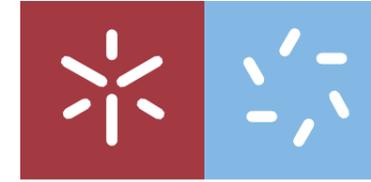




**Micro- e Nanofibras combinando materiais
ferromagnéticos e ferroelétricos por eletrospinning**

Uminho | 2022 Tiago Fernando Abreu Rodrigues



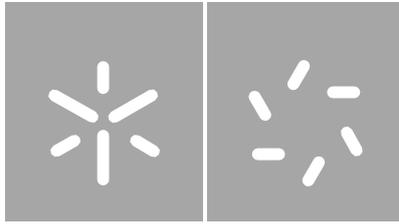
Universidade do Minho

Escola de Ciências

Tiago Fernando Abreu Rodrigues

**Micro- e Nanofibras combinando materiais
ferromagnéticos e ferroelétricos por
eletrospinning**

Abril 2022



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Tiago Fernando Abreu Rodrigues

**Micro- e Nanofibras combinando materiais
ferromagnéticos e ferroelétricos por eletrospinning**

Dissertação de Mestrado Física

Trabalho efetuado sob a orientação de

Doutor Bernardo Gonçalves Almeida

Doutora Etelvina de Matos Gomes

Abril de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

Chegando ao final desta etapa na aprendizagem em Física é importante para mim agradecer a todos aqueles que me ajudaram no decurso da realização deste mestrado:

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Doutor Bernardo Gonçalves Almeida e Doutora Etelvina de Matos Gomes, por me terem proporcionado a oportunidade de realizar esta dissertação sob a sua valiosa orientação. Sem a sua enorme disponibilidade, paciência e compreensão, esta dissertação não seria possível.

Às Doutora Rosa Batista e Doutora Vahideh Isfahani por todo o apoio dado durante a síntese das amostras e posterior análise das mesmas. Agradeço a enorme boa disposição e disponibilidade para responder a qualquer dúvida, que sempre deram motivação para continuar, mesmo quando a síntese de amostras falhava.

À Bruna e ao João, cuja ajuda na medição da resposta das medidas dielétricas foi fulcral, e se mostraram sempre disponíveis para responder a qualquer questão e ensinar a experiência adquirida por eles.

À Doutora Edith Ariza pelo seu incrível brio profissional e paciência nas análises em SEM, que levaram à aquisição das melhores imagens possíveis para cada amostra.

A todos os docentes e colegas com quem tive a enorme honra de conviver desde o início da licenciatura em Física até ao fim do Mestrado.

E, por fim, à Lína e aos meus pais, cujo apoio incondicional foi fundamental.

Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

O estudo de nanofibras com diâmetros sub-micrométricos tem atraído, recentemente, grande interesse dada a sua baixa dimensionalidade, que permite criar dispositivos com resolução nanométrica. O conceito de nanofibras magnetoelétricas baseia-se na inserção de compostos ferroelétricos e magnetostritivos, que irão acoplar-se mecanicamente, numa matriz polimérica a partir de uma solução precursora.

A técnica de electrospinning apresenta uma grande versatilidade que permite um controlo efetivo da morfologia das nanofibras, sendo possível obter diâmetros inferiores ao micron e comprimentos muito longos. Assim, neste trabalho são preparadas nanofibras magnetoelétricas compósitas a partir de um acoplamento mecânico de 1 fase de niobato de lítio com 1 fase de ferrite de cobalto, com diferentes percentagens estequiométricas das 2, sendo depois as fibras sujeitas a recozimento. O niobato de lítio (LNO) é um material ferroelétrico que apresenta elevadas propriedades piezoelétricas, piroelétricas, eletro-ópticas, birrefringentes, fotorrefrativas e fotoelásticas. Por outro lado, a ferrite de cobalto (CFO) apresenta uma anisotropia magnetocristalina alta e magnetostricção elevada.

Medidas de difração de raios-X mostram que as fibras são policristalinas, com a estrutura cristalina pretendida para as fases de LNO e CFO. A microscopia eletrónica de varrimento, mostrou que grande parte das amostras apresenta estrutura de nanofibras com diâmetros na ordem das centenas de nanómetros, sendo que a temperatura de recozimento selecionada (650°C) terá sido excessiva para amostras com fase de LNO muito predominante. Utilizando o modelo de Havriliak-Negami e incluindo uma contribuição de condutividade, modelizou-se e ajustou-se a componente imaginária do módulo elétrico, obtido com espectroscopia de impedâncias, para obter os tempos de relaxação e energias de ativação. É, então, apresentada a influência da quantidade da fase de LNO e CFO nas propriedades dielétricas das amostras.

Palavras-chave: Nanofibras, Eletrospinning, Magnetoelétricidade, Multiferróicos compósitos.

Abstract

The study of nanofibers with sub-micrometer diameters has recently attracted great interest given their low dimensionality which allows the creation of devices with nanometric resolution. The concept of magnetoelectric nanofibers is based on the insertion of ferroelectric and magnetostrictive compounds, that will mechanically couple together, in a polymer matrix through a precursor solution.

The electrospinning technique has great versatility, which allows an effective control of the morphology of the nanofibers, being possible to obtain diameters smaller than the micron and with long lengths. Thus, in this work, composite magnetoelectric nanofibers are prepared from a mechanical coupling of a lithium niobate phase with a cobalt ferrite phase, with different stoichiometric percentages of the 2, after which the fibers are subjected to annealing. Lithium niobate (LNO) is a ferroelectric material that has high piezoelectric, pyroelectric, electro-optical, birefringent, photorefractive and photoelastic properties. On the other hand, cobalt ferrite (CFO) has a high magnetocrystalline anisotropy and high magnetostriction.

X-ray diffraction measurements show that the fibers are polycrystalline, with the desired crystal structure for the LNO and CFO phases. Scanning electron microscopy showed that most samples have a nanofiber structure with diameters in the hundreds of nanometers, and the selected annealing temperature (650°C) was excessive for samples with a very predominant LNO phase. Using the Havriliak-Negami model and including a contribution of conductivity, the imaginary component of the electrical modulus, obtained with impedance spectroscopy, was modeled and adjusted to obtain relaxation times and activation energies. The influence of the amount of the LNO and CFO phase on the dielectric properties of the samples is then presented.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vi
1. Introdução e Estrutura da Tese	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Estrutura da Tese	3
2. Introdução teórica.....	4
2.1. Materiais dielétricos.....	4
2.2. Mecanismos de polarização de um dielétrico.....	5
2.3. Efeito de um campo alternado nas propriedades dielétricas	7
2.4. Polarização orientacional	10
2.5. Variação de σ_{DC} e de τ_{HN} com a temperatura	13
2.6. Ferroeletricidade.....	14
2.7. Piezoeletricidade	18
2.8. Materiais ferrimagnéticos	18
2.9. Materiais multiferróicos.....	21
2.9.1. Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos.....	21
2.9.2. Multiferróicos compósitos.....	22
2.10. Materiais utilizados	23
2.10.1. Ferrite de cobalto.....	23
2.10.2. Niobato de lítio	24
3. Técnicas Experimentais de Produção e Caracterização	27
3.1. Eletrospinning	27
3.1.1. Vantagens e Desvantagens.....	30
3.2. Difração de raios-X	30

3.3.	Microscopia eletrônica de varrimento.....	33
3.4.	Espetroscopia de dispersão de energias.....	35
3.5.	Espetroscopia de impedâncias.....	36
4.	Estudo das amostras sintetizadas	39
4.1.	Nanofibras compósitas com proporção 60/40.....	40
4.1.1.	Difração de raios-X.....	40
4.1.2.	Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias	43
4.1.3.	Espetroscopia de Impedâncias.....	46
4.2.	Nanofibras compósitas com proporção 70/30.....	57
4.2.1.	Difração de raios-X.....	57
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias	60
4.2.3.	Espetroscopia de Impedâncias.....	63
4.3.	Nanofibras compósitas com proporção 80/20.....	70
4.3.1.	Difração de raios-X.....	70
4.3.2.	Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias	73
4.3.3.	Espetroscopia de Impedâncias.....	76
4.4.	Nanofibras compósitas com proporção 90/10.....	82
4.4.1.	Difração de raios-X.....	82
4.4.2.	Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias	86
4.4.3.	Espetroscopia de Impedâncias.....	89
4.5.	Nanofibras de LNO	95
4.5.1.	Difração de raios-X.....	95
4.5.2.	Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias	96
5.	Conclusões	99
6.	Referências.....	101

Lista de Figuras

Figura 1: (a) Representação esquemática de piezo-,piro- e ferroeletricidade com base em simetrias cristalinas e (b) diagrama da relação entre classes de redes cristalinas.....	4
Figura 2: Diferentes mecanismos de polarização, adaptado.....	6
Figura 3: Dependência da constante dielétrica com o período de oscilação do campo elétrico externo aplicado e influência dos diferentes mecanismos de polarização.....	8
Figura 4: Circuito de um condensador de placas paralelas C em paralelo com uma resistência R.....	9
Figura 5: Referência esquemática da dependência da temperatura dos parâmetros de ordem numa transição de primeira e segunda ordem.	15
Figura 6: Variação da energia livre de um sistema em função de um parâmetro de ordem η numa transição de fase de segunda ordem.	16
Figura 7: Comportamento da polarização de saturação (a) e da permitividade relativa (b) em função da temperatura.....	18
Figura 8: Ciclo de histerese típico de materiais ferromagnéticos (a) e alinhamento do momento magnético dos domínios por ação do campo magnético externo (b).....	19
Figura 9: Comportamentos possíveis para a magnetização de saturação de um ferrimagnete em função da temperatura.....	20
Figura 10: a) Relação entre materiais magnetoelétricos e multiferróicos. b) Esquema dos diferentes tipos de acoplamento presentes em materiais, onde o acoplamento entre o grau de liberdade elétrico e magnético é denominado magnetoelasticidade.....	21
Figura 11: Material multiferróico magnetoelétrico composto constituído por uma camada ferroelétrica (roxa) e uma camada ferromagnética (rosa). a) Efeito direto magnetoelétrico, b) Efeito inverso magnetoelétrico.....	23
Figura 12: Representação da célula unitária de CFO (a), e “sub-células” contendo apenas oxigénios e posições intersticiais tetraédricas (b-1) ou oxigénios e posições intersticiais octaédricas (b-2).....	24
Figura 13: Estrutura atômica do niobato de lítio na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica. 25	
Figura 14: (Esquerda) Representação esquemática da montagem utilizada no processo de eletrospinning [44]. (Direita) Montagem experimental utilizada neste trabalho.	27
Figura 15: Esquema de formação do cone de Taylor.	28
Figura 16: - Imagem SEM de nanofibras com "beads".....	29

Figura 17: Representação esquemática do processo subjacente à difração de raios-X. Os feixes IB1 e IB2 incidem na amostra segundo um ângulo θ em relação ao plano da amostra, e são refletidos em planos atômicos consecutivos (separados por d). Os feixes refletidos RB1 e RB2 sofrerão interferência construtiva quando a sua diferença de percurso ótico for um múltiplo inteiro do comprimento de onda.	31
Figura 18: Difrátometro de raios-X segundo a geometria de Bragg-Brentano.	32
Figura 19: Representação esquemática da interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida.	33
Figura 20: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varrimento e seus componentes.	34
Figura 21: Equipamento de SEM presente no SEMAT.	35
Figura 22: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medidas dielétricas.	37
Figura 23: Exemplo de um diagrama de Cole-Cole com contribuição de grão e fronteira de grão.	37
Figura 24: Exemplo da existência de 2 picos num gráfico de M'' vs $\log(f)$.	38
Figura 25: Difrátograma obtido para a amostra compósita 60/40, bem como os ajustes de funções Voigt efetuados aos picos mais intensos.	40
Figura 26: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra compósita 60/40.	41
Figura 27: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de CFO na amostra compósita 60/40.	42
Figura 28: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 60/40 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).	43
Figura 29: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 60/40.	44
Figura 30: Análise EDS da amostra compósita com proporção 60/40.	44
Figura 31: Parte real da permissividade elétrica da amostra compósita 60/40 em função da temperatura.	46
Figura 32: Parte imaginária da permissividade elétrica da amostra compósita 60/40 em função da temperatura.	47
Figura 33: Componente imaginária da permissividade da amostra compósita 60/40 em função da frequência à temperatura ambiente.	48

Figura 34: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 60/40 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	49
Figura 35: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 60/40 em função da frequência para temperaturas constantes acima dos 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	49
Figura 36: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 60/40.	52
Figura 37: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a segunda relaxação na amostra compósita 60/40.	52
Figura 38: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 60/40.	53
Figura 39: Ajuste linear de $\ln(\epsilon'')$ vs $\ln(\omega)$ para a região de baixas frequências, para a temperatura ambiente.	54
Figura 40: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln\sigma_{DC} \cdot T$ vs $1/kBT$ para a amostra compósita 60/40.	55
Figura 41: Difractograma obtido para a amostra compósita 70/30, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos.	57
Figura 42: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra compósita 70/30.	58
Figura 43: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 70/30 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).	60
Figura 44: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 70/30.	61
Figura 45: Análise EDS da amostra compósita com proporção 70/30.....	62
Figura 46: Parte real da permitividade elétrica da amostra compósita 70/30 em função da temperatura.....	63
Figura 47: Parte imaginária da permitividade elétrica da amostra compósita 70/30 em função da temperatura.....	63
Figura 48: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 70/30 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 50°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	64

Figura 49: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 70/30 em função da frequência para temperaturas constantes a partir dos 75°C e respectivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	65
Figura 50: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 70/30.....	67
Figura 51: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a segunda relaxação na amostra compósita 70/30.....	67
Figura 52: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 70/30.....	68
Figura 53: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln\sigma_{DC} \cdot T$ vs $1/kBT$ para a amostra compósita 70/30.....	69
Figura 54: Difratoograma obtido para a amostra compósita 80/20, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos.....	70
Figura 55: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra compósita 80/20.....	71
Figura 56: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 80/20 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).	73
Figura 57: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 80/20.....	74
Figura 58: Análise EDS da amostra compósita com proporção 80/20.....	75
Figura 59: Parte real da permitividade elétrica da amostra compósita 80/20 em função da temperatura.....	76
Figura 60: Parte imaginária da permitividade elétrica da amostra compósita 80/20 em função da temperatura.....	76
Figura 61: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 80/20 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 75°C e respectivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	77
Figura 62: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 80/20 em função da frequência a temperatura constante acima de 75°C e respectivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.....	78
Figura 63: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 80/20.....	80
Figura 64: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 80/20.....	80

Figura 65: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln\sigma_{DC} \cdot T$ vs $1/kBT$ para a amostra compósita 80/20.	82
Figura 66: Difractograma obtido para a amostra compósita 90/10, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos.	83
Figura 67: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra compósita 90/10.	84
Figura 68: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de CFO na amostra compósita 90/10.	84
Figura 69: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 90/10 onde são apresentadas duas zonas distintas, (a) e (b) sem estrutura de fibras.	86
Figura 70: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 90/10.	87
Figura 71: Análise EDS da amostra compósita com proporção 90/10.	88
Figura 72: Parte real da permitividade elétrica da amostra compósita 90/10 em função da temperatura.	89
Figura 73: Parte imaginária da permitividade elétrica da amostra compósita 90/10 em função da temperatura.	89
Figura 74: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 90/10 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 50°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.	90
Figura 75: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 90/10 em função da frequência para temperaturas constantes acima de 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.	90
Figura 76: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 90/10.	92
Figura 77: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(kBT)$ para a segunda relaxação na amostra compósita 90/10.	93
Figura 78: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln\sigma_{DC} \cdot T$ vs $1/kBT$ para a amostra compósita 90/10.	94
Figura 79: Difractograma obtido para as fibras de LNO recozidas a 650°C.	95
Figura 80: Difractograma obtido para as fibras de LNO recozidas a 500°C.	96
Figura 81: Imagem SEM da amostra de nanofibras recozida a 650°C.	97
Figura 82: Análise EDS da amostra de nanofibras de LNO.	98

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma	41
Tabela 2: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO.	42
Tabela 3: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 60/40.....	45
Tabela 4: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 60/40.....	50
Tabela 5: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra compósita 60/40.....	51
Tabela 6: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 60/40.....	51
Tabela 7: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 60/40.	55
Tabela 8: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma	58
Tabela 9: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO	59
Tabela 10: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 70/30.....	62
Tabela 11: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 70/30.....	66
Tabela 12: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra compósita 70/30.....	66
Tabela 13: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 70/30.....	66
Tabela 14: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 70/30.	69
Tabela 15: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma	71
Tabela 16: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO	72

Tabela 17: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 80/20.....	75
Tabela 18: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 80/20.....	78
Tabela 19: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 80/20.....	79
Tabela 20: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 80/20.....	81
Tabela 21: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma.....	83
Tabela 22: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO	85
Tabela 23: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 90/10.....	88
Tabela 24: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 90/10.....	91
Tabela 25: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra compósita 90/10.....	92
Tabela 26: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 90/10.....	94
Tabela 27: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra de LNO.....	98

1. Introdução e Estrutura da Tese

1.1. Introdução

As nanofibras compósitas multiferróicas, formadas por materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, têm atraído muito interesse, quer a nível tecnológico, como a nível científico [1]–[4]. Este interesse parte, sobretudo, da interação mecânica entre dois materiais que apresentam individualmente, e respetivamente, características ferroelétricas e magnetostritivas, originando um acoplamento denominado efeito magnetoelétrico. Através deste efeito, é possível controlar a magnetização do material através de um campo elétrico e a polarização do mesmo através de um campo magnético, o que é uma característica com elevado valor para aplicações tecnológicas. Entre aplicações tecnológicas podem referir-se, por exemplo, sensores de campo magnético [5]–[7], que permitem a leitura do sinal diretamente através de uma voltagem, aparelhos de ressonância ferromagnética, e memórias de múltiplos estágios, onde a informação pode ser armazenada e lida nas componentes magnéticas, elétricas ou ambas [8].

Como breve introdução histórica do desenvolvimento de materiais compósitos multiferróicos, é necessário referir que a primeira evidência da existência de materiais magnetoelétricos surgiu em 1888, quando foi observado por Röntgen que um material dielétrico aparentava adquirir magnetização quando movido na presença de um campo elétrico, tendo, mais tarde, observado que o inverso também se verificava. Astrov foi o primeiro a verificar experimentalmente a existência de um efeito magnetoelétrico intrínseco numa amostra de óxido de crómio (Cr_2O_3) [9], em 1960, quase 70 anos depois da existência do mesmo ter sido proposta por Pierre Curie [10].

No entanto, todos os materiais com efeito magnetoelétrico intrínseco conhecidos apresentam um acoplamento reduzido à temperatura ambiente, reduzindo a sua aplicabilidade tecnológica, além de apresentarem a polarização ou a magnetização baixas, à temperatura ambiente [11].

Desta forma, foi proposto a síntese de um material compósito multiferróico [12], que, através de um acoplamento mecânico entre um material piezoelétrico e magnetostritivo, permitiria, em teoria, a existência de um efeito magnetoelétrico mais evidente a temperaturas mais altas, bem como a presença de uma polarização e magnetização altas à temperatura

ambiente. O mecanismo que gere o efeito magnetoelétrico em materiais compósitos será explicado com maior detalhe na secção 2.9.2. Comparativamente a materiais intrínsecos, os materiais compósitos têm muito mais interesse científico, uma vez que, ao permitir a escolha do material que compões as fases ferromagnética e ferroelétrica, bem como a geometria do seu acoplamento, estes materiais permitem um maior controlo das propriedades magnetoelétricas dos mesmos.

Neste âmbito, o fabrico e estudo de nanoestruturas multiferróicas tornou-se bastante relevante. Sob a forma nanofibras, a produção destes materiais permite a obtenção de amostras com um elevado rácio entre área superficial e volume (característica essencial, por exemplo, no fabrico de sensores), bem como um acoplamento mecânico das duas fases em toda a amostra e não apenas numa interface, como acontece, por exemplo, com os filmes finos. A técnica de eletrospinning destaca-se entre outras técnicas de síntese de nanofibras, graças ao seu relativo baixo custo e simplicidade, permitindo uma maior customização da amostra.

Desta forma, no presente trabalho, são estudadas as melhores condições de produção de nanofibras compósitas com um novo sistema multiferróico, bem como as suas propriedades estruturais e elétricas, com vista a estudar potenciais aplicações.

Todos os sistemas estudados são constituídos pelas mesmas duas fases, nomeadamente niobato de lítio (LiNbO_3 – tem como abreviatura LNO) como fase ferroelétrica e ferrite de cobalto (CoFe_2O_4 – tem como abreviatura CFO) como fase magnetostriativa, sendo a percentagem da fase ferroelétrica variada para cada amostra (60%, 70%, 80% e 90%). Após a síntese das amostras, estas foram submetidas a recozimento, de modo a permitir a cristalização e coalescência das fases cristalinas pretendidas.

Estas amostras apresentam elevada relevância, uma vez que, o LNO apresenta elevadas propriedades piezoelétricas, piroelétricas, eletro-ópticas, birrefringentes, fotorrefrativas e fotoelásticas [13]–[16] e o CFO apresenta elevada magnetostricção.

Foi ainda sintetizada uma amostra de LNO pura, de forma a verificar a influência que a presença da fase de CFO tem no processo de cristalização da fase de LNO.

Todas as amostras sintetizadas, foram caracterizadas a nível estrutural e microestrutural, e foram estudadas as suas propriedades dielétricas.

1.2. Estrutura da Tese

A presente dissertação de mestrado encontra-se dividida em seis capítulos. O capítulo 1 é composto pela introdução e por um breve resumo dos restantes 5 capítulos.

No capítulo 2 são apresentados os conceitos teóricos mais importantes para o estudo efetuado, nomeadamente, materiais dielétricos e respetivos mecanismos de polarização, bem como o seu comportamento sob ação de um campo elétrico externo alternado. Neste âmbito, são introduzidos os modelos de relaxação de Debye, Cole-Cole e Havriliak-Negami. São ainda discutidos conceitos como ferroeletricidade, piezoelectricidade, ferrimagnetismo e materiais multiferróicos. São apresentados, ainda, os materiais utilizados na síntese das nanofibras, a ferrite de cobalto e o niobato de lítio.

No capítulo 3, é feita uma apresentação da técnica experimental de produção utilizada, o eletrospinning e discutidas as suas vantagens e desvantagens. São, também, apresentadas as técnicas experimentais de caracterização, nomeadamente, a difração de raios-X (XRD), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de dispersão de energias (EDS) e a caracterização dielétrica.

No capítulo 4 as propriedades estruturais, microestruturais e caracterizadas propriedades dielétricas das amostras de nanofibras compósitas são estudadas.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas ao longo do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2. Introdução teórica

As redes cristalinas podem ser classificadas em 32 grupos pontuais cristalográficos, sendo que 11 apresentam um centro de simetria (redes centro-simétricas) e 21 não têm centro de simetria (não centro-simétricas). Devido à ausência de um centro de simetria, estas últimas podem apresentar propriedades polares, sendo que 20 delas são capazes de, sob ação de tensões mecânicas, produzir polarização elétrica.

Deste modo, estes 20 grupos cristalinos designam-se por piezoelétricos, dos quais 10 apresentam uma polarização espontânea e dependente da temperatura e um eixo polar (piroelétricos). Na classe piroelétrica, existem ainda algumas estruturas cuja polarização pode ser controlada através de um campo elétrico externo, sendo denominada classe ferroelétrica. É nesta classe que se insere o LNO.

Na Figura 1 é ilustrado como se relacionam as diferentes classes mencionadas, no que toca a matérias com geometria não centro-simétrica (dielétricos).

