de BaTiO_3 hexagonal, como indicado por uma incipiente reflexão em $2\theta = 26^\circ$ e por espectroscopia Raman (Seção 3.1.4) e pode ter contribuído para o decréscimo da qualidade do ajuste.

TAB. 9. Fases cristalinas utilizadas no refinamento Rietveld e índices de qualidade de refinamento

<i>Amostra</i>	<i>Dist. Tam. Cristalito (BaTiO₃)</i>	<i>Fases cristalinas majoritárias</i>	<i>Fases cristalinas minoritárias</i>	<i>R_{esperado} (%)</i>	<i>R_{ponderado} (%)</i>	<i>S</i>
<i>B11</i>	bimodal	$t_1\text{-BaTiO}_3$ $t_2\text{-BaTiO}_3$		9,01	12,40	1,38
<i>B9</i>	unimodal	$t\text{-BaTiO}_3$	BaCO_3	9,26	12,60	1,36
<i>M11</i>	bimodal	$t_1\text{-BaTiO}_3$ $t_2\text{-BaTiO}_3$ CoFe_2O_4		11,41	16,10	1,41
<i>M9</i>	unimodal	$t\text{-BaTiO}_3$ CoFe_2O_4	$c\text{-BaTiO}_3$	12,42	16,10	1,30
<i>C11</i>	unimodal	$c\text{-BaTiO}_3$ CoFe_2O_4		11,67	19,20	1,65
<i>C9</i>	unimodal	$c\text{-BaTiO}_3$ CoFe_2O_4	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	12,58	18,40	1,46
<i>F11</i>		CoFe_2O_4		11,64	13,00	1,12
<i>F9</i>		CoFe_2O_4		11,40	13,60	1,19

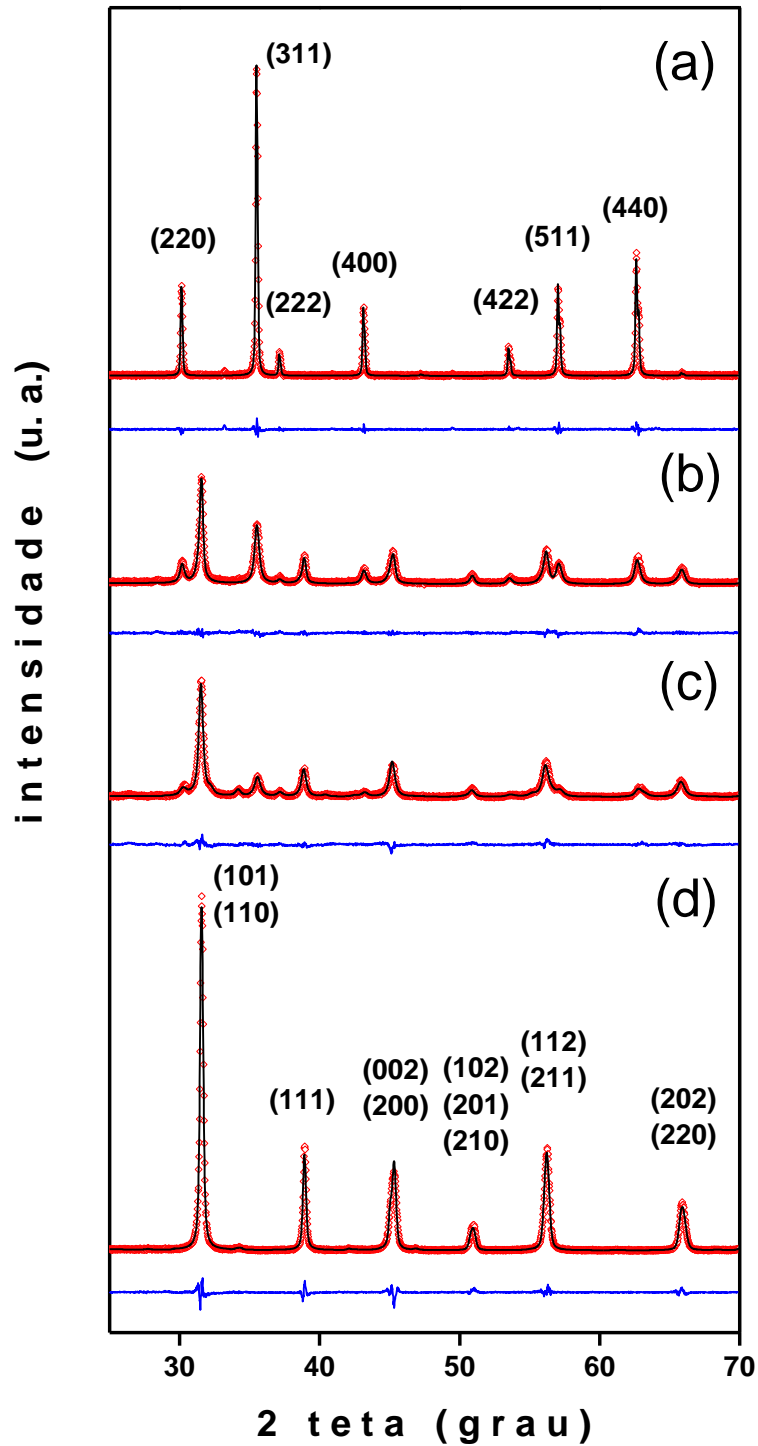


FIG. 21. Difractogramas experimental (símbolo em vermelho) e teórico (linha contínua) de amostras calcinadas a 900 °C (a) F9 (b) M9 (c) C9 (d) B9 (diferença entre padrões teórico e experimental em azul)

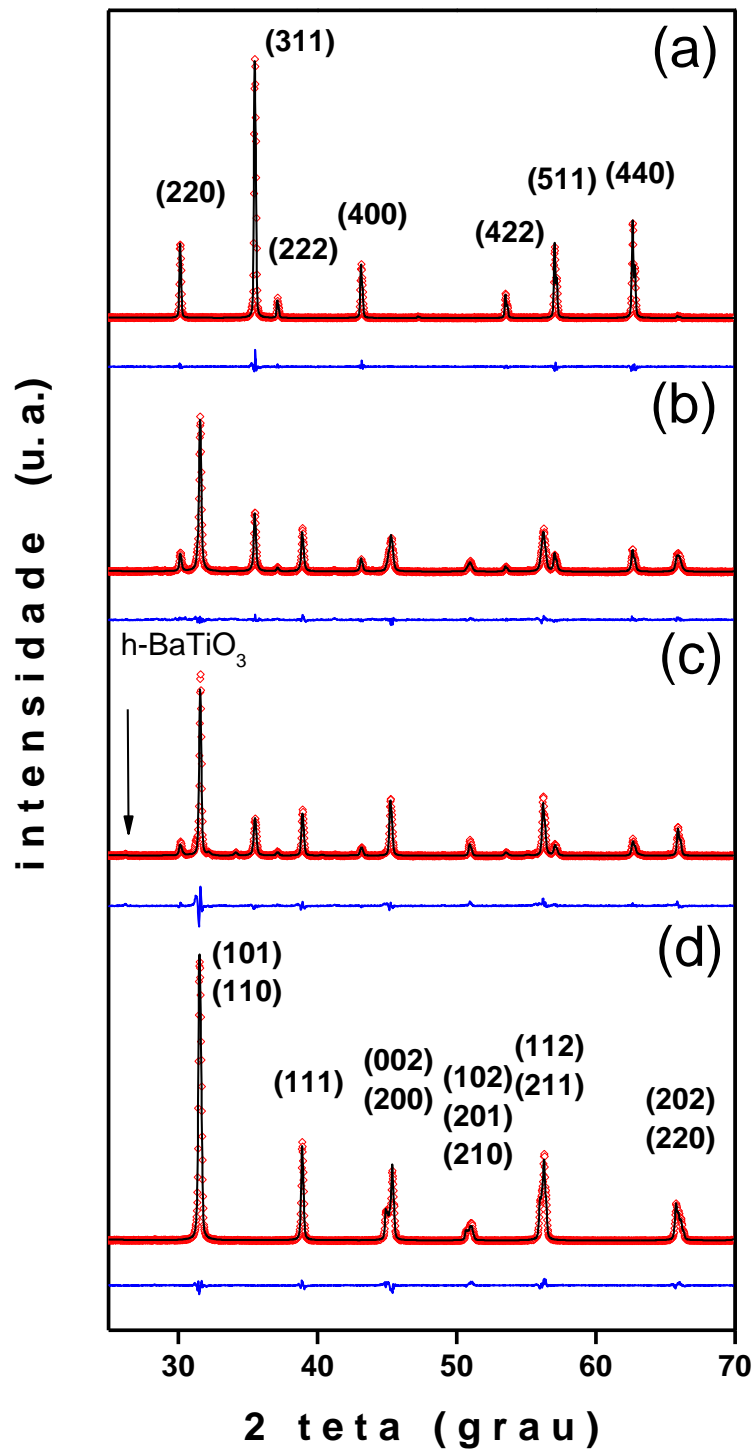


FIG. 22. Difratogramas experimental (símbolo em vermelho) e teórico (linha contínua) de amostras calcinadas a 1100 °C (a) F11 (b) M11 (c) C11 (d) B11 (diferença entre padrões teórico e experimental em azul)

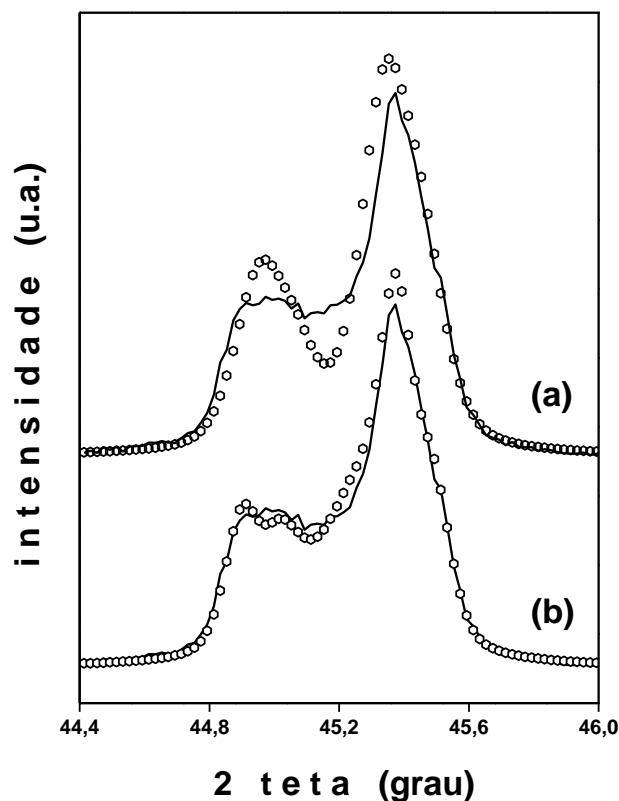


FIG. 23. Difratogramas teórico (linha) e experimental (símbolo) da amostra C11, supondo distribuição de tamanho de cristalito de BaTiO₃ (a) unimodal (b) bimodal

Os parâmetros estruturais tamanho de cristalito, micro-stress e parâmetros de rede de CoFe₂O₄ e BaTiO₃ em amostras simples e compósitos, e respectivas incertezas (entre parênteses), fornecidos ao final do refinamento pelo programa FullProf são mostrados nas TABELAS 10 e 11.

Parâmetros estruturais de CoFe₂O₄ A fase CoFe₂O₄ apresentou menor tamanho de cristalito e menor parâmetro de rede nas amostras de compósitos M9, M11, C9, C11 em comparação com o observado nas amostras F9, F11 (TABELA 10). O menor parâmetro de rede foi atribuído à maior tensão superficial em pequenas partículas, de acordo com QU e colaboradores (2006). A redução do parâmetro de rede nas amostras F9 e F11, de 8,3858 para 8,3830 Å, pode estar relacionada ao processo de densificação em alta temperatura sugerido por DTA-TG (Seção 4.1.1) e à diminuição de simetria em sítio octaédrico, indicada por espectroscopia Raman (Seção 4.1.4). O menor

micro-stress nas amostras F9 e F11 está associado ao maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade.

TAB. 10. Parâmetros estruturais de CoFe_2O_4 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

<i>Amostra</i>	<i>Cristalito (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>$\epsilon \times 10^4$</i>
F11	316(30)	8,3830(2)	8,9(0,9)
F9	174(14)	8,3858(3)	9,1(0,9)
M11	109(13)	8,3841(1)	10(1)
M9	78(8)	8,3822(4)	10(2)
C11	86(5)	8,3814(4)	18(1)
C9	21(3)	8,3717(5)	19(2)

() incerteza do resultado

Parâmetros estruturais de BaTiO_3 A fim de facilitar a discussão dos resultados, os parâmetros estruturais de BaTiO_3 foram apresentados na TABELA 11 em ordem decrescente de tetragonalidade c/a (c, a = parâmetros de rede).

Sabe-se que a distorção da célula unitária de BaTiO_3 depende do tamanho de partícula; menores partículas tendem a apresentar menor distorção [FREY & PAYNE, 1996; LI & SHIH, 1997; ZHAO *et al*, 2004; SMITH *et al*, 2008]. Entretanto, uma análise da TABELA 11 mostra que a tetragonalidade foi mais afetada pelos fatores razão Ba/Ti e micro-stress que pelo tamanho de cristalito. A diminuição da distorção tetragonal foi acompanhada pela diminuição da razão Ba/Ti e aumento do micro-stress. Graus de distorção próximos do valor teórico (1,011) foram associados à razão Ba/Ti máxima (0,94) e micro-stress mínimo (<10). Por outro lado, a menor tetragonalidade (1,003) foi associada à maior deficiência em Ba e ao maior micro-stress.

TAB. 11. Parâmetros estruturais de BaTiO₃ em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 900 e 1100 °C

<i>Amostra</i>	<i>c/a</i>	<i>Ba/Ti</i>	$\epsilon \times 10^4$	<i>Cristalito (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>
B11 ^a	1,010	0,94	9,2(0,5)	138(12)	3,9940(6)	4,0341(9)
M11 ^a	1,009	0,94	4,2(0,8)	#	3,9943(4)	4,0295(6)
B9	1,006	0,93	18(2)	57(7)	4,0004(8)	4,0230(4)
M11 ^b	1,004	0,92	18(2)	98(18)	4,0024(6)	4,0165(3)
B11 ^b	1,004	0,89	20(3)	318(100)	4,0046(3)	4,0199(4)
M9	1,003	0,89	79(9)	73(9)	4,0043(9)	4,0176(8)
M9		0,89	10(5)	27(4)	4,0234(8)	
C9		0,90	28(3)	59(3)	4,0136(9)	
C11		0,92	22(3)	169(27)	4,0060(8)	

^{a,b} referem-se a diferentes tamanhos médios de cristalito devido distrib. bimodal
() incerteza do resultado

tamanho de cristalito não reportado devido à incerteza do resultado

A transição ferroelétrica da estrutura BaTiO₃ é causada pela distorção do arranjo octaédrico de átomos de O, acompanhada pelo deslocamento do íon Ti⁺⁴ de sua posição central [FREIRE & KATYAR, 1988]. Entretanto, vacâncias de Ba poderiam provocar uma deformação da rede, dificultando o deslocamento cooperativo dos átomos e, assim, reduzir a tetragonalidade. A deformação da rede seria acompanhada pelo aumento de micro-stress.

No caso das amostras C9 e C11, a ausência de transição tetragonal poderia ser explicada pelo maior stress de deformação na rede [HUANG *et al*, 2005], sob tratamento térmico em alta temperatura, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica das fases componentes e à maior área interfacial. Cristalitos com razão Ba/Ti sub-estequiométrica não seriam capazes de

acomodar esse stress adicional e, ao mesmo tempo, estabilizar as vibrações da rede tetragonal ao longo da estrutura.

Deste modo, nos materiais compósitos, as condições de contorno mecânicas também seriam responsáveis pela redução ou, mesmo, a supressão das interações de longo alcance causadoras da ferroeletricidade [MITOSERIU & BUSCAGLIA, 2006].

4.1.7. Espectroscopia Mössbauer

Ferrita de cobalto Os espectros Mössbauer das amostras F5-F11, obtidos à temperatura ambiente, são mostrados na FIGURA 24.

O espectro F5 apresentou alargamento das linhas, ajustadas com um sexteto magnético, devido à presença de Fe^{+3} em sítios tetraédricos (A), e uma distribuição de campo hiperfino para Fe^{+3} em sítios octaédricos (B). A distribuição de campo resulta das diferentes ocupações de Fe^{+3} e Co^{+2} nos sítios A. Na estrutura da CoFe_2O_4 , cada Fe^{+3} tetraédrico é cercado por doze Fe^{+3} octaédricos vizinhos. A substituição de um Fe^{+3} por um Co^{+2} não afeta significativamente as interações de super-troca. Por outro lado, cada Fe^{+3} octaédrico possui apenas seis Fe^{+3} tetraédricos vizinhos. A substituição de qualquer deles por um Co^{+2} afeta mais significativamente o campo hiperfino octaédrico. Muitos autores têm proposto que o sítio B seja descrito pela superposição de até quatro sextetos magnéticos devido à ocupação aleatória de Co^{+2} e Fe^{+3} em sítios tetraédricos, descrita por 6Fe , $5\text{Fe}1\text{Co}$, $4\text{Fe}2\text{Co}$, $3\text{Fe}3\text{Co}$ [SAWATZKY *et al*, 1968; GRIGOROVA *et al*, 1998; VEVERKA *et al*, 2007; MANOVA *et al*, 2008].

O alargamento das linhas do sexteto também está relacionado à presença de partículas de tamanho próximo ao limite superparamagnético de 4-10 nm [GRIGOROVA *et al*, 1998; QU *et al*, 2006; SONG & ZHANG, 2006]. Partículas superparamagnéticas possuem tempo de relaxação associado à re-orientação dos spins menor que o tempo de medida típico da espectroscopia Mössbauer. O tempo de relaxação superparamagnética depende do volume e da anisotropia da partícula, além da temperatura de medida (LIU *et al*, 2000; RAJENDRAN *et al*, 2000).

A áreas estimadas dos dois sub-espectros da amostra F5 correspondem à distribuição de cátions $(\text{Fe}_{0,88}\text{Co}_{0,12})[\text{Fe}_{1,12}\text{Co}_{0,88}]$. O erro associado à distribuição de Fe em sítios A e B é igual a $\pm 0,04$.

O aumento da temperatura de tratamento térmico resultou no surgimento de dois sextetos magnéticos bem definidos nos espectros das amostras F7-F11, atribuídos a Fe^{+3} em sítios A e B. A distribuição de cátions foi estimada como $(\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})[\text{Fe}_{1,04}\text{Co}_{0,96}]$, indicando um aumento do grau de inversão entre

500 e 700 °C. O aumento de tamanho de cristalito (TABELA 3) resultou em redução da largura das linhas.

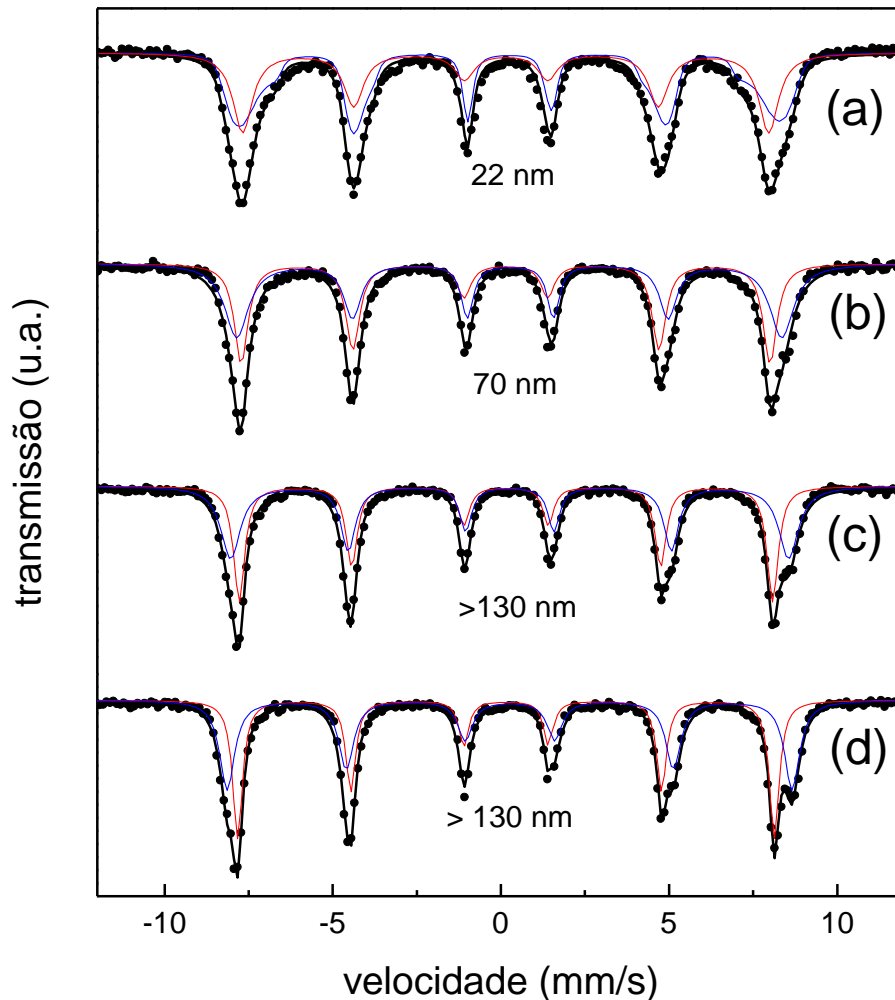


FIG. 24. Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, de amostras calcinadas de CoFe_2O_4 (a) F5 (b) F7 (c) F9 (d) F11 (vermelho=sítio A; azul=sítio B; preto=ajuste teórico; símbolo=experimental)

Mistura de precursores Os espectros das amostras M5-M11 (FIGURA 25) apresentaram aspecto semelhante aos espectros das amostras F5-F11. O espectro M5 foi ajustado por um sexteto (sítio A) e uma distribuição de campo (sítio B). Os demais espectros foram melhor descritos por dois sextetos magnéticos.