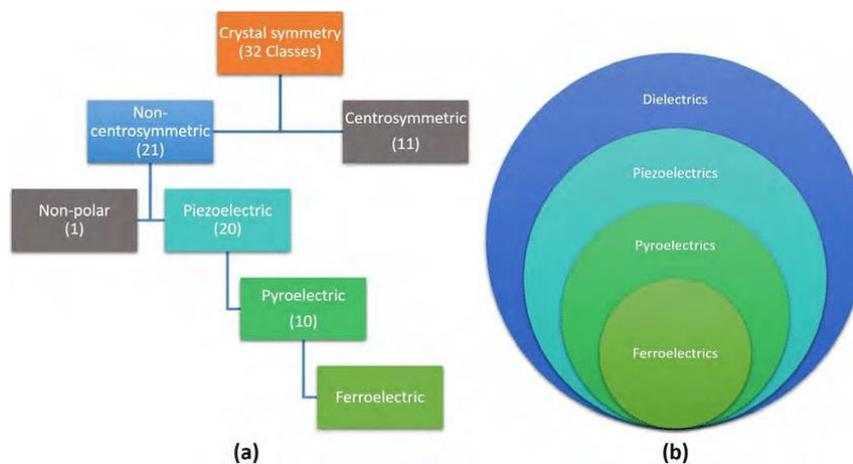


Figura 1: (a) Representação esquemática de piezo-,piro- e ferroeletricidade com base em simetrias cristalinas e (b) diagrama da relação entre classes de redes cristalinas [17].

2.1. Materiais dielétricos

O que caracteriza um material dielétrico é apresentar uma resistividade elevada, bem como uma polarização elétrica quando sujeito a um campo elétrico externo, graças à não centro-simetria da rede. Este fenómeno ocorre já que, a nível local, há uma deslocação das cargas

positivas e negativas que formam dipolos elétricos. Microscopicamente, descreve-se como a indução de momentos dipolares elétricos na amostra, o que, macroscopicamente, se traduz por um aumento da capacidade de um condensador de placas paralelas, se o espaço entre placas for ocupado por este material. A polarização do dielétrico dependerá, conseqüentemente, do campo elétrico aplicado. A polarização é diretamente proporcional ao campo, no caso de um regime linear. A constante de proporcionalidade que relaciona campo elétrico aplicado com o momento dipolar elétrico que um átomo ou uma molécula adquirem, designa-se por polarizabilidade, α , e a relação entre estas grandezas é dada por:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{local} \quad (1)$$

sendo N o número de dipolos por unidade de volume, \vec{E}_{local} o campo elétrico externo na localização de um átomo, \vec{P} é a polarização do material e α a polarizabilidade [18].

No caso da relação de Lorentz, tem-se que [19]:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_{externo} + \frac{1}{3}\vec{P} \quad (2)$$

2.2. Mecanismos de polarização de um dielétrico

Como ilustrado na Figura 2, existem diversos mecanismos que permitem o surgimento de polarização num dielétrico quando sujeito a um campo elétrico externo, nomeadamente:

- Polarização eletrónica, α_e : deformação das nuvens eletrónicas dos átomos e moléculas que constituem a amostra;
- Polarização atómica ou iónica, α_a : deslocação relativa dos iões ou átomos de uma molécula poliatómica;
- Polarização orientacional, α_o : reorientação dos dipolos permanentes na direção do campo elétrico externo aplicado;
- Polarização espontânea, α_s : polarização permanente reversível através de um campo elétrico, em ferroelétricos. Esta polarização resulta de deslocações de aniões e catiões de forma que o centro de carga positivo e negativo não coincidem no mesmo ponto;

- Polarização de cargas espaciais, α_{ce} : no caso de um dielétrico não ideal, é possível que ocorram aprisionamentos de cargas em defeitos da estrutura cristalina ou em interfaces (como por exemplo, fronteiras de grão). Estas cargas aprisionadas (iões, lacunas, elétrons...) podem sofrer *hopping* através da barreira de potencial criada até ao local vizinho, originando uma polarização, graças à diferença na distribuição de cargas provocada [20];

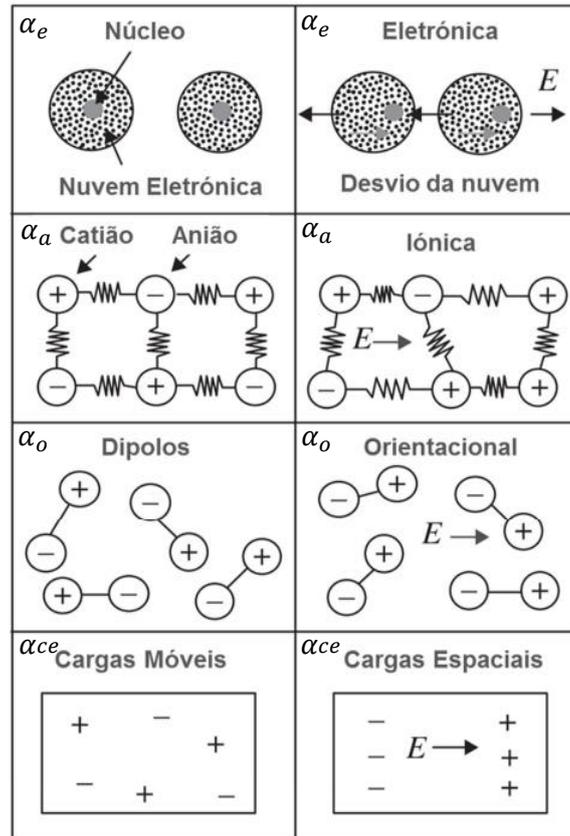


Figura 2: Diferentes mecanismos de polarização, adaptado de [21].

A soma das contribuições dos diferentes mecanismos de polarização é denominada por polarizabilidade total:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o + \alpha_s + \alpha_{ce} \quad (3)$$

Para um dielétrico linear, a relação entre o deslocamento elétrico e o campo magnético é dada por [22]:

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (4)$$

sendo ε^* a permitividade dielétrica complexa relativa característica do material.

Sabendo a relação entre o deslocamento elétrico, \vec{D} , em função do campo elétrico, \vec{E} , e a polarização, \vec{P} tira-se que:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \Rightarrow \vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \vec{E} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (5)$$

onde χ é a suscetibilidade elétrica do material.

Substituindo a equação (2) na equação (1), é possível obter a relação:

$$\vec{P} = N\alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3} \vec{P} \right) \quad (6)$$

Da qual é possível induzir a relação de Clausius-Mossoti, que relaciona a polarizabilidade do material com a sua suscetibilidade elétrica [19]:

$$\chi = \frac{N\alpha/\varepsilon_0}{1 - N\alpha/(3\varepsilon_0)} \quad (7)$$

2.3. Efeito de um campo alternado nas propriedades dielétricas

Como apresentado na secção 2.2, a resposta dielétrica de um material pode resultar de diferentes mecanismos de polarização em simultâneo, sendo que cada um deles apresenta um tempo de resposta diferente à variação do campo elétrico. Existem, então, frequências de campo AC a partir das quais alguns mecanismos de polarização do material deixam de contribuir para a resposta do mesmo ao campo. Assim, para frequências baixas, todos os mecanismos de polarização são capazes de responder ao campo aplicado, contribuindo todos para a constante dielétrica e, com o aumento da frequência, os diferentes tipos de mecanismos de polarização deixam progressivamente de ser capazes de responder ao campo aplicado, deixando de contribuir para a polarização, como ilustrado na Figura 3.

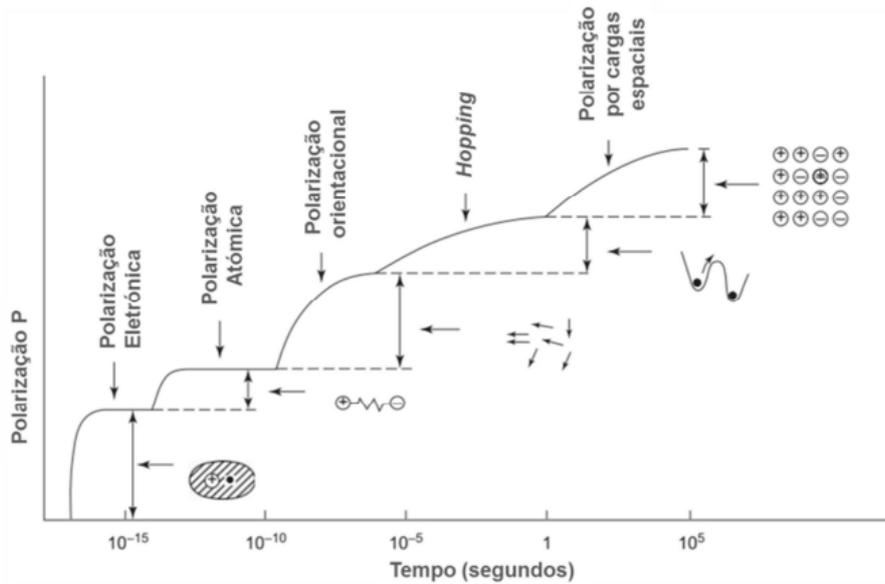


Figura 3: Dependência da constante dielétrica com o período de oscilação do campo elétrico externo aplicado e influência dos diferentes mecanismos de polarização. Adaptado de [13].

No caso das polarizações eletrônica e atômica, os tempos característicos chamam-se tempos de ressonância, porque estão relacionados com a frequência de ressonância do sistema. No caso polarização orientacional e resultante de cargas aprisionadas, os tempos característicos do sistema são denominados por tempos de relaxação.

Analisando a resposta de um dielétrico a um campo AC, pode definir-se um campo através de notação complexa através de:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (8)$$

onde ω é a frequência angular do campo.

A resposta do sistema ao campo nunca será instantânea, de modo que haverá uma diferença de fase entre o deslocamento elétrico e o campo. Este desfasamento dependerá da frequência, uma vez que a resposta dos mecanismos de polarização depende desta. Esta relação pode ser expressa da seguinte forma:

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (9)$$

onde δ é a diferença de fase entre o campo externo aplicado e o deslocamento elétrico, que depende da frequência aplicada.

Relacionando as equações (8) e (9) com a (4), a permitividade elétrica do material no espaço das frequências é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega)) - i \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (10)$$

sendo $\varepsilon(\omega)$ uma grandeza complexa:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (11)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega)) \text{ e } \varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega))$$

Obtém-se então:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (12)$$

É de notar que $\tan \delta$ é, em geral, denominado de perdas do sistema, uma vez que esta grandeza é proporcional à potência dissipada pelo sistema.

No entanto, o condensador formado com um material dielétrico real terá sempre uma componente resistiva relacionada com a condutividade DC, já que não é composto por um dielétrico ideal. O circuito equivalente a este sistema é um condensador em paralelo com uma resistência, R, como é mostrado na Figura 4.

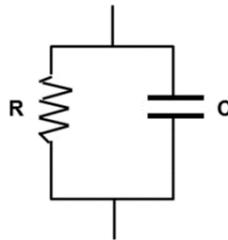


Figura 4: Circuito de um condensador de placas paralelas C em paralelo com uma resistência R

A densidade da corrente elétrica, \vec{J} é dada por:

$$\vec{J} = \vec{J}_R + \frac{d\vec{D}}{dt} = \vec{J}_R + \hat{\varepsilon}_c \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (13)$$

sendo $\hat{\varepsilon}_c$ a constante dielétrica complexa do condensador e \vec{J}_R a densidade de corrente elétrica associada à resistência R.

Pela lei de Ohm, obtém-se:

$$\vec{J}_R = \sigma \vec{E} \quad (14)$$

onde σ é a condutividade DC do sistema.

Substituindo as equações (11) e (14) na equação (13), tem-se:

$$\vec{J} = \hat{\varepsilon} \frac{d\vec{E}}{dt} = \sigma \vec{E} + (\varepsilon' - i\varepsilon'')i\omega \vec{E} \quad (15)$$

Portanto, num dielétrico não-ideal, a constante dielétrica complexa tem uma contribuição da condutividade DC e define-se por:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) \quad (16)$$

Uma vez que o comportamento de um dielétrico real pode não ser completamente ôhmico, é frequente escrever a equação (16) de forma alternativa, com um expoente s :

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega^s} \right) \quad (17)$$

É necessário, agora analisar como polarizações orientacionais respondem a campos AC.

2.4. Polarização orientacional

Como se pode observar na Figura 3, a contribuição para a polarização vinda de cargas espaciais desaparece a frequências muito baixas. Deste modo, desprezando as mesmas, num dielétrico a polarização é dada por:

$$P = P_e + P_a + P_o \quad (18)$$

sendo P_e a polarização eletrônica, P_a a polarização atômica e P_o a polarização orientacional.

Uma vez mais, como mostra a Figura 3, é correto assumir que, as polarizações atômica e eletrônica são várias ordens de grandeza mais rápidas ($> 10^{12}$ Hz) na sua resposta ao campo AC quando comparadas à polarização orientacional ($\sim 10^7$ Hz), pelo que se pode considerar que a sua contribuição atômica e eletrônica é constante (P_∞ - termo de altas frequências), para medidas na região das radiofrequências:

$$P = P_\infty + P_o = (\varepsilon_s - \varepsilon_0)E = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad (19)$$

sendo ε_{∞} a constante dielétrica associada à contribuição atômica e eletrônica, ε_0 a permissividade no vazio e ε_s a constante dielétrica associada à componente orientacional, que se assume ser a componente dominante para frequência 0 do campo aplicado.

Se se considerar que ao desligar o campo elétrico, a taxa de despolarização do sistema será proporcional à polarização do sistema antes do campo elétrico desaparecer, tem-se:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau_0} \quad (20)$$

sendo τ_0 o tempo de relaxação.

Considerando que a condição fronteira $P_0 = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})E$ é solução da equação (20):

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})E e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (21)$$

E, portanto, a equação que descreve a polarização em função do tempo será:

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (22)$$

Fazendo a convolução da despolarização e do campo elétrico alternado, e usando a equação $P = (\hat{\varepsilon} - 1)\varepsilon_0 E$, obtém-se para a constante dielétrica [23]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_0} \quad (23)$$

que é conhecida como a equação de Debye, para a descrição do comportamento da permissividade do sistema em função da frequência do campo externo aplicado.

No entanto, num dielétrico real, existem diversas heterogeneidades que influenciam o tempo de relaxação de cada dipolo individual, pelo que não se pode considerar que exista um tempo de relaxação único no sistema, mas sim uma distribuição de tempos. Para ter em conta a contribuição desta distribuição de tempos, Cole e Cole apresentaram um fator β , que varia entre 0 e 1, que permite considerá-la [22].

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}} \quad (24)$$

onde τ_{CC} é o tempo de relaxação central da distribuição. As componentes real e imaginária da equação (24), são, respetivamente:

$$\varepsilon' = (1 + \omega\tau_{CC})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)\Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty \quad (25)$$

$$\varepsilon'' = (\omega\tau_{CC})^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)\Delta\varepsilon \quad (26)$$

sendo $r(\omega)$ uma função auxiliar definida como:

$$r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta} \quad (27)$$

e,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (28)$$

Tal como explicado na secção 2.3, adiciona-se à parte imaginária da equação de Cole-Cole um termo da condutividade, de acordo com a equação (29):

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0(2\pi f)^s} \quad (29)$$

Substituindo as equações (25) e (26) na equação (24), obtém-se a relação entre a componente real e imaginária da permitividade da forma:

$$\left[\varepsilon'' + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \tan\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2} \right]^2 + \left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 = \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2 \cos\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)} \right]^2 \quad (30)$$

Que nada mais é que a relação entre as coordenadas de um círculo com parâmetros:

$$Raio = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2 \cos\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}; x_0 = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}; y_0 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \tan\left((1 - \beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2} \quad (31)$$

No entanto, observou-se que a equação de Cole-Cole ainda não era generalizada, uma vez que tinha apenas em conta distribuições de tempo simétricas. Havriliak e Negami, generalizaram, mais tarde a equação (23), de modo a considerar distribuições assimétricas de tempos de relaxação, que originariam gráficos de ε'' vs ε' com círculos distorcidos. A permitividade de Havriliak-Negami é dada por [22]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} \quad (32)$$

Na equação (32) é introduzido um novo parâmetro de forma, γ que vai permitir a assimetria da distribuição dos tempos de relaxação. Considerando $\gamma = \beta = 1$ obtém-se a equação de Debye. Desta forma, observa-se que, ambas as equações de Debye e de Cole-Cole são casos particulares da equação geral de Havriliak-Negami.

Seguindo o mesmo procedimento efetuado para a equação de Cole-Cole, obtém-se:

$$\varepsilon' = r(\omega) \cos[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty \quad (33)$$

$$\varepsilon'' = r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon \quad (34)$$

sendo $r(\omega)$ e $\psi(\omega)$ funções auxiliares definidas como:

$$r(\omega) = \left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta} \right]^{-\frac{\gamma}{2}} \quad (35)$$

$$\psi(\omega) = \arctan\left(\frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}\right) \quad (36)$$

Uma vez mais, de modo a ter em conta o comportamento não ideal do material dielétrico, é necessário ter em conta a sua componente condutiva, algo que não é tido em conta no modelo de Havriliak-Negami. Assim, é necessário introduzir-se um termo de condutividade na parte imaginária da permitividade dielétrica, que, portanto, toma a forma:

$$\varepsilon'' = r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega^s} \quad (37)$$

onde σ é a condutividade elétrica DC e s é um fator introduzido de forma a ter em conta que o material pode ser não-ohmico.

2.5. Variação de σ_{DC} e de τ_{HN} com a temperatura

Ao estudar um material, é também útil determinar como variam os parâmetros σ_{DC} e de τ_{HN} com a temperatura, já que esta análise permite determinar as energias de ativação da condução DC e das relaxações observadas. Como para estas variações se esperam comportamentos de acordo com a Lei de Arrhenius, tem-se [24]:

$$\tau_{HN} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{a-AC}}{k_B T}\right) \quad (38)$$

$$\sigma_{DC} \cdot T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a-DC}}{k_B T}\right) \quad (39)$$

sendo E_{a-AC} a energia de ativação para os tempos de relaxação, E_{a-DC} a energia de ativação para a condução DC, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura.

Aplicando o logaritmo nas equações (38) e (39), tem-se:

$$\ln(\tau_{HN}) = \ln(\tau_0) + \frac{E_{a-AC}}{k_B T} \quad (40)$$

$$\ln(\sigma_{DC} \cdot T) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_{a-DC}}{k_B T} \quad (41)$$

obtendo-se:

$$E_{a-AC} = m_{AC} k_B \quad (42)$$

$$E_{a-DC} = -m_{DC} k_B \quad (43)$$

onde m_{AC} e m_{DC} são os declives das retas de cada ajuste.

2.6. Ferroeletricidade

Como referido na introdução da secção 2, os materiais ferroelétricos são materiais piezo- e piroelétricos que apresentam uma polarização espontânea e reversível quando submetidos a um campo elétrico externo. Esta polarização provém de uma deslocação sem ação externa de cargas (iões, eletrões...) dentro da célula unitária de forma que o centro de cargas positivas e negativas não coincide. Esta polarização espontânea existe apenas abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie (T_C), acima da qual há uma transição de fase no material, passando da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, com o desaparecimento da polarização.

Esta transição pode ser denominada como de primeira ordem ou de segunda ordem, no caso de uma mudança descontínua do parâmetro de ordem (neste caso a polarização) a T_C para 0 ou uma mudança contínua, respetivamente [25]. A diferença entre uma transição de primeira e segunda ordem é ilustrada na Figura 5.

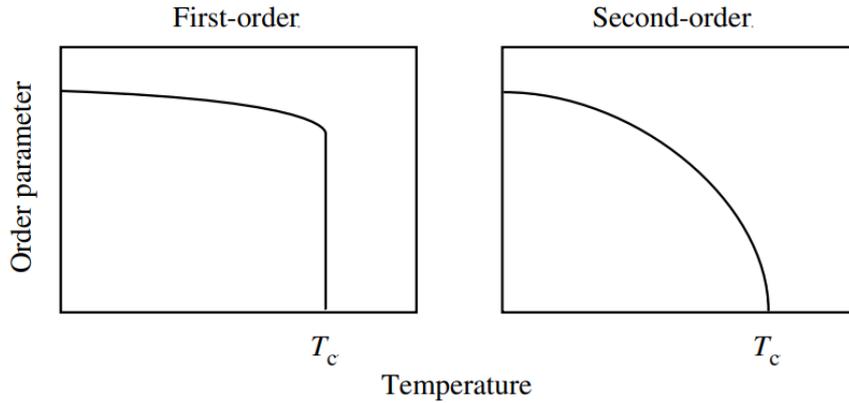


Figura 5: Referência esquemática da dependência da temperatura dos parâmetros de ordem numa transição de primeira e segunda ordem [25].

No caso do ferroelétrico utilizado no presente trabalho, o LNO, sabe-se que a sua transição de fase é de segunda ordem [26]. Para um estudo das consequências de uma transição de fase, é usual utilizar o modelo fenomenológico baseado em simetrias da rede de Landau, sendo que, para o estudo presente se irá apenas mencionar a sua versão mais simplificada, na qual se assume que o sistema apresenta uma polarização espacialmente uniforme e uniaxial (modelo de Landau-Devonshire [27]). Deste modo, é possível expandir a densidade de energia livre do sistema perto da temperatura de transição em potências do parâmetro de ordem que caracteriza a transição (neste caso a polarização):

$$\mathcal{F} = -EP + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 \quad (44)$$

onde α , β , γ são coeficientes da expansão dependentes da temperatura que podem assumir valores não-positivos, E é o campo elétrico e P é a polarização.

Os termos ímpares da expansão desaparecem devido a argumentos de simetria, de forma a equação apresentada em (44) descreva a transição fenomenológica de segunda ordem descrita por Landau [25], a qual é apresentada na Figura 6.

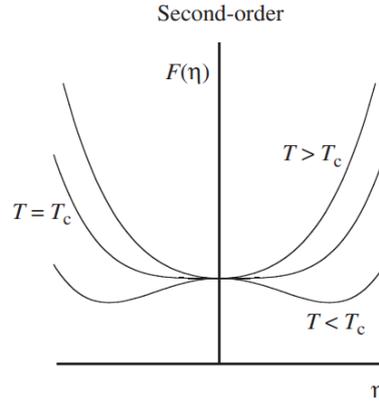


Figura 6: Variação da energia livre de um sistema em função de um parâmetro de ordem η numa transição de fase de segunda ordem [25].

Assumindo que em equilíbrio térmico a densidade de energia livre está num mínimo, obtém-se a condição:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = 0 \Rightarrow \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = E \quad (45)$$

Como $P \rightarrow 0$ numa transição da fase ferroelétrica para paraelétrica, é possível ignorar a contribuição à quinta potência. Pelo que, para campo nulo, se obtém:

$$P = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \quad (46)$$

A teoria de Landau-Devonshire assume que o coeficiente β é independente da temperatura, próximo da temperatura de transição, desde que α tenha um comportamento linear na vizinhança da mesma:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (47)$$

onde T_0 é uma temperatura característica e α_0 é uma constante positiva.

É ainda de indicar que a continuidade da transição de fase será determinada pelo sinal de β , sendo que se $\beta > 0$ tem-se uma transição contínua, ou seja, uma transição de segunda ordem, como pretendido.

Observa-se, então que, ignorando o termo em P^6 e considerando campo nulo, a função da densidade de energia livre terá apenas um zero para $\alpha > 0$ em $P = 0$ e terá dois zeros para $\alpha < 0$ em $P \neq 0$, o que é exatamente a forma da evolução da densidade de energia livre no

modelo de Landau. Deste modo, é possível afirmar que, para transições de segunda ordem se tem:

$$T_0 = T_C \quad (48)$$

Pelo que a equação (46) assume a forma:

$$P_S = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T_C - T)}{\beta}} \quad (49)$$

Onde P_S será a polarização de saturação do material à temperatura T .

Para campo não nulo, tem-se que, para a fase paraelétrica próxima de T_C :

$$\alpha P = E \Rightarrow P = \frac{E}{\alpha_0(T - T_C)} \quad (50)$$

A suscetibilidade elétrica do material será:

$$\chi = \frac{dP}{dE} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_C)} \quad (51)$$

Por outro lado, para a fase ferroelétrica, perto da temperatura de Curie, tem-se que a suscetibilidade elétrica é dada por:

$$\chi = \frac{dP}{dE} \Rightarrow \frac{1}{\chi} = \frac{dE}{dP} = (\alpha_0(T - T_C) + 3\beta P^2) \quad (52)$$

Tendo em conta a equação (49), obtém-se:

$$\chi = \frac{1}{\left(\alpha_0(T - T_C) + 3\beta \frac{\alpha_0(T_C - T)}{\beta}\right)} = \frac{1}{2(\alpha_0(T_C - T))} \quad (53)$$

Existe, então, uma descontinuidade na suscetibilidade elétrica à temperatura de Curie, ilustrada na Figura 7.

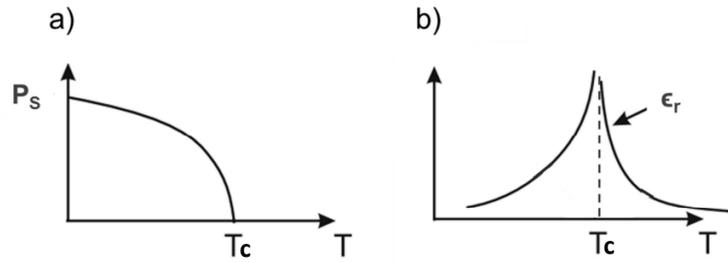


Figura 7: Comportamento da polarização de saturação (a) e da permitividade relativa (b) em função da temperatura, adaptado de [27].

2.7. Piezoelectricidade

Como afirmado anteriormente, todos os materiais ferroelétricos, apresentam comportamento piezoeétrico. Contudo, o inverso não é uma regra geral, já que existem materiais que apresentam comportamento piezoeétrico sem serem ferroelétricos. A piezoelectricidade trata-se de uma propriedade de alguns dielétricos, na qual estes, ao serem sujeitos a uma tensão mecânica, alteram a sua polarização. Existirá, portanto, uma relação entre a polarização e as tensões mecânicas, da forma:

$$\vec{P} = d \cdot \vec{\sigma} \quad (54)$$

Onde P é a polarização, d é o coeficiente piezoeétrico, e um tensor de terceira ordem, e σ é a tensão mecânica, e um tensor de segunda ordem.

O fenômeno inverso também ocorre. Isto é, a aplicação de um campo externo E , leva a uma deformação mecânica do material \vec{x} , que leva ao aparecimento de uma polarização:

$$\vec{x} = d \cdot \vec{E} \quad (55)$$

sendo d medido em C/N ou m/V.

2.8. Materiais ferrimagnéticos

Materiais ferrimagnéticos caracterizam-se por apresentarem estruturas magnéticas com duas sub-redes de magnetização diferente que não se anulam mutuamente. Esta configuração advém de uma interação de longo alcance entre iões magnéticos não vizinhos mediada por iões

não magnéticos, designada por interação de supertroca [28]. Na presença de um campo magnético externo, apresentam características semelhantes a um ferromagnético, apresentando histerese.

O comportamento de histerese de um material ferromagnético é mostrado na Figura 8. Este apresenta uma magnetização espontânea e reversível quando sujeito a um campo magnético externo, resultado do alinhamento dos momentos magnéticos dos domínios do cristal até ser atingida a magnetização de saturação [23].

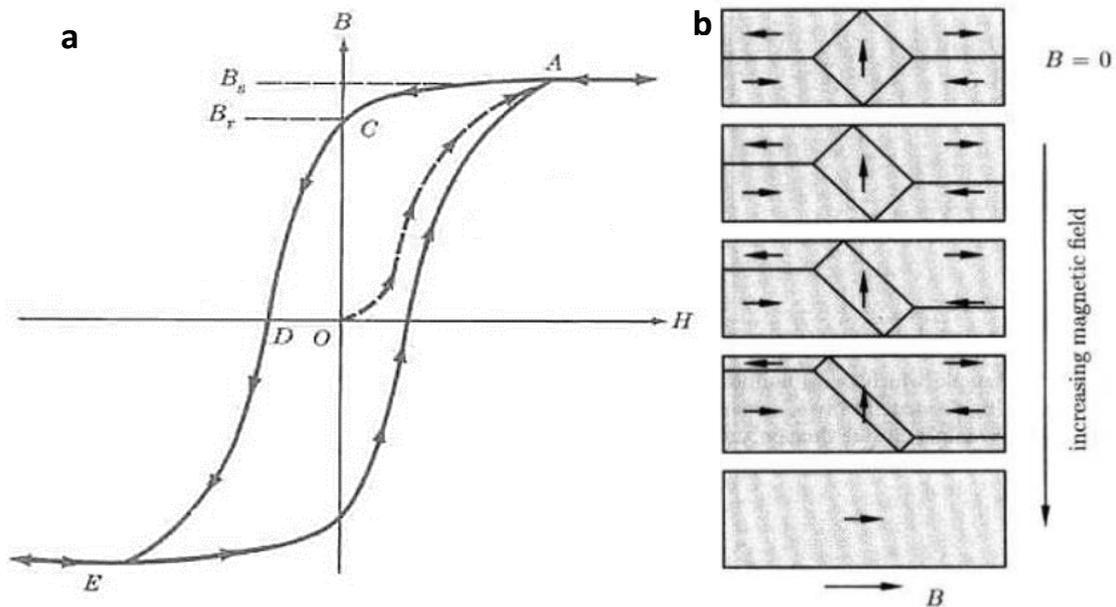


Figura 8: Ciclo de histerese típico de materiais ferromagnéticos (a) e alinhamento do momento magnético dos domínios por ação do campo magnético externo (b) [29].

O ciclo de histerese típico dos materiais ferromagnéticos começa com magnetização nula, resultado da distribuição da orientação aleatória do momento magnético dos domínios (ponto O). Com aplicação de um campo magnético externo, tal como se observa na Figura 8-b, os momentos magnéticos começam a alinhar-se, levando a um aumento progressivo da polarização do material (curva AO) até ser atingida a magnetização de saturação (ponto A). Quando o campo magnético é retirado, observa-se que os domínios ferromagnéticos tendem a manter-se orientados, observando-se, contudo, algum desalinhamento dos momentos com o desaparecimento do campo magnético (ponto C). A magnetização restante quando o campo aplicado é nulo denomina-se por magnetização remanescente (B_r). AO aplicar-se um campo magnético com sentido inverso ao da magnetização, vão inverter-se os momentos magnéticos dos domínios até ser atingida a magnetização nula (ponto D). O campo magnético no qual a magnetização é nula designa-se por

campo coercivo (H_C). O valor no ponto E corresponde à magnetização de saturação inversa do ponto A [29].

No entanto, como a magnetização de cada sub-rede num ferrimagnete pode ter uma dependência diferente com a temperatura, a variação da magnetização do mesmo pode apresentar um comportamento mais complexo. Em geral, é possível definir quatro comportamentos possíveis para a magnetização de saturação, M_S em função da temperatura, ilustrados na Figura 9.

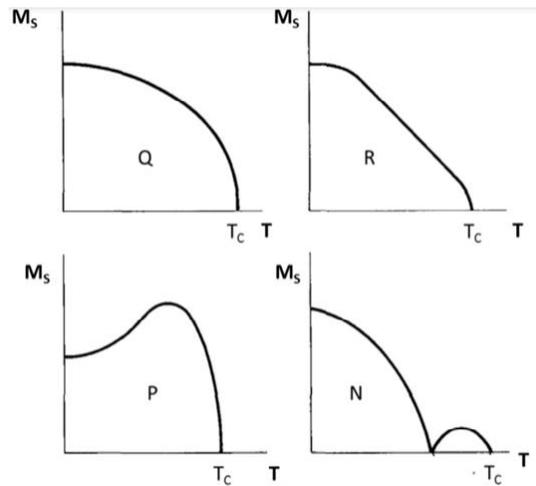


Figura 9: Comportamentos possíveis para a magnetização de saturação de um ferrimagnete em função da temperatura [30].

Os materiais ferrimagnéticos têm uma transição de fase à temperatura de Curie, na qual os materiais perdem o magnetismo permanentemente. A temperatura de Curie para estes materiais é dada por:

$$T_C = \frac{1}{2} [(C_A w_{AA} + C_B w_{BB}) + \sqrt{(C_A w_{AA} + C_B w_{BB})^2 + 4C_A C_B w_{AB}^2}] \quad (56)$$

Sendo A e B as duas subredes do material, $C_x = \frac{N_x m_{eff}^2}{3k_B}$, w_{AA} e w_{BB} os coeficientes de Weiss que caracterizam o campo molecular dentro da subrede A e B, respetivamente, e w_{AB} o coeficiente de Weiss que caracteriza o campo molecular entre redes [30]. Ao contrário de materiais ferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos não obedecem à lei de Curie-Weiss a temperaturas acima de T_C [31].

2.9. Materiais multiferróicos

Materiais multiferróicos são classificados como tal devido a apresentarem simultaneamente dois ou mais parâmetros de ordem ferróica, podendo estes ser: a ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e a ferroelasticidade [32]. No presente trabalho pretendeu-se sintetizar um multiferróico magnetoelétrico.

2.9.1. Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

No caso dos materiais multiferróicos magnetoelétricos o acoplamento ocorre entre os graus de liberdade magnético e elétrico [33]. Assim, através de um campo elétrico (magnético) externo, é possível alterar a sua magnetização (polarização). Esta propriedade permite que estes materiais tenham múltiplas aplicações em microeletrónica ou em sensores de campo. Na Figura 10 é ilustrada a relação entre os materiais magnetoelétricos e multiferróicos, bem como a grandeza que medeia o acoplamento magnetoelétrico.

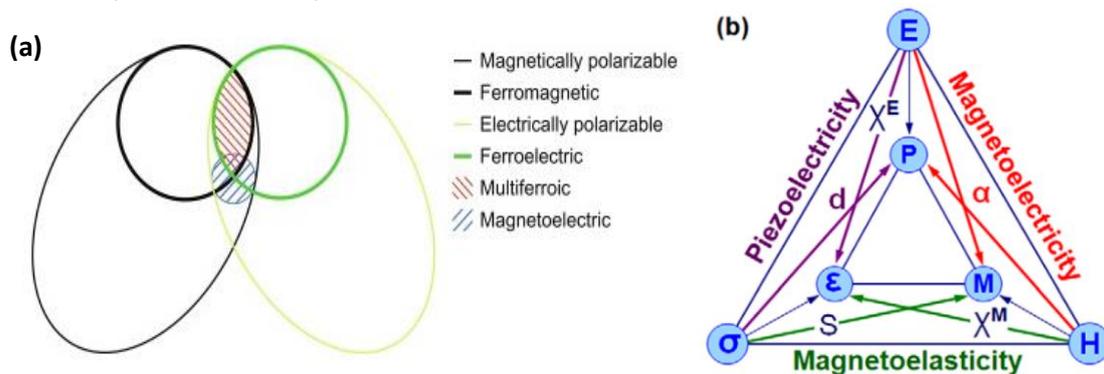


Figura 10: a) Relação entre materiais magnetoelétricos e multiferróicos [32]. b) Esquema dos diferentes tipos de acoplamento presentes em materiais, onde o acoplamento entre o grau de liberdade elétrico e magnético é denominado magnetoelétricidade [34].

No acoplamento magnetoelétrico, a intensidade do mesmo é medida por α , que é dado por [35]:

$$\alpha = \frac{\partial E}{\partial H} \quad (57)$$

sendo E o campo elétrico e H o campo magnético aplicado.

São conhecidos alguns materiais magnetoelétricos constituídos por uma só fase (intrínsecos) [3], contudo estes apresentam coeficientes magnetoelétricos baixos, que se traduz numa tendência de ter polarizações e/ou magnetizações baixas, reduzindo a sua aplicabilidade. Por outro lado, a ordem magnética e/ou elétrica destes materiais tende a reduzir-se quando se encontram à temperatura ambiente, tornando a sua aplicação em tecnologia ainda mais reduzida.

Pelo contrário, quando o material magnetoelétrico resulta do acoplamento mecânico de um material ferromagnético (magnetostritivo) com um material ferroelétrico, e, por consequência, piezoelétrico, denominado magnetoelétrico compósito, é possível obter um coeficiente magnetoelétrico mais elevado. Esta forma de síntese de materiais multiferróicos compósitos permite uma grande liberdade de escolha dos materiais das fases piezoelétrica e magnetostritiva, tendo sido testadas, já, várias combinações de materiais em diversas geometrias. Devido a esta grande liberdade de escolha de materiais, é possível escolher aqueles que apresentam magnetização e polarização altas à temperatura ambiente, bem como escolher a geometria que otimiza o acoplamento mecânico da duas fases, levando a que o material sintetizado apresente magnetização, polarização e coeficiente magnetoelétrico altos, em particular à temperatura ambiente [36].

2.9.2. Multiferróicos compósitos

Os multiferróicos compósitos resultam, portanto, da combinação de propriedades ferróicas de duas fases diferentes, sendo, então, possível gerar novas propriedades, já que o acoplamento mecânico entre as fases permite que a resposta de uma estimule a da outra.

Os magnetoelétricos compósitos são obtidos combinando uma fase magnetostritiva com uma piezoelétrica. A interação entre fases que leva ao surgimento do comportamento magnetoelétrico é retratado na Figura 11. A aplicação de um campo magnético \vec{H} leva a uma deformação mecânica da fase magnetostritiva, o que por interação elástica leva também a uma deformação da fase piezoelétrica do compósito, originado uma alteração da polarização da mesma. Este fenómeno é chamado de efeito magnetoelétrico direto ($\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{H}$). Da mesma forma, há uma reorientação dos domínios magnéticos do compósito mediante a aplicação de um campo elétrico \vec{E} , naquilo que é conhecido como o efeito magnetoelétrico inverso.

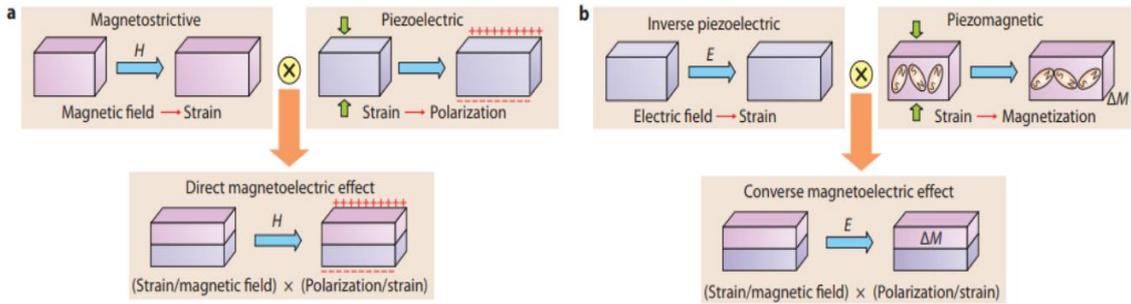


Figura 11: Material multiferróico magnetoeletrônico composto constituído por uma camada ferroelétrica (roxa) e uma camada ferromagnética (rosa). a) Efeito direto magnetoeletrônico, b) Efeito inverso magnetoeletrônico. Adaptado de [31].

Desta forma, é possível sintetizar materiais magnetoeletrônicos com coeficientes magnetoeletrônicos até 100 vezes mais elevados que o de materiais magnetoeletrônicos intrínsecos, dependendo das sua geometria e materiais das fases [18].

2.10. Materiais utilizados

Sendo já demonstrada a importância da escolha dos materiais na síntese, nesta secção são descritos os materiais utilizados para a síntese do magnetoeletrônico composto, nomeadamente a ferrite de cobalto e o niobato de lítio.

2.10.1. Ferrite de cobalto

A ferrite de cobalto, cuja fórmula química é CoFe_2O_4 (também referida como CFO) apresenta uma estrutura cristalina cúbica espinela inversa do tipo $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ com um parâmetro de rede $a = 8.3919\text{Å}$ [37]. A célula unitária é mostrada na Figura 12 [38], onde se observa que os iões de oxigénio formam uma rede cúbica de faces centradas em que os catiões bivalentes e trivalentes ocupam as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas.

Na célula unitária de CFO estão presentes 32 átomos de oxigénio que originam 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas, sendo que apenas 24 dessas posições são ocupadas pelos 8 iões de cobalto e 16 iões de ferro. Os sitios octaédricos são ocupados por 8 iões Co^{2+} e 8 iões Fe^{3+} e os restantes 8 iões Fe^{3+} .

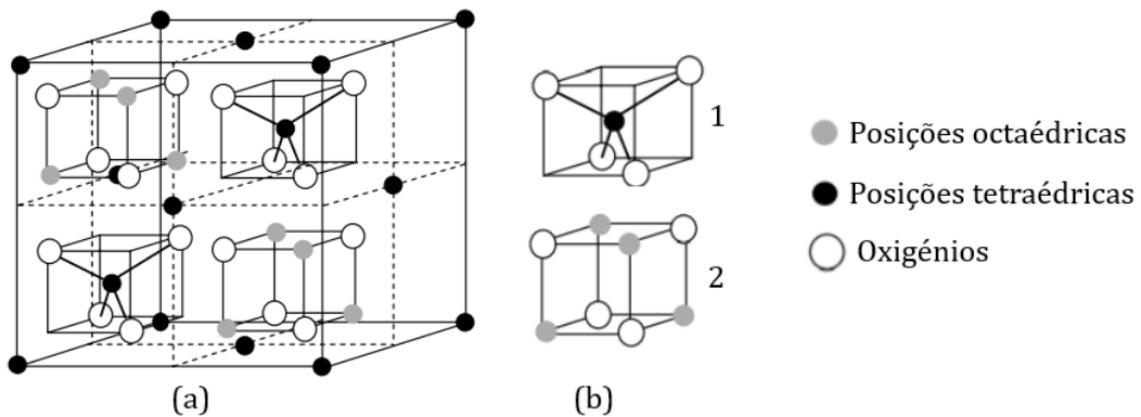


Figura 12: Representação da célula unitária de CFO (a), e “sub-células” contendo apenas oxigénios e posições intersticiais tetraédricas (b-1) ou oxigénios e posições intersticiais octaédricas (b-2)[32].

A CFO é um composto ideal na síntese de magnetoelétricos compósito, graças à sua elevada anisotropia magnetocristalina e magnetostricção [39]. Além disso, apresenta, ainda, uma coercividade alta, excelente estabilidade mecânica e uma magnetização de saturação intermédia, bem como um alinhamento dos spins ferrimagnéticos na direção (100).

Numa estrutura ordenada de ferrite de cobalto, o acoplamento antiparalelo entre os iões Fe^{3+} das posições tetraédricas com os iões Fe^{3+} e Co^{2+} das posições octaédricas, resulta numa estrutura ferrimagnética onde os momentos magnéticos dos Fe^{3+} se cancelam, e só os Co^{2+} contribuem para a magnetização.

As propriedades magnéticas deste material são determinadas, não só pela distribuição iónica, mas também pelo tamanho do grão, já que, para tamanhos de grão abaixo de 40 nm, os grãos são monodomínio, com todos os momentos magnéticos das células unitárias paralelos. Enquanto que, acima de 40 nm de tamanho, os grãos apresentam uma estrutura de domínios magnéticos, com diferentes orientações da magnetização, entre eles [40].

2.10.2. Niobato de lítio

O niobato de lítio (muitas vezes abreviado por LNO), de fórmula química LiNbO_3 , é um material ferroelétrico usado num vasto conjunto de aplicações devido às suas propriedades óticas, piezoelétricas, opto-elétricas, elásticas, fotoelásticas e fotorrefrativas [41]. Apresentando propriedades piezoelétricas razoáveis é, no entanto, um material não muito explorado na síntese de materiais multiferróicos compósitos.

O LNO apresenta uma temperatura de Curie de $T_C = 1210\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo desta temperatura, o LNO encontra-se na fase ferroelétrica, com estrutura romboédrica, na qual o eixo de simetria 3 é o eixo c da célula unitária, ao longo do qual se encontra a polarização espontânea. Possui, então, uma simetria pontual C_3 . Além desta, a rede de LNO possui, ainda, uma simetria com 3 espelhos rodados 60° uns dos outros, cuja interseção é coincidente com o eixo c . Este conjunto de simetrias faz com que a rede de LNO pertença ao grupo pontual $3m$ e grupo espacial $R3c$. Tendo estes 2 fatores em conta, e sabendo que a imposição de uma simetria pontual C_6 dá origem às mesmas restrições sobre os vetores de base da rede que a simetria C_3 , a célula unitária do LNO é frequentemente representada como sendo hexagonal, com parâmetros de rede $a_H = 5,149\text{ \AA}$ e $c = 13,862\text{ \AA}$ [42].

Na Figura 13, é apresentada a estrutura cristalina do LNO abaixo de T_C (fase ferroelétrica) e acima de T_C (fase paraelétrica). Nela pode-se observar que a estrutura do LNO consiste em camadas planas paralelas de oxigênio perpendiculares ao eixo c , cujas posições intersticiais octaédricas podem estar vazias ou estar preenchidas por nióbio ou lítio.

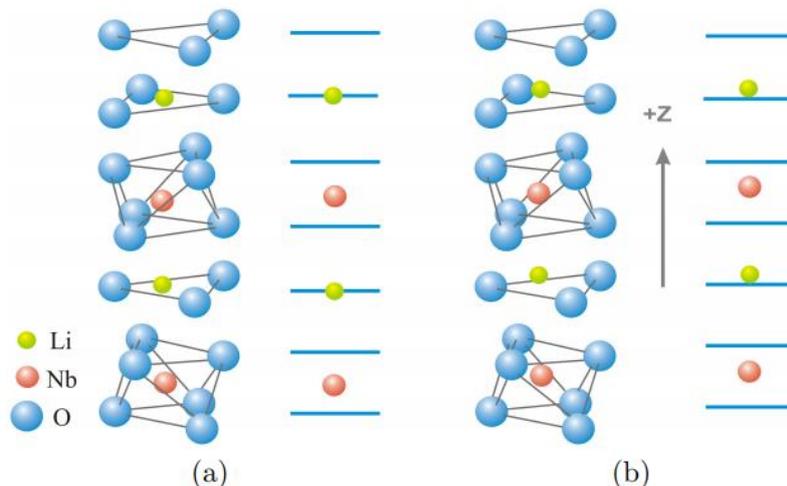


Figura 13: Estrutura atômica do niobato de lítio na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica [43].

Na fase paraelétrica, os átomos de lítio encontram-se posicionados nos planos de oxigênio enquanto os átomos de nióbio se encontram a meia distância de 2 planos de oxigênio. A distância entre os átomos de lítio e nióbio é de um quarto da altura da célula unitária. Assim, os centros de carga positiva e negativa da célula unitária são coincidentes e o material tem polarização nula.

No entanto, para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, os átomos de nióbio e lítio sofrem deslocamentos ao longo do eixo c , fazendo com que os centros de cargas positiva e negativa da célula unitária não coincidam. Desta forma forma-se um dipolo elétrico espontâneo na célula unitária e o LNO torna-se ferroelétrico. Devido ao processo, aqui descrito, que provoca a presença de uma polarização espontânea, o LNO é considerado um ferroelétrico de deslocamento.