As distribuições de cátions, $(\text{Fe}_{0,90}\text{Co}_{0,10})[\text{Fe}_{1,10}\text{Co}_{0,90}]$ na amostra M5 e $(\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})[\text{Fe}_{1,04}\text{Co}_{0,96}]$ nas amostras M7-M11, confirmam o aumento de inversão acima de 500 °C.

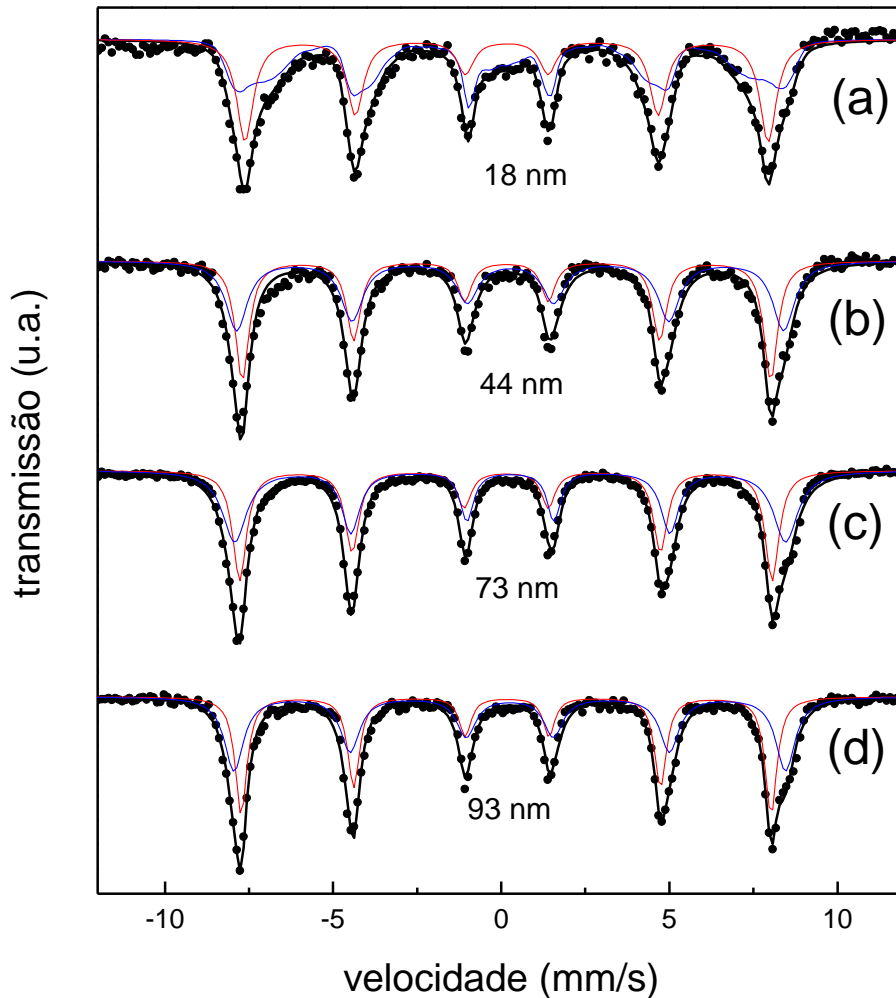


FIG. 25. Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, de amostras calcinadas da mistura de precursores (a) M5 (b) M7 (c) M9 (d) M11 (vermelho=sítio A; azul=sítio B; preto=ajuste teórico; símbolo=experimental)

Dispersão Os espectros C5-C11 (FIGURA 26) revelaram comportamento magnético diferenciado em relação ao observado nas amostras F5-F11 e M5-M11. A relaxação superparamagnética foi evidenciada pelo colapso do padrão de seis linhas nos espectros C5 e C7, ajustados por uma distribuição de campo, e C9, ajustado por uma distribuição (área=83%) e um dubleto (área=17%). A presença do dubleto está relacionada à presença de partículas superparamagnéticas.

Entretanto, uma comparação dos tamanhos de cristalito da fase CoFe_2O_4 nas amostras F5, M5 e C9 (TABELA 3) indica que seria esperado um espectro C9 mais próximo dos espectros F5 e M5, nos quais o dubleto não foi observado.

A existência do dubleto no espectro C9 pode ser explicada pela presença de *clusters* sugerida por espectroscopia Raman (Seção 4.1.4) e por imagens de MEV (Seção 4.1.8). Partículas de CoFe_2O_4 encapsuladas em *clusters* de BaTiO_3 teriam crescimento mais lento devido à menor difusão atômica. Por causa do tamanho muito pequeno, essas partículas teriam comportamento superparamagnético e não seriam observadas por DRX como material cristalino. Por outro lado, as partículas não aprisionadas em *clusters* teriam um tamanho médio maior, estimado como 26 nm por DRX (TABELA 3).

O espectro C11 foi ajustado com um sexteto (sítio A), uma distribuição de campo (sítio B) e um dubleto. As áreas estimadas de cada sub-espectro foram 43, 52 e 5%. A maior temperatura de tratamento térmico resultou na redução do componente superparamagnético devido à destruição dos *clusters* de partículas, com conseqüente crescimento da partícula magnética. Nas partículas não encapsuladas em *clusters*, o aumento de tamanho também levou à maior definição dos sítios cristalográficos A e B.

A distribuição de cátions na amostra C11 foi a mesma da amostra M5, estimada como $(\text{Fe}_{0,90}\text{Co}_{0,10})[\text{Fe}_{1,10}\text{Co}_{0,90}]$.

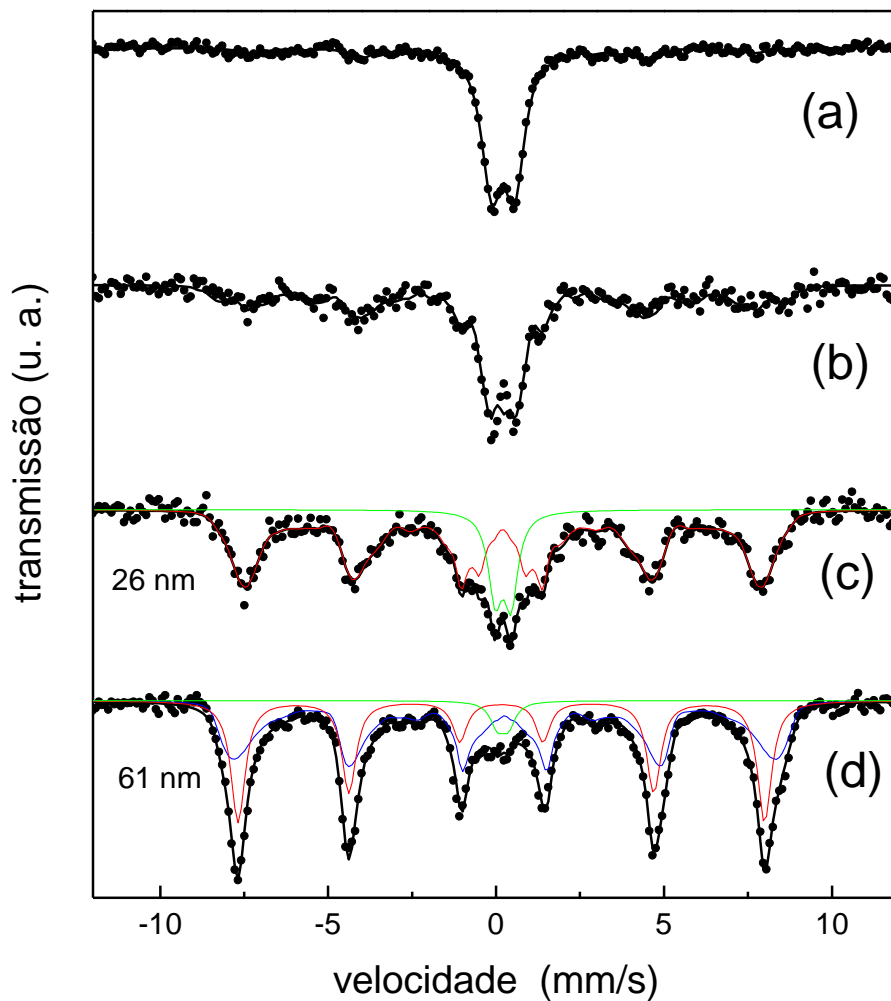


FIG. 26. Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, de amostras calcinadas da dispersão (a) C5 (b) C7 (c) C9 (d) C11 (vermelho=sítio A; azul=sítio B; verde=dubleto; preto=ajuste teórico; símbolo=experimental)

Parâmetros hiperfinos A maior parte dos trabalhos sobre CoFe_2O_4 reporta maior deslocamento isomérico (δ) e maior campo hiperfino (B_{HF}) para o sítio B que para o sítio A. Exceções são relatadas nos trabalhos de GRIGOROVA e colaboradores (1998), LEE & KIM (2006), GU e colaboradores, (2008), SOLER e colaboradores (2007).

Na estrutura do espinélio CoFe_2O_4 , o comprimento da ligação $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}$ é maior quando os cátions estão localizados em sítios B do que quando ocupam sítios A. A menor interpenetração dos orbitais p, do oxigênio, e d, do ferro, resulta em menor caráter covalente da ligação e, conseqüentemente, maior δ

[VALENZUELA, 1994; KUMAR *et al*, 2009]. Desse modo, o valor de δ foi utilizado como critério para atribuição dos sextetos aos respectivos sítios. Os sextetos de maior δ foram associados aos sítios octaédricos e aqueles de menor δ , associados aos sítios tetraédricos.

Os valores de δ (FIGURA 27), estimados a partir dos espectros F5-F11, M5-M11 e C5-C11 foram característicos de Fe^{+3} na estrutura espinélio, descartando a presença de Fe^{+2} [MEDINA-BOUDRI *et al*, 2000; MANOVA *et al*, 2004; SOLER *et al*, 2007; ERSEN *et al*, 2008]. Esses valores estabilizaram em torno de 0,37 mm/s (sítio B) e 0,27 mm/s (sítio A) nas amostras tratadas a 1100 °C.

O aumento da temperatura de tratamento térmico, de 500 para 700 °C, que foi acompanhado pelo aumento do grau de inversão, também resultou em maior aumento de δ para o sítio B. A variação de δ do sítio A foi menor que o erro experimental.

As amostras C5-C9 apresentaram $\delta \approx 0,31$ mm/s, que corresponde a um valor intermediário entre os deslocamentos isoméricos característicos dos sítios A e B, indicando que os sítios cristalográficos não se encontram ainda bem definidos. A amostra C11 apresentou valores de δ para sítios A e B similares àqueles das amostras F11 e M11.

As partículas superparamagnéticas, responsáveis pelo dubleto nos espectros C9 e C11, apresentaram $\delta = 0,32$ e 0,30 mm/s, respectivamente.

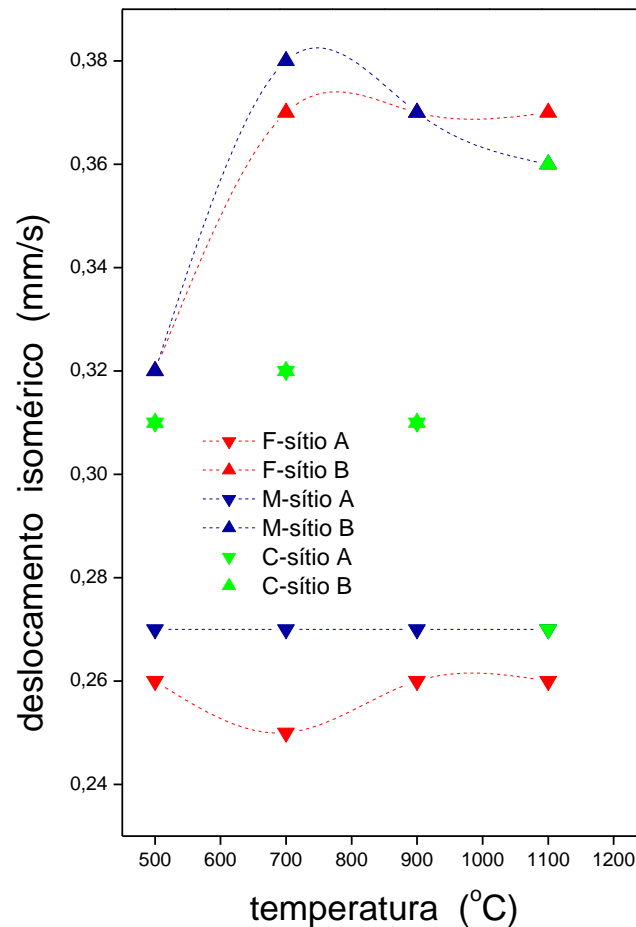


FIG. 27. Deslocamentos isoméricos relativos a sítios A e B da estrutura CoFe_2O_4 em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C (erro $\approx \pm 0,05$ mm/s; a linha é guia para o olho).

A FIGURA 28 mostra o campo hiperfino (B_{HF}) associado a Fe^{+3} em sítios A e B nas amostras F5-F11 e M5-M11. Os valores obtidos concordam com aqueles relatados para a estrutura CoFe_2O_4 em outros trabalhos [MEDINA-BOUDRI *et al*, 2000; GABAL & ATA-ALLAH, 2004; VEVERKA *et al*, 2007]. O aumento de B_{HF} , com o aumento da temperatura, é devido à diminuição da fração de spins superficiais com o crescimento da partícula. Este aumento foi mais significativo para o sítio B, mais sensível às diferentes ocupações dos sítios vizinhos, especialmente entre 500 e 700 °C.

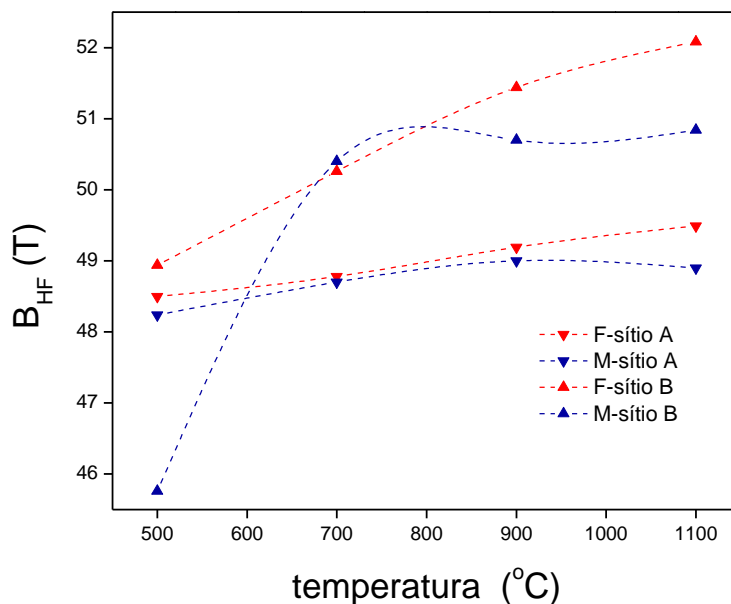


FIG. 28. Campo magnético hiperfino relativo a sítios A e B de CoFe_2O_4 em amostras simples e de mistura de precursores calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C (erro $\approx \pm 0,5$ T; a linha é guia para o olho).

De modo geral, as amostras F5-F11 apresentaram B_{HF} relativo a sítio B um pouco maior que as correspondentes M5-M11, o que pode ser atribuído ao maior tamanho de cristalito da fase CoFe_2O_4 (TABELA 3). Por outro lado, o campo hiperfino foi significativamente reduzido nas amostras C5-C11, com valores iguais a 10,0; 16,0; 36,4; 44,8 (sítio A) e 48,6 T (sítio B), respectivamente. Os baixos valores de B_{HF} foram atribuídos à presença de partículas superparamagnéticas e ao menor grau de inversão. O menor deslocamento isomérico nas amostras C5-C9 (FIGURA 27) indica que a estrutura cristalina não está ainda completamente definida, o que também poderia contribuir para a redução do campo hiperfino.

O desdobramento quadrupolar ($2\xi q$) relativo a sítios A e B foi igual a zero em todos os sub-espectros (com exceção do componente dubleto) nas amostras de CoFe_2O_4 simples e de compósitos, confirmando a presença de Fe^{+3} . As contribuições para o gradiente de campo elétrico extra-nuclear advêm dos elétrons internos ou de valência do núcleo Fe^{+3} e da rede cúbica definida pelos ligantes O^{2-} [BANCROFT, 1973; GONSER, 1975]. O valor $2\xi q=0$ confirma a configuração $3d^5$ do átomo de Fe, pois corresponde a um campo esfericamente

simétrico. Além disso, pode-se concluir que o gradiente de campo elétrico em torno do núcleo de Fe não foi alterado [LI *et al*, 2002] ou, de outro modo, que a estrutura CoFe_2O_4 não foi assimetricamente distorcida, mesmo quando inserida nos materiais compósitos.

O dubleto superparamagnético foi caracterizado por $2\xi q = 0,47; 0,42$ mm/s nas amostras C9 e C11, respectivamente. Altos valores de desdobramento quadrupolar também foram observados em partículas superparamagnéticas e *clusters* de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [PAPAEFTHYMIU, 2004]. A estrutura da interface nos *clusters* mostrou ângulos O-Fe-O com desvio de 7% em relação ao valor esperado para Fe^{+3} em sítios A e B do *bulk*. PARK e colaboradores (2007) atribuíram os altos valores de $2\xi q$ relativos a sítios A e B da estrutura BiFeO_3 a imperfeições e anisotropia de deformação da superfície de partículas de 14 nm. A distorção da estrutura cristalográfica resultaria na não equivalência dos sítios e conseqüente aumento de $2\xi q$, segundo esses autores.

Medidas à baixa temperatura As amostras F11, M11 e C11 foram medidas a 20K (FIGURA 29). Os espectros F11, M11 e C11 foram ajustados por dois sextetos magnéticos relativos a Fe^{+3} em sítios A e B. O dubleto não foi totalmente eliminado no espectro C11, contribuindo com uma área de 3%. A presença do dubleto nas medidas a 20 K pode estar associado à presença de superparamagnetismo residual causado por partículas muito pequenas de CoFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os parâmetros hiperfinos obtidos são mostrados na TABELA 12.

A redução do efeito de superparamagnetismo das pequenas partículas, com a diminuição da temperatura, resultou em aumento de B_{HF} para as três amostras. Esse aumento foi mais significativo na amostra C11, especialmente para o sítio B, devido à maior fração superparamagnética.

O alto desdobramento quadrupolar $2\xi q$, relativo ao dubleto no espectro C11, sugere que as partículas contêm imperfeições e/ou distorções superficiais devido ao pequeno tamanho.

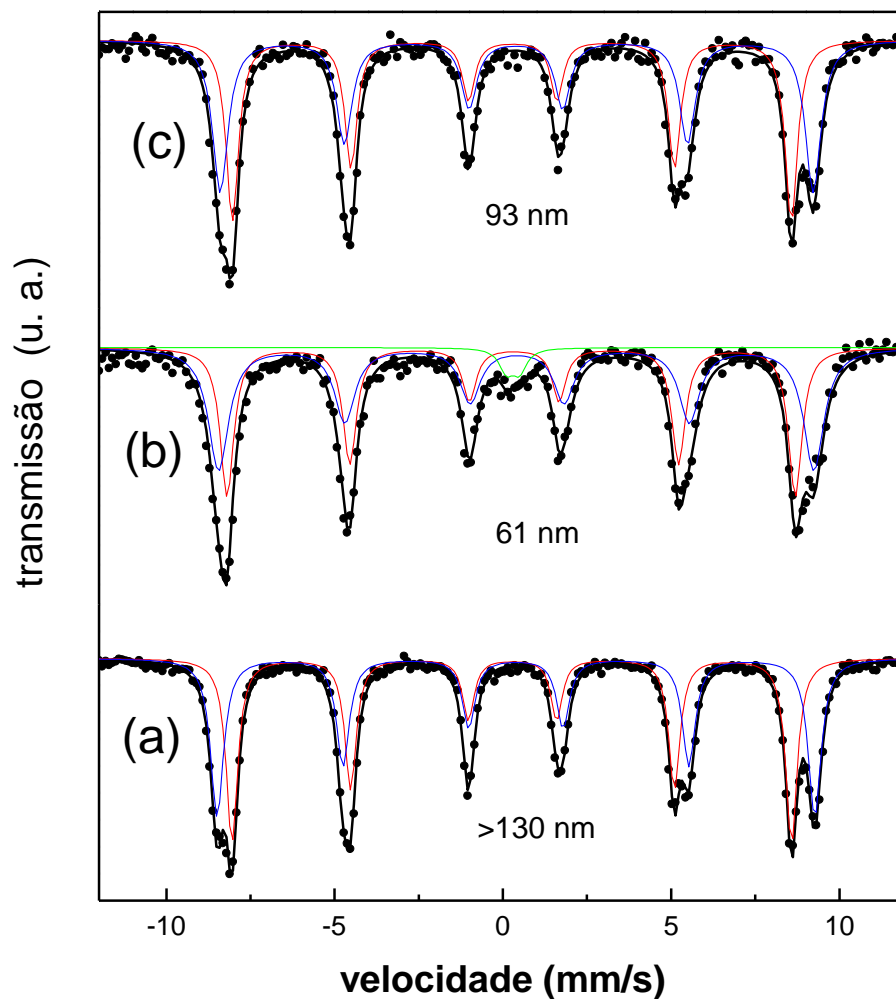


FIG. 29. Espectros das amostras (a) F11 (b) C11 (c) M11 obtidos a 20K (vermelho=sítio A; azul=sítio B; verde=dubleto; preto=ajuste teórico; símbolo=experimental)

O aumento do deslocamento isomérico em relação às medidas à temperatura ambiente também foi observado por outros autores [AMMAR *et al*, 2001; TRUDEL & HILL, 2007].