Existem, no entanto evidências provenientes de simulações de dinâmica molecular que apontam para um processo diferente na transição do LNO da fase ferroelétrica para paraelétrica [26]. Os átomos de nióbio, tal como previsto, alinham-se na posição central entre os planos de oxigénio, contudo, os átomos de lítio, ao contrário de se alinharem na posição central nos planos de oxigénio, passam, de facto a ter um deslocamento em relação à posição central, mas com igual probabilidade deste deslocamento ser na direção $+z$ ou $-z$, o que, em média, irá tornar os centros de cargas positivas e negativas coincidentes.

3. Técnicas Experimentais de Produção e Caracterização

Para a produção das nanofibras compósitas, a técnica utilizada foi a de eletrospinning, sendo estas, posteriormente, submetidas a um recozimento. Para a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica das amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia de dispersão de energias e espectroscopia de impedâncias.

3.1. Eletrospinning

O eletrospinning é uma técnica com elevada relevância experimental, uma vez que, tratando-se de uma técnica simples, versátil e de baixo custo, permite a síntese de fibras com diâmetros na região entre 100nm e 10 μ m com elevado controlo, permitindo o estudo, neste caso, de magnetoelétricos unidimensionais. Na Figura 14 é mostrado um esquema do processo que ocorre na produção de fibras por eletrospinning, bem como o mecanismo físico subjacente a este método, a repulsão eletrostática.

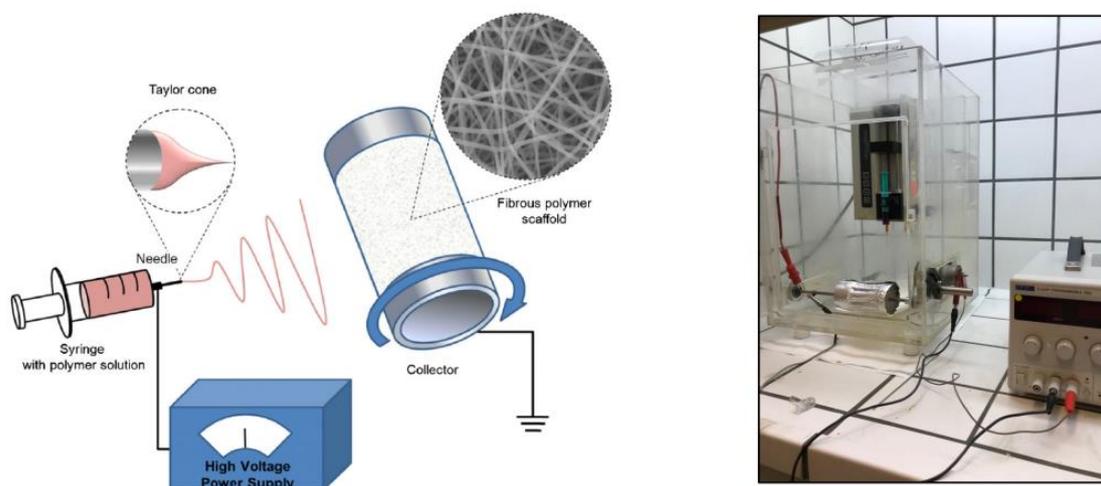


Figura 14: (Esquerda) Representação esquemática da montagem utilizada no processo de eletrospinning [44]. (Direita) Montagem experimental utilizada neste trabalho.

Analisando a Figura 14 é possível perceber as três componentes essenciais para a realização desta técnica, sendo estas: uma seringa, onde é colocada a solução a partir da qual são produzidas fibras; uma fonte de alta tensão que é ligada à ponta da agulha metálica da

seringa; e um coletor ligado à terra. Para este trabalho o coletor consistia num cilindro rotativo envolvido em alumínio.

Para produzir fibras a partir destes elementos, a solução é colocada na seringa, sendo esta, por sua vez, colocada num suporte sob a ação de um êmbolo. O papel do êmbolo é controlar a taxa a que a solução sai da agulha (na ausência deste apenas a força gravítica contribuiria para este processo). À medida que a solução se aproxima do orifício da agulha forma-se uma gota, que, devido à alta tensão aplicada nessa zona pela fonte, irá sofrer uma deformação da sua forma. Neste momento do processo de deformação participam duas forças com efeitos contrários: por um lado a repulsão eletrostática das cargas acumuladas na gota, induzida pela fonte de alta tensão, que a tenta quebrar; por outro, as forças de tensão superficial da própria solução tentam que esta se mantenha coesa. A deformação da forma da gota para otimizar o balanço entre estas forças origina uma estrutura típica do eletrospinning, o cone de Taylor. A sua formação é ilustrada na Figura 15.

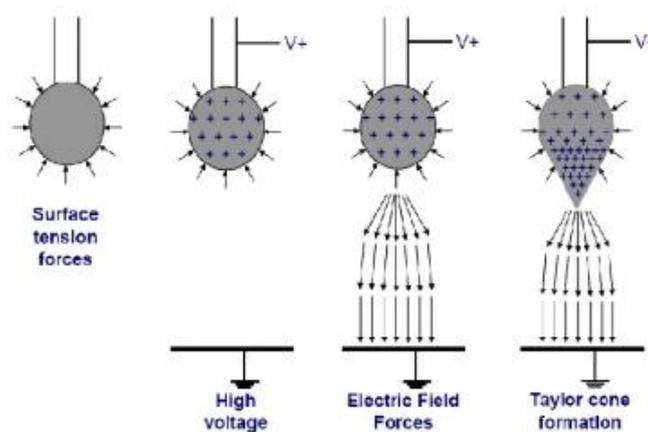


Figura 15: Esquema de formação do cone de Taylor [45].

A partir do momento em que as repulsões eletrostáticas superam a tensão superficial, é emitido um jato da solução, que será atraído para o coletor, devido às linhas de campo estabelecidas entre este e a agulha, como observado na Figura 15. Durante o percurso o solvente utilizado na formação da solução é evaporado, formando-se fibras que são recolhidas no coletor.

Deste modo, é fácil concluir que a viscosidade da solução preparada será crucial para a síntese de nanofibras, uma vez que desta irá depender a tensão superficial do cone de Taylor. De facto, uma solução pouco viscosa não irá formar o cone de Taylor, originando jatos dispersos de solução diluída, a que se dá o nome de spray. Por outro lado, se a solução for demasiado viscosa,

a repulsão eletrostática das cargas dentro da gota poderá não ser capaz de quebrar a coesão da mesma, e a síntese de fibras fica comprometida. Alternativamente, com soluções de viscosidade reduzida, é possível a síntese de fibras com regiões com diâmetros muito superiores, como é mostrado na Figura 16.

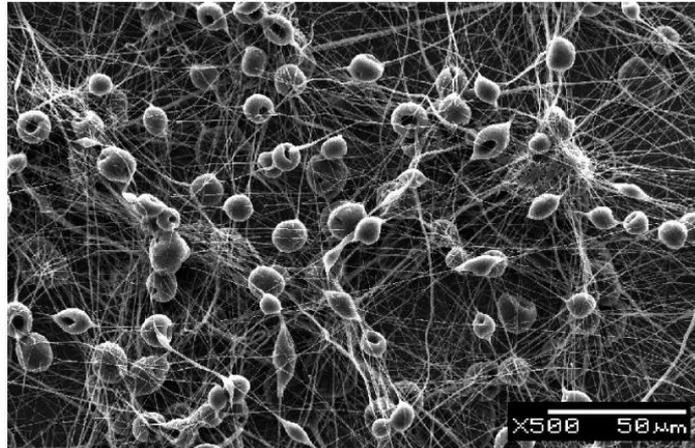


Figura 16: - Imagem SEM de nanofibras com "beads" [46].

A viscosidade é controlada pela quantidade de polímero que é utilizada na preparação da solução. Além da viscosidade da solução existem outros fatores que podem afetar a produção de fibras, nomeadamente condições de preparação e condições atmosféricas.

No que toca a condições de preparação, tem-se, por exemplo, a intensidade do campo elétrico aplicado, a distância entre a agulha e o coletor e a taxa de saída da solução através do capilar. As condições ambientais, principalmente a humidade e temperatura do ambiente, são importantes uma vez que influenciam a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a possibilidade de formação das fibras.

Depois de produzidas, as fibras foram sujeitas a recozimento, que, devido às altas temperaturas atingidas, permite a evaporação do polímero utilizado para conferir viscosidade à solução e permite a cristalização e coalescências das partículas do material em estudo, de modo a obterem-se nanofibras com as fases ferroelétrica e ferrimagnética pretendidas.

3.1.1. Vantagens e Desvantagens

Entre os aspetos positivos no uso do eletrospinning como método de síntese destacam-se:

- Permite a síntese de estruturas unidimensionais, permitindo, por exemplo, o fabrico de uma sonda unidimensional multifuncional com resolução nanométrica;
- Simplicidade de uso e relativo baixo custo;
- A tensão entre o substrato e a amostra é muito reduzido, quando comparado a filmes finos, permitindo um estudo mais fidedigno de fenómenos intrínsecos apenas ao acoplamento magnetoelétrico entre as duas fases;
- Elevado rácio entre área superficial da amostra e volume da mesma, tornando-a ideal para aparelhos como microsensores de campo;

Analisando as desvantagens do eletrospinning, salienta-se:

- Influência das condições atmosféricas no processo, o que dificulta o estabelecimento de quais são as condições de preparação ideais para uma determinada amostra, quando a montagem não permite a síntese de fibras em atmosfera inerte;
- Devido à necessidade de dissolver, não só os materiais pretendidos, mas também o polímero, na preparação da amostra, por vezes é necessário a utilização de solventes tóxicos e/ou corrosivos (sendo que no presente estudo os mesmos não foram utilizados);
- O recozimento das fibras, ao provocar a evaporação do polímero, retira-lhes bastante maleabilidade, tornando-as quebradiças e mais difíceis de manusear;

3.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X (X-Ray Diffraction ou XRD) é uma técnica experimental não destrutiva que permite a caracterização estrutural de uma amostra, podendo obter-se informação sobre a fase cristalina da amostra em estudo, como também determinar os parâmetros de rede e estimar o tamanho de grão e as tensões mecânicas na amostra. O processo de difração de raios-X pode

ser sucintamente descrito como sendo o espalhamento elástico de fótons pelos átomos de uma rede periódica [47].

De forma mais elaborada, a difração de raios-X consiste na incidência de fótons com comprimento de onda na ordem dos angströms (mesma ordem de grandeza que os espaçamentos interatômicos do material a ser analisado) numa amostra, sendo posteriormente analisada a radiação difratada pela mesma a diferentes ângulos relativamente à normal do plano onde o material é colocado. O processo físico subjacente a esta técnica é a difração de Bragg.

Segundo Bragg, a radiação incidente é refletida por planos atômicos separados por uma distância d (ver Figura 17), verificando-se interferência construtiva quando a diferença de percurso óptico entre raios refletidos por planos consecutivos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda [25]. Ou seja:

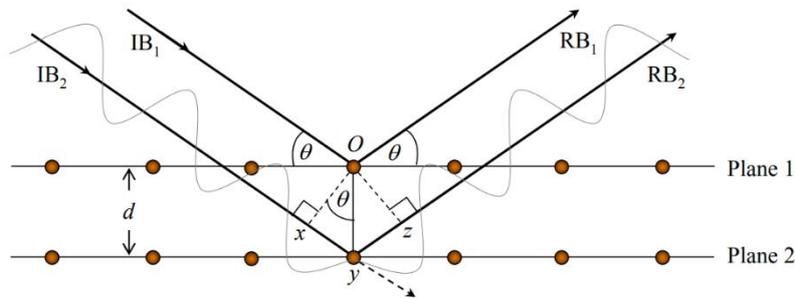


Figura 17: Representação esquemática do processo subjacente à difração de raios-X [48]. Os feixes IB1 e IB2 incidem na amostra segundo um ângulo θ em relação ao plano da amostra, e são refletidos em planos atômicos consecutivos (separados por d). Os feixes refletidos RB1 e RB2 sofrerão interferência construtiva quando a sua diferença de percurso óptico for um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (58)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação, d_{hkl} a distância interplanar, θ o ângulo de incidência da radiação e n um número inteiro positivo.

Nas análises efetuadas, utilizou-se a configuração $\theta - 2\theta$, em que o feixe incide segundo um ângulo θ em relação à superfície da amostra e o detetor mede simultaneamente, em ângulos 2θ , a intensidade da radiação difratada. O difratômetro utilizado é constituído por um detetor, uma ampola de cobre, um monocromador ($K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$), um colimador, uma fonte de raios-X e um porta-amostras e tinha a geometria de Bragg-Brentano representada na Figura 18.

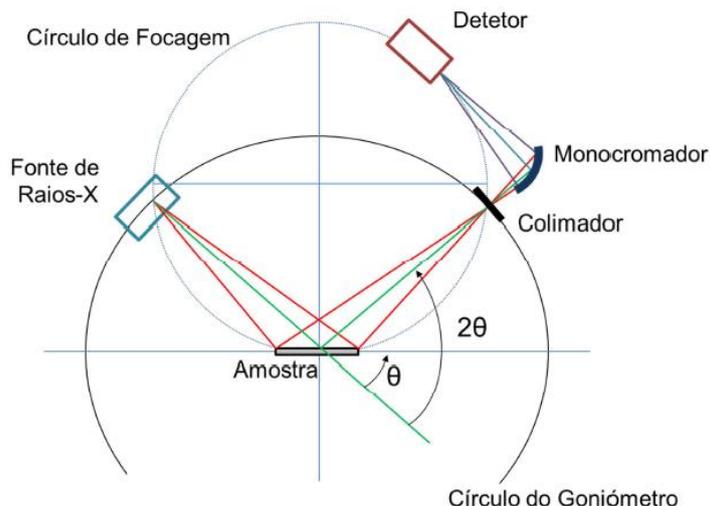


Figura 18: Difratômetro de raios-X segundo a geometria de Bragg-Brentano [49].

O varrimento dos ângulos de incidência é feito através da rotação da amostra e simultânea deslocação do detetor no respetivo goniómetro. Após este processo, o difratograma obtido revela picos de difração que correspondem aos planos paralelos à superfície da amostra.

Os dados obtidos a partir desta técnica são expressos num difratograma, onde se observa a variação da intensidade da radiação difratada com a variação do ângulo de incidência. Aos picos do difratograma podem ser ajustadas funções Voigt, de forma a determinar a posição dos máximos e a sua largura a meia altura.

Os dados obtidos a partir dos ajustes podem ser comparados com ficheiros JCPDS das substâncias presentes na amostra, permitindo a determinação da fase cristalina da mesma, bem como a orientação cristalográfica preferencial. Com os valores de θ para os quais são atingidos máximos do difratograma e as respetivas larguras a meia altura dos picos é ainda possível determinar uma estimativa do tamanho de grão da amostra, L , e a presença de tensões mecânicas não-uniformes, ε , através da fórmula de Williamson-Hall [50]:

$$\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \quad (59)$$

sendo $\Delta(2\theta)$ a largura a meia altura do pico em radianos, θ a posição central do pico em radianos e K um fator de forma que, para grãos esféricos, toma o valor de 0.9 [51].

Neste trabalho analisaram-se as amostras no equipamento Bruker D8 Discover pertencente ao SEMAT, no polo de Azurém da Universidade do Minho.

3.3. Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (Scanning Electron Microscopy - SEM) é uma técnica de caracterização morfológica que permite obter imagens com elevada resolução da superfície de uma amostra. Estas imagens são obtidas ao fazer incidir no material em estudo um feixe de elétrons altamente energético, sendo posteriormente detetados, e analisados, os elétrons difundidos pela amostra.

A análise SEM é feita através da incidência de um feixe de elétrons na amostra e estudando a interação entre os elétrons incidentes e os átomos. No caso de a amostra ser muito fina, é possível que os elétrons passem através dela sem serem absorvidos, formando uma imagem em microscopia eletrônica de transmissão, TEM. Para amostras de maior espessura, os elétrons não são transmitidos através da amostra. Assim, resulta uma região de interação em forma de gota, tal como representado pelo esquema da Figura 19. Desta interação podem ser emitidos elétrons Auger, secundários e retrodifundidos.

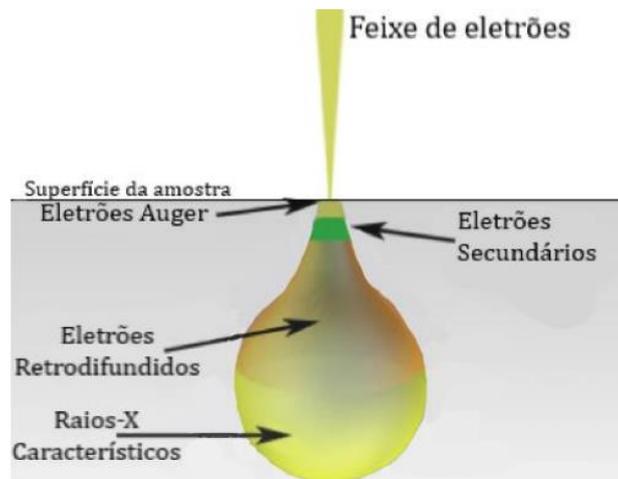


Figura 19: Representação esquemática da interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida [52].

Os elétrons secundários são emitidos pelos átomos da amostra, quando a energia dos elétrons do feixe é maior que a energia de remoção, criando uma lacuna numa determinada camada eletrônica, enquanto os retrodifundidos são resultantes de colisões elásticas entre elétrons do feixe e núcleos atômicos (sendo, portanto, a probabilidade da ocorrência dos mesmos tanto maior quanto maior for o número atômico do átomo). Já os elétrons Auger são resultantes do efeito de Auger [53]: a lacuna criada pelo feixe de elétrons é preenchida por um elétron de uma camada superior através da transmissão de energia para um outro elétron da mesma

camada, ionizando o átomo uma vez mais. Os elétrons secundários e retrodifundidos são os mais utilizados na técnica de SEM.

Quando o feixe incide na amostra perpendicularmente à superfície a região de ativação é uniforme. No entanto, se o feixe incidir sobre ângulo diferente, há um aumento da região de ativação havendo um aumento de brilho em relação ao caso anterior [54].

O contraste topográfico da amostra é obtido a partir da diferença da profundidade de escape entre os elétrons secundários e retrodifundidos, uma vez que os últimos são bastante mais energéticos e, portanto, podem escapar de zonas mais profundas da amostra [54].

Um esquema do microscópio eletrônico de varrimento e as suas componentes encontram-se na Figura 20.

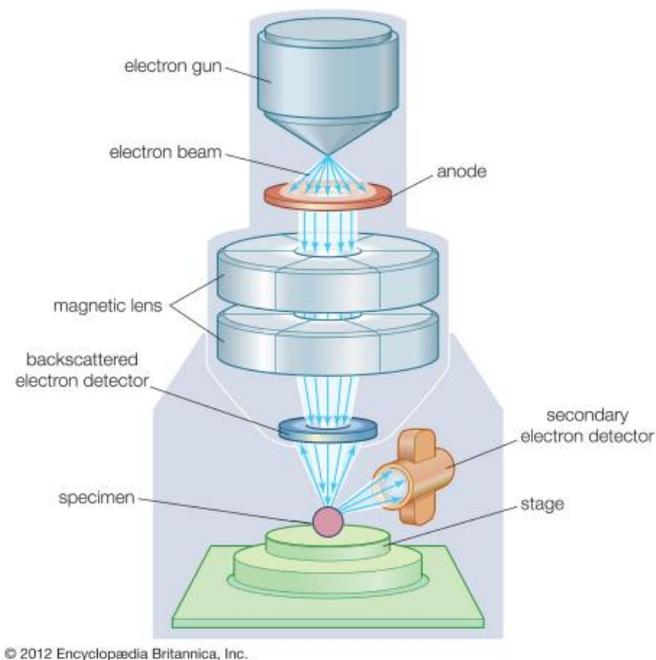


Figura 20: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varrimento e seus componentes [55].

Como se pode observar, o microscópio eletrônico de varrimento é composto por um canhão de elétrons associado a um cátodo e um ânodo (é capaz de emitir energias entre 0.1 e 50keV), um conjunto de lentes magnéticas que focam o feixe de elétrons, bobines que permitem deslocar o feixe e detectores de elétrons secundários e retrodifundidos.

Por vezes é depositada uma camada muito fina de um metal como Au, Pt, Pd, Ag ou Cr, que permite um aumento do sinal de elétrons secundários, facilitando a análise da morfologia da amostra [56].

A microscopia eletrónica de varrimento é muito útil para estudar a morfologia, estrutura superficial, diâmetros e tamanhos de grão das fibras.

Para estudar os filmes produzidos recorreu-se ao sistema de SEM (Nano SEM-FEI 200) do SEMAT – Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho, visível na Figura 21.



Figura 21: Equipamento de SEM presente no SEMAT [57].

3.4. Espetroscopia de dispersão de energias

Associado ao equipamento de SEM, existe um detetor de raios-X que permite efetuar espectroscopia de dispersão em energia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS), visível na Figura 21. Esta técnica baseia-se na deteção dos raios-X característicos emitidos pela amostra quando é feito incidir um feixe de eletrões sobre ela.

No preenchimento das lacunas criadas pela interação da amostra com os eletrões do feixe, ocorre uma transição de um eletrão atómico de uma camada superior para a camada da lacuna. A energia desta transição pode ser transmitida para um outro eletrão, originando um eletrão Auger, ou emitida sob a forma de radiação. Essa radiação será característica para cada elemento, uma vez que a energia do átomo é quantizada. Isto permite inferir que elementos estão presentes na amostra através das energias dos raio-X emitidos por esta.

3.5. Espectroscopia de impedâncias

A espectroscopia de impedâncias é uma técnica utilizada na caracterização de materiais dielétricos que permite estudar o comportamento da sua polarização e, em particular, estudar a presença de transições de fase das amostras. Ela baseia-se na determinação da impedância e da permitividade elétrica ε em função da temperatura e da frequência do campo AC aplicado à amostra. Para realizar este estudo, a amostra é colocada entre 2 elétrodos, formando um condensador de placas planas paralelas. No presente estudo, os elétrodos utilizados foram a base do próprio sistema utilizado e um cilindro de cobre altamente condutor com 1cm de diâmetro.

É então aplicado um campo AC na amostra e medida a resposta da capacidade (C) e das perdas do sistema ($\tan \delta = Z'/Z''$). As amostras em estudo para este trabalho foram sujeitas a frequências entre os 20Hz e o 3MHz e temperaturas entre a temperatura ambiente e 200 °C. As medidas em função da frequência efetuadas a temperaturas fixas, ocorreram a 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C e temperatura ambiente.

A capacidade, C do condensador formado relaciona-se com a parte real da constante dielétrica, ε' da forma:

$$\varepsilon' = C \frac{L}{A\varepsilon_0} \quad (60)$$

onde é L a espessura da amostra e A a área do eletrodo. A parte imaginária, da constante dielétrica, ε'' é dada por:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (61)$$

As medidas dielétricas foram realizadas no Centro de Física da Universidade do Minho. Assim, foi utilizada uma montagem experimental que conta com um controlador de temperatura, uma fonte de tensão, um voltímetro, um forno resistivo, um pino de medição e uma resistência de platina para medir a temperatura. A representação esquemática da montagem encontra-se na Figura 22.

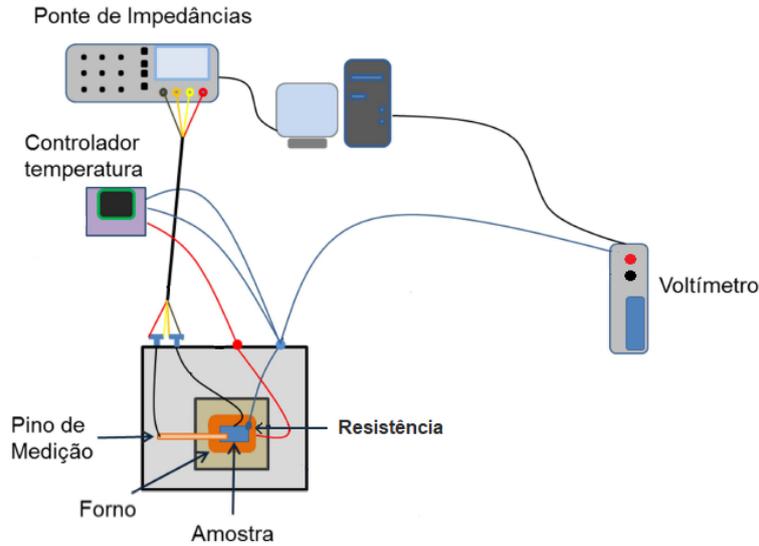


Figura 22: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para medidas dielétricas [49].

O forno resistivo é alimentado por uma fonte de tensão associada a um controlador de temperatura. A temperatura é medida por meio de uma resistência PT100 calibrada. A tensão nos seus terminais é adquirida através de um voltímetro (Keithley 182 Sensitive Digital Voltmeter).

Os dados da permitividade foram analisados através de diagramas de Cole-Cole, nos quais se representa a constante dielétrica imaginária em função da parte real. No caso em que o diagrama de Cole-Cole apresenta 2 semicircunferências principais, como representado na Figura 23, isso, em geral, é indicativo que a amostra possui contribuições principais correspondentes ao interior dos grãos e às suas fronteiras.

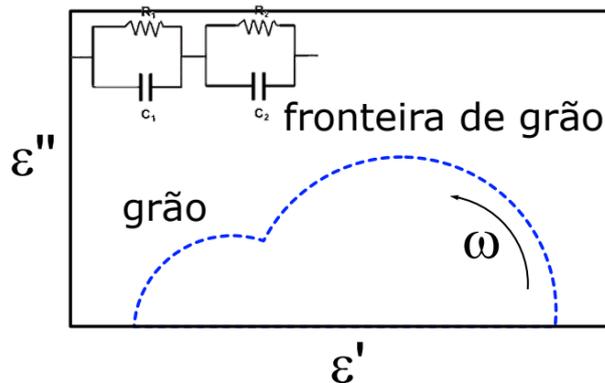


Figura 23: Exemplo de um diagrama de Cole-Cole com contribuição de grão e fronteira de grão.

Como se pode observar na Figura 23, o circuito equivalente é uma série de dois conjuntos de um condensador e uma resistência em paralelo. Este circuito torna a análise direta da permitividade do material mais complexa, uma vez que, sabendo que $\epsilon \propto C$, se tem:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} \Rightarrow \varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (62)$$

Alternativamente, é possível analisar a resposta dielétrica do sistema através do módulo elétrico, M , definido como [22]:

$$M = \frac{1}{\varepsilon} \Rightarrow M = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} = M_1 + M_2 \quad (63)$$

Expressando a parte imaginária do módulo elétrico da forma:

$$M'' = \frac{\varepsilon''_1}{\varepsilon''_1{}^2 + \varepsilon'_1{}^2} + \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon''_2{}^2 + \varepsilon'_2{}^2} \quad (64)$$

É possível detectar a presença de duas respostas dielétricas diferentes, quando esta grandeza é representada em função do logaritmo da frequência angular do campo AC, como é mostrado na Figura 24.

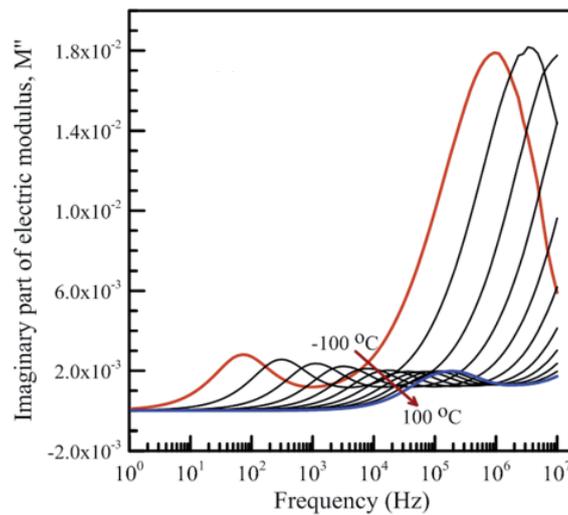


Figura 24: Exemplo da existência de 2 picos num gráfico de M'' vs $\log(f)$ [58].

É ainda de notar que, sendo o módulo elétrico uma grandeza inversa à permissividade, a componente condutiva da parte imaginária introduzida na equação (37) pode ser ignorada, uma vez que a contribuição condutiva se torna basicamente irrelevante.

4. Estudo das amostras sintetizadas

Para a síntese das amostras de fibras compósitas, foram sintetizadas separadamente as soluções de CFO e LNO.

As fibras de CFO foram obtidas misturando 1.002 g de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 0.3006 g de acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) numa solução de 5.000ml de etanol e 2.000ml de água destilada, sendo depois introduzidos 2.500 g de polivinilpirrolidona (PVP) (40000.000g/mol). A solução é deixada a agitar durante 12 horas num agitador magnético, com velocidades entre 300-600 rpm. Na fase de dissolução do polímero, em particular, a solução foi sujeita a uma temperatura de 45°C, sendo depois deixada a agitar à temperatura ambiente.

Para a síntese das fibras de LNO foram adicionados 0.0423 g de hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 3.000 ml de etanol, deixando-se a solução num agitador magnético a 30 °C, com velocidade nas 400 rpm, até a solução ficar uniforme. Seguidamente, foram adicionados 0.255 ml de etóxido de nióbio (V) ($\text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$) deixando-se a solução a 30°C e 600 rpm durante 15 min, para garantir a sua uniformização. Por último, foram introduzidos 1.00 g de PVP (40000.000g/mol), com a solução a 30°C e 600 rpm.

Diferentes quantidades das soluções de CFO e LNO são depois medidas e misturadas à temperatura ambiente e rotações baixas (cerca de 60 rpm) durante cerca de 30 minutos, de modo a garantir uniformização. As quantidades medidas variaram para cada amostra, de modo a obter proporções de LNO/CFO na amostra de: 60%/40%; 70%/30%; 80%/20%; 90%/10% e 100%/0%.

As fibras sintetizadas foram, posteriormente, submetidas a recozimento num forno a 650°C durante 2h50, visto ter-se demonstrado num trabalho anterior que estas eram condições que promoviam a coalescência e cristalização das fases cristalinas pretendidas, no caso da proporção 60%/40% [59].

4.1. Nanofibras compósitas com proporção 60/40

Com vista a ter uma proporção estequiométrica de 60% de LNO para 40% de CFO na amostra sintetizada, foram medidos 2 ml da solução de LNO e 2.6 ml da solução de CFO. Quanto às condições de preparação, a voltagem utilizada foi de 18 kV e a taxa de saída aplicada pelo êmbolo foi de 0.10-0.15 ml/h.

4.1.1. Difração de raios-X

Nesta secção é apresentado o difratograma obtido para a mostra em análise, presente na Figura 25, bem como todos os dados que foi possível retirar do mesmo.

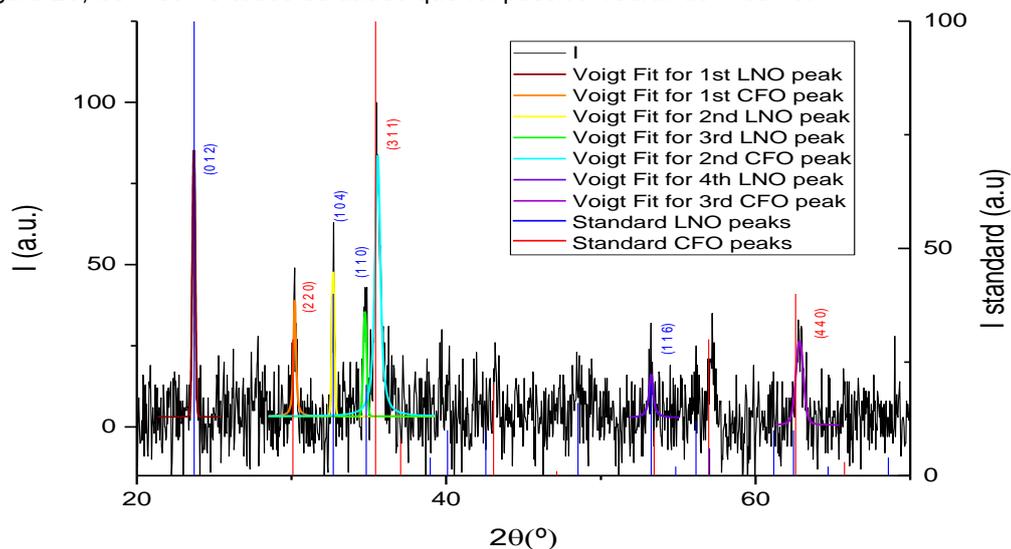


Figura 25: Difratograma obtido para a amostra compósita 60/40, bem como os ajustes de funções Voigt efetuados aos picos mais intensos. Valores standard retirados de [37], [42].

É, desde já, evidente que o crescimento da rede de LNO provocou tensões no crescimento da rede de CFO, uma vez que se observa um deslocamento da posição central dos picos de CFO, quando comparados aos picos standard. Devido à elevada intensidade dos picos de ruído, relativamente aos picos de difração provocados pelas redes cristalinas de CFO e LNO, foram possíveis ajustar funções Voigt aos 4 picos mais intensos correspondentes a difrações por parte da rede cristalina de LNO e aos 3 picos mais intensos resultado de difrações da rede cristalina de CFO.

É ainda possível concluir que a amostra sintetizada possui as estruturas cristalinas pretendidas para a fase de LNO e CFO, uma vez que os picos presentes no difratograma são, em geral, consistentes com os picos de referência. Dos ajustes efetuados aos picos no difratograma, foi possível retirar as informações presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma.

Pico	θ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
LNO-1	23.7	0.22
LNO-2	32.7	0.20
LNO-3	34.8	0.26
LNO-4	53.2	0.31
CFO-1	30.2	0.28
CFO-2	35.5	0.38
CFO-3	62.8	0.57

A partir dos dados mostrados na Tabela 1, é possível realizar ajustes lineares de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$ de forma a realizar uma estimativa do tamanho de grão e tensões mecânicas não uniformes nas fases de LNO e CFO, de acordo com a equação (59). Estes ajustes são mostrados nas Figuras 26 e 27, sendo de indicar que se podem tirar apenas conclusões gerais sobre a amostra, dado o reduzido número de pontos obtido. Na Figura 26 não é tido em conta o pico LNO-2, devido ao facto do valor de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ para este pico apresentar um desvio de cerca de 2σ , quando comparado com o valor expectável a partir do ajuste linear apresentado.

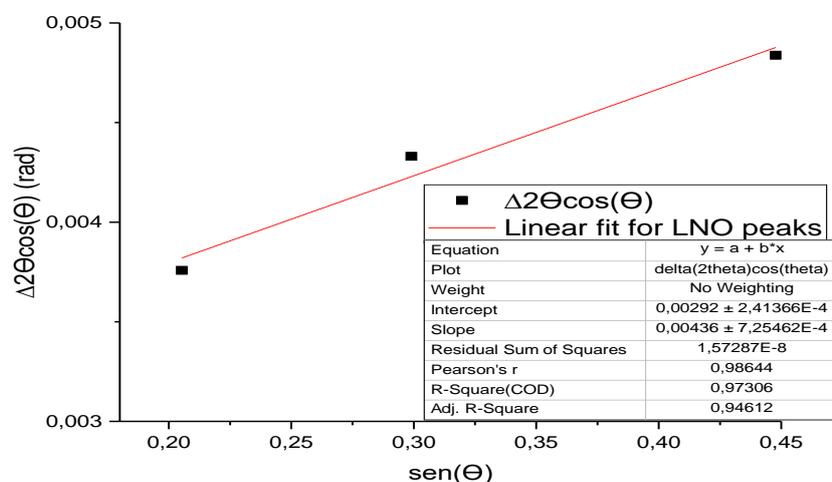


Figura 26: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra composta 60/40.

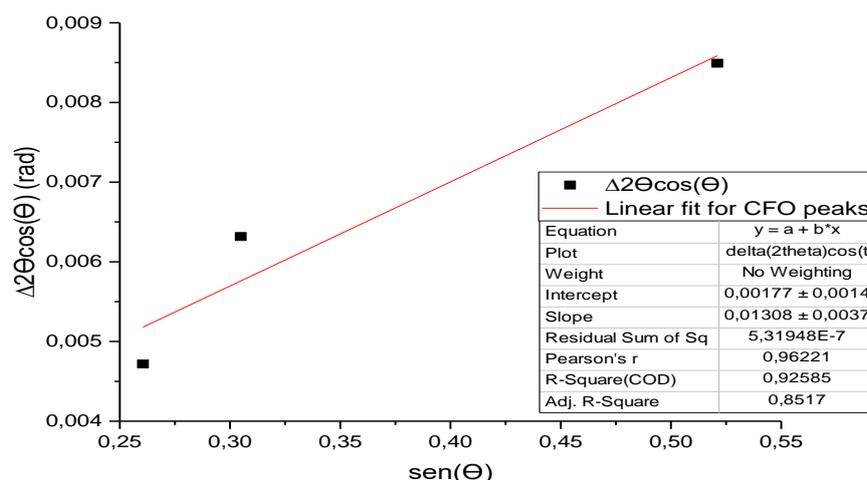


Figura 27: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\text{sen}(\theta)$, para os picos de CFO na amostra compósita 60/40.

A Tabela 2 mostra as estimativas dos valores de tamanho de grão e tensões não uniformes calculadas a partir destes ajustes, bem como os parâmetros de rede e tensões uniformes calculados a partir dos ajustes aos picos do difratograma.

Tabela 2: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO.

Fase	L (nm)	ϵ (%)	Parâmetros de rede (Å)	Tensões uniformes (%)
LNO	(48 ± 4)	$(11 \pm 2) \times 10^{-2}$	$a_H = 5.16 \pm 0.03$ $c = 13.855 \pm 0.006$	0.16
CFO	$(8 \pm 6) \times 10$	$(33 \pm 9) \times 10^{-2}$	8.369 ± 0.002	-0.28

Como se pode observar pela Tabela 2, ambas as fases apresentam distribuições de tamanho de grão na ordem das dezenas de nanômetros, sendo que é provável que existam grãos com monodomínios magnéticos na fase de CFO. É também evidente que a presença de LNO levou a uma compressão da estrutura cristalina do CFO no momento de cristalização que, por esse motivo, apresenta maiores tensões uniformes e não uniformes e apresenta um parâmetro de rede menor que o de referência de $a = 8.3919\text{Å}$ [37], sendo que este se encontra fora do intervalo de confiança do valor calculado. Por outro lado, a rede de LNO parece sofrer uma ligeira expansão na direção a_H , sendo, no entanto, que o valor de referência está incluindo no intervalo de confiança do valor calculado.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varrimento e Espectroscopia de dispersão de energias

4.1.2.1. Morfologia, diâmetro das fibras e tamanho de grão da amostra

Através da microscopia eletrônica de varrimento foi possível verificar que a amostra apresenta, de facto estrutura de fibras, como é possível verificar na Figura 28.

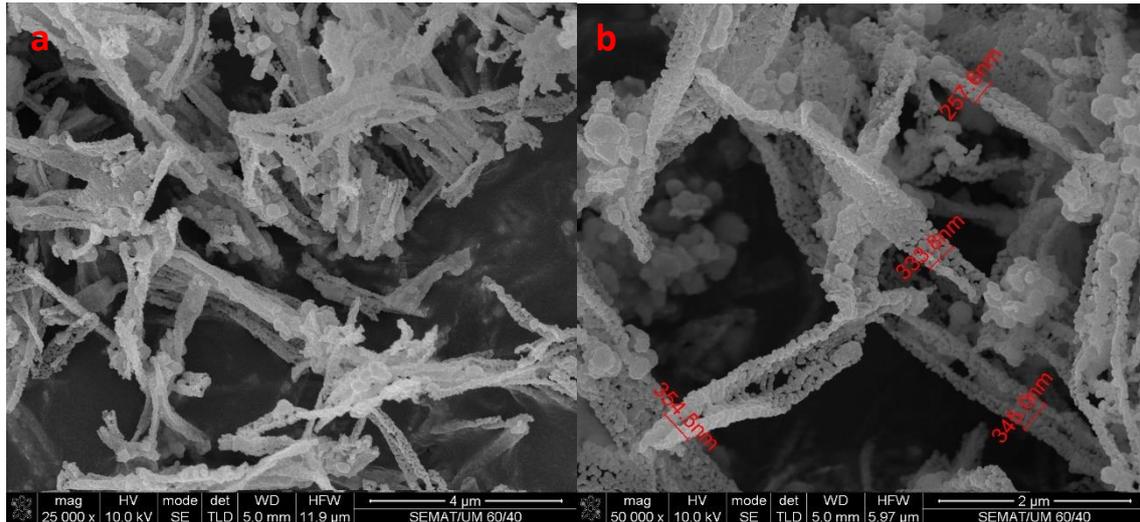


Figura 28: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 60/40 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).

Como é evidente na Figura 28, a estrutura de nanofibras está claramente presente na amostra, sendo que, no entanto, estas não apresentam um comprimento de grande extensão. Este facto dever-se-á, sobretudo, a uma das desvantagens expressas na secção 3.1.1, nomeadamente, a perda de maleabilidade das fibras quando sujeitas a recozimento.

É ainda possível observar na Figura 28 a presença de alguns *beads*, que, no entanto, não são predominantes na amostra. É possível concluir, então que a viscosidade da solução preparada não foi ideal, sendo, no entanto adequada. Para além disso, determinou-se que o diâmetro das fibras sintetizadas foi da ordem dos 300 nm.

Foi ainda possível o tamanho dos grãos da amostra, sendo estes resultados apresentados na Figura 29.

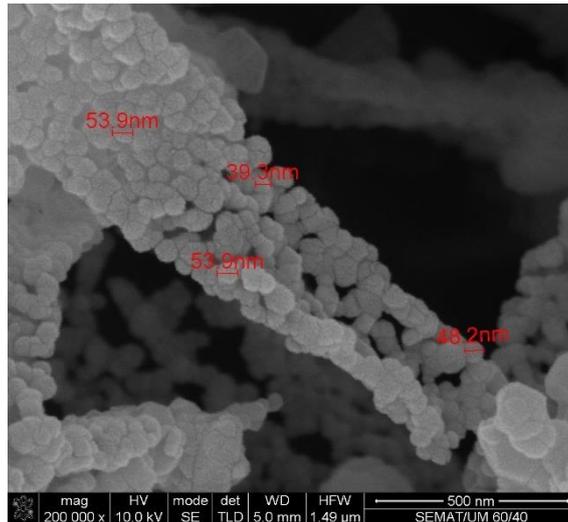


Figura 29: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 60/40.

Analisando da Figura 29, verifica-se que o tamanho de grão médio determinado foi de (49 ± 3) nm, que é consistente com os valores estimados para a fase de LNO e CFO a partir da difração de raios-X. É ainda visível a presença de alguns grãos de maior dimensão o que vai ao encontro da incerteza de tamanho de grão apresentada na análise à difração de raios-X.

4.1.2.2. Estequiometria da amostra

Na Figura 30 é mostrada a análise EDS feita à amostra

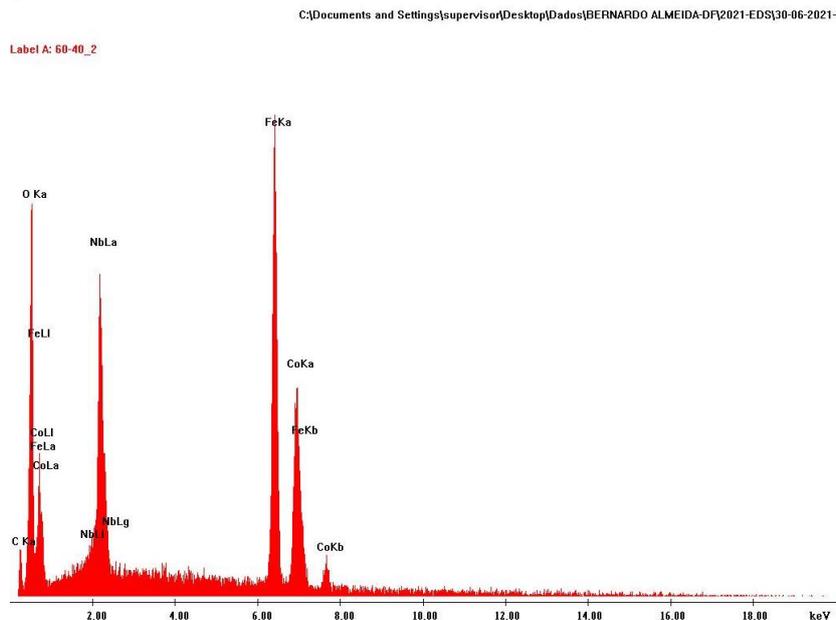


Figura 30: Análise EDS da amostra compósita com proporção 60/40.

É possível concluir, a partir da Figura 30, que na amostra estão presentes apenas os elementos químicos pretendidos, sendo, então, possível dizer que não existiram contaminações na amostra.

É ainda de notar que não existe na figura nenhum pico relativo ao Li, uma vez que o aparelho utilizado só é capaz de detetar elementos a partir do boro [57]. Existe, na análise, um pico relativo ao carbono, que deverá ser proveniente da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao porta-amostras.

Relativamente à estequiometria da amostra, esta é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra composta com proporção 60/40.

Elemento	% atómica teórica	% atómica na amostra
Nb	11.54	7.26
O	65.38	55.28
Co	7.69	12.76
Fe	15.38	24.70

Observa-se que as percentagens estequiométricas são consistentes, de forma geral, com as percentagens teóricas, existindo, no entanto, uma aparente maior quantidade de CFO que o esperado, ainda que não muito significativa. Este fenómeno já foi observado em análises anteriores [59], e poderá ser proveniente de diversos fatores.

Entre eles destacam-se uma possível mudança do volume das soluções com adição de polímero, que levaria a que os cálculos efetuados quanto ao volume de cada solução necessário para obter a proporção pretendida não estejam completamente corretos, e uma possível perda de uma pequena parte das soluções nas seringas utilizadas para medir o seu volume, devido à sua viscosidade. Dada a maior viscosidade da solução de LNO, este é um fator que explicaria, em parte, a maior presença de CFO que o pretendido.

Outro fator relevante de referir é o facto de que a estequiometria apresentada se trata da obtida para uma área específica da amostra que se encontrava sob o efeito do feixe eletrónico. Esta área podia ser especialmente rica em cristais de CFO, podendo existir outras áreas da amostra com quantidades mais reduzidas de CFO.

É ainda de notar que a estequiometria entre átomos de ferro e cobalto é aproximadamente de 2:1, o que é consistente com a estequiometria da ferrite de cobalto, indicativo que não foram criados outros compostos com estes elementos.

4.1.3. Espetroscopia de Impedâncias

De forma a estudar eletricamente a amostra, foi medida a sua capacidade e perdas desde a temperatura ambiente até aos 200°C e desta novamente até à temperatura ambiente. Foram feitos atuar na amostra campos elétricos AC com diferentes frequências, nomeadamente: 100Hz, 1000Hz, 10000Hz, 100000Hz, 1000000Hz. As Figuras 31 e 32 mostram a permitividade elétrica real e imaginária, respetivamente, em função da temperatura, para as frequências de 100, 1000 e 10000Hz, uma vez que a ordem de grandeza das permitividades para as frequências mais altas é menor, o que tornaria a análise das mesmas nas figuras mais difícil.