A distribuição de cátions (TABELA 12) confirma os graus de inversão obtidos nas medidas à temperatura ambiente.

TAB. 12. Parâmetros hiperfinos nas amostras F11, M11, C11 obtidos a 20K

<i>amostra</i>	<i>sítio</i>	δ (mm/s)	$2\xi q$ (mm/s)	B_{HF} (T)	<i>área</i> (%)	<i>distribuição</i>
<i>F11</i>	A	0,39	-0,02	51,6	48	$(\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})[\text{Fe}_{1,04}\text{Co}_{0,96}]$
	B	0,50	0,00	55,1	52	
<i>M11</i>	A	0,39	-0,09	51,5	48	$(\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})[\text{Fe}_{1,04}\text{Co}_{0,96}]$
	B	0,51	-0,03	54,6	52	
<i>C11</i>	A	0,40	-0,09	52,0	45	$(\text{Fe}_{0,93}\text{Co}_{0,07})[\text{Fe}_{1,07}\text{Co}_{0,93}]$
	B	0,52	-0,03	54,8	52	
	dubleto	0,41	0,39		3	

4.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

Ferrita de cobalto A FIGURA 30 mostra imagens MEV das amostras F9 e F11 obtidas com detector de elétrons secundários.

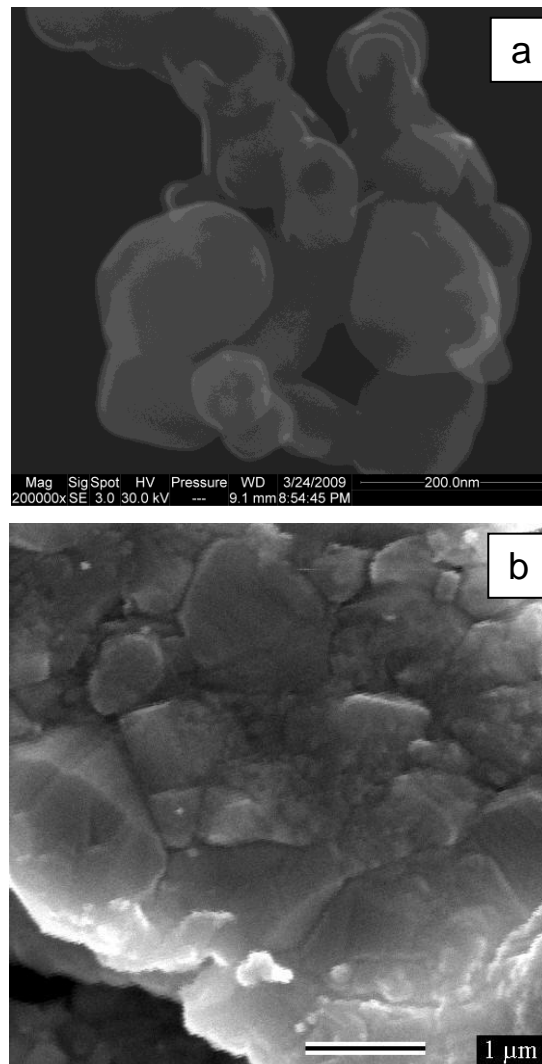


FIG. 30. Imagens MEV de amostras calcinadas de CoFe_2O_4 (a) F9 (b) F11

A amostra F9 (FIGURA 30a) apresentou um tamanho de partícula heterogêneo, no intervalo 90-193 nm, que compreende a estimativa de tamanho médio de cristalito obtido por refinamento Rietveld (TABELA 10). O aumento da temperatura de calcinação para 1100°C resultou em crescimento e início do processo de sinterização das partículas (FIGURA 30b).

Titanato de bário A imagem MEV da amostra B9 (FIGURA 31a) mostra agregados de partículas de tamanho heterogêneo, abaixo de 100 nm, em acordo com o tamanho médio de cristalito estimado usando o método Rietveld (TABELA 11).

O aumento da temperatura de tratamento térmico produziu partículas de tamanho abaixo de 500 nm na amostra B11 (FIGURA 31b). A imagem obtida confirma a heterogeneidade de tamanho de cristalito de BaTiO_3 , modelada por uma distribuição bimodal pelo método Rietveld (Seção 4.1.3).

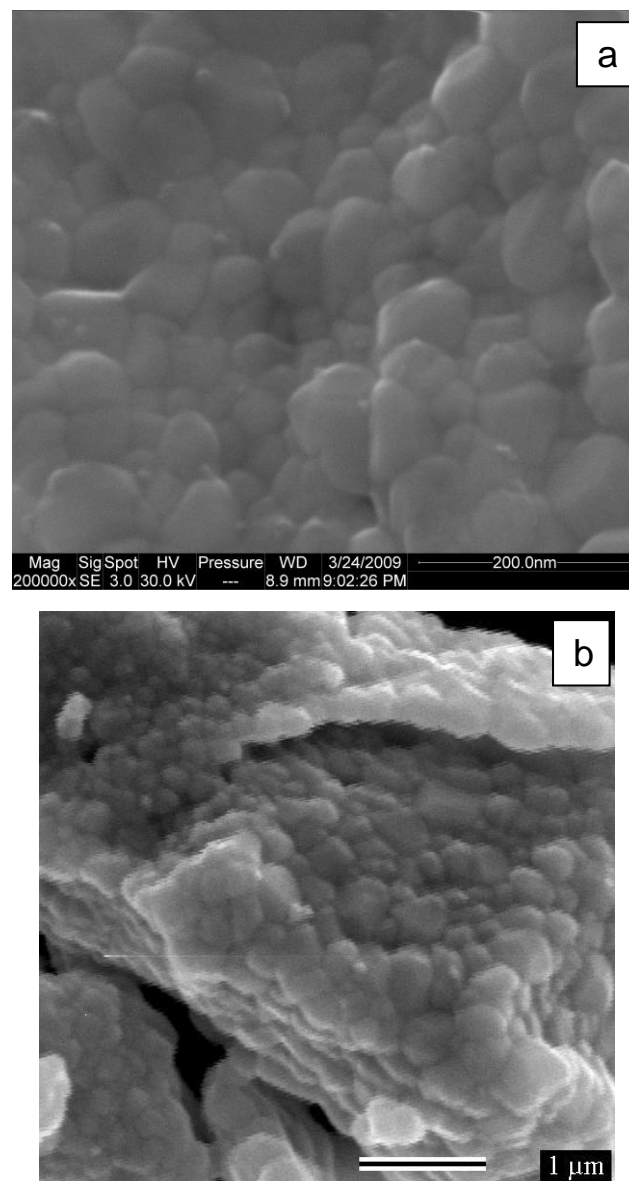


FIG. 31. Imagens MEV de amostras calcinadas de BaTiO_3 (a) B9 (b) B11

Dispersão A imagem MEV da amostra C9 (FIGURA 32a) mostra a presença de *clusters*, ou agregados, de nanopartículas também sugeridos por espectroscopia Raman (Seção 4.1.4). Essa estrutura não foi observada na imagem da amostra C11 (FIGURA 32b) que mostra o início do processo de sinterização com crescimento de partículas acima da escala nanométrica.

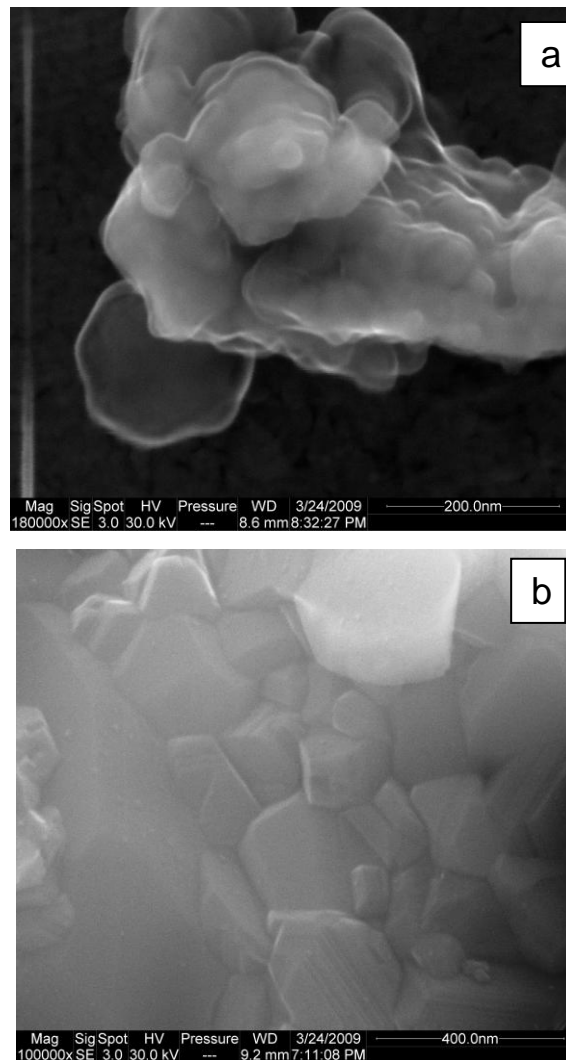


FIG. 32. Imagens MEV de amostras calcinadas da dispersão (a) C9 (b) C11

4.1.9. Medidas Preliminares de Magnetização

A magnetização espontânea dos pós de CoFe_2O_4 e dos compósitos, obtida com um magnetômetro portátil, é mostrada na TABELA 13. O desvio padrão foi de 13%. O tamanho de cristalito, estimado pela equação de Scherrer, é dado entre parênteses.

As amostras simples de CoFe_2O_4 apresentaram aumento de magnetização com o aumento de tamanho de cristalito entre 500 e 700 °C. A redução da magnetização nas amostras F9 e F11 foi associada ao aumento da agregação das partículas acima de 700 °C e à formação de múltiplos domínios. O tamanho de monodomínio da CoFe_2O_4 tem sido reportado no intervalo 40-80 nm [BERKOVITZ & SCHUELE, 1959; MATHEW & JUANG, 2007].

Tab. 13. Magnetização espontânea em amostras simples, mistura de precursores e dispersão calcinadas a 500, 700, 900 e 1100 °C

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>CoFe₂O₄</i> (<i>emu/g</i>)	<i>Compósito/</i> <i>dispersão</i> (<i>emu/g</i>)	<i>Compósito/</i> <i>mistura</i> (<i>emu/g</i>)
500	40 (22)	5 #	23 (18)
700	59 (70)	11 #	34 (44)
900	54 (>130)	30 (26)	41 (73)
1100	48 (>130)	64 (61)	48 (93)

(i) número entre parênteses corresponde ao tamanho de cristalito

(ii) valor tabelado refere-se a *emu/g* de CoFe_2O_4

(iii) # representa valor não determinado

Nos compósitos, o aumento da magnetização acompanhou o aumento de tamanho de cristalito da CoFe_2O_4 , com magnetização máxima nas amostras M11 e C11. A maior magnetização observada na amostra C11, em relação à amostra M11, foi atribuída à maior dispersão da fase magnética na matriz.

Esse valor corresponde a 80% da magnetização de saturação do *bulk* (80 emu/g) [BERKOVITZ & SCHUELE, 1959; GRIGOROVA, 1998; VALENZUELA, 1994; SONG & ZHANG, 2006].

4.2. Caracterização das Pastilhas

4.2.1. Espectroscopia Micro-Raman

Os espectros Raman das pastilhas de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 e compósitos são mostrados na FIGURA 33. A TABELA 14 mostra os modos vibracionais observados em cada espectro.

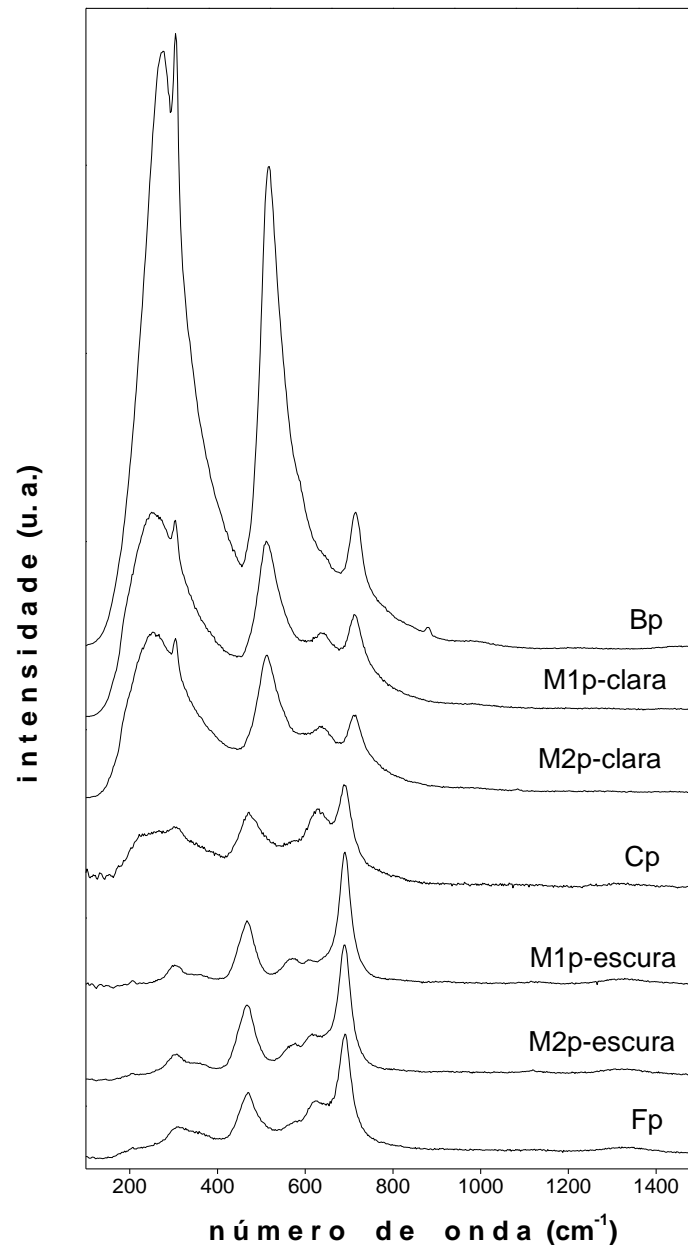


FIG. 33. Espectros Raman de pastilhas sinterizadas a 1200 °C
Bp= BaTiO_3 ; Fp= CoFe_2O_4 ; Cp=dispersão; regiões clara e escura de
M1p=mistura de precursores e M2p=mistura mecânica

TAB. 14. Modos vibracionais Raman em pastilhas de BaTiO₃ (Bp), CoFe₂O₄ (Fp), mistura de precursores (M1p), mistura mecânica (M2p) e dispersão (Cp) sinterizadas a 1200 °C

amostra	Modos vibracionais atribuídos a BaTiO ₃ (cm ⁻¹)					
	tetragonal				hexagonal	
Bp	275	305	518	715		
M1p	252	304	512	711		639
M2p	253	304	513	713		637
	cúbico					
Cp	255		511		220	633
amostra	Modos vibracionais atribuídos a CoFe ₂ O ₄ (cm ⁻¹)					
Fp	207	303	468	611	691	
M1p	206	304	468	617	689	
M2p	205	307	470	615	691	
Cp	202	306	470		691	

A amostra Bp apresentou modos vibracionais característicos de t-BaTiO₃ policristalino. O modo em 275 cm⁻¹ foi significativamente deslocado em relação ao observado nas amostras de pó (TABELA 5). A região do espectro próxima de 200 cm⁻¹ contém os modos associados à rede. É possível que o deslocamento para maior número de onda seja devido à maior restrição às vibrações da rede no material sinterizado.

As regiões claras das pastilhas M1p e M2p também apresentaram espectros característicos de fase tetragonal (TABELA 5) porém, com bandas mais largas, sugerindo perda de coerência estrutural. O modo vibracional em 304 cm⁻¹, menos intenso que no espectro Bp, sugere menor coerência da distorção tetragonal [SMITH *et al*, 2008]. A banda observada em torno de 638 cm⁻¹ indica a presença de fase hexagonal.

A pastilha Fp e as regiões escuras das pastilhas M1p e M2p apresentaram espectros típicos de CoFe₂O₄ policristalina (TABELA 6), com o surgimento de

dois modos adicionais em $\approx 560\text{ cm}^{-1}$, também presente no espectro F11 (FIGURA 17), e 355 cm^{-1} . Esse último não foi associado a nenhuma das vibrações características de óxidos como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO , $\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\gamma\text{-FeOOH}$ [FARIA *et al*, 1997].

A maior homogeneidade da amostra Cp, indicada por micro-análise (Seção 4.2.3) e MEV (Seção 4.2.5) não permitiu obter um espectro característico das fases químicas simples. No espectro Cp (FIGURA 33) foram observados todos os modos característicos de CoFe_2O_4 (TABELA 6), com exceção daquele em torno de 610 cm^{-1} , e dois modos em 220 e 633 cm^{-1} , característicos de fase h- BaTiO_3 . Os modos em 255 e 511 cm^{-1} não foram acompanhados dos modos em 305 e 715 cm^{-1} , típicos de t- BaTiO_3 , de modo que foram atribuídos a pequena quantidade de c- BaTiO_3 . A vibração mais intensa da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [KREISEL *et al*, 1998; YANG *et al*, 2007], próximo de 685 cm^{-1} , não foi observada devido à sobreposição com o modo mais intenso da CoFe_2O_4 nessa região.

4.2.2. Difractometria de Raios X

O difratograma da pastilha Bp (FIGURA 34a) mostrou reflexões características da fase $t\text{-BaTiO}_3$ (JCPDS-05-0626, 1997), confirmada por espectroscopia Raman (Seção 4.2.1). O desdobramento das reflexões, não observado nas amostras de pó (FIGURA 10), indica o aumento da distorção média da célula unitária tetragonal (ou aumento da coerência) devido ao crescimento do grão. A formação de fases secundárias contendo Ba e/ou Ti não foi observada.

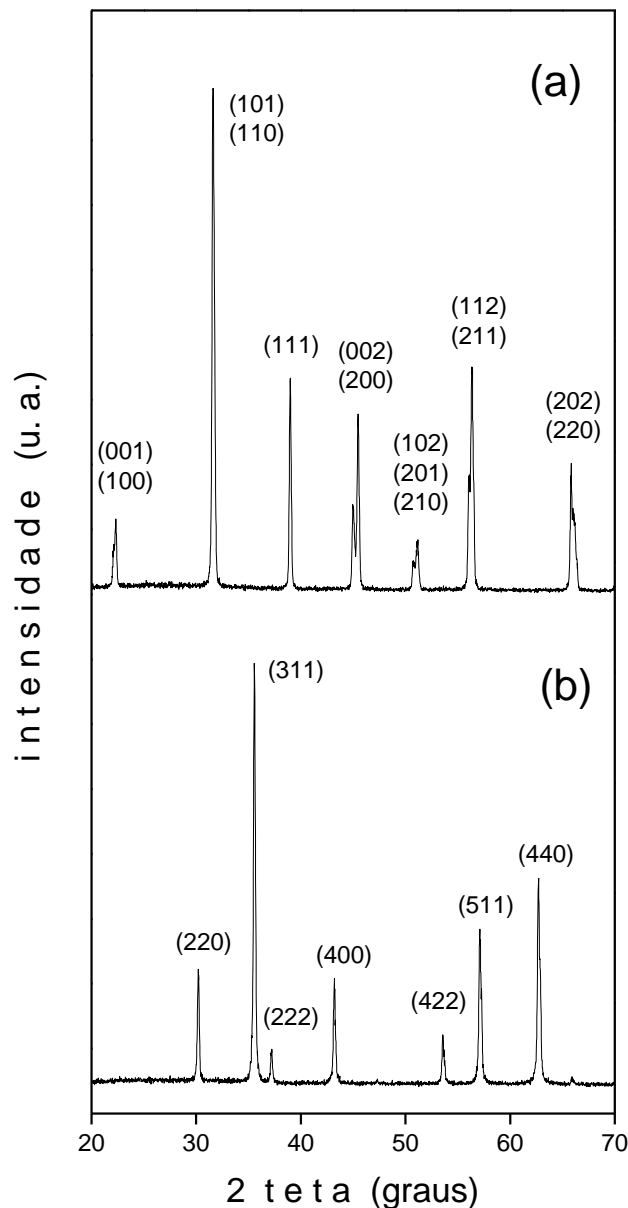


FIG. 34. Difratomogramas de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) BaTiO_3 (Bp) (b) CoFe_2O_4 (Fp)

O pequeno aumento da linha de base na região abaixo de $35^\circ 2\theta$ sugeriu a presença de material amorfo.

O difratograma da amostra Fp (FIGURA 34b) apresentou reflexões características do espinélio CoFe_2O_4 (JCPDS-22-1086, 1997) não acompanhadas por reflexões de fases secundárias.

As pastilhas dos compósitos M1p e M2p apresentaram padrões de DRX similares (FIGURA 35a,b). As reflexões características do espinélio CoFe_2O_4 e de fases h- e t- BaTiO_3 , esta última indicada por espectroscopia Raman, foram observadas. A ausência de desdobramento das reflexões da fase t- BaTiO_3 sugere menor distorção média da célula unitária em relação ao observado na pastilha Bp. A presença da fase hexagonal não havia sido observada nos difratogramas das amostras de pó da mistura de precursores (FIGURA 12). A alta temperatura e o longo tempo de sinterização resultaram na substituição de parte da fase t- BaTiO_3 pela fase h- BaTiO_3 , que melhor acomoda o stress interfacial causado pela coexistência de fases com diferentes coeficientes de expansão térmica. Além disso, o tratamento térmico também produziu pequena quantidade de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, não observada nos difratogramas das amostras de pó.

O difratograma da pastilha Cp (FIGURA 35) apresentou reflexões mais intensas da fase h- BaTiO_3 que os difratogramas M1p e M2p. Além disso, a fase c- BaTiO_3 , indicada por espectroscopia Raman e DRX nas amostras de pó, foi quase completamente eliminada, uma vez que a reflexão característica da fase hexagonal em $2\theta=26^\circ$ corresponde a uma intensidade de 26%. A predominância de fase hexagonal é causada pelo maior stress interfacial presente na dispersão. A formação de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ já havia sido observada nos difratogramas das amostras de pó da dispersão (FIGURA 11).

O aumento da linha de base também foi observado nos difratogramas das pastilhas M1p, M2p e Cp.

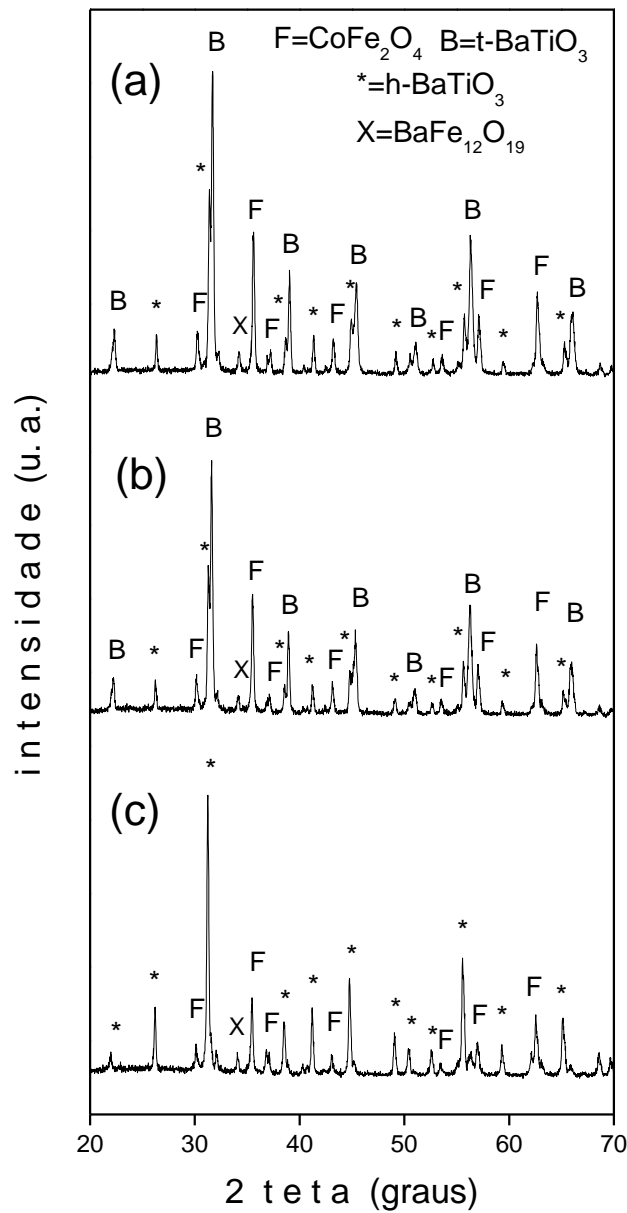


FIG. 35. Difrátogramas de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) mistura de precursores M1p (b) mistura mecânica M2p (c) dispersão Cp

4.2.3. Microanálise

A FIGURA 36 mostra imagens das pastilhas M1p e Cp. Uma comparação das FIGURAS 36a e 36b revela a maior dispersão das fases em Cp. Uma alta porosidade foi observada nas duas pastilhas, indicando que a sinterização não foi completa a 1200 °C.

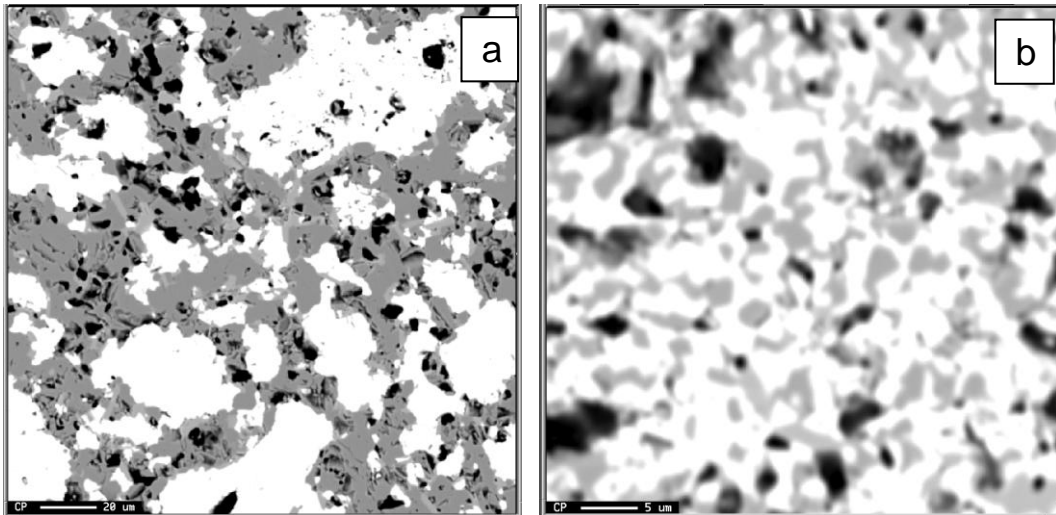


FIG. 36. Imagens de pastilhas sinterizadas a 1200 °C (a) mistura de precursores M1p (b) dispersão Cp

A FIGURA 37 mostra os espectros EDS típicos de regiões claras e escuras da pastilha Cp. A área da região excitada pelo feixe de elétrons é de 1 μm^2 . As regiões claras, de maior peso molecular médio, foram identificadas como grãos de BaTiO_3 . As regiões escuras foram associadas a grãos de CoFe_2O_4 .

Com o objetivo de reduzir a porosidade, a sinterização das pastilhas foi realizada a 1250 °C, mas resultou na formação de uma fase contendo Ba, Ti, Fe e Co (resultado não mostrado).

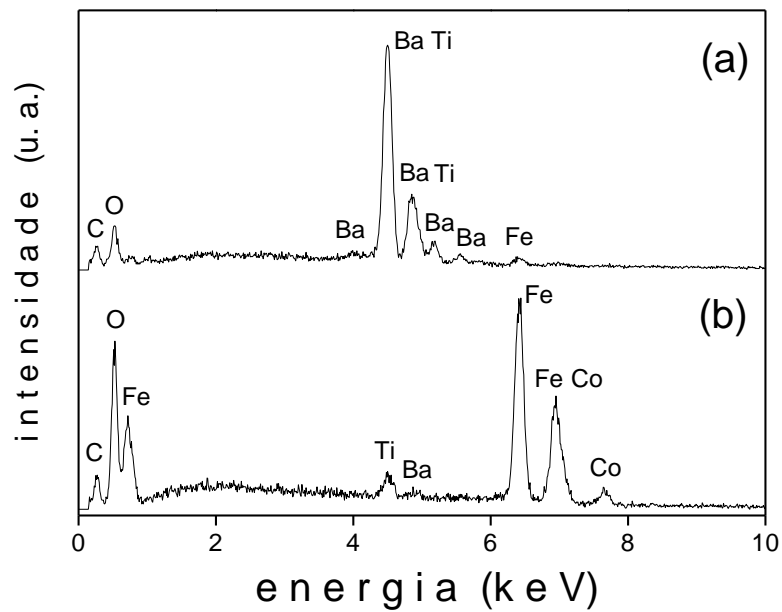


FIG. 37. Espectros EDS de pastilha da dispersão Cp (a) região clara (b) região escura

A FIGURA 38(a,b) mostra o mapeamento EDS da pastilha Cp. Para comparação, uma pastilha do mesmo composto, sinterizada a 1100 °C (10h) e identificada como amostra Cpp, também foi mapeada por sonda EDS (FIGURA 38(c,d)).

A comparação dos mapas Ba/Ti e Fe/Co das pastilhas Cp e Cpp indica que o aumento da temperatura causou difusão dos átomos e resultou em maior segregação das fases químicas. O aumento da difusão é esperado em altas temperaturas, especialmente acima de 1000 °C.

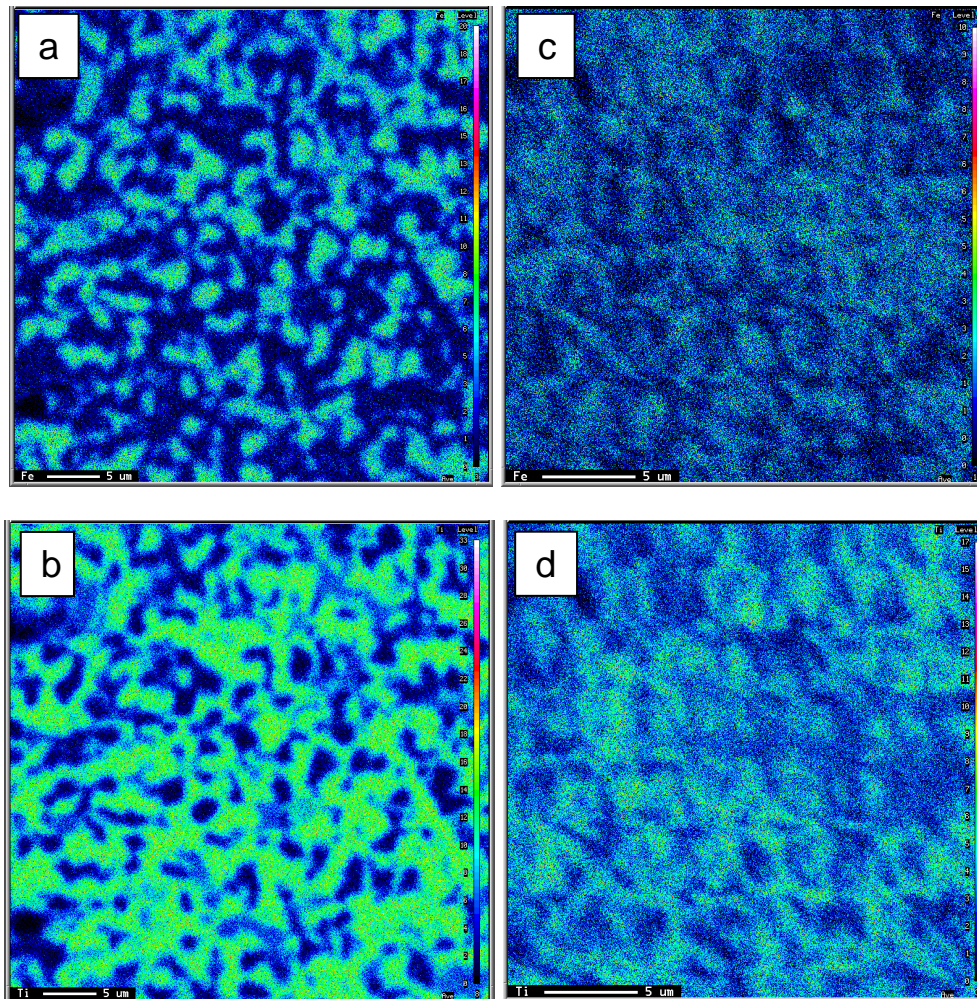


FIG. 38. Mapas EDS de pastilhas da dispersão sinterizadas em diferentes temperaturas (a) Cp/1200 °C, mapa Fe/Co (b) Cp/1200 °C, mapa Ba/Ti (c) Cpp/1100 °C, mapa Fe/Co (d) Cpp/1100 °C, mapa Ba/Ti

4.2.4. Picnometria a Hélio

A densidade das pastilhas de CoFe_2O_4 , BaTiO_3 e de materiais compósitos é mostrada na TABELA 15. Como referência, a primeira coluna mostra a densidade teórica.

TAB. 15. Densidade das pastilhas de CoFe_2O_4 , BaTiO_3 e compósitos sinterizadas a 1200 °C

<i>amostra</i>	<i>teórica (g/cm²)</i>	<i>verde (g/cm²)</i>	<i>sinterizado 1200 °C/10h (g/cm²)</i>
<i>Fp</i>	5,30 ^a	3,41(64%)	4,82(91%)
<i>Bp</i>	6,02 ^a	3,34(56%)	5,24(87%)
<i>Cp</i>	5,70 ^b	3,33(58%)	5,08(89%)
<i>M1p</i>	5,66 ^b	3,30(58%)	5,07(90%)
<i>M2p</i>	5,71 ^b	2,97(52%)	4,74(83%)

^a densidade do bulk [Handbook of Chemistry and Physics, 2003-2004]

^b densidade estimada a partir da densidade bulk dos componentes

A pastilha de CoFe_2O_4 (Fp) atingiu maior densidade, relativa ao *bulk*, que a de BaTiO_3 (Bp), após sinterização, devido à maior densidade do “verde”. As pastilhas dos compósitos preparados por dispersão (Cp) e mistura de precursores (M1p) apresentaram densidade relativa em torno de 90%. A pastilha de mistura mecânica (M2p) apresentou a menor densidade relativa (83%).

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A FIGURA 39 mostra imagens da pastilha Bp, obtidas com detector de elétrons secundários.

Uma porosidade elevada é mostrada na FIGURA 39a.

A distribuição heterogênea de tamanho de grão pode ser mais claramente observada na FIGURA 39(b,c). O tamanho de grão foi estimado no intervalo 0,6-4,5 μm , a partir de uma série de 8 imagens.

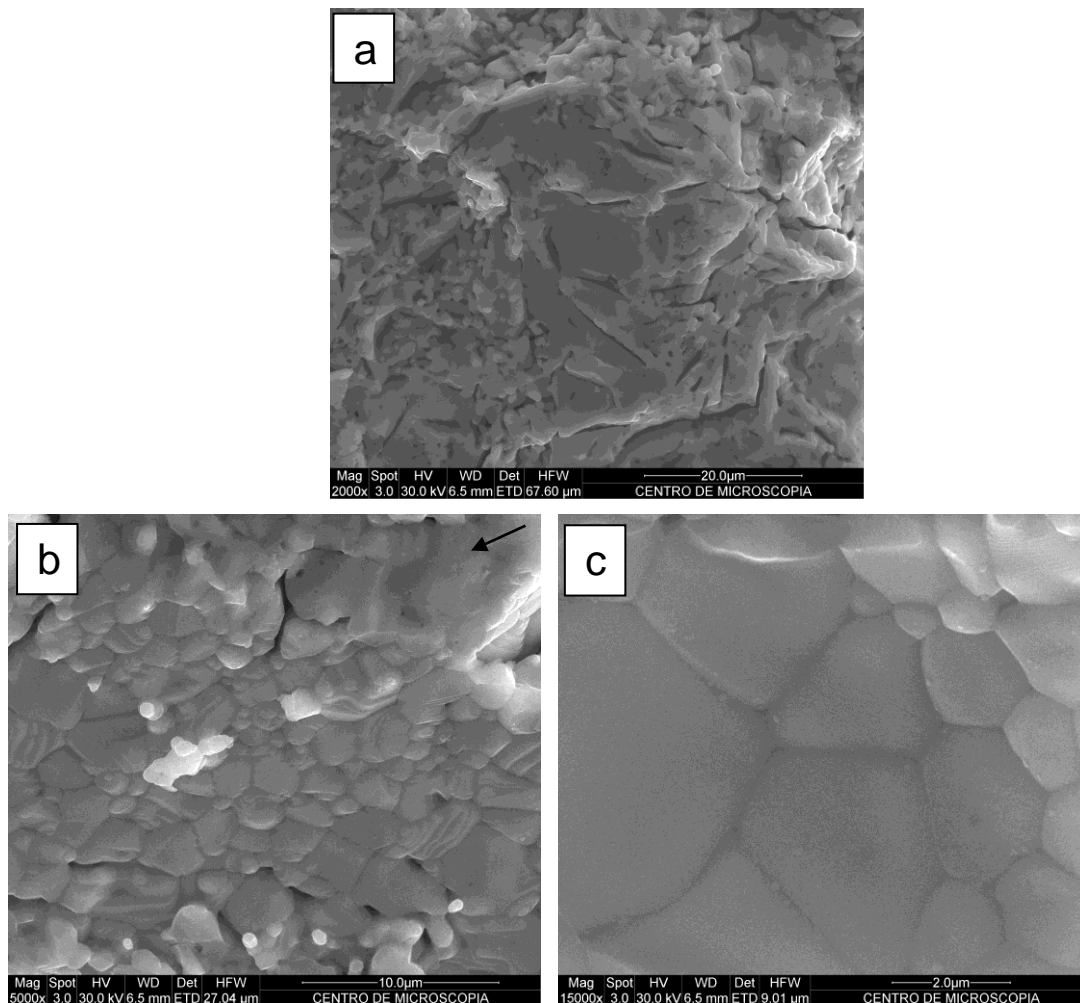


FIG. 39. Imagens MEV de pastilha de BaTiO₃ (Bp) sinterizada a 1200 °C

A presença de regiões de menor cristalinidade aparente (FIGURA 39b), sugerida por DRX, pode ser resultado da formação de misturas eutéticas devido à composição rica em Ti [LEE *et al*, 2002, KUMAR *et al*, 2007].

As imagens obtidas por elétrons secundários da pastilha Fp (FIGURA 40) também mostram um tamanho de grão heterogêneo e a presença de porosidade. O tamanho de grão foi estimado no intervalo 0,8-4,0 μm , a partir de 7 imagens.

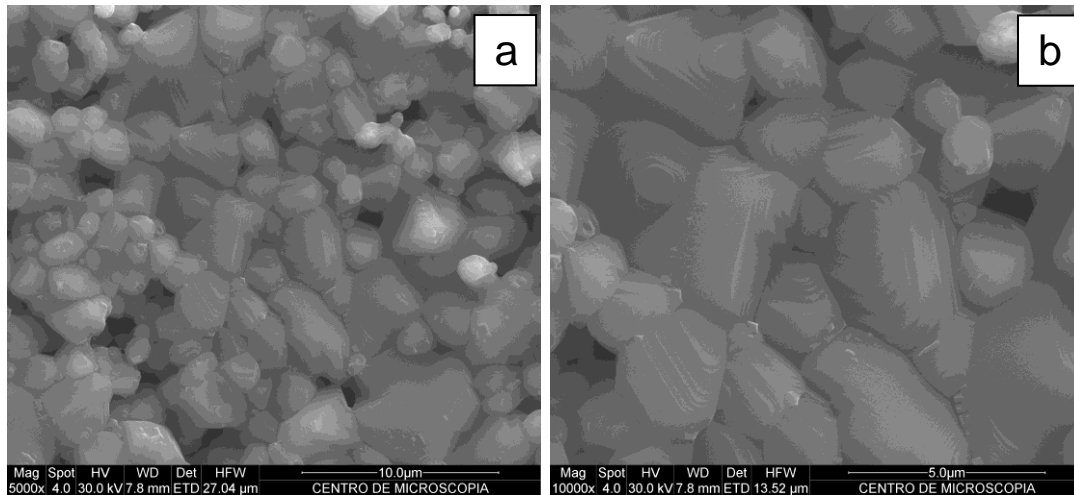


FIG. 40. Imagens MEV de pastilha de CoFe_2O_4 (Fp) sinterizada a 1200 °C

A FIGURA 41 mostra imagens obtidas por elétrons retro-espalhados da pastilha Cp. A FIGURA 41a revela um material homogêneo, de porosidade elevada, contendo grãos bem dispersos (FIGURA 41b).

Os tamanhos de grão foram estimados, a partir de 9 imagens, nos intervalos 0,4-3,0 μm (CoFe_2O_4) e 0,4-2,0 μm (BaTiO_3). Os menores tamanhos de grão em relação ao observado nas pastilhas Fp e Bp se deve à menor difusão.

Uma comparação das FIGURAS 41c e 40b indica que a fase CoFe_2O_4 apresenta grãos de morfologias diferentes. Na pastilha Cp, a morfologia é mais regular e a razão de aspecto é maior que na pastilha Fp. Os grãos da fase BaTiO_3 não apresentaram variação de razão de aspecto quando inseridos no material compósito (FIGURAS 41d, 39b,c).

A presença de regiões de menor cristalinidade (FIGURA 41e), como o observado na pastilha Bp, também foi identificada.