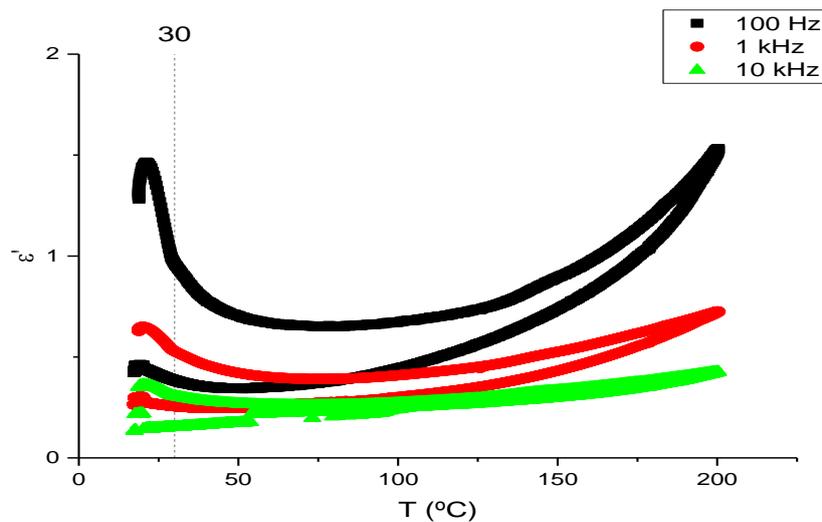


Figura 31: Parte real da permitividade elétrica da amostra compósita 60/40 em função da temperatura.

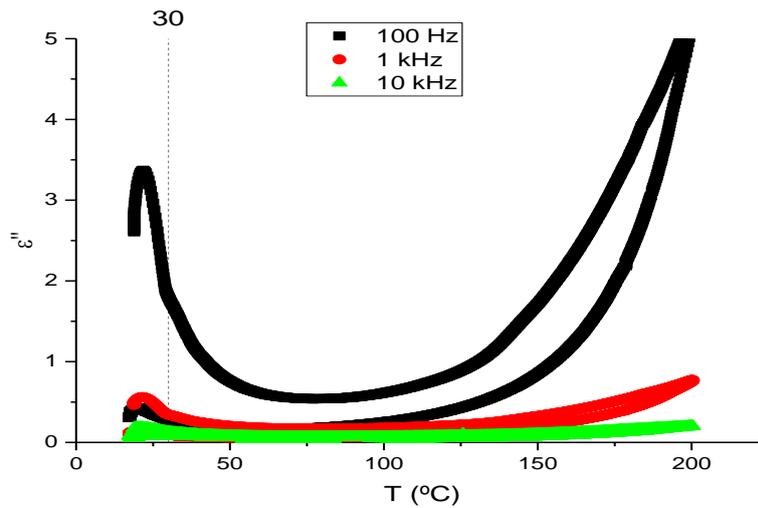


Figura 32: Parte imaginária da permitividade elétrica da amostra composta 60/40 em função da temperatura.

Como se pode observar, ambas as partes da permitividade apresentam um comportamento contínuo, não evidenciando nenhuma transição de fase de 1ª ordem, como seria de esperar. É ainda de notar que parece existir uma mudança no comportamento da resposta do material por volta dos 30°C.

Para temperaturas acima dos 75°C, verificou-se que há um aumento contínuo de ambas as partes da permitividade, o que vai ao encontro do esperado, uma vez que maior temperatura implica que existe mais energia localmente para as cargas se deslocarem e seguirem o campo elétrico alternado aplicado nas mesmas.

Foram também medidas as constantes dielétricas real e imaginária em função da frequência, para temperaturas entre a temperatura ambiente e os 200°C. A Figura 33 mostra a constante dielétrica imaginária em função da frequência para a temperatura ambiente.

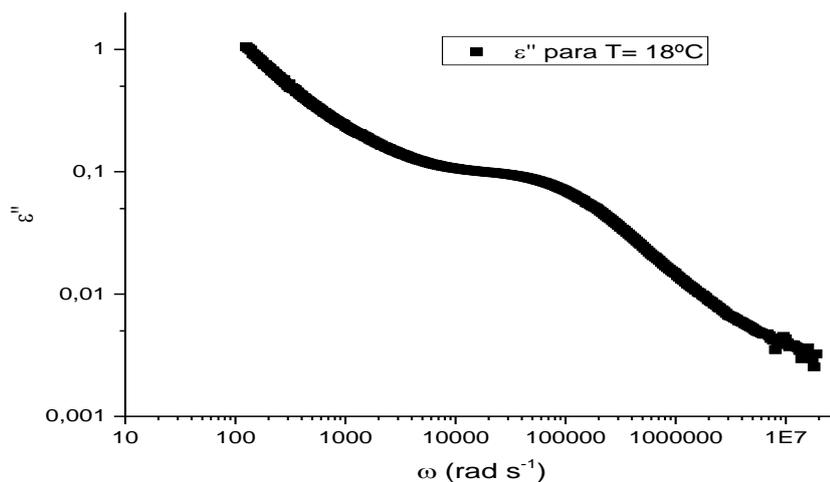


Figura 33: Componente imaginária da permissividade da amostra composta 60/40 em função da frequência à temperatura ambiente.

Pode-se observar, desde já, que a amostra apresenta uma componente condutiva da permissividade elétrica imaginária que é consistente com o termo atribuído na equação (37). Este comportamento, de facto, domina a resposta da amostra para grande parte das frequências medidas, o que torna a aquisição de dados sobre a polarização do material mais complexa. Este facto, aliado ao facto de se saber de trabalhos anteriores que a amostra terá respostas características relativamente ao grão e à fronteira de grão [59], levaram a que fossem feitos ajustes da função de Havriliak-Negami à componente imaginária do módulo elétrico. Estes ajustes ao módulo elétrico imaginário da amostra, a diferentes temperaturas é mostrado nas Figuras 34 e 35. São apresentadas 2 figuras de modo a tornar a leitura das mesmas mais simples.

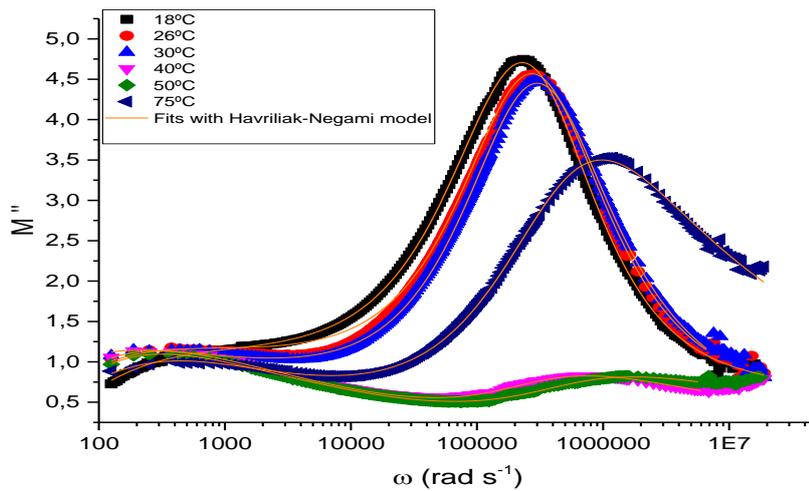


Figura 34: Módulo elétrico imaginário para a amostra composta 60/40 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

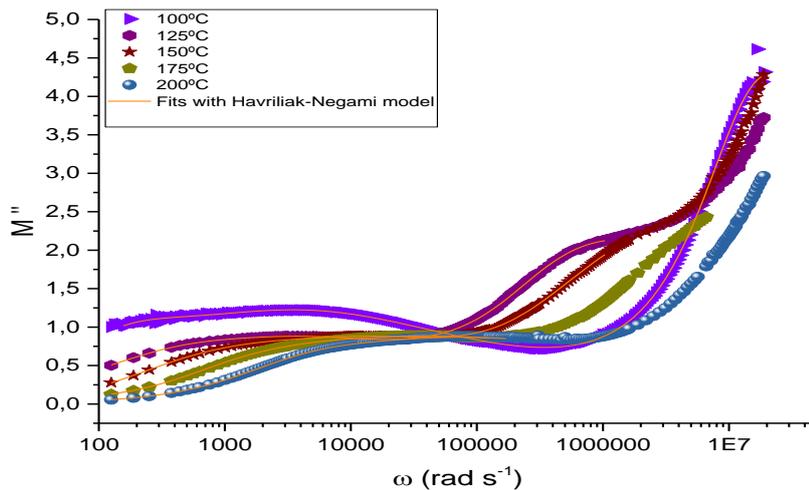


Figura 35: Módulo elétrico imaginário para a amostra composta 60/40 em função da frequência para temperaturas constantes acima dos 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

Como é possível observar em ambas as Figuras, a presença de dois picos é clara, sendo que se observa um comportamento do módulo elétrico imaginário diferente nas altas frequências para as temperaturas de 40°C e 50°C, o que é consistente com o observado nas Figuras 32 e 33. Observa-se ainda que existe uma clara tendência da curva a altas frequências ter o seu centro progressivamente a frequências mais altas com o aumento da temperatura, sendo um ajuste a esta curva impossível de ser realizado com rigor.

É ainda possível observar um outro comportamento do módulo elétrico imaginário da amostra, uma vez que, a partir dos 125°C, é notório o surgimento de uma terceira relaxação que parece tornar-se cada vez mais próxima da primeira relaxação com o aumento da temperatura. Deste modo, a função utilizada no ajuste aos dados obtidos é em tudo semelhante à expressa na equação (64), com a adição de um termo extra M''_3 que tem a mesma estrutura dos outros termos.

A partir dos ajustes realizados aos dados mostrados nas Figuras 34 e 35, foram obtidos os parâmetros da relaxação de Havriliak-Negami mostrados nas Tabelas 4-6.

Tabela 4: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 60/40.

Temperatura (°C)	Parâmetro				
	τ_1 (s)	β_1	γ_1	$\Delta\epsilon_1$	ϵ_∞
18	0.00686	0.99641	0.06113	0.05091	0.01125
25	0.02	0.99631	0.05844	0.073	-0.00419
30	0.02761	0.99556	0.02317	0.30521	0.12753
40	0.01992	0.9957	0.32359	0.1073	0.08588
50	0.01557	0.99557	0.3062	0.12685	0.07427
75	0.00642	0.75464	0.05059	0.9153	0.14071
100	0.0083	0.99931	0.57503	0.7224	-0.04491
125	0.00554	0.75477	0.15037	0.20003	0.12097
150	0.00629	0.99823	0.43557	0.22498	0.08608
175	0.00166	0.99835	0.34687	0.16983	0.06814
200	4.62662E-4	0.89588	0.21116	0.15828	0.05592

É possível observar, pelos dados da Tabela 4, que a primeira relaxação tem, de forma geral, um β muito próximo de 1 e um γ de valor reduzido, o que representa uma distribuição de tempos de relaxação de reduzida largura, mas muito assimétrica.

É ainda de notar que, para as temperaturas de 25°C e 100°C, foi determinado um ϵ_∞ com valor negativo. Este é um indicativo que o ajuste efetuado será possivelmente um mínimo local, dado o elevado número de variáveis do ajuste. É, no entanto, de indicar que não foi

encontrado nenhum mínimo com melhor qualidade de ajuste que aquele que é apresentado e que a incerteza associada ao valor calculado para ϵ_{∞} é superior ao mesmo.

Tabela 5: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra compósita 60/40.

Temperatura (°C)	Parâmetros			
	τ_2 (s)	β_2	γ_2	$\Delta\epsilon_2$
18	6.77738E-5	0.86638	1.1513	0.10412
25	3.5E-6	0.91	0.99	0.11925
30	1.26588E-6	0.9048	0.72139	0.32824
40	3.35552E-6	0.95902	0.2788	0.23741
50	2.32311E-6	0.89078	0.25868	0.19648
75	1.65453E-6	0.8359	0.02921	0.82322

Tabela 6: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 60/40.

Temperatura (°C)	Parâmetros			
	τ_3 (s)	β_3	γ_3	$\Delta\epsilon_3$
125	3.91658E-4	1	0.15037	0.25551
150	1.19807E-4	0.99713	0.25379	0.49996
175	5.84912E-5	0.51345	0.77466	0.13818
200	2.97888E-5	0.9918	0.05465	0.01663

Relativamente aos dados das Tabelas 5 e 6, observa-se também uma tendência de β se encontrar próximo de 1, com exceção da 3ª relaxação a 175°C. Contudo, este facto deve-se, parcialmente, ao facto de ser a esta temperatura que a 1ª e 3ª relaxação se aproximam ao ponto de se formar uma única curva de distribuição mais larga, pelo que há maior incerteza associada ao valor medido.

Com os dados representados nas Tabelas 4-6 é possível calcular energias de ativação, através de ajustes lineares de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$, segundo a equação (40) apresentada na secção 2.5. Os ajustes efetuados são mostrados nas Figuras 36-38.

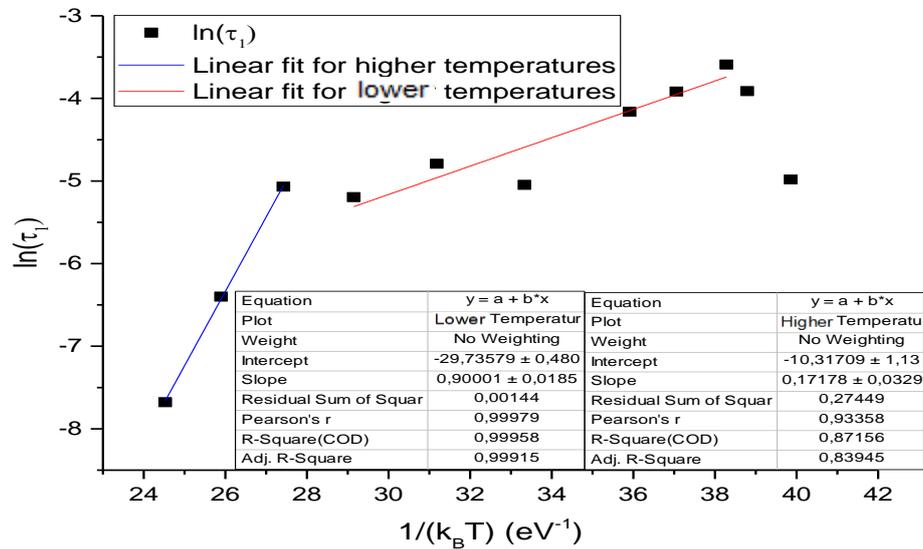


Figura 36: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 60/40.

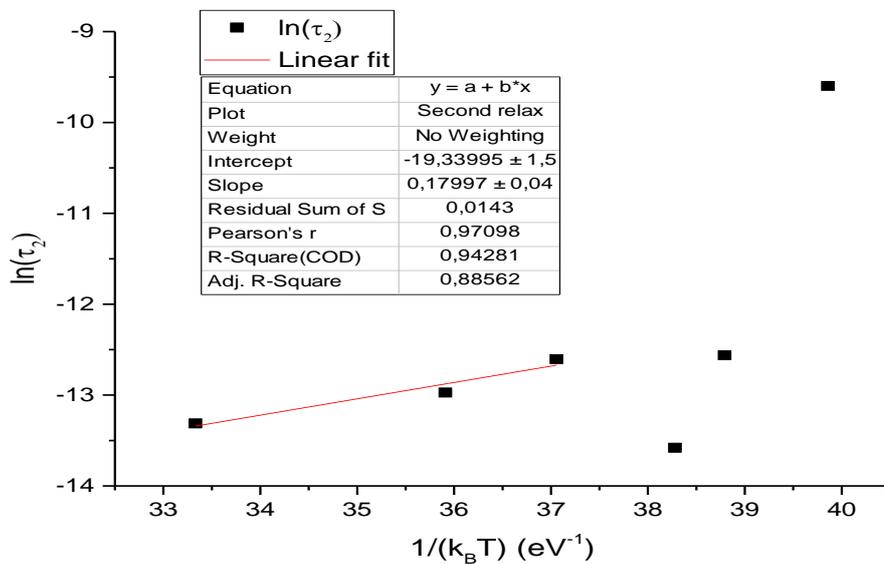


Figura 37: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a segunda relaxação na amostra compósita 60/40.

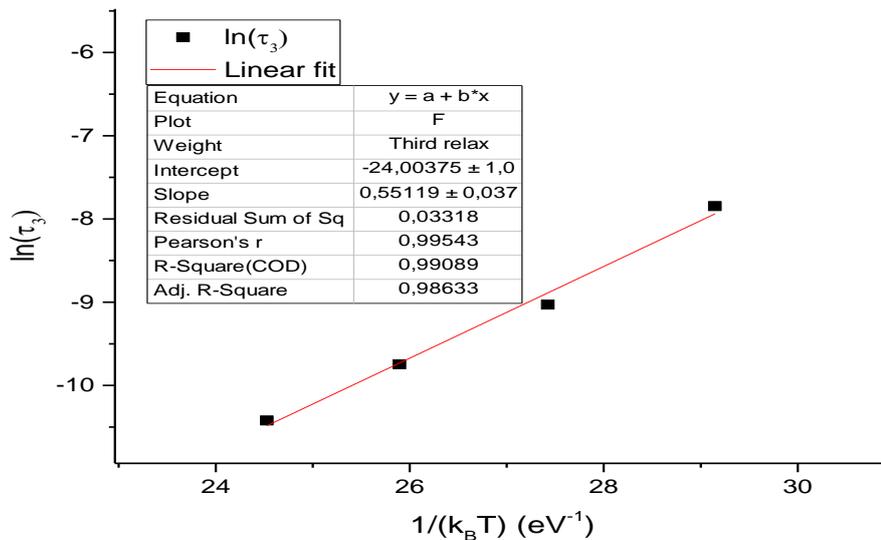


Figura 38: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 60/40.

A partir dos ajustes lineares realizados, é obtido que, para a primeira relaxação, há uma energia de ativação de (0.90 ± 0.01) eV na região das altas temperaturas (acima dos 120°C) e uma energia de ativação de (0.17 ± 0.03) eV na região das temperaturas mais baixas. Este resultado é compatível com a energia de ativação de LNO em *bulk* [16], [60]. Até temperaturas de cerca de 120°C , a condução no LNO é, sobretudo, eletrônica, mediada através de polarões, com energia de ativação de $0.1 - 0.5$ eV. Por outro lado, acima desta temperatura, a condução passa a ser sobretudo iônica, mediada por defeitos da rede e tem uma energia de ativação de $1 - 1.2$ eV.

Quanto à segunda relaxação, esta apresenta uma energia de ativação de (0.18 ± 0.04) eV, o que também é consistente com a condução do LNO em *bulk*. Por outro lado, a terceira relaxação apresenta uma energia de ativação de (0.55 ± 0.04) eV que não é consistente com mecanismos de condução em *bulk* de LNO.

A altas temperaturas, a ferrite de cobalto apresenta uma energia de ativação do grão de 0.57 eV no grão e 0.66 eV na fronteira de grão [61]. A condução da CFO a altas temperaturas é feita através de “*hoppings*” de elétrons entre posições octaédricas da rede, mediados por átomos de oxigênio. A temperaturas suficientemente altas, estas cargas espaciais são ativadas junto das fronteiras de grão, sofrendo um deslocamento segundo a direção aplicada pelo campo externo,

levando ao aparecimento de uma polarização. Como observado, a terceira relaxação surge apenas a altas temperaturas, o que é consistente com o mecanismo associado à sua energia de ativação.

Quanto à contribuição condutiva no material, é também possível obter dados sobre a mesma através de ajustes lineares de $\ln(\epsilon'')$ vs $\ln(\omega)$ na região das baixas frequências, uma vez que, como se pode observar na Figura 33, o termo condutivo é dominante para baixas frequências e, portanto, pode-se afirmar que $\epsilon'' \sim \sigma/\omega^s$. Um exemplo do ajuste linear efetuado é mostrado na Figura 39.

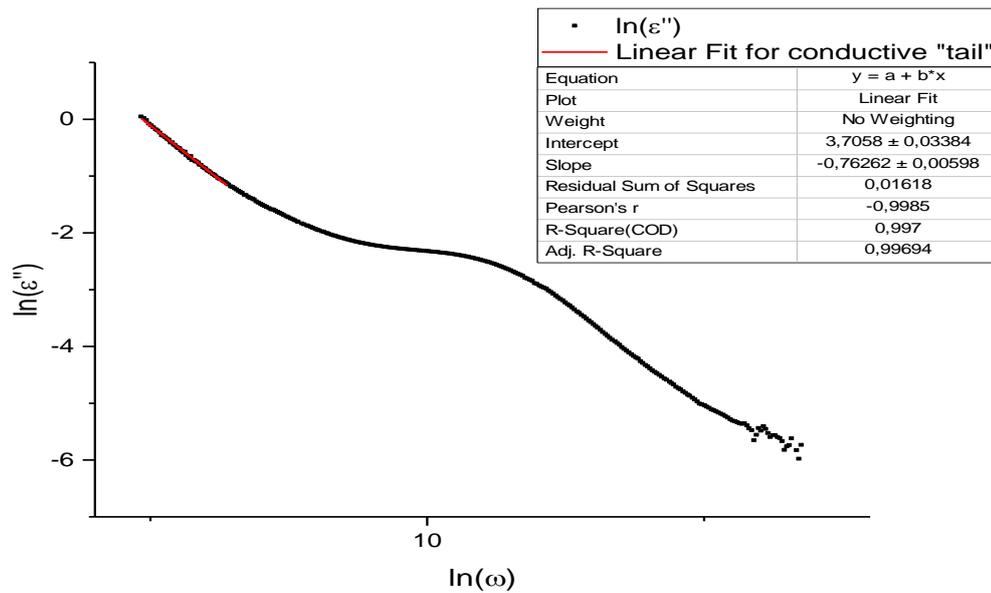


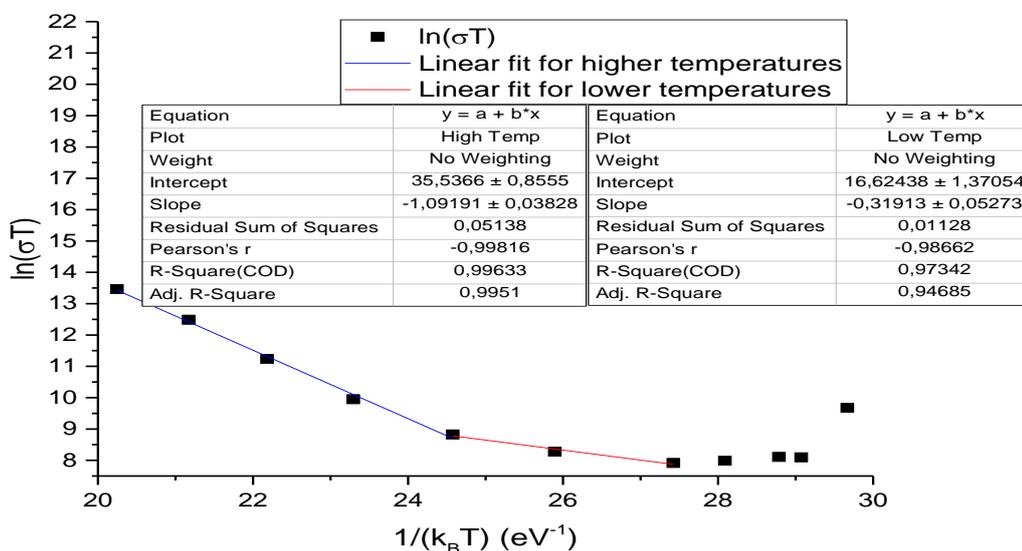
Figura 39: Ajuste linear de $\ln(\epsilon'')$ vs $\ln(\omega)$ para a região de baixas frequências, para a temperatura ambiente.

A partir da ordenada na origem do ajuste, é possível retirar os valores de condutividade do material para cada temperatura. Estes valores são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 60/40.