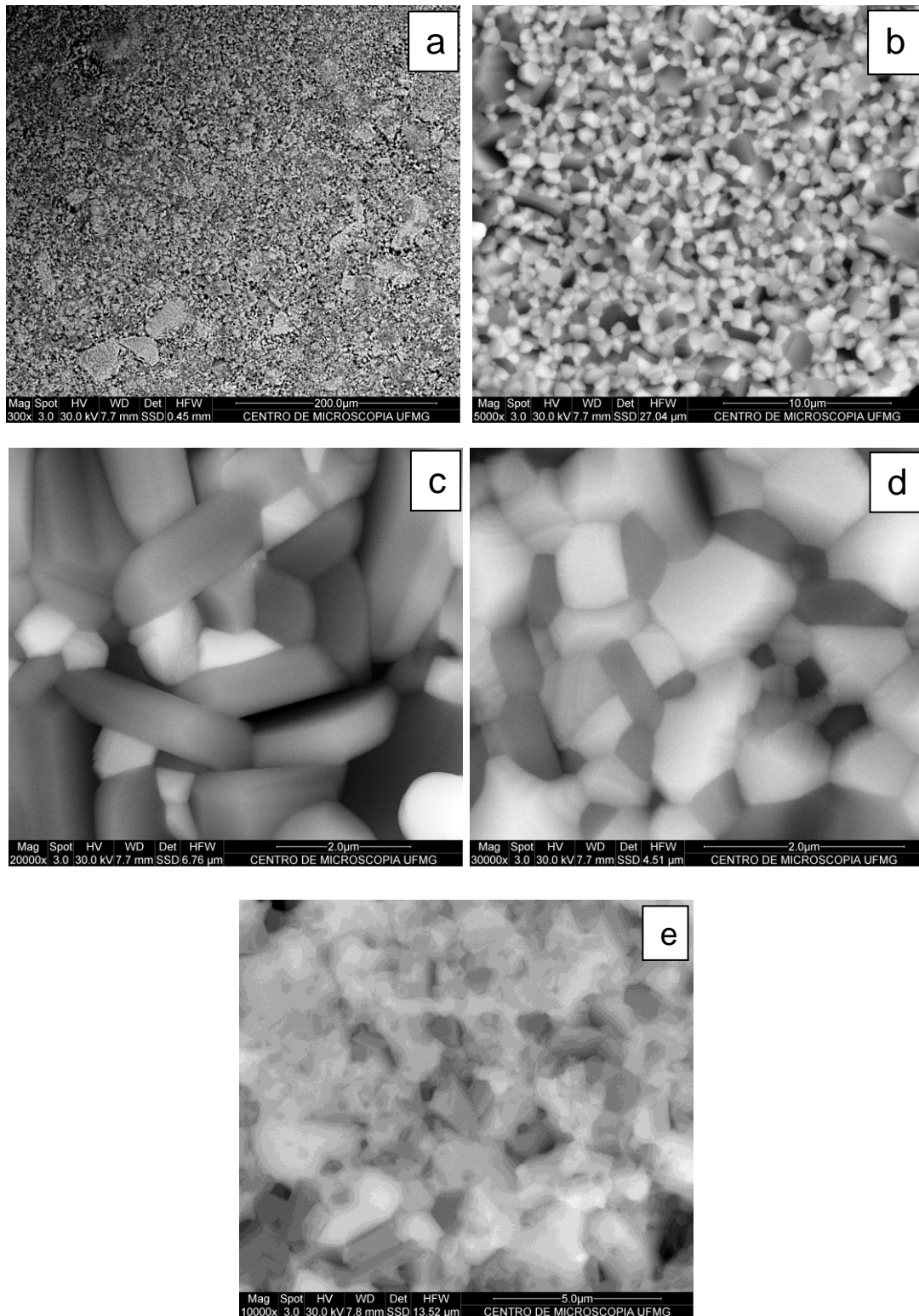


FIG. 41. Imagens MEV de pastilha da dispersão (Cp) sinterizada a 1200 °C

A FIGURA 42 mostra imagens obtidas por elétrons retro-espalhados da superfície da pastilha M1p.

Uma comparação das FIGURAS 41a e 42a revela a maior segregação das fases CoFe_2O_4 e BaTiO_3 na amostra M1p, em relação à amostra Cp.

BaTiO_3 apresentou tamanho de grão mais heterogêneo (FIGURA 42b) que na amostra Cp, estimado no intervalo 0,3-5,5 μm .

O processo de sinterização resultou na formação de aglomerados de grãos de CoFe_2O_4 de forma laminar (FIGURA 42(c,d)) que não foram observados nas amostras Fp e Cp. O tamanho de grão não foi estimado.

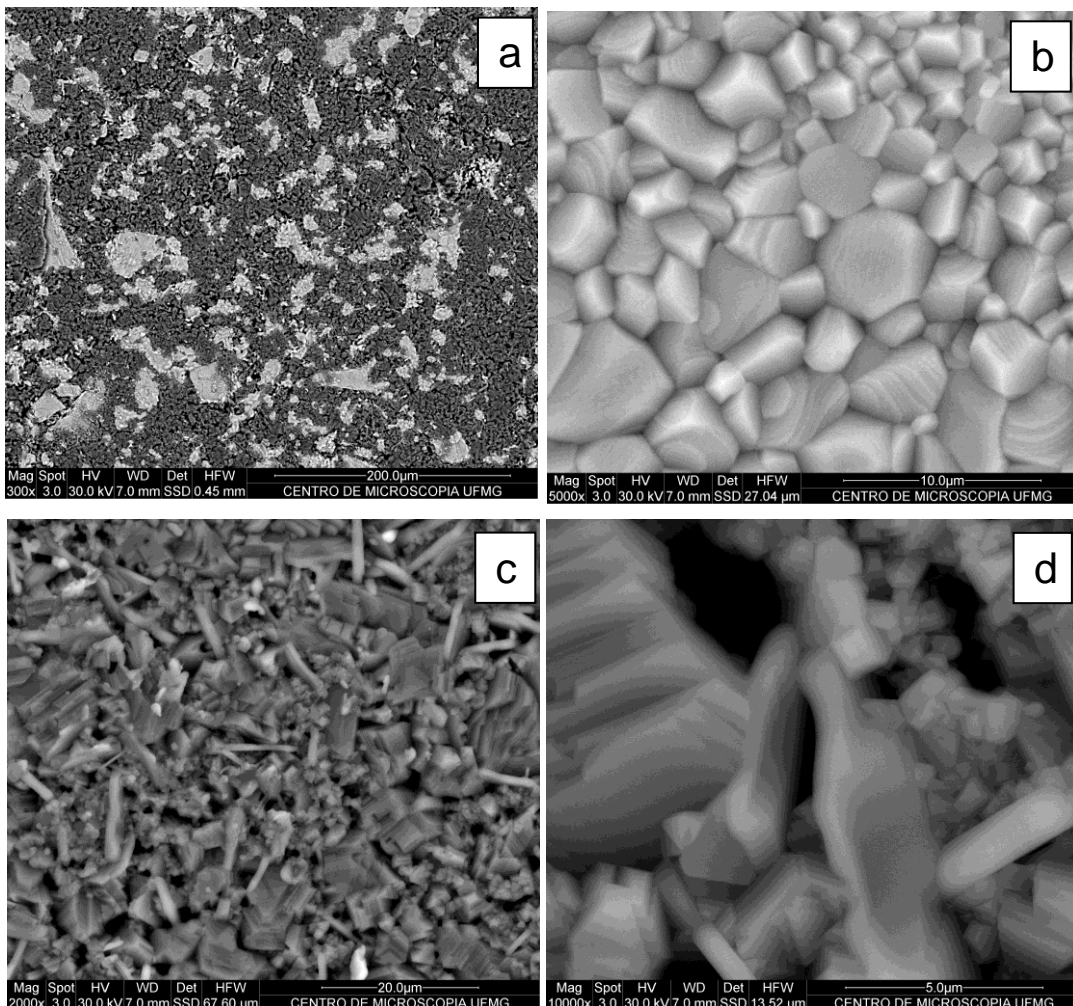


FIG. 42. Imagens MEV de pastilha da mistura de precursores (M1p) sinterizada a 1200 °C

As imagens da pastilha M2p são mostradas na FIGURA 43.

A FIGURA 43a mostra baixa dispersão dos constituintes e alta porosidade, assim como observado na superfície da pastilha M1p.

A formação de estruturas de grãos aglomerados de CoFe_2O_4 , com orientação paralela (FIGURA 43b), e a presença de grandes grãos, contendo degraus (FIGURA 43c) como os observados na pastilha Fp (FIGURA 40b), também foi observada. O tamanho de grão não foi estimado.

O tamanho do grão de BaTiO_3 (FIGURA 43d) variou no intervalo 0,2-2,0 μm . A distribuição estreita de tamanho sugere uma mudança no mecanismo de crescimento do grão devido a diferenças nas etapas de tratamento térmico.

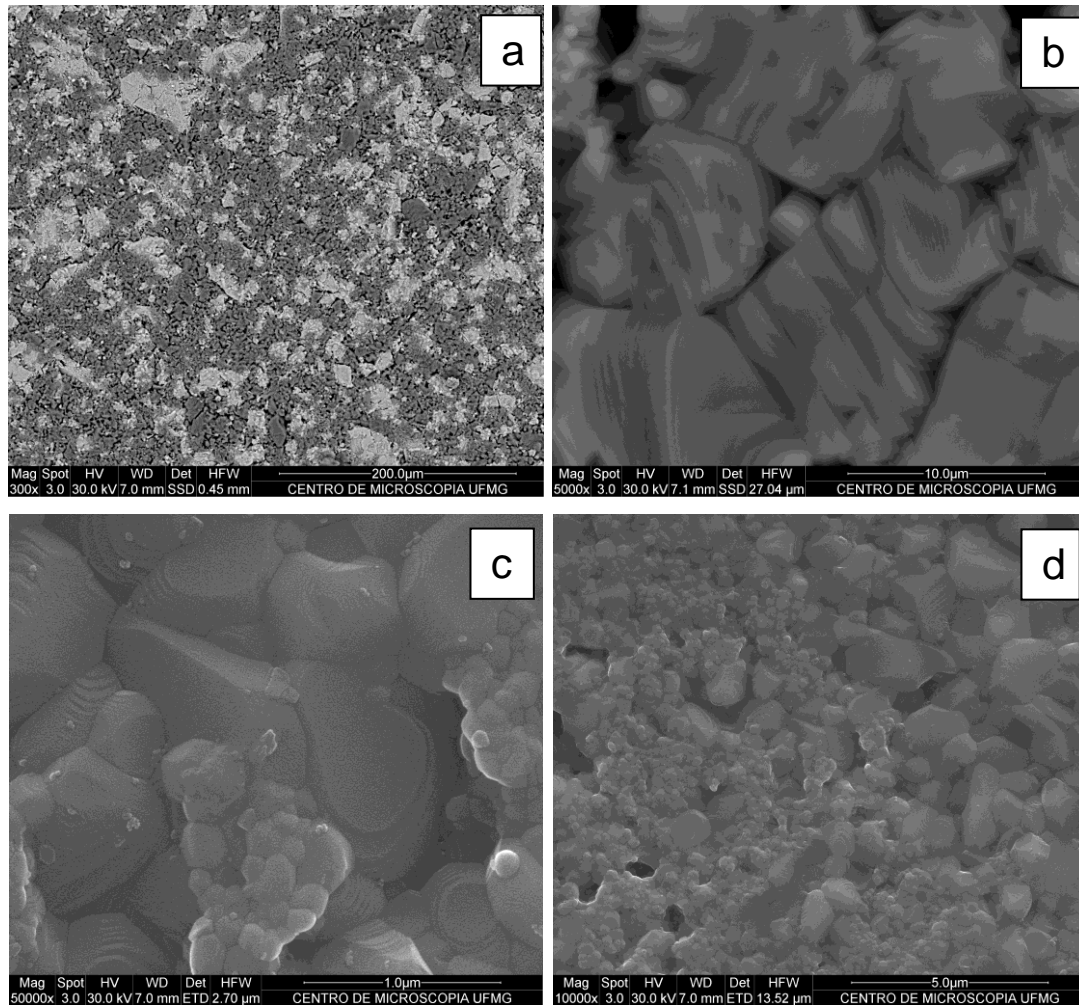


FIG. 43. Imagens MEV de pastilha da mistura mecânica (M2p) sinterizada a 1200 °C

A distribuição acumulada de tamanho de grão nas pastilhas de amostras simples e de compósitos (FIGURA 44) indica que as fases BaTiO_3 e CoFe_2O_4 apresentaram maior homogeneidade de tamanho na pastilha Cp em relação ao observado nas pastilhas das fases simples Bp e Fp. Ao contrário, na pastilha M1P, a fase BaTiO_3 apresentou a maior dispersão de tamanho, com 7% de grãos acima de $4\ \mu\text{m}$.

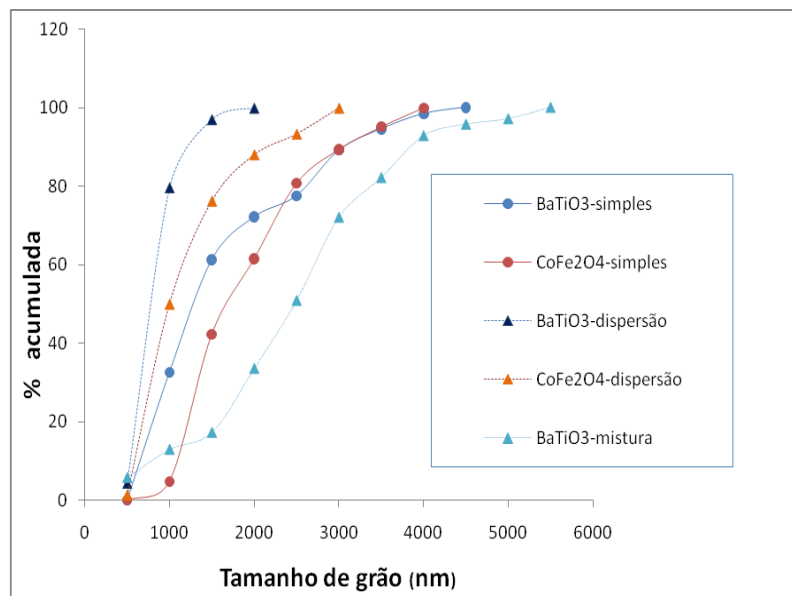


FIG. 44. Distribuição acumulada (%) de tamanho de grão nas pastilhas de amostras simples Bp e Fp, mistura de precursores M1p e dispersão Cp (A linha é apenas guia para o olho).

Finalmente, o crescimento exagerado de grãos em cerâmicas densas de BaTiO_3 foi associado à lixiviação de íons Ba^{+2} da superfície em rotas de síntese com $\text{pH} < 7$ (JEAN & WANG, 1998). Esses íons seriam re-depositados após secagem, causando a formação de grandes grãos e deterioração das propriedades elétricas. Neste trabalho, o pH utilizado na síntese de BaTiO_3 (Seção 3.1.1) foi igual a 4.

YOON & LEE (2004), assim como RIOS e colaboradores (1998), atribuíram o aparecimento de grãos excepcionalmente grandes em cerâmicas densas de BaTiO_3 , obtido por método hidrotérmico, à relação Ba/Ti não estequiométrica. O crescimento exagerado de grãos também foi observado por KUMAR e colaboradores (2007) em pastilhas de BaTiO_3 dopadas com TiO_2 . A formação de grandes grãos foi explicada a partir do sistema eutético $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$, que

ocorre em torno de 1320 °C e resulta em mudanças no mecanismo de sinterização. LEE e colaboradores (2002) propuseram que o crescimento anormal do grão independe da formação de fase líquida oriunda de misturas eutéticas. Esses autores estudaram cerâmicas densas de BaTiO₃-TiO₂, sinterizadas a 1250 °C, e observaram a formação de grandes grãos de composição Ba_{1,0}Ti_{1,75}, cuja estrutura cristalina foi caracterizada por octaedros Ti-O distorcidos em relação ao *bulk*. Esses octaedros permitiriam acomodar mais átomos de Ti na estrutura.

4.2.6. Espectroscopia de Impedância

4.2.6.1. Condução Elétrica

A FIGURA 45 mostra a componente real da impedância Z' , em função da frequência ω , de pastilhas de BaTiO_3 (Bp) e de compósitos (Cp), (M1p), (M2p). As medidas foram obtidas à temperatura ambiente.

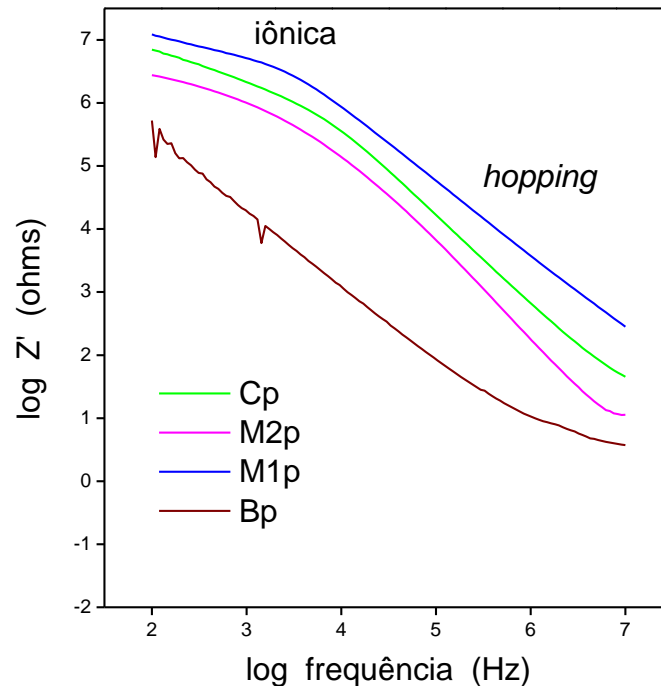


FIG. 45. Componente real da impedância, em função da frequência, de pastilhas de BaTiO_3 (Bp), mistura de precursores (M1p), mistura mecânica (M2p) e dispersão (Cp) sinterizadas a 1200 °C

Uma análise da curva $\log Z' \times \log \omega$ da pastilha Bp (FIGURA 45) mostra pequena dependência com ω . Esse comportamento é típico de condutores iônicos. A condução iônica pode resultar de desvios da estequiometria que produzem vacâncias através das quais os íons podem se mover. A migração iônica é afetada por temperatura, campo elétrico, geometria da rede cristalina, carga e tamanho do íon [MOULSON & HERBERT, 2003].

A análise química por ativação neutrônica de amostras de pó de BaTiO_3 (TABELA 8) indicou vacâncias de Ba, confirmadas por refinamento Rietveld

(TABELA 10), assim como a presença de Al e Sc. Entretanto, o grande raio iônico, aliado ao estado de oxidação +2, não confere mobilidade ao íon Ba^{+2} na rede. Por outro lado, a deficiência de carga positiva pode ser compensada por lacunas de O [MOULSON & HERBERT, 2003], de maior mobilidade devido ao pequeno tamanho do íon O^{-2} . Ainda, de acordo com KUGEL & CROSS (1998), perovskitas dopadas com impurezas aceptoras como Na^+ , K^+ , em sítio A, ou Al^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , em sítio B, também apresentam vacâncias de O na rede.

As curvas $\log Z' \times \log \omega$ das pastilhas M1p, M2p e Cp (FIGURA 45) apresentaram dois regimes de condução; em baixas ω ocorre condução iônica, que pode estar associada à presença de lacunas na rede de BaTiO_3 . Em alta ω , a condução elétrica é explicada pelo mecanismo de *hopping* da estrutura CoFe_2O_4 [MAHAJAN *et al*, 2000; KOTHALE *et al*, 2002; DEVAN & CHOUGULE, 2007]. Esse mecanismo de troca é atribuído à presença de cátions metálicos com diferentes estados de oxidação no mesmo sítio cristalográfico [KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976; VALENZUELA, 1994; MOULSON & HERBERT, 2003]. Na CoFe_2O_4 , o mecanismo de *electron hopping* é atribuído à troca eletrônica $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + e^-$; *hole hopping* deriva do mecanismo $\text{Co}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Co}^{+2}$. Embora os resultados de espectroscopia Mössbauer (Seção 4.1.7) de amostras de pó não tenham indicado a presença de Fe^{+2} , pequenas quantidades podem estar presentes devido às condições redutoras do tratamento térmico a 1200 °C. De acordo com SIVAKUMAR e colaboradores (2007), o mecanismo de *hole hopping* predomina em baixas temperaturas, enquanto *electron hopping* ocorre preferencialmente em altas temperaturas.

A condução elétrica nos compósitos também poderia estar associada à presença de defeitos extrínsecos na rede BaTiO_3 , uma vez que a análise química por ativação neutrônica (TABELA 8) indicou a presença das impurezas Al e Sc. Entretanto, os íons Ti^{+4} e O^{-2} possuem configuração eletrônica de Ar e Ne, respectivamente. A transferência de um elétron de qualquer desses átomos para um átomo de impureza exigiria energias superiores a 1 eV. Desse modo, o BaTiO_3 dopado com impurezas tipo p (aceptores) apresenta baixos níveis de condutividade eletrônica à temperatura ambiente [MOULSON & HERBERT, 2003].

A pastilha Bp apresentou condução, à temperatura ambiente, duas ordens de grandeza maior que as pastilhas de compósitos, na faixa de frequência 10^3 - 10^6 Hz (FIGURA 45). A redução da condução nos compósitos foi atribuída à maior resistência ao transporte de portadores de carga oferecido pela interface BaTiO₃-CoFe₂O₄ [DEVAN & CHOUGULE, 2007].

A dependência da condutância elétrica com a temperatura nas pastilhas Bp, Cp, M1p e M2p, na faixa de frequências 10^2 - 10^6 Hz, é mostrada na FIGURA 46.

A pastilha Bp apresentou mudança de regime PTC (*positive temperature coefficient*), com relaxação, para NTC (*negative temperature coefficient*) em torno de 150-210 °C, como mostrado na FIGURA 46a. O comportamento NTC é esperado em condutores iônicos devido ao aumento da mobilidade dos portadores de carga. O comportamento PTC em baixas temperaturas não foi explicado. O pico fino e bem definido, observado em 126 °C, acompanha a transição ferroelétrica.

Nas pastilhas de compósitos M1p, M2p e Cp a mudança de regime PTC-NTC ocorreu em temperaturas mais baixas, em torno de 50-60 °C (FIGURA 46(b,c,d)). Não foi observada anomalia característica da transição de fase.

Acima de 150 °C, M1p, M2p e Cp se tornaram mais condutores que Bp devido à ativação térmica do mecanismo de *hopping*.

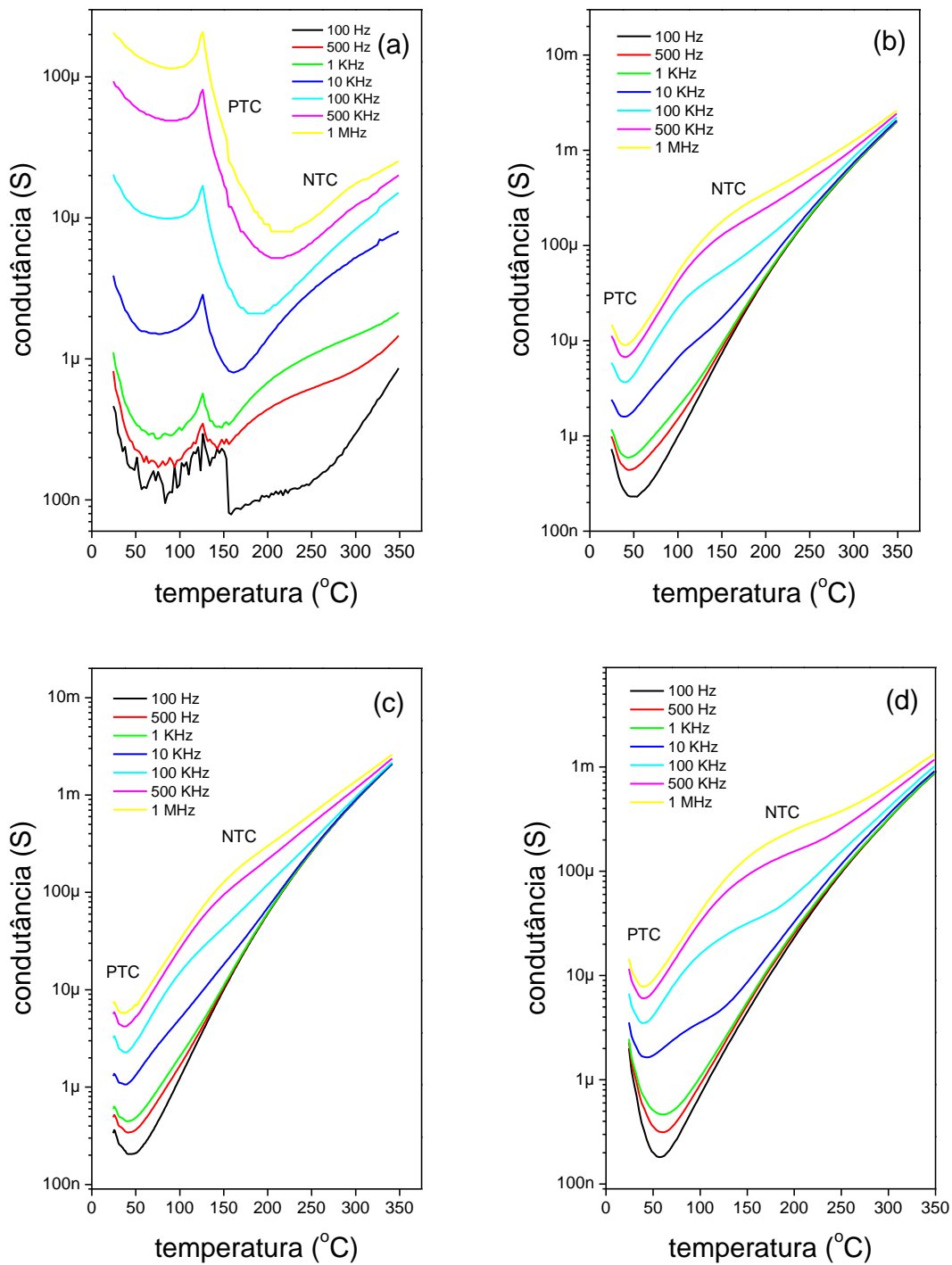


FIG. 46. Condutância em função da temperatura, em várias frequências, das pastilhas (a) Bp (b) M1p (c) M2p (d) Cp

3.2.6.2. Comportamento Dielétrico

O comportamento dielétrico frente a um campo E é caracterizado, não por um transporte de carga de longo alcance, mas por um rearranjo limitado tal que o

dielétrico adquire um momento de dipolo e se torna polarizado. Em um dielétrico ideal, potencial e corrente apresentam uma defasagem de 90° . Essa defasagem está relacionada à inércia do portador de carga em se ajustar ao potencial aplicado. Em dielétricos reais, além da corrente de carga existe uma corrente de perda causada por condução ôhmica de longo alcance e dissipação de energia por rotação dos domínios ferroelétricos [KINGERY, BOWEN, UHLMANN, 1976]. Desse modo, a defasagem é de $(90^\circ - \delta)$.

Uma forma de tratar o dielétrico real, com corrente de carga e corrente de perda, é usar a permissividade complexa $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$. Os termos ϵ' e ϵ'' representam, respectivamente, as componentes real e imaginária da permissividade, associadas a polarização e perda dielétricas, respectivamente. Deste modo, o fator de dissipação, $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$, representa o gasto de energia para conseguir dado armazenamento de carga pelo dielétrico. A permissividade complexa se relaciona com a capacitância complexa através da equação $C^* = \epsilon^* A / L = \epsilon_0 \epsilon_r A / L$ (L =distância entre as placas do capacitor; A =área da superfície; ϵ_r = constante dielétrica do material; ϵ_0 = permissividade do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), de modo que a capacitância também possui componentes real e imaginária.

A componente real da capacitância das pastilhas B_p , $M1_p$, $M2_p$ e C_p , em função da temperatura, é mostrada na FIGURA 47. As curvas de fator de dissipação, $\tan \delta$, são mostradas na FIGURA 48.

A capacitância real da pastilha B_p (FIGURA 47a) mostra um pico fino característico de transição ferroelétrica não relaxora, em 126°C . A constante dielétrica a 50°C , estimada a partir da capacitância, variou de 1350 (100 Hz) a 1160 (1 MHz). O menor valor de constante dielétrica em relação ao reportado para cerâmicas *bulk* (>2000) de tamanho de grão similar [ARLT, HENNINGS & WITH, 1985; SHIMOOKA & KUWABARA, 1995; KUMAR, RAJU & KUTTY, 2007; ZHAO *et al*, 2007] foi atribuído a defeitos introduzidos durante a etapa de sinterização, indicados por MEV (FIGURA 39b).

A curva de fator de dissipação (FIGURA 48a) apresentou uma anomalia na transição de fase, associada à rotação dos domínios e condução ôhmica. O

aumento aparente da capacitância acima de 200 °C (FIGURA 47a) é causado pela ativação térmica de mecanismos de condução, resultando em alta perda dielétrica, caracterizada por $\tan \delta > 1$ [HARNAGEA *et al*, 2007; MITOSERIU *et al*, 2007; CIOMAGA *et al*, 2009].

As curvas de capacitância real das pastilhas dos materiais compósitos (FIGURA 47(b,c,d)) não apresentaram anomalia característica da transição ferroelétrica em torno de 126 °C. A ausência de transição ferroelétrica em torno de 126 °C era esperada no caso da pastilha Cp, de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia Raman (Seção 4.2.1) e DRX (Seção 4.2.2).

No caso das pastilhas M1p e M2p, a redução do caráter ferroelétrico, em relação ao observado na pastilha Bp, foi verificada pela redução da proporção de fase t-BaTiO₃ e da distorção de sua célula unitária, sugerida pela ausência de desdobramento das reflexões, resultando em baixa polarização.

O aumento aparente da capacitância em altas temperaturas também foi observado (FIGURA 48(b,c,d)). O maior fator de dissipação em relação ao observado na pastilha Bp é devido à maior condutividade elétrica dos materiais compósitos em altas temperaturas.

Finalmente, a combinação dos fatores baixa polarização e aumento de condução elétrica com o aumento de temperatura, além do alargamento e deslocamento característicos da transição ferroelétrica que são comuns na maioria das medidas de capacitância em função da temperatura de compósitos perovskita-espinélio [MAHAJAN *et al*, 2002; KOTHALE *et al*, 2002; TESTINO *et al*, 2006; HARNAGEA *et al*, 2007; KANAMADI *et al*, 2009] podem ter mascarado a transição ferroelétrica nas pastilhas M1p e M2p.

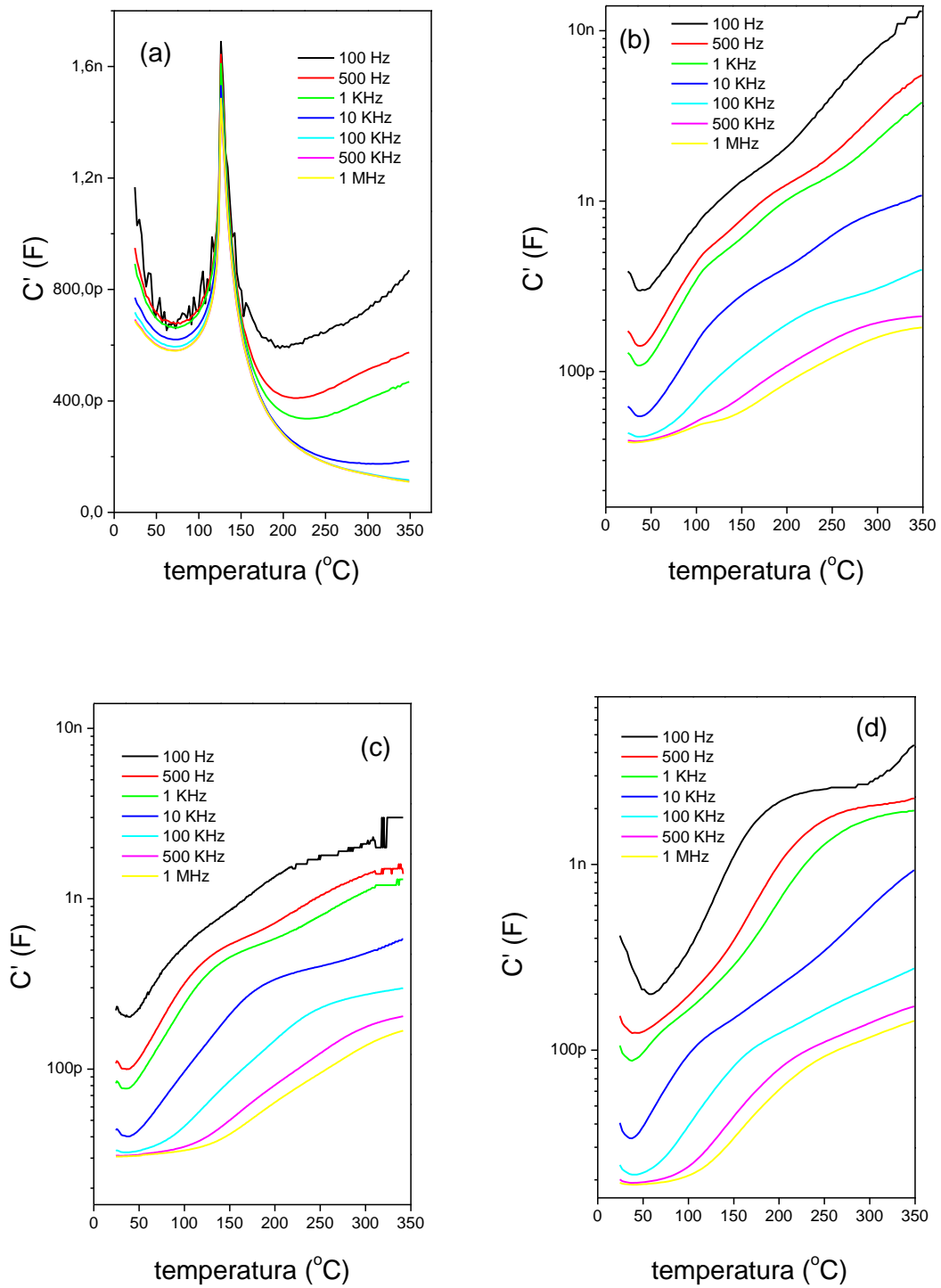


FIG. 47. Componente real da capacitância, em função da temperatura, das pastilhas (a) Bp (b) M1p (c) M2p (d) Cp

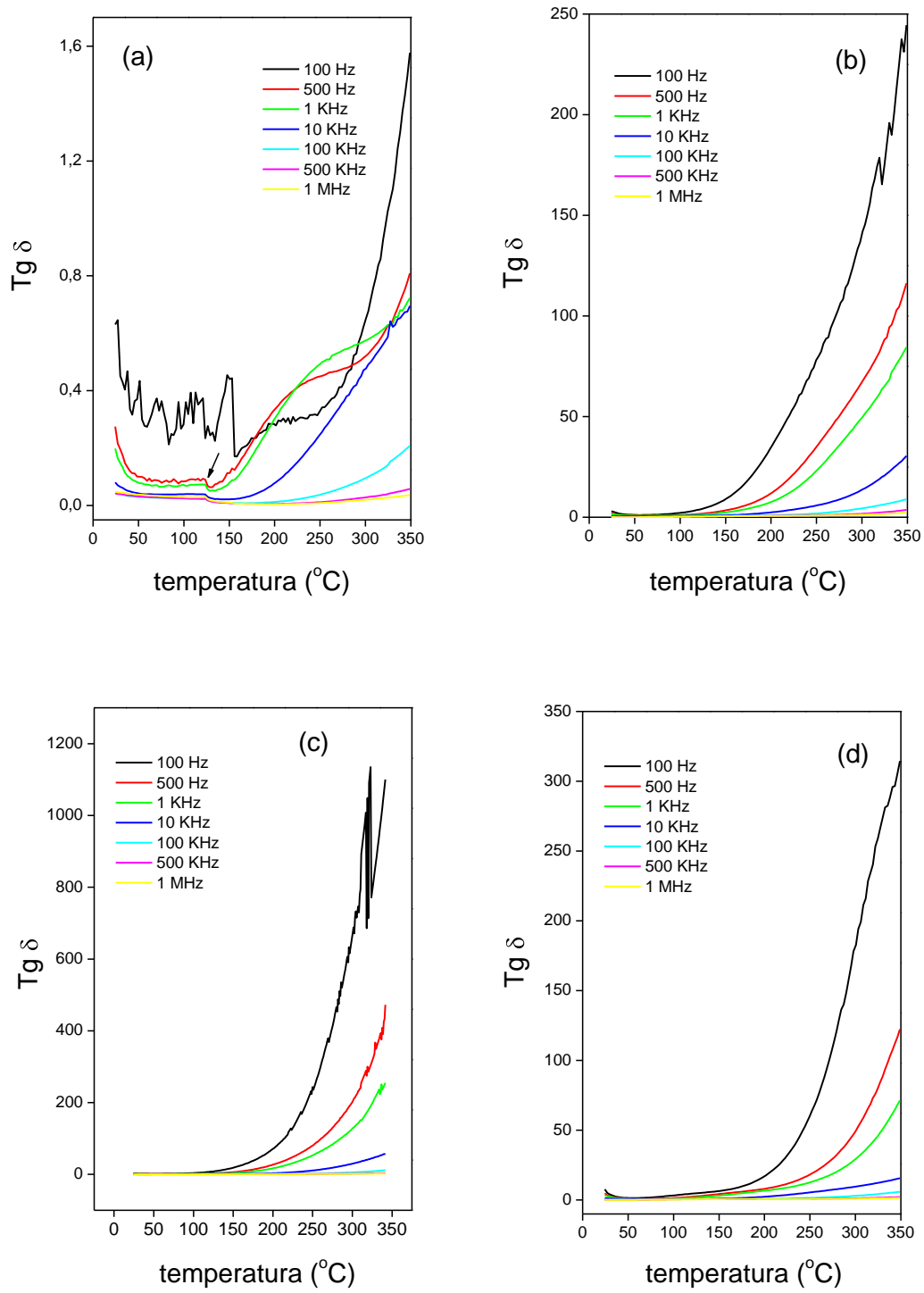


FIG. 48. Fator de dissipação, em função da temperatura, das pastilhas (a) Bp (b) M1p (c) M2p (d) Cp

4.2.7. Magnetometria por SQUID

Medidas preliminares de magnetização, usando o magnetômetro portátil (TABELA 16), indicaram uma redução da magnetização espontânea das pastilhas dos compósitos M1p e Cp em relação ao observado nas amostras de pó calcinadas a 1100 °C (TABELA 13). A redução foi maior na pastilha da dispersão.

TAB. 16. Magnetização espontânea das pastilhas Fp, M1p, M2p e Cp sinterizadas a 1200 °C

<i>Amostra</i>	<i>emu/g</i>	<i>Magnetização relativa ao pó calcinado a 1100 °C (%)</i>
<i>Fp</i>	52	108
<i>M1p</i>	41	85
<i>M2p</i>	43	*
<i>Cp</i>	40	63

* *valor não determinado*

As curvas de histerese magnética das pastilhas M1p e Cp, obtidas por SQUID à temperatura ambiente, são mostradas nas FIGURAS 49 e 50.

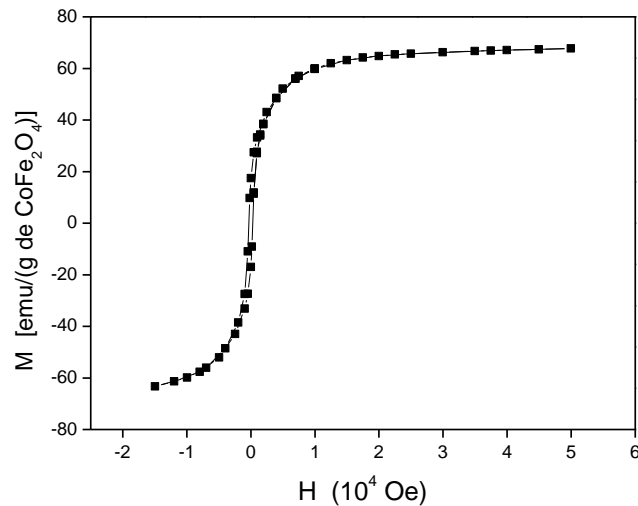


FIG. 49. Curva de magnetização da pastilha M1p, em função do campo magnético, obtida a 280 K

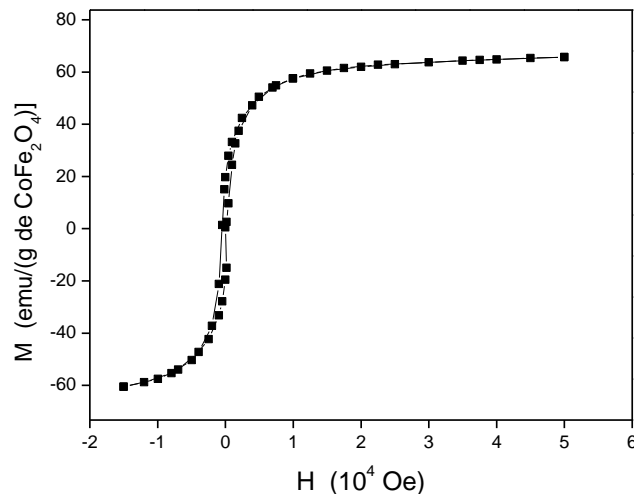


FIG. 50. Curva de magnetização da pastilha Cp, em função do campo magnético, obtida a 280 K

De acordo com VALENZUELA (1994), GRIGOROVA (1998), SONG & ZHANG (2006), HUANG & CHEN (2004), MANOVA e colaboradores (2008), os valores de coercividade e magnetização de saturação esperados para CoFe₂O₄ *bulk* são de 980 Oe e 80 emu/g, à temperatura ambiente.

As FIGURAS 49 e 50 mostram que as pastilhas M1p e Cp apresentaram campos coercivos baixos, iguais a 300 e 490 Oe, respectivamente, em relação ao valor do *bulk*. Os valores de coercividade reportados para compósitos BaTiO₃-CoFe₂O₄, na forma *bulk*, estão no intervalo 200-830 Oe [DUONG, GROESSINGER, TURTELLI, 2006; GUPTA, 2009; KANAMADI, 2009], sugerindo uma redução média de H_c. A deficiência em Co, indicada pela análise química dos pós (TABELA 8), também pode ter contribuído para redução do campo coercivo [WOLF, 1957; SLONCZEWSKI, 1958; MOUMEN *et al*, 1996; SONG & ZHANG, 2006; NAKAGOMI *et al*, 2007; SALAZAR-ALVAREZ *et al*, 2007; SOLER *et al*, 2008].

A magnetização de saturação das pastilhas M1p e Cp apresentou valores iguais a 68 e 66 emu/g, correspondentes a 85 e 83% da magnetização de CoFe₂O₄ *bulk*. Compósitos *bulk* constituídos de CoFe₂O₄ dispersa em matriz piezoelétrica têm apresentado magnetização de saturação no intervalo 40-78 emu/g [DUONG, GROESSINGER, TURTELLI, 2006; GUPTA, 2009; KANAMADI, 2009; CIOMAGA, 2009]. A redução média da magnetização pode

estar associada à difusão atômica com formação de defeitos, como vacâncias de Fe, na estrutura cristalina CoFe_2O_4 . Esses processos, ativados especialmente acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, são mais favorecidos pela micro-estrutura da dispersão, de maior área interfacial. A existência de difusão foi verificada pelo mapeamento EDS (FIGURA 38). Além disso, a presença de regiões de menor cristalinidade na pastilha Cp, identificada por MEV (FIGURA 41e), sugere a diminuição da estabilidade química das fases. Regiões de menor cristalinidade não foram observadas na pastilha M1p.