Temperatura (°C)	Ln(σ)
18	3.7058
25	2.10435
30	2.10977
40	1.96332
50	1.86492
75	2.16902
100	2.67012
125	3.73843
150	4.97569
175	6.1808
200	7.11412

Com os valores representados na Tabela 7, é possível realizar um ajuste linear de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ de forma a retirar a energia de ativação DC a partir da equação (41). O ajuste efetuado é mostrado na Figura 40.


 Figura 40: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ para a amostra compósita 60/40.

Analisando a Figura 40, é retirado que, para altas temperaturas, a energia de ativação determinada foi de (1.09 ± 0.04) eV, sendo consistente com condução iônica no *bulk* de LNO. Por outro lado, a energia de ativação a temperaturas mais baixas foi de (0.32 ± 0.05) eV.

No LNO cristalino podem ocorrer diversos tipos de polarões, nomeadamente: polarão ligado a defeitos *antisite* (ou anti-sítio) da rede, como, por exemplo a ocupação da posição de um átomo de Li por um átomo Nb (o que forma um polarão Nb_{Li}^{4+}); polarão livre resultado de um elétron preso numa armadilha de potencial numa posição de um átomo de Nb (o que forma um polarão Nb_{Nb}^{4+} [62]).

Estes diferentes polarões podem associar-se, formando um bipolarão $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{4+}$, que pode ser dissociado termicamente (só contribuirá para processos condutivos a temperaturas mais baixas). Foram encontrados diversos processos de transporte de polarões que podem contribuir para a condutividade do LNO, através de simulações Monte-Carlo [63].

Entre estes processos, destacam-se o *hopping* eletrónico entre estados polarónicos ligados ($Nb_{Li}^{4+} + Nb_{Li}^{5+} \leftrightarrow Nb_{Li}^{5+} + Nb_{Li}^{4+}$), com energia de ativação de cerca de 0.29 eV; *hopping* eletrónico entre estados livres ($Nb_{Nb}^{4+} + Nb_{Nb}^{5+} \leftrightarrow Nb_{Nb}^{5+} + Nb_{Nb}^{4+}$) com energia de ativação de cerca de 0.27 eV e “conversão” eletrónica onde há um *hopping* eletrónico entre estados polarónicos ligados e não-ligados ($Nb_{Li}^{4+} + Nb_{Nb}^{5+} \leftrightarrow Nb_{Li}^{5+} + Nb_{Nb}^{4+}$) com energia de ativação de 0.64eV.

Assim, é possível afirmar que a condutividade da amostra a temperaturas mais baixa resultará, predominantemente, de processos eletrónicos mediados por estados de polarões ligados, nesta amostra.

4.2. Nanofibras compósitas com proporção 70/30

De modo a obter proporção estequiométrica de 70% de LNO para 30% de CFO na amostra sintetizada, foram medidos 2.5 ml da solução de LNO e 2.1 ml da solução de CFO. As condições de preparação foram iguais às da amostra anterior, nomeadamente, a voltagem utilizada foi de 18 kV e a taxa de saída aplicada pelo êmbolo foi de 0.10-0.15 ml/h.

4.2.1. Difração de raios-X

Nesta secção o difratograma obtido para a amostra em análise é apresentado na Figura 41, e, a partir dos ajustes feitos aos picos do mesmo, são retirados dados sobre tamanho de grão, tensões uniformes e não uniformes e parâmetros de rede das duas fases da amostra.

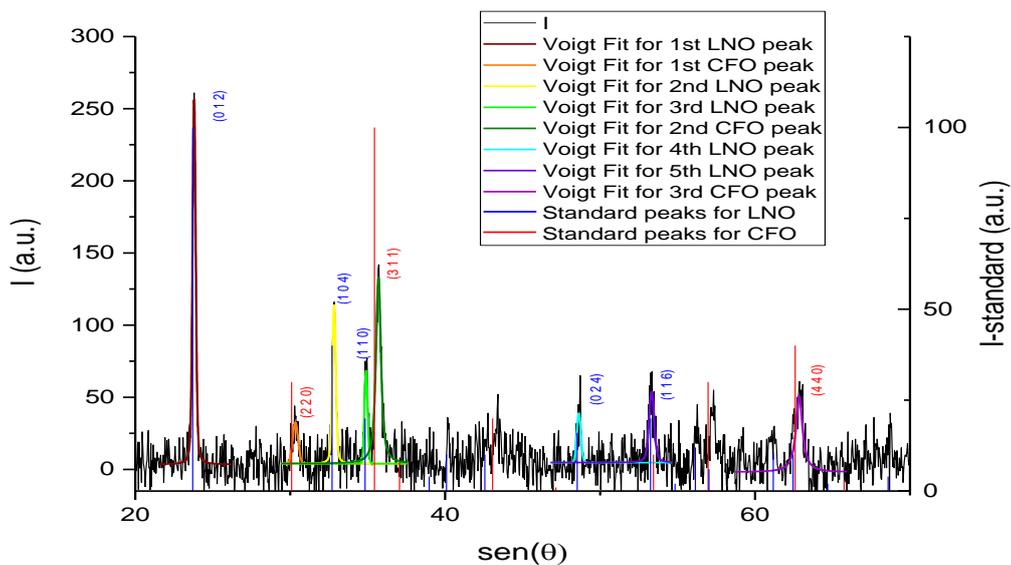


Figura 41: Difratograma obtido para a amostra compósita 70/30, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos. Valores standard retirados de [37], [42].

Comparativamente ao difratograma da secção anterior, é possível afirmar que houve uma intensificação dos picos de LNO, como seria de esperar, tendo em conta que uma maior parte da amostra é composta pela fase de LNO, tendo sido, até, possível realizar o ajuste de uma função Voigt a um quinto pico correspondente à fase de LNO. Além disso, é de notar ainda que o deslocamento dos picos de CFO comparativamente aos picos de referência se tornou, também, mais evidente.

Devido à intensidade do ruído ter sido mais reduzida, quando comparada à da amostra anterior e devido à maior intensidade dos picos de LNO, foi possível, para esta amostra, ajustarem-se funções Voigt aos 5 picos mais intensos de LNO e aos 3 picos mais intensos de CFO.

Uma vez mais, é possível concluir que a amostra sintetizada possui as estruturas cristalinas pretendidas para a fase de LNO e CFO. Dos ajustes efetuados aos picos no difratograma, foi possível retirar as informações presentes na Tabela 8.

Tabela 8: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma.

Pico	θ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
LNO-1	23.80	0.24
LNO-2	32.83	0.26
LNO-3	34.90	0.24
LNO-4	48.63	0.31
LNO-5	53.32	0.40
CFO-1	30.33	0.41
CFO-2	35.69	0.38
CFO-3	62.85	0.51

A partir dos dados mostrados na Tabela 8, realizou-se o ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$ de forma a estimar o tamanho de grão e tensões mecânicas não uniformes na fase de LNO, à semelhança do procedimento da secção anterior. Este ajuste é mostrado na Figura 42.

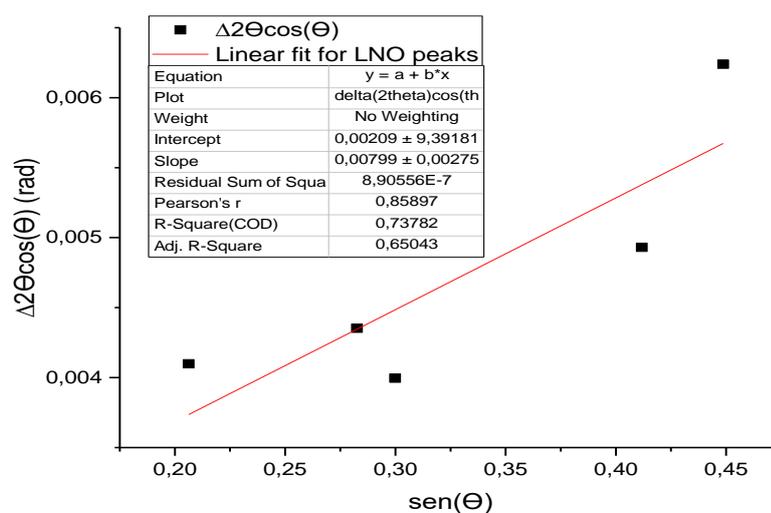


Figura 42: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra composta 70/30.

No caso da fase de CFO, devido ao reduzido número de pontos, foi utilizada a média dos tamanhos de grão estimados a partir da fórmula de Scherrer, da forma:

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (65)$$

onde as variáveis apresentadas representam as mesmas grandezas da equação 59. Daí, é possível estimar um tamanho de grão para a fase de CFO de $(23 \pm 5) \text{ nm}$.

Na Tabela 9 estão presentes os valores de tamanho de grão e tensões não uniformes determinados a partir destes ajustes, e ainda os parâmetros de rede e tensões uniformes calculados a partir dos ajustes aos picos do difratograma mostrados na Figura 43. Devido ao reduzido número de pontos utilizado, não é possível afirmar que se tenha deito uma estimativa exata.

Tabela 9: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ε) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO

Fase	L (nm)	ε (%)	Parâmetros de rede (Å)	Tensões uniformes (%)
LNO	$(6 \pm 2) \times 10$	$(18 \pm 7) \times 10^{-2}$	$a_H = 5.14 \pm 0.03$ $c = 13.82 \pm 0.02$	-0.345
CFO	23 ± 5	<i>não calculado</i>	8.35 ± 0.03	-0.53

Como se pode observar pela Tabela 9, ambas as fases apresentam distribuições de tamanho de grão na ordem das dezenas de nanômetros, sendo que, nesta amostra todos os grãos da fase de CFO aparentam apresentar monodomínios magnéticos. É evidente pela análise dos parâmetros de rede que a presença de uma maior quantidade de LNO condicionou ainda mais o crescimento da rede cristalina de CFO, comprimindo a mesma.

No entanto, é de notar que nesta amostra, também a rede cristalina de LNO sofreu uma compressão, ainda que menos intensa que na rede de CFO.

4.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias

4.2.2.1. Morfologia, diâmetro das fibras e tamanho de grão da amostra

Através da microscopia eletrónica de varrimento foi possível verificar que a amostra apresenta, de facto estrutura de fibras, como é possível verificar na Figura 43.

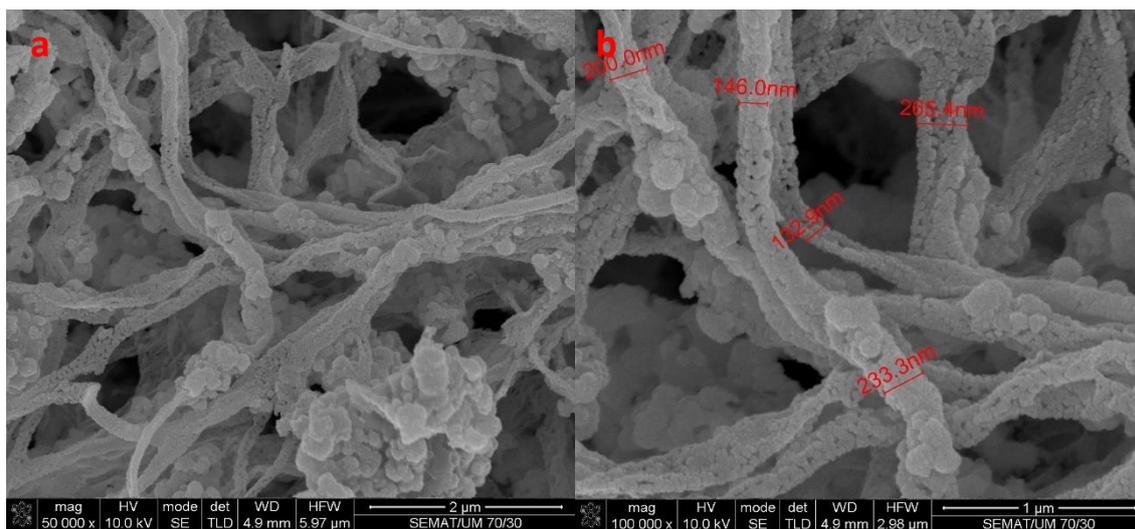


Figura 43: Imagem SEM da amostra composta com proporção 70/30 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).

É possível observar, na Figura 43, que na amostra predomina a estrutura de fibras, sendo que, no entanto, existem também alguns *beads* de maior dimensão. Este facto pode ser explicado, parcialmente, pelo facto desta amostra ter sido sintetizada num dia com condições atmosféricas mais húmidas, o que afetará a evaporação do solvente no momento de síntese.

Tal como na amostra anterior, as fibras apresentam diâmetros na ordem das centenas de nanómetros, apresentando, estas um diâmetro de cerca de 200 nm. Ao contrário da amostra anterior, a presente amostra apresenta fibras de maior extensão, o que não pode ser tido em conta como uma maior maleabilidade da mesma comparativamente à amostra anterior.

O tamanho dos grãos da amostra também foi determinado através desta análise, sendo estes resultados apresentados na Figura 44.

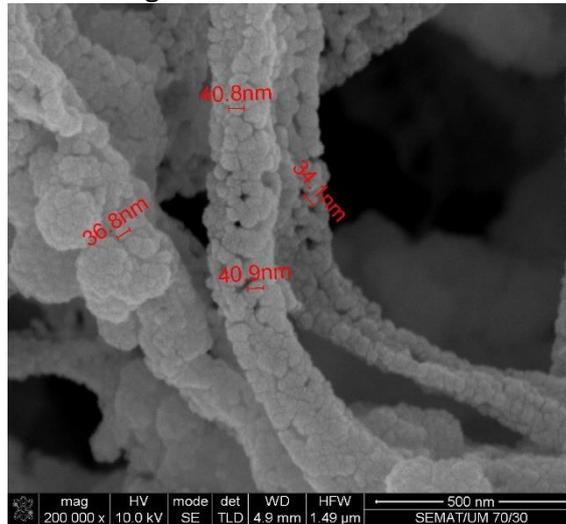


Figura 44: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra composta com proporção 70/30.

Analisando a Figura 44, é possível determinar que o tamanho de grão médio foi de (38 ± 2) nm, que é consistente com a estimativa realizada a partir da difração de raios-X para as fases de CFO e LNO.

4.2.2.2. Estequiometria da amostra

Na Figura 46 é mostrada a análise EDS realizada à amostra, onde se podem verificar que elementos estão presentes na mesma. Uma vez mais, os resultados da análise EDS permitem inferir que não existem contaminações na amostra, uma vez que todos os picos existentes na Figura 45, à exceção do pequeno pico de carbono proveniente da fita, correspondem aos elementos que se esperava detetar na amostra.

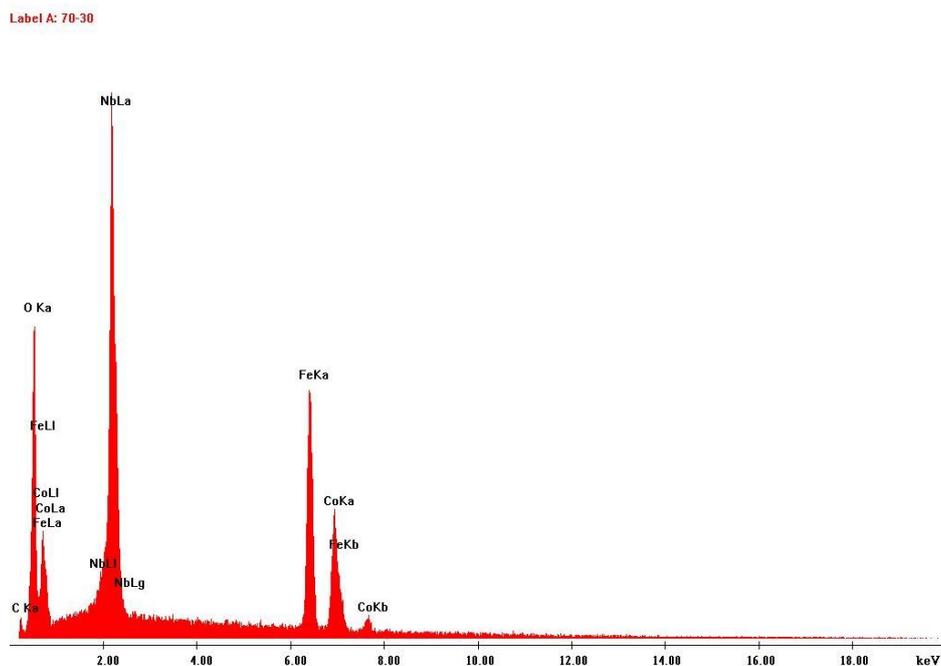


Figura 45: Análise EDS da amostra compósita com proporção 70/30.

Relativamente à estequiometria da amostra, esta é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 70/30.

Elemento	% atómica teórica	% atómica na amostra
Nb	14	12.71
O	67	63.45
Co	6	7.95
Fe	12	15.90

Como se pode observar pelos dados da Tabela 10, as percentagens estequiométricas da amostra são bastante consistentes com as esperadas teoricamente. Uma vez mais, observa-se que a quantidade aparente de CFO na amostra é superior à pretendida, sendo que, no entanto, a diferença entre a percentagem obtida e esperada é menos significativa que na amostra analisada na secção anterior.

4.2.3. Espetroscopia de Impedâncias

Foi efetuado o mesmo procedimento utilizado para estudar a amostra anterior, assim, foram medidas a capacidade e perdas da amostra num ciclo entre a temperatura ambiente e os 200°C. Os resultados obtidos para a parte real e imaginária da permissividade com campos AC externos com frequências de 100, 1000 e 10000Hz são mostrados nas Figuras 46 e 47.

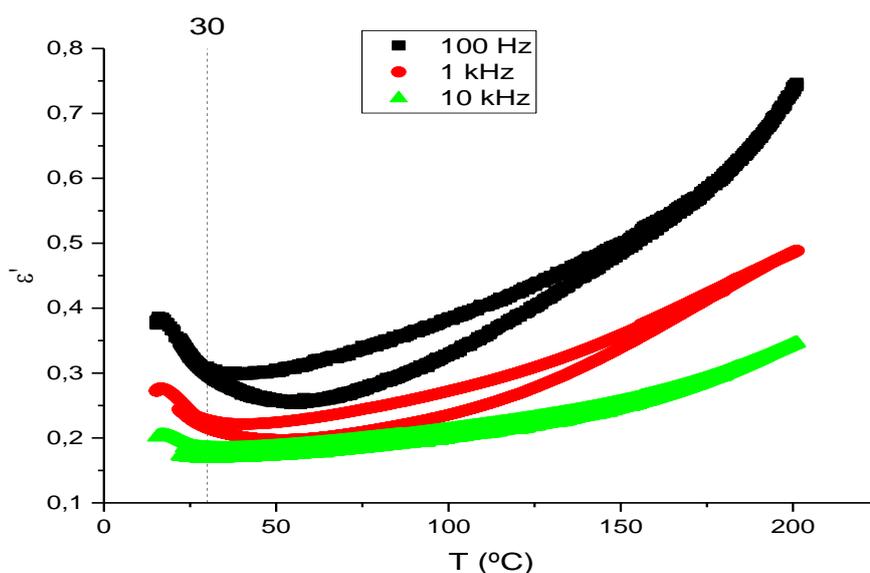


Figura 46: Parte real da permissividade elétrica da amostra composta 70/30 em função da temperatura.

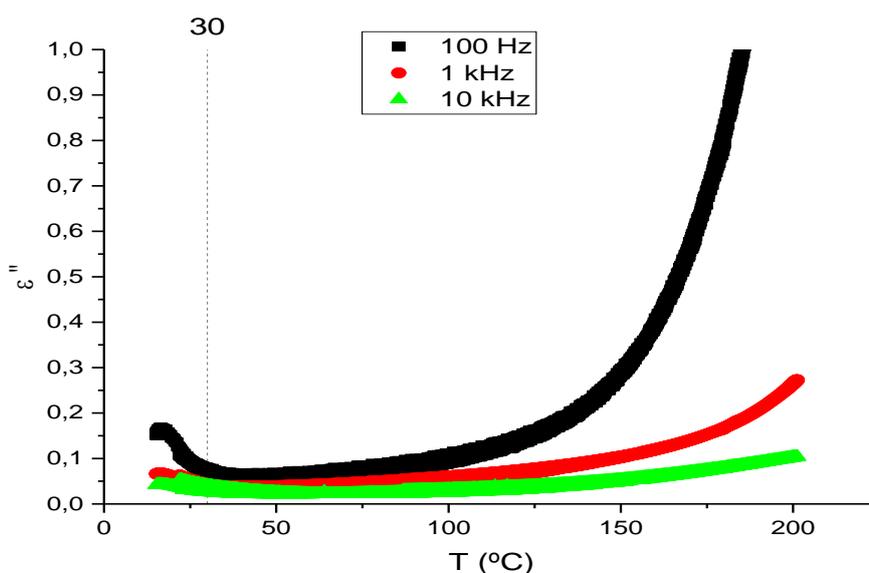


Figura 47: Parte imaginária da permissividade elétrica da amostra composta 70/30 em função da temperatura.

Como é evidente nas Figuras 46 e 47, ambas as partes da permissividade têm uma evolução em função da temperatura contínua, não evidenciando, uma vez mais, nenhuma transição de fase de 1ª ordem. A mudança de comportamento da amostra por volta dos 30°C ainda é visível, mas muito menos evidente. É ainda de se notar que, ao contrário da amostra anterior, após os 30°C, ambas as componentes da permissividade têm um aumento contínuo. Isto leva a crer que a diminuição da permissividade a temperaturas mais baixas na amostra compósita 60/40 se deveu a processos mediados pela fase de CFO.

Da mesma forma, foram medidas a capacidade e perdas da amostra em função da frequência a diferentes temperaturas constantes sendo os resultados do comportamento do módulo elétrico imaginário em função da frequência mostrados nas Figuras 48 e 49. São, também, mostrados os ajustes efetuados ao módulo elétrico imaginário com o modelo de Havriliak-Negami.

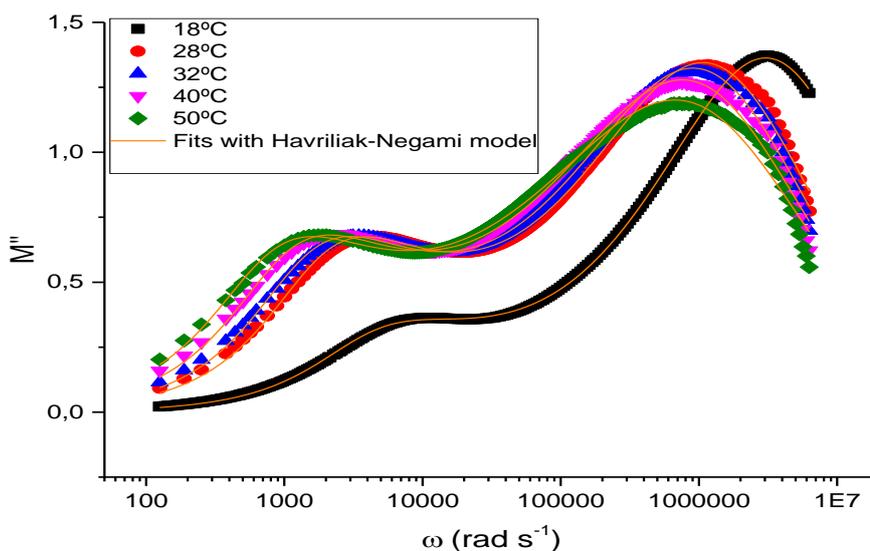


Figura 48: Módulo elétrico imaginário para a amostra compósita 70/30 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 50°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

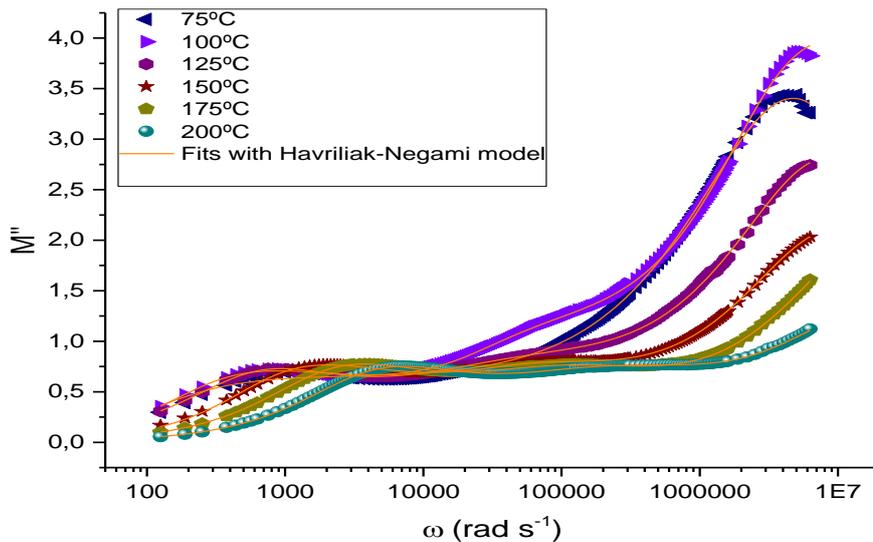


Figura 49: Módulo elétrico imaginário para a amostra composta 70/30 em função da frequência para temperaturas constantes a partir dos 75°C e respectivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

Observando as Figuras 48 e 49, é possível verificar a existência de 2 relaxações sendo que, uma vez mais, há evidências do aparecimento de uma terceira relaxação nas altas temperaturas. Como é possível observar em ambas as Figuras, a presença de dois picos é clara. Uma vez mais, observa-se uma tendência das primeira e segunda relaxações de ocorrerem a frequências cada vez mais altas, o que é consistente com o facto de que maior temperatura permite mais energia disponível para as polarizações seguirem o campo elétrico externo.