A magnetização da pastilha Cp, em função do campo magnético, também foi medida a 150K (FIGURA 51). A redução da temperatura resultou em aumento da coercividade para 1460 Oe . Por outro lado, a magnetização de saturação permaneceu aproximadamente constante (68 emu/g), indicando a ausência de super-paramagnetismo.

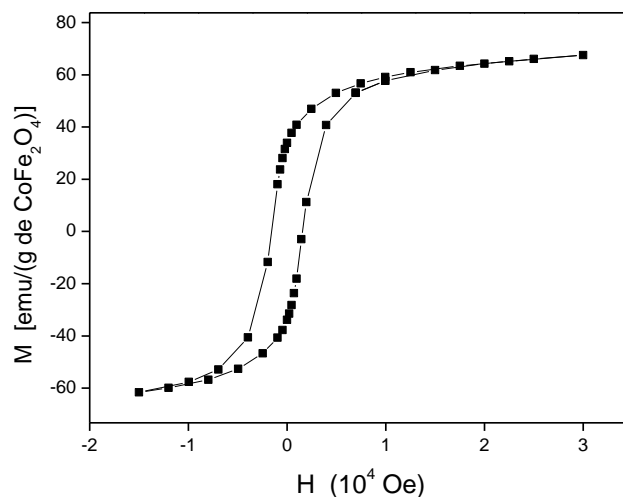


FIG. 51. Curva de magnetização da pastilha Cp, em função do campo magnético, obtida a 150 K

4.3. Discussão geral dos resultados

Compósitos BaTiO₃-CoFe₂O₄ foram preparados por dispersão da fase magnética em gel e por mistura física. Resultados de DRX e FTIR mostraram evidência da estrutura CoFe₂O₄ em torno de 700 °C, no caso da dispersão, e 500 °C, no caso da mistura. O aumento da temperatura de cristalização da ferrita na dispersão, em relação ao observado na mistura, foi explicado pela redução da difusão atômica entre as partículas, decorrente de sua maior dispersão na matriz. A redução da difusão também resultou na formação de cristalitos de menor tamanho do que nas amostras de mistura e de CoFe₂O₄ simples. Concluímos que o método de dispersão é mais adequado para preservar a estrutura nanométrica da fase magnética, quando altas temperaturas de tratamento térmico são utilizadas. A maior dispersão das fases constituintes na dispersão foi confirmada por MEV e micro-análise das pastilhas.

Apesar da maior área interfacial da dispersão, conseguimos controlar a presença de fases secundárias, observada por DRX através da formação de BaFe₁₂O₁₉, usando ferrita liofilizada como fase dispersa. Atribuímos a maior estabilidade química da ferrita à mudança superficial devido ao processo de liofilização que produziria, com o aumento de temperatura, uma rede cristalina mais ordenada e menos reativa. Na mistura física a reação interfacial não foi observada.

A identificação da fase cristalina de BaTiO₃ foi feita por DRX e espectroscopia micro-Raman, uma vez que as reflexões das estruturas cúbica e tetragonal tendem a se superpor, especialmente se ocorre alargamento devido a efeito de tamanho e/ou micro-stress. A estrutura BaTiO₃ assumiu as formas: (a) tetragonal ($c/a > 1$) nas amostras simples e de mistura de precursores; (b) cúbica ($c/a = 1$) nas amostras de dispersão.

O refinamento Rietveld dos dados de DRX, utilizando como modelo de partida as fases cristalinas observadas por DRX e espectroscopia micro-Raman, mostrou que a tetragonalidade (c/a) da estrutura BaTiO₃ nas amostras simples e de mistura variou com a razão Ba/Ti; menores valores de c/a foram acompanhados por menores valores da razão Ba/Ti e maior micro-stress. Por

outro lado, a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente nas amostras de dispersão ($c/a=1$) foi atribuída à combinação dos fatores razão Ba/Ti sub-estequiométrica e alta área interfacial. O stress desenvolvido ao longo da grande interface impediria o deslocamento cooperativo dos átomos Ti^{+4} e O^{-2} na célula unitária sub-estequiométrica. A deficiência de Ba foi confirmada por AAN.

Resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras de dispersão confirmaram a existência de partículas de $CoFe_2O_4$ muito pequenas (superparamagnéticas), abaixo de 4-10 nm. Essas partículas estariam encapsuladas em *clusters* de $BaTiO_3$. Nas amostras de ferrita simples e de mistura, o superparamagnetismo não foi evidenciado devido ao maior tamanho médio de cristalito.

A presença de *clusters* de nanopartículas na amostra de dispersão calcinada a 900 °C foi sugerida pelos deslocamentos Raman dos modos vibracionais da estrutura $CoFe_2O_4$, assim como por MEV. A existência de *clusters* constituídos por nanopartículas de $CoFe_2O_4$ cercadas pela matriz $BaTiO_3$ explicaria a redução da difusão e o crescimento mais lento de cristalito da fase magnética, proposto a partir dos resultados de DRX e DTA-TG. Os *clusters* teriam sido destruídos pelo tratamento térmico a 1100 °C.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer também mostraram que as interações hiperfinas na estrutura $CoFe_2O_4$ foram pouco afetadas nas amostras da mistura física e que a distribuição de cátions se manteve a mesma observada nas amostras simples. Nas amostras de dispersão, houve grande redução dos campos magnéticos locais, atribuída ao menor tamanho de cristalito e menor grau de inversão. Os deslocamentos isoméricos também foram reduzidos, em relação ao observado nas amostras simples e de mistura de precursores, indicando uma menor definição dos sítios cristalográficos tetraédricos e octaédricos, provavelmente associada ao menor tamanho de cristalito.

O tratamento térmico das pastilhas, obtidas por prensagem e sinterização dos pós a 1200 °C, resultou na substituição parcial do polimorfo tetragonal de $BaTiO_3$ pela forma hexagonal nas amostras de mistura, conforme indicado por

espectroscopia Raman e DRX. Na dispersão, a fase hexagonal tornou-se predominante. É provável que a fase hexagonal seja capaz de acomodar, de forma mais eficiente que as fases cúbica e tetragonal, o stress resultante da coexistência de redes cristalinas com diferentes coeficientes de expansão térmica. A estabilização da fase hexagonal no material sinterizado, assim como a estabilização da fase cúbica nas amostras de pó, sugerem que a transição tetragonal é mais dependente da presença de stress no compósito de maior área interfacial.

Resultados de MEV obtidos de pastilhas sinterizadas a 1200 °C mostraram uma melhoria significativa na micro-estrutura da dispersão em relação à mistura. A dispersão apresentou menor tamanho e distribuição mais homogênea de grãos de CoFe_2O_4 e BaTiO_3 . A morfologia de grão da fase CoFe_2O_4 também foi afetada, tornando-se mais regular. Concluímos que o gel de alta viscosidade é um meio eficaz para controle de micro-estrutura da fase magnética. As características micro-estruturais da dispersão – maior homogeneidade, menor tamanho, distribuição homogênea, morfologia regular de grão –, obtidas neste trabalho, favorecem o acoplamento mecânico entre as fases e contribuem para o efeito magnetoelétrico.

Resultados de espectroscopia de impedância mostraram uma diminuição de cerca de duas ordens de grandeza na condução elétrica dos materiais compósitos na faixa 10^3 - 10^6 Hz, em relação a BaTiO_3 simples, atribuída à resistência ao transporte de portadores de carga na interface. Uma baixa condutividade elétrica também contribui para a polarização do material e a obtenção de propriedade magnetoelétrica.

Medidas de capacitância em função da temperatura, também obtidas por espectroscopia de impedância, mostraram a transição ferroelétrica em 126 °C na amostra simples de BaTiO_3 . Na dispersão, a transição ferroelétrica não foi observada devido à formação de fase hexagonal. Nas amostras de mistura, nenhuma anomalia associada à transição ferroelétrica foi observada, embora a presença de BaTiO_3 tetragonal como fase majoritária tenha sido indicada por espectroscopia Raman e DRX. É possível que o ordenamento polar de longo alcance tenha sido perturbado pela distorção da rede de BaTiO_3 causada por stress na região interfacial durante o tratamento térmico. Desse modo, o

acoplamento entre os octaedros vizinhos seria enfraquecido, produzindo menor distorção média da célula unitária tetragonal em relação ao observado na amostra simples de BaTiO₃. A ausência de desdobramento característico das reflexões nos difratogramas das amostras de mistura confirma a menor razão c/a .

Medidas de magnetização por SQUID em pastilhas da mistura de precursores e da dispersão indicaram campos coercivos de 300 e 490 Oe, respectivamente. Os valores de coercividade reportados para compósitos BaTiO₃-CoFe₂O₄, na forma *bulk*, estão no intervalo 200-830 Oe. Neste trabalho, a redução da coercividade também pode estar relacionada à deficiência em Co, indicada por AAN. A magnetização de saturação da mistura de precursores e da dispersão atingiu 68 e 66 emu/g, respectivamente. Compósitos *bulk* constituídos de CoFe₂O₄ dispersa em matriz piezoelétrica têm apresentado magnetização de saturação no intervalo 40-78 emu/g.

A partir dos resultados de DRX, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia de impedância e de magnetometria, verificamos que o ordenamento ferroelétrico nos compósitos foi mais perturbado que o ordenamento magnético, resultando na redução/supressão do caráter ferroelétrico enquanto os valores de magnetização de saturação e coercividade se mantiveram próximos aos relatados na literatura. Esse resultado era esperado, uma vez que o ordenamento ferroelétrico está associado a interações fracas e de curto alcance, enquanto interações fortes e de longo alcance são responsáveis pelo magnetismo.

Capítulo 5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Compósitos constituídos de óxidos magnéticos e ferroelétricos são importantes para aplicações em dispositivos multi-funcionais baseados na interação entre as propriedades elétrica e magnética dos constituintes, conhecida como magnetoeletricidade. Tais dispositivos incluem transdutores, novos meios de memória dotados de escrita elétrica e leitura magnética, além de memórias de múltiplos estados. Os principais compósitos pesquisados têm sido aqueles constituídos de óxidos dos tipos espinélio (magnético) e perovskita (ferroelétrico).

Neste trabalho, verificamos a possibilidade de preparar um compósito BaTiO_3 (perovskita)- CoFe_2O_4 (espinélio) na forma particulada, com alto teor de ferrita (43% p/p), a partir da dispersão da fase magnética em um precursor de BaTiO_3 de alta viscosidade obtido por rota sol-gel.

A caracterização dos compósitos e fases simples mostrou que:

- i. o método de dispersão combinado ao uso de liofilização (inédito na literatura) permitiu a preparação de um compósito BaTiO_3 - CoFe_2O_4 sem a formação significativa de fases secundárias indesejáveis, apesar da maior área interfacial resultante. Atribuímos a estabilidade química do compósito à maior cristalinidade da ferrita obtida pelo processo de liofilização;
- ii. o gel precursor de BaTiO_3 obtido por rota sol-gel revelou-se adequado para conseguir boa dispersão de alta concentração da fase magnética (43% p/p). Compósitos contendo diferentes combinações de óxidos magnéticos e ferroelétricos podem ser preparados por este método;
- iii. as características micro-estruturais do compósito foram significativamente melhoradas (maior dispersão, menor tamanho, distribuição homogênea de grão, morfologia mais regular) em relação ao método tradicional de mistura;
- iv. as características micro-estruturais obtidas favorecem o acoplamento mecânico entre as fases e, portanto, a aplicação como material magnetoeletrico;

- v. a redução da condutividade elétrica nos compósitos em relação à fase simples BaTiO_3 , observada neste trabalho, também contribui para a obtenção de resposta magnetoelétrica;
- vi. o ordenamento ferroelétrico nos compósitos foi mais perturbado que o ordenamento magnético, resultando na redução/supressão do caráter ferroelétrico e em valores de magnetização de saturação e coercividade próximos aos relatados na literatura. Este resultado era esperado, uma vez que o ordenamento ferroelétrico compreende interações fracas, de curto alcance; ao contrário, interações fortes e de longo alcance são responsáveis pelo magnetismo;

A partir dos resultados obtidos, estabelecemos as seguintes proposições para trabalhos futuros:

- i. PROPOSIÇÃO 1: o problema da redução da tetragonalidade (c/a) da estrutura BaTiO_3 , com consequente perda do caráter ferroelétrico, pode ser eliminado, substituindo o precursor acetato de bário utilizado na síntese por um composto de grande solubilidade, por ex., um alcóxido de Ba. A obtenção de BaTiO_3 estequiométrico garantiria a transição tetragonal e preservaria o caráter ferroelétrico do compósito.
- ii. PROPOSIÇÃO 2: o controle da morfologia da fase dispersa (magnética) e seu efeito sobre as propriedades magnéticas do compósito não foram investigados neste trabalho e podem ser objeto de trabalhos futuros.

BIBLIOGRAFIA

AEGERTER, M. A. Ed. *Sol-Gel Science and Technology*. Londres, World Scientific Publishing (1989).

AIZU, K.. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev. B*, V. 2, n. 3 (1970) p. 754-772.

AMMAR, S., HEIFEN, A., JOUINI, N., FIÉVET, F., ROSENMAN, I., VILLAIN, F., MOLINIÉ, P., DANOT, M. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J. Mater. Chem.* V. 11 (2001) 186-192.

ARIMA, M., KAKIHANA, M., NAKAMURA, Y., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M. Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 79, n. 11 (1996) p.2847-2856.

ARLT, G., HENNINGS, D., WITH, G.. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* V. 58, n. 4 (1985) p. 1619-1625.

AYYAPPAN, S., PHILIP, J., RAJ, B.. Effect of digestion time on size and magnetic properties of spinel CoFe_2O_4 nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. V. 113 (2009) 590-596.

BANCROFT, G. M.. *Mössbauer spectroscopy- an introduction for inorganic chemists*. McGraw Hill Book Company Ltd (1973).

BARBOSA, J., ALMEIDA, B. G., MENDES, J. A., ROLO, A. G., ARAÚJO, J. P., SOUSA, J. B. Nanogranular $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ thin films deposited by pulsed laser ablation. *J. Appl. Phys.* V. 101 (2007) 09M101.

BECK, H. P., EISER, W., HABERKORN, R.. Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol-gel preparation methods and characterization of nanoscaled BaTiO_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 21 (2001) p. 687-693.

BERKOVITZ, A. E., SCHUELE, A. J.. Magnetic properties of some ferrite micropowders. *J. Appl. Phys.* V. 30, n. 4 (1959) 134S-135S.

BOHREN, C. F., HUFFMANN, D. R.. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons (1983).

BRINKER, C. J., SCHERER, G. W.. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press (1990).

BUSCA, G., BUSCAGLIA, V., LEONI, M., NANNI, P. Solid state and surface spectroscopic characterization of BaTiO₃ fine powders. *Chem. Mater.* V. 6 (1994) 955-961.

CALERO-DdelC. V. L., RINALDI, C.. Synthesis and magnetic characterization of cobalt –substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 60-67.

CHAPUT, F., BOILOT, J. P.. Alkoxide-hydroxide route to synthesize BaTiO₃-based powders. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 73, n. 4 (1990) 942-948.

CHEONG, S. W., MOSTOVOY, M.. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat. Mater.* V. 6 (2007) 13-20.

CHEONG, S. W.. The exciting world of orbitals. *Nat. Mater.* V. 6 (2007) 927-928.

CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K., DJAYAPRAWIRA, D. J., TAKAHASHI, M., JOSEYPHUS, R. J., NARAYANASAMY, A. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles *App. Phys. Lett.* V. 83 (2003) 2862.

CHO, W., HAMADA, E.. Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property. *J. Alloys Compd.* V. 266 (1998) 118-122.

CHO, W.. Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor. *J. Phys. Chem. Solids* V. 59, n. 5 (1998) 659-666.

CIOMAGA, C. E., GALASSI, C., PRIHOR, F., DUMITRU, I., MITOSERIU, L., IORDAN, A. R., AIRIMIOAEI, M., PALAMARU, M. N. Preparation and properties of the CoFe₂O₄-Nb-Pb(Zr,Ti)O₃ multiferroic composites prepared in situ by gel-combustion method. *J. Alloys Compd.* V. 485 (2009) 372-378.

CORRAL-FLORES, V., BUENO-BAQUES, D, CARRILLO-FLORES, D. MATUTES-AQUINO, J. A. Enhanced magnetoelectric effect in core-shell particulate composites. *J. App. Phys.* V. 99 (2006) 08J503.

CORRAL-FLORES, V., BUENO-BAQUÉS, D., ZIOLO, R. F.. Synthesis and characterization of novel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic core-shell-type nanostructures. *Acta Mater.* V. 58 (2010) 764-769.

DEVAN, R. S., CHOUGULE, B. K.. Effect of composition on coupled electric, magnetic and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite. *J. App. Phys.* V. 101 (2007) 014109.

DONG, S. X., Li, J. F., VIEHLAND, D.. Ultra-high magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})_3\text{-PbTiO}_3$ crystals. *App. Phys. Lett.* V. 83, n. 11 (2003) p. 2265-2267.

DUONG, G., GROESSINGER, R. Effect of preparation conditions on magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ magnetoelectric composites *J. Magn. Magn. Mater.* V. 316 (2007) e624-e627.

DUONG, G., GROESSINGER, R., TURTELLI, S.. Effect of structure on magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic composites *J. Magn. Magn. Mater.* V. 310 (2007) e361-e363.

ERSEN, O., BÉGIN, S., HOULLÉ, M., AMADOU, J., JANOWSKA, I., GRENÈCHE, J. M., CRUCIFIX, C., PHAM-HUU, C. Microstructural investigation of magnetic CoFe_2O_4 nanowires inside carbon nanotubes by electron tomography. *Nano Lett.* V. 8, n. 4 (2008) 1033-1040.

EWING, G. W., *Métodos Instrumentais de Análise Química.* V. 2, Edgard Bluecher Ed., São Paulo (1972).

FARIA, D. L. A., SILVA, S. V., OLIVEIRA, M. T.. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* V. 28 (1997) 873-878.

FREIRE, J. D., KATIYAR, R. S.. Lattice dynamics of crystal with tetragonal BaTiO_3 structure. *Phys. Rev. B.* V. 37, n. 4 (1988) 2074-2085.

FREY, M. H., PAYNE, D. A. Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels. *Chem. Mater.* V. 7 (1995) p. 123-129.

FREY, M. H., PAYNE, D. A.. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B.* V. 54, n. 5 (1996) p. 3158-3168.

GABAL, M. A., ATA-ALLAH, S. S.. Effect of diamagnetic substitution on the structural, electrical and magnetic properties of CoFe_2O_4 . *Mater. Chem. Phys.* V. 85 (2004) p. 104-112.

GAJEK, M., BIBES, M., FUSIL, S., BOUZEHOANE, K., FONTCUBERTA, J., BARTHÈLÈMY, A., FERT, A. Tunnel junctions with multi-ferroic barriers *Nat. Mater.* V. 6 (2007) p. 296-302.

GEORGE, M., NAIR, S. S., MALINI, K. A., JOY, P. A., ANANTHARAMAN, M. R. Finite size effects on the electrical properties of sol-gel synthesized CoFe_2O_4 powders: deviation from Maxwell-Wagner theory and evidence of surface polarization effects. *J. Phys. D: App. Phys.* V. 40 (2007) p. 1593-1602.

GONSER, U.. *Mössbauer spectroscopy*. Springer-Verlag (1975).

GRIGOROVA, M., BLYTHE, H. J., BLASKOV, V., RUSANOV, V., PETKOV, V., MASHEVA, V., NIHTIANOVA, D., MARTINEZ, L. M., MUNÓZ, J. S., MIKHOV, M. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. *J. Magn. Magn. Mater.* V. 183 (1998) p. 163-172.

GU, Z., XIANG, X., FAN, G., Li, F. Facile synthesis and characterization of cobalt ferrite nanocrystals via a simple reduction-oxidation route. *J. Phys. Chem. C.* V. 112, n. 47 (2008) p. 18459-18466.

GUPTA, A., CHATERJEE, R. Magnetic, dielectric, magnetoelectric and microstructural studies demonstrating improved magnetoelectric sensitivity in three-phase BaTiO_3 - CoFe_2O_4 -poly(vinylidene-fluoride) composite. *J. App. Phys.* V. 106 (2009) 024110.

HARNAGEA, C., MITOSERIU, L., BUSCAGLIA, V., PALLECHI, H., NANNI, P. Magnetic and ferroelectric domain structures in BaTiO_3 - $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007).

- HENCH, L. L., J. K. WEST. Principles of Electronic Ceramics. Wiley (1990).
- HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B. V.* 104, n. 29 (2000) 6694-6709.
- HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H.. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova. V.* 18, n. 2 (1995) p. 171-180.
- HSIANG, H. I., YEN, F. S.. Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine BaTiO₃ powders. *J. Am. Ceram. Soc. V.* 79, n. 4 (1996) 1053-1060.
- HUANG, X. H., CHEN, Z. H. Sol-gel preparation and characterization of CoFe₂O₄-SiO₂ nanocomposites. *Solid State Commun. V.* 132 (2004) p. 845-850.
- HUANG, Q., GAO, L., SUN, J.. Effect of adding carbon nanotubes on microstructure, phase transformation and mechanical property of BaTiO₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc. V.* 88, n.12 (2005) 3515-3518.
- HWANG, U., PARK, H., KOO, K.. Low temperature synthesis of fully crystallized BaTiO₃ particles by the gel-sol method. *J. Am. Ceram. Soc. V.* 87, n. 12 (2004) 2168-2174.
- IZYUMSKAYA, N., ALIVOV, Y., MORKOÇ, H. Oxide, oxides, and more oxides: High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics and Multiferroics. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. V.* 34 (2009) p. 89-179.
- JENKINS, R., SNYDER, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry v.138* in Chemical Analysis. John Wiley & Sons, Inc (1996).
- JONKER, G. H.. Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite. *J. Phys. Chem. Solids V.* 9 (1959) 165-175.
- KADAM, S. L., PATANKAR, K. K., MATHE, V. L., KOTHALE, M. B., KALE, R. B., CHOUGULE, B. K. Electrical properties and magnetoelectric effect in Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe₂O₄+Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ composites. *Mater. Chem. Phys. V.* 78 (2003) 684-690.
- KANAMADI, C. M., DAS, B. K., KIM, C. W., KANG, D. I., CHA, H. G., JI, E. S., JADHAV, A. P., JUN, B. E., JEONG, J. H., CHOI, B. C., CHOUGULE, B. K.,

- KANG, Y. S. Dielectric and magnetic properties of $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ magnetoelectric composites. *Mater. Chem. Phys.* V. 116 (2009) 6-10.
- KASAPOGLU, N., BIRSOZ, B., BAYKAL, A., KOSEOGLU, Y., TOPRAK, M. S. Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals. *Cent. Eur. J. Chem.* V. 5, n. 2 (2007) p. 570-580.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R.. *Introduction to Ceramics* 2. ed., New York: John Wiley & Sons (1976).
- KLEIN, E. (Ed.) *Sol-Gel Optics: processing and applications*. Kluwer Academic Publishers (1994).
- KOTHALE, M. B., PATANKAR, K. K., KADAM, S. L., MATHE, V. L., RAO, A. V., CHOUGULE, B. K. Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper-cobalt ferrite+ barium lead titanate composites. *Mater. Chem. Phys.* V. 77 (2002) p. 691-696.
- KREISEL, J., PIGNARD, S., VINCENT, H. SÉNATEUR, J. P.. Raman study of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films. *App. Phys. Lett.* V. 73, n. 9 (1998) p. 1194-1196.
- KUMAR, A. M., RAO, K. H., GRENECHE, J. M. Mössbauer investigation on Ni-Zn nanoferrite with the highest saturation magnetization. *J. App. Phys.* V. 105 (2009) 073919.
- KUMAR, S., RAJU, V. S., KUTTY, T. R. N.. Investigations on surface composition and micro-Structure of sintered barium titanate. *J. Mater. Sci.* 2007.
- LAST, J. T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Phys. Rev.* V. 195, n. 6 (1957) p. 1740-1750.
- LEE, B. S., SIGLE, W., RUHLE, M.. Investigation of grain boundaries in abnormal grain growth structure of TiO_2 -excess BaTiO_3 by TEM analysis. *Acta Mater.* V. 50 (2002) p. 2151-2162.
- LEE, S. K., PARK, T. J., CHOI, G. J., KOO, K. K., KIM, S. W. Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO_3 powder by coprecipitation/hydrothermal reaction. *Mater. Chem. Phys.* V. 82 (2003) 742-749.

- LEE, S. W., KIM, C. S.. Mössbauer studies on the superparamagnetic behavior of CoFe_2O_4 with a few nanometers. *J. Magn. Magn. Mater.* V. 303 (2006) e315-e317.
- LENGLET, M., LEFEZ, B.. Infrared optical properties of cobalt (II) spinels. *Solid State Commun.* V. 98, n. 8 (1996) 689-694.
- LI, X., CHEN, G., PO-LOCK, Y., KUTAL, C. Preparation and characterization of superparamagnetic nanocrystalline cobalt ferrite materials. *J. Mater. Sci. Lett.* V. 21 (2002) 1881-1883.
- LI, X., SHIH, W. H.. Size effects in barium titanate particles and clusters. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 80, n. 11 (1997) 2844-2852.
- LIU, C., ZHOU, B., RONDINONE, A. J., ZHANG, Z. J. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. *J. Am. Chem. Soc.* V. 122, n. 26 (2000) p. 6263-6267.
- LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C.. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* V. 18 (1988) 259-341.
- LOBO, R. P. S., MOHALLEM, N. D. S., MOREIRA, R.. Grain-size effects on diffuse phase transitions of sol-gel prepared barium titanate ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* V. 78, n. (1995) 1343-46.
- LU, L., XU, X. L., LIANG, W. T., LU, H. F. Raman analysis of CdSe/CdS core-shell quantum dots with different shell thickness. *J. Phys. –Cond. Matt.* V.19, n. 40 (2007) 406221.
- MACKENZIE, J. D.. Sol-gel research- achievements since 1981 and prospects for the future. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2003) p. 23-27.
- MAHAJAN, R. P. Conductivity, dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper ferrite-barium titanate composites *Bull. Mater. Sci.* V. 23, n. (2000) p. 273-279.
- MAHAJAN, R. P., PATANKAR, K. K., KOTHALE, M. B., CHAUDHARI, S. C., MATHE, V. L., PATIL, S. A. Magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties. *Pramana J. Phys.* V. 58, n. 5/6 (2002) p. 1115-1124.

MANOVA, E., KUNEV, B., PANEVA, D., MITOV, I., STOURNS, L. P., D'ORLAN, C., KURMOO, J. L. R. Mechano-synthesis, characterization and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite, CoFe_2O_4 . *Chem. Mater.* V. 16, n. 26 (2008) p. 5689-5696.

MATHEW, D. S., JUANG, R. S.. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* V. 129 (2007) p. 51-65.

MEDINA-BOUDRI, BUENO-BAQUÈS, D., FUENTES-COBAS, L., MIKI-YOSHIDA, M., MATUTES-AQUINO, J. Study of reversible and irreversible magnetization processes of coprecipitated cobalt ferrite. *J. App. Phys.* V. 87, n. 9 (2000) p. 6235-6237.

MODI, K. B., RANGOLIA, M. K., CHHANTBAR, M. C., JOSHI, H. H. Study of infrared spectroscopy and elastic properties of fine and coarse grained nickel-cadmium ferrites. *J. Mater. Sci.* V. 41 (2006) p. 7308-7318.

MOHSENI, P. K.. Structural and optical analysis of GaAsP/GaP core-shell nanowires. *J. App. Phys.* V. 106 (2009) 124306.

MOSSET, A., GAUTIER-LUNEAU, I., GALY, J., STREHLOW, P., SCHMIDT, H., Sol-gel processed BaTiO_3 : structural evolution from the gel to the crystalline powder. *J. Non-Cryst. Solids* V. 100 (1998) p. 339-344.

MOTTA, F. V. Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos (2008).

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M.. *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, New York (2003).

MOUMEN, N., BONVILLE, P, PILENI, M. P.. Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluids: Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem.* V. 100, n. 34 (1996) 14410-14416.

NA, J. G., LEE, D. T., PARK, S. J.. Effects of cation distribution on the magnetic and electrical properties of cobalt ferrite. *IEEE Trans. on Magn.* V. 28, n. 5 (1992) 2433-2435.

- NAKAGOMI, F., SILVA, S. W., GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C., FRANCO JÚNIOR, A., LIMA, E. C. D. The influence of cobalt population on the structural properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. *J. App. Phys.* V. 101 (2007) 09M514.
- NAN, C. W. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspectives, status and future directions. *J. App. Phys.* V. 103 (2008) 031101.
- NAN, C. W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Phys. Rev. B.* V. 50, n. 9 (1994) 6082-6088.
- NOMA, T., WADA, S., YANO, M., SUSUKI, T. Analysis of lattice vibration in fine particles of barium titanate single crystal including the lattice hydroxyl group. *J. App. Phys.* V. 80, n. 9 (1996) p. 5223-5233.
- OLSSON, R. T., SALAZAR-ALVAREZ, G., HEDENQVIST, M. S., GEDDE, U. W., LINDBERG, F., SAVAGE, S. J. Controlled synthesis of near-stoichiometric cobalt ferrite nanoparticles. *Chem. Mater.* V. 17 (2005) 5109-5118.
- PAPAEFTHYMIU, G. C. Nanometer size clusters and particles: a comparative study of magnetic behavior. *J. Magn. Magn. Mater.* V. 272 (2004) e1227-e1229.
- PARK, T. J., PAPAEFTHYMIU, G. C., VIASCAS, A. J., MOODENBUGH, A. R., WONG, S. S. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Lett.* V. 7, n. 3 (2007) p. 766-772.
- PERRY, C. H., HALL, D. B. Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.* V. 15, n. 3 (1965) p. 700-702.
- QU, Y. et al. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *Mater. Lett.* V. 60 (2006) p. 3548-3552.
- RAJENDRAM, M., PULLAR, R. C., BHATTACHARYA, A. K., DAS, D., CHINTALAPUDI, S. N., MAJUNDAR, C. K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature : variation with crystallite size. *J. Magn. Magn. Mater.* V. 232 (2001) p. 71-83.
- RAM, S., JANA, A., KUNDU, T.K.. Ferroelectric BaTiO_3 phase of orthorhombic crystal structure contained in nanoparticles. *J. App. Phys.* V. 102 (2007) 054107.

RAMESH, R., SPALDIN, N. A.. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nat. Mater.* V. 6 (2007) p. 21-29.

REN, S. Q., WENG, L. Q., SONG, H., LI, F., WAN, J. G., ZENG, M.. BaTiO₃/CoFe₂O₄ particulate composites with large high frequency magnetoelectric response. *J. Mater. Sci.* V. 40 (2005) p. 4375-4378.

RIOS, P. R. Abnormal grain growth kinetics of BaTiO₃ with an excess TiO₂. *Acta Mater.* V. 46, n. 5 (1998) p. 1617-1623.

ROBINS, L. H., KAISER, D. L., ROTTER, L. D., SCHENCK, P. K., STAUF, G. T., RYTZ, D. Investigation of the structure of barium titanate thin films by Raman spectroscopy. *J. App. Phys.* V. 76 (1994) p. 7487-7498.

RYU, J., PRIYA, S., CARAZO, A. V., UCHINO, K. Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-D laminate composites. *J. Am. Chem. Soc.* V. 84, n.12 (2001) p. 2905-2908.

ALVAREZ, G. S., OLSSON, R.T., SORT, J. MACEDO, W. A. A., ARDISSON, J. D., BARÓ, M. D., GEDDE, U. W., NOGUÉS, J. Enhanced coercivity in Co-rich near-stoichiometric Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} nanoparticles prepared in large batches. *Chem. Mater.* V. 19 (2007) p. 4957-4963.

SARAH, P., SURYANARAYANA, S. V.. Magnetostriction in composites of LiFe₅O₈-BaTiO₃ *J. Magn. Magn. Mater.* V. 260 (2003) p. 211-214.

SAWATSKY, G. A., MOUDE, F., MORRISH, A. K.. Cation distribution in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe₂O₄. *J. App. Phys.* V. 39 (1968) p. 1204.

SCHMID, H.. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics.* V. 162 (1994) p. 317-338.

SCHUERMAN, D. W.. (ed). *Light scattering by irregularly shaped particles.* Plenum Press, New York (1980).

SCOTT, J. F. Multiferroic Memories. *Nat. Mater.* V. 6 (2007) p. 256-257.

SERNA, C. J., OCAÑA, M., IGLESIAS, J. E.. Optical properties of α-Fe₂O₃ microcrystals in the infrared. *J. Phys. C: Solid State Phys.* V. 20 (1987) p. 473-484.

SHIMOOKA H., KUWABARA, M. Preparation of dense BaTiO₃ ceramics from sol-gel derived monolithic gels. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 78, n. 10 (1995) p. 2849-2852.

SHIRATORI, Y., PITHAN, C., DORNSEIFFER, J., WASER, R. Raman scattering on nanocrystalline BaTiO₃ Part I- isolated particles and aggregates. *J. Raman Spectrosc.* V. 38 (2007) p. 1288-1299.

SILVA, J. B., BRITO, W., MOHALLEM, N. D. S.. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Mater. Sci. Eng. B* V. 112 (2004) p. 182-187.

SILVA, J. B.. Caracterização de materiais cerâmicos obtidos pelos processos de co-precipitação e sol-gel. *Dissertação de Mestrado*, UFMG (1998)

SIVAKUMAR, N., NARAYANASAMY, A., CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B. Electrical and magnetic properties of chemically derived nanocrystalline cobalt ferrite *J. App. Phys.* V. 102 (2007) 013916.

SLONCZEWSKI, J. C.. Origin of magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite *Phys. Rev.* V. 110 (1958) p. 1341.

SMITH, M. B., PAGE, K., SIEGRIST, T., REDMOND, P. L., WALTER, E. C., SESHADRI, R., BRUS, L. E., STEIGERWALD, M. L. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. *J. Am. Chem. Soc.* V. 130 (2008) p. 6955-6963.

SOCRATES, G.. *Infrared characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons 2^a ed. (1994).

SOLER, M. A. G., LIMA, E. C. D., SILVA, S. W., MELO, T. F. O., PIMENTA, A. C. M., SINNECKER, J. P., AZEVEDO, R. B., GRAG, V. K., OLIVEIRA, A., NOVAK, M., MORAIS, P. C. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. *Langmuir* V. 23, n.19 (2007) p. 9611-9617.

SONG, Q., ZHANG, Z. J. Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.* V. 110, n. 23 (2006) p. 11205-11209.

SPALDIN, N. A., FIEBIG, M.. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Sci.* V. 309 (2005) p. 391-392.

SURYANARAYANA, V.. Magnetolectric interaction phenomena in materials. *Bull. Mater. Sci.* V. 17, n. 7 (1994) p. 1259-1270.

TAKEUCHI, T., TABUCHI, M., ADO, K., HONJO, K., NAKAMURA, O., KAGEYAMA, H., SUYAMA, Y., OHTORI, N., NAGASAWA, M. Grain-size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol-crystal method. *J. Mater. Sci.* V. 32 (1997) p. 4053-4060.

TESTINO, A., MITOSERIU, L., BUSCAGLIA, V., BUSCAGLIA, M. T., PALLECCHI, I., ALBUQUERQUE, A. S., CALZONA, V., MARRÉ, D., SIRI, A. S., NANNI, P. Preparation of multi-ferroic composites of BaTiO₃-Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2006)

TOKURA, Y.. Multiferroics as quantum electromagnets. *Sci.* V. 312. (2006) p.1481-1482.

TRUDEL, S., HILL, R. H.. Magnetic properties of binary mixtures of metal oxide nanoparticles. *Polyhedron* V. 26 (2007) p. 1863-1870.

UCHINO, K., SADANAGA, E., HIROSE, T.. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* V.72. n. 8 (1989) p. 1555-1558.

VALENZUELA, R.. *Magnetic Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press (1994).

VENKATESWARAN, U. D., NAIK, V. M., NAIK, R.. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO₃. *Phys. Rev. B* V. 58, n. 21 (1998) p. 14257-14260.

VEVERKA, M., VEVERKA, P., KAMAN, O., LANCOK, A., ZAVETA, K., POLLERT, E., KNIZEK, K., BOHACEK, J., BENES, M., KASPAR, P., DUGUET, E., VASSEUR, R. Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles. *Nanotechn.* V. 18 (2007) 345704.

WADA, S., CHIKAMORI, H., NOMA, T., SUZUKI, T. Synthesis of nm-sized barium titanate crystallites using a new LTDS method and their characterization. *J. Mater. Sci.* V. 35 (2000) p. 4857-4863.

WALDRON, L. D. Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.* V. 99, n. 6 (1955) p. 11727-1735.

WAN, J. G., ZHANG, H., WANG, X., PAN, D., LIU, J., WANG, G. Magnetolectric CoFe₂O₄-lead zirconate titanate thick films prepared by a polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method. *App. Phys. Lett.* V. 89 (2006) 122914.

WANG, W. H., REN, X.. Flux growth of high-quality CoFe₂O₄ single crystal and their characterization. *J. Cryst. Growth* V. 289 92006) p. 605-609.

WENG, L., FU, Y., SONG. S., TANG, J., LI, J. Synthesis of lead zirconate titanate-cobalt ferrite magnetolectric particulate composites via an ethylenediaminetetraacetic acid-citrate gel process. *Scripta Mater.* V. 56 (2007) p. 465-468.

WHANG, U. Y., PARK, H. S., KOO, K. K.. Low-temperature synthesis of fully crystallized spherical BaTiO₃ particles by the gel-sol method. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 87, n. 12 (2004) p. 2168-2174.

WOLF, W. P. Effect of crystalline electric fields on ferromagnetic anisotropy *Phys. Rev.* V. 108 (1957) p. 1152.

XIANGHUI, H., ZHENHUA, C.. Preparation and characterization of CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites. *Chin. Sci. Bull.* V. 51, n. 20 (2006) p. 2529-2534.

XIAO, C. J., JIN, C. Q., WANG, X. H.. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ Ceramics. *Mater. Chem. Phys.* V. 111 (2008) p. 209-212.

XING, X., DENG, J., CHEN, J., LIU, G.. Phase evolution of barium titanate from alkoxide gel-derived precursor. *J. Alloys Compd.* V. 384 (2004) p. 312-317

YANG, N., YANG, H., JIA, J., PANG, X.. Formation and magnetic properties of nanosized PbFe₁₂O₁₉ particles synthesized by citrate precursor technique. *J. Alloys Compd.* V. 438 (2007) p. 263-267.

YOON, D. H., LEE, B. Effects of excess barium ions on aqueous barium titanate tape properties. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 87, n. 6 (2004) p. 1066-1071.

ZAVALICHE, F. et al. Electrically assisted magnetic recording in multiferroic nanostructures. *Nano Lett.* V. 7, n. 6 (2007) p. 1586-1590.

ZHANG, Y. C., WANG, G. L., LI, K. W., ZHANG, M., HU, X. Y., WANG, H. Facile synthesis of submicron BaTiO₃ crystallites by a liquid-solid reaction method. *J. Cryst. Growth* V. 290 (2006) p. 513-517.

ZHAO, Z., BUSCAGLIA, V., VIVIANI, M., BUSCAGLIA, M. T., MITOSERIU, L., TESTINO, A., NYGREN, M., JOHNSON, M., NANNI, P. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ Ceramics. *Phys. Rev. B* 70 (2004) 024107.

ZHENG, H., WANG, J., LOFLAND, S. E., MA, Z., MOHADDES-ARDABILI, L., ZHAO, T., SALAMANCA-RIBA, L., SHINDE, S. R., OGALE, S. B., BAI, F., VIEHLAND, D., JIA, Y., SCHLOM, D. G., WUTTIG, M., ROYTHURD, A., RAMESH, R. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Sci.* V. 303 (2004) p. 661-663.

ZHOU, Y., WANG, C. Y., LIU, H. J., ZHU, Y. R., CHEN, Z. Y. Preparation and studies of Ag-TiO₂ hybrid nanoparticles of core-shell structure. *Mater. Sci. Eng. B* V. 67 (1999) p. 95-98.

ANEXO I

Ferromagnetismo: magnetização espontânea (na ausência de campo magnético externo) e que pode ser revertida/controlada pela aplicação de campo magnético externo. O ordenamento dos momentos magnéticos é co-linear/paralelo, resultando em alta magnetização. Os principais ferromagnéticos são Fe, Co e Ni.

Ferrimagnetismo: magnetização espontânea (na ausência de campo magnético externo) que pode ser revertida/controlada pela aplicação de campo magnético externo. O ordenamento dos momentos magnéticos é co-linear/anti-paralelo, de modo que ocorre cancelamento parcial dos momentos magnéticos e redução do magnetismo em relação aos ferromagnéticos. Os materiais ferrimagnéticos são, principalmente, óxidos de metais de transição.

Ferroeletricidade: polarização elétrica espontânea (na ausência de campo elétrico externo), como resultado do ordenamento paralelo dos momentos de dipolo elétrico, que pode ser controlada/ revertida pela aplicação de campo elétrico externo.

Ferroelasticidade: deformação espontânea (na ausência de stress mecânico) que pode ser revertida/controlada pela aplicação de stress.

Paraeletricidade: ausência de polarização elétrica macroscopicamente observável.

Piezoelasticidade: variação de comprimento devido à aplicação de um campo elétrico; vice-versa, um stress de compressão ou expansão resulta em polarização e surgimento de uma diferença de potencial ao longo do material. O coeficiente piezoelétrico, d_{33} , representa a relação polarização/stress (ou variação de volume/campo elétrico) obtida quando o material é submetido a um stress mecânico (ou campo elétrico).

Magnetostricção: variação relativa de comprimento do cristal devido à aplicação de um campo magnético. O coeficiente de magnetostricção, λ_s , representa a magnetostricção sob campo magnético de saturação.

ANEXO II

As estatísticas utilizadas para avaliação do refinamento foram:

$$R_{\text{ponderado}} = \left\{ \frac{\sum_1^n w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_1^n w_i y_i(\text{obs})^2} \right\}^{1/2}$$

$$R_{\text{esperado}} = \left[\frac{(n-p)}{\sum_1^n w_i y_i(\text{obs})^2} \right]^{1/2}$$

$$S = R_{\text{ponderado}}/R_{\text{esperado}}$$

$R_{\text{ponderado}}$ é um indicador apropriado para avaliar o progresso do refinamento porque contém, como numerador, o próprio resíduo a ser minimizado.

Pode ser demonstrado que o valor esperado do termo no numerador da estatística $R_{\text{ponderado}}$ é igual a $n - p$ (n = número de observações, p = número de parâmetros refinados), se as seguintes condições são satisfeitas:

i) o modelo utilizado se aproxima do real; ii) as observações são independentes; iii) os pesos w_i são iguais ao inverso da variância das observações [YOUNG, 1998].

Assim, o valor teórico do índice de qualidade de ajuste S deve se aproximar de 1.

Valores de $S > 1,5$ indicam um modelo inadequado ou a convergência para falsos mínimos; $S < 1,0$ indica uma estatística insuficiente ou *background* alto. De modo geral, um ajuste com $1,0 < S < 1,3$ é considerado bastante satisfatório.