Dos ajustes do modelo de Havriliak-Negami às relaxações obtidas experimentalmente, mostrados nas Figuras 48 e 49, obtiveram-se os parâmetros apresentados nas Tabelas 11-13.

É possível observar, pelos dados da Tabela 11, que a primeira relaxação tem um parâmetro β muito próximo de 1 e um parâmetro γ de valor reduzido, o que representa uma distribuição de tempos de relaxação de reduzida largura, mas com elevada assimetria. Ainda se pode verificar que, antes de surgimento da 3^a relaxação por volta dos 75-100°C, há uma grande consistência nos valores obtidos para o parâmetro γ . Este facto resultará, em parte, da maior complexidade no ajuste após estas temperaturas, resultado da proximidade entre a 1^a e 3^a relaxações. Para as temperaturas de 100°C e 150°C, foi determinado um ϵ_{∞} com valor negativo, que, tal como na amostra anterior é “compensado” por uma incerteza maior que o mesmo e se deverá ao ajuste efetuado corresponder a um mínimo local da função de ajuste.

Tabela 11: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 70/30.

Temperatura (°C)	Parâmetro				
	τ_1 (s)	β_1	γ_1	$\Delta\epsilon_1$	ϵ_∞
18	2.81551E-4	0.99891	0.42671	1.14473	0.00153
28	6.13345E-4	0.99926	0.51738	0.57484	0.0506
32	7.93475E-4	0.99985	0.5105	0.57425	0.04834
40	0.00116	0.99994	0.51372	0.5632	0.06502
50	0.0016	0.99937	0.52213	0.58289	0.07986
75	0.00797	0.99566	0.04377	0.09145	0.00116
100	0.00431	1	0.13717	0.37481	-0.11082
125	0.00193	0.92119	0.85467	0.66136	0.09681
150	0.00137	0.99886	0.21258	0.43432	-0.1139
175	6.1975E-4	0.92606	0.67429	0.44119	0.10161
200	3.09891E-4	0.91842	0.66812	0.47163	0.08113

Tabela 12: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra compósita 70/30.

Temperatura (°C)	Parâmetros			
	τ_2 (s)	β_2	γ_2	$\Delta\epsilon_2$
18	6.77738E-5	0.65845	1.491	0.24103
25	3.5E-6	0.59656	1.5	0.17502
30	1.26588E-6	0.58327	1.7	0.17461
40	3.35552E-6	0.54104	1.6	0.06502
50	2.32311E-6	0.48506	1.8	0.13396

Tabela 13: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 70/30.

Temperatura (°C)	Parâmetros			
	τ_3 (s)	β_3	γ_3	$\Delta\epsilon_3$
100	3.49158E-5	0.99973	0.01628	0.18014
125	2.58201E-5	0.54925	1.15846	0.29188
150	2.21399E-5	0.95045	0.33445	0.86723
175	2.06587E-5	0.77273	0.52207	0.31198
200	1.28087E-5	0.78675	0.34924	0.23425

Relativamente aos dados das Tabelas 12 e 13, observa-se uma tendência de β se encontrar mais afastado de 1, principalmente na segunda relaxação a baixas temperaturas, o que indicará uma maior distribuição de tempos de relaxação no material.

Com os dados representados nas Tabelas 11-13 foram determinados valores para as energias de ativação, através de ajustes lineares de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ na região das temperaturas mais altas. Os ajustes efetuados são mostrados nas Figuras 50-52.

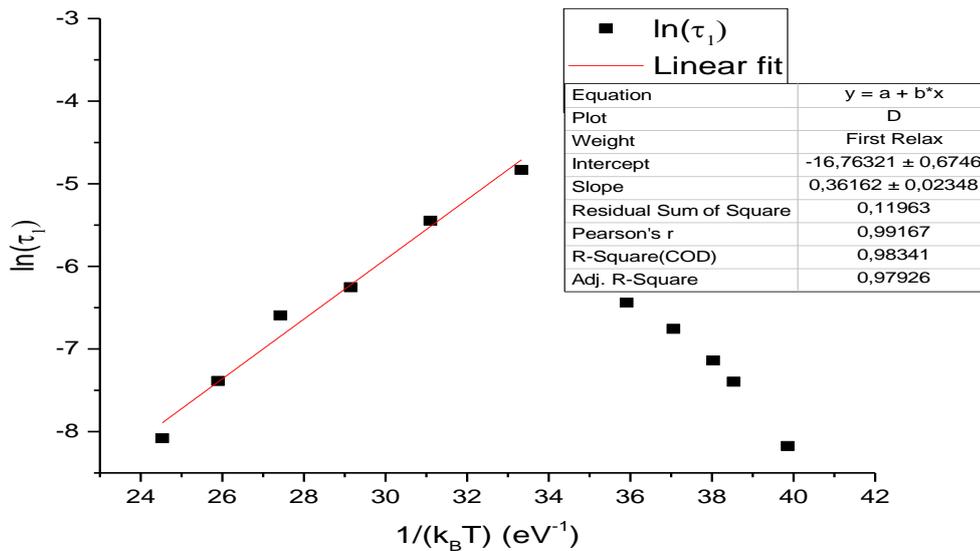


Figura 50: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 70/30.

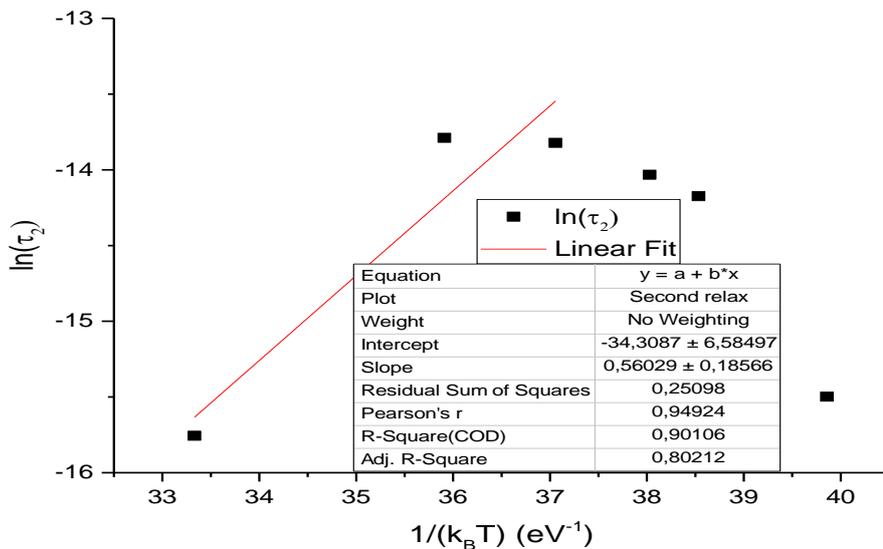


Figura 51: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a segunda relaxação na amostra compósita 70/30.

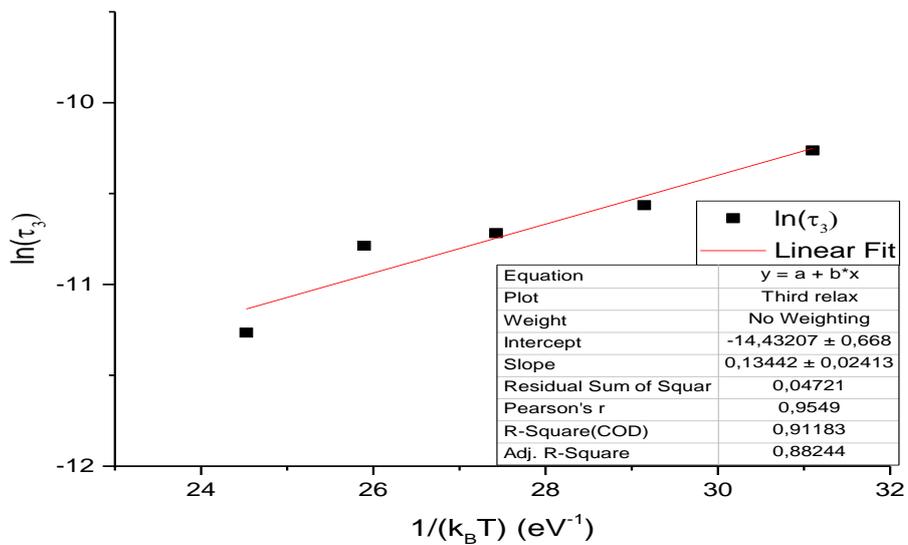


Figura 52: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 70/30.

A partir dos ajustes lineares realizados, é obtido que, para a primeira relaxação, há uma energia de ativação de (0.36 ± 0.02) eV na região das altas temperaturas (acima dos 100°C) e que para temperaturas mais baixas, se observa um declive negativo. Este declive negativo é compatível com o observado na Figura 48, onde se pode observar que a primeira relaxação ocorre a frequências mais baixas com o aumento da temperatura. A energia de ativação determinada, ainda que um pouco elevada, dever-se-á a mecanismos eletrônicos mediados por estados polarônicos ligados. Quanto à segunda relaxação, foi determinada uma energia de ativação de (0.6 ± 0.2) eV que é compatível com condução por meio de conversão de estados polarônicos.

Do ajuste efetuado aos parâmetros da 3ª relaxação foi retirada uma energia de ativação de (0.13 ± 0.02) eV que não é compatível com nenhum mecanismo conhecido presente a altas temperaturas.

À semelhança da amostra anterior, foi também estudada a componente condutiva da permitividade elétrica imaginária da amostra. Deste estudo foram retirados os valores presentes na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 70/30.

Temperatura (°C)	Ln(σ)
18	7.98018
28	6.44832
32	6.19207
40	5.72314
50	5.42688
75	5.07145
100	4.95386
125	5.16124
150	6.09869
175	6.68947
200	7.31243

A partir do ajuste linear de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$, ilustrado na Figura 53, realizado com os dados da Tabela 14, foi determinado que a energia de ativação é de (0.62 ± 0.6) eV, que é compatível com mecanismo de conversão de polarões no LNO. No entanto, é também compatível com condução nos locais octaédricos da fase de CFO, visto ocorrer às temperaturas mais altas.

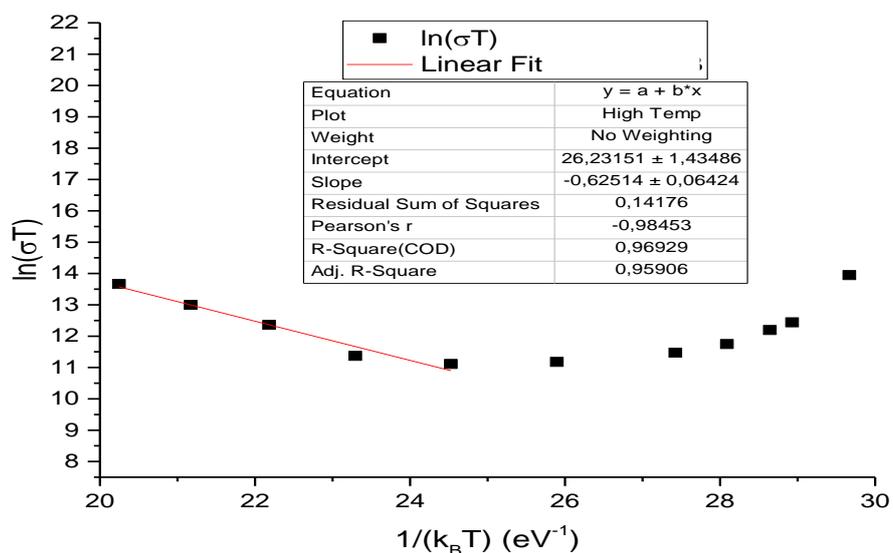


Figura 53: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ para a amostra compósita 70/30.

4.3. Nanofibras compósitas com proporção 80/20

Foram medidos 2ml da solução de LNO e 1 ml da solução de CFO, de forma a obter a proporção de 80% de LNO para 20% de CFO pretendida. As mesmas condições de preparação da amostra anterior foram utilizadas, ou seja, a voltagem utilizada foi de 18 kV e a taxa de saída aplicada pelo êmbolo foi de 0.10-0.15 ml/h.

4.3.1. Difração de raios-X

Através da difração de raios-X foi obtido o difratograma representado na Figura 54, e, seguindo o mesmo procedimento das secções anteriores, são retirados dados sobre tamanho de grão, tensões uniformes e não uniformes e parâmetros de rede das duas fases da amostra.

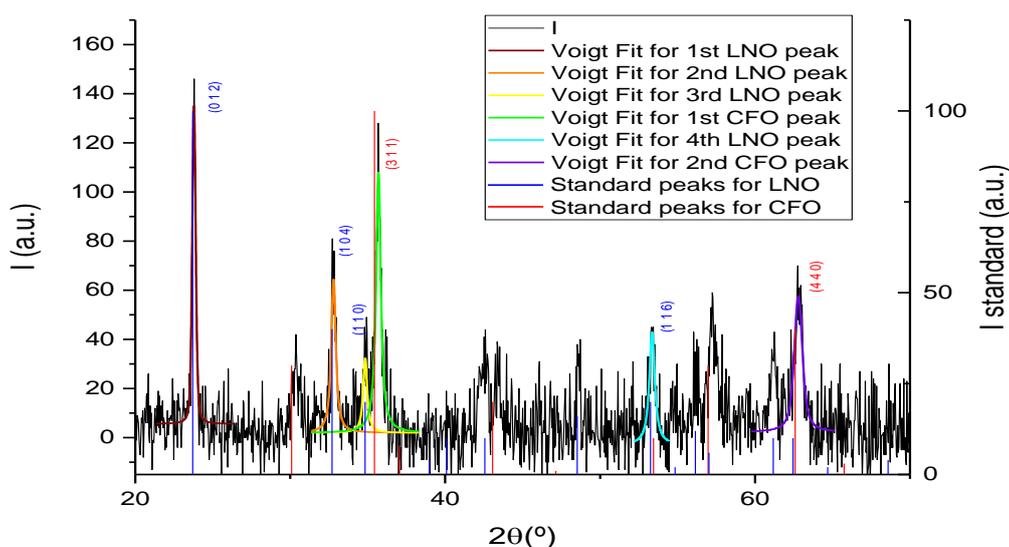


Figura 54: Difratograma obtido para a amostra compósita 80/20, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos. Valores standard retirados de [37], [42].

Pode notar-se que há uma diminuição da intensidade dos picos de LNO, quando comparados aos resultados da secção anterior. Ainda que se pudesse esperar que 80% de LNO na amostra fosse provocar um aumento da intensidade destes picos, comparativamente à amostra anterior, este raciocínio não é necessariamente verdadeiro, uma vez que outros fatores, como a espessura da região da amostra onde o feixe incide, vão também influenciar o número de contagens de fótons difratados.

Observa-se ainda uma diminuição da intensidade dos picos de CFO, que tal como nas amostras anteriores apresentam um deslocamento do ponto central do pico relativamente ao valor de referência. Devido à relativa alta intensidade do ruído, só foram ajustadas funções Voigt para os 4 picos mais intensos de LNO e os 2 mais intensos de CFO. Dos ajustes efetuados aos picos no difratograma, foi possível retirar as informações presentes na Tabela 15.

Tabela 15: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma.

Pico	θ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
LNO-1	23.79	0.27
LNO-2	32.80	0.35
LNO-3	34.84	0.31
LNO-4	53.35	0.42
CFO-1	30.33	0.36
CFO-2	62.80	0.63

Seguindo o mesmo procedimento das secções anteriores, foi feito o ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$ a partir dos dados da Tabela 15, como mostrado nas Figuras 55 para a fase de LNO. No caso da fase de CFO, devido ao reduzido número de pontos, foi, uma vez mais, utilizada a fórmula 65, que corresponde a uma estimativa de $(18 \pm 4) \text{ nm}$ para o tamanho de grão desta fase.

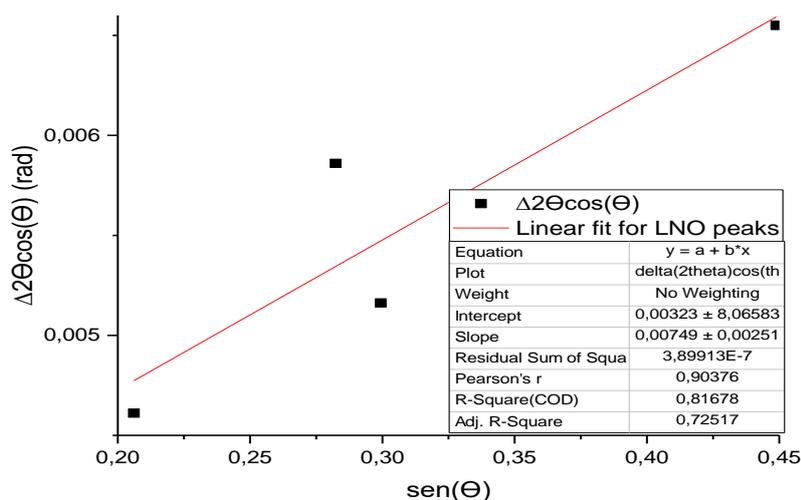


Figura 55: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$, para os picos de LNO na amostra composta 80/20.

Esta impossibilidade de ajuste a mais picos de CFO é uma primeira evidência de que a predominância cada vez mais elevada da fase de LNO em torno da fase de CFO parece dificultar a coalescência e cristalização da última. Os valores de tamanho de grão, tensões uniformes e não uniformes e parâmetros de rede estimados estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ε) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO

Fase	L (nm)	ε (%)	Parâmetros de rede (Å)	Tensões uniformes (%)
LNO	$(4 \pm 1) \times 10$	$(19 \pm 6) \times 10^{-2}$	$a_H = 5.15 \pm 0.05$ $c = 13.79 \pm 0.02$	-0.19
CFO	(18 ± 4)	<i>não calculado</i>	$a = 8.35 \pm 0.06$	-0.709

Como se pode observar pela Tabela 16, ambas as fases parecem apresentar distribuições de tamanho de grão na ordem das dezenas de nanômetros. Não é possível retirar muitas conclusões acerca dos grãos de CFO, devido à pouca informação disponível, no entanto, é possível afirmar-se que é provável que nenhum dos grãos apresentem estrutura de domínios magnéticos.

É ainda de notar que parece existir uma pequena tendência de menor crescimento dos grãos de LNO, quando os valores são comparados com os das secções anteriores. Sabendo que a temperatura ideal de recozimento no caso de LNO isolado é de 500 °C, isto leva a crer que é possível a existência de alguma degradação da fase de LNO provocada pela temperatura de recozimento mais elevada, quando a quantidade da fase de CFO reduz.

Observa-se que ambas as redes cristalinas sofreram compressão, já que os parâmetros de rede c do LNO e a da CFO se encontram abaixo dos valores de referência e ambos os valores de tensões uniformes calculados são negativos. Ainda assim, é de notar que a compressão na rede cristalina de CFO é uma ordem de grandeza mais elevada que na rede de LNO.

4.3.2. Microscopia eletrônica de varrimento e Espectroscopia de dispersão de energias

4.3.2.1. Morfologia, diâmetro das fibras e tamanho de grão da amostra

Recorreu-se à microscopia eletrônica de varrimento para verificar a estrutura da amostra sintetizada, sendo os resultados mostrados na Figura 56.

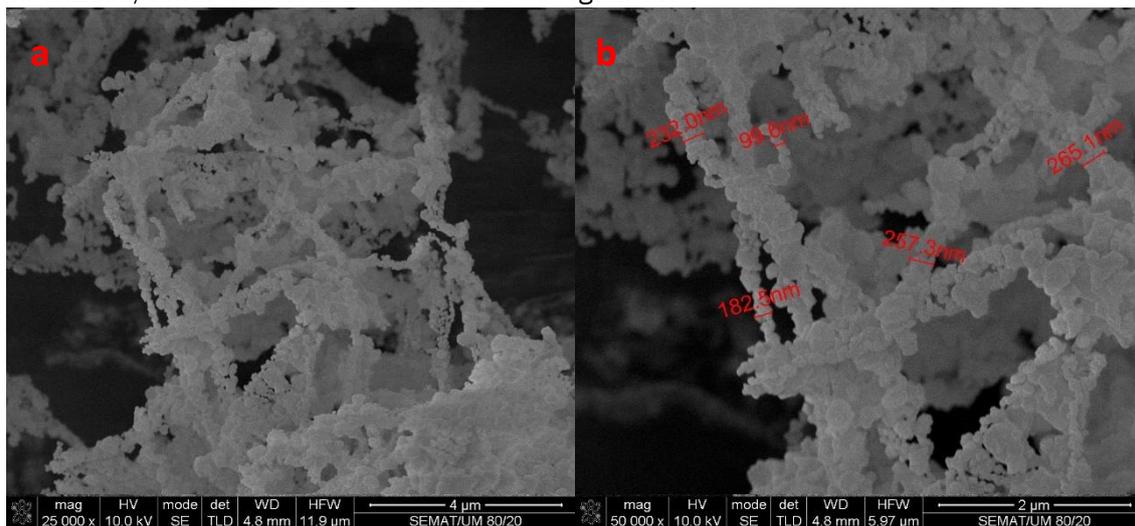


Figura 56: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 80/20 onde é apresentada a estrutura de fibras (a) e os diâmetros de fibras determinado (b).

Analisando a Figura 56, é possível observar que, de um modo geral, a amostra apresenta ainda uma estrutura de fibras que, no entanto, aparentam algum estado de degradação. Ao contrário dos resultados apresentados para a amostra compósita com proporção 60/40, cujas fibras pareciam quebradas por forças mecânicas, as fibras na presente amostra apresentam defeitos que aparentam ocorrer durante o seu processo de síntese. Dados obtidos em secções posteriores irão corroborar a hipótese de que, para a presente amostra, a temperatura de recozimento utilizada foi excessiva.

Tal como na amostra anterior, as fibras apresentam diâmetros na ordem das centenas de nanômetros, apresentando, estas um diâmetro de cerca de 200 nm.

Quanto ao tamanho dos grãos da amostra, os resultados obtidos são apresentados na Figura 57.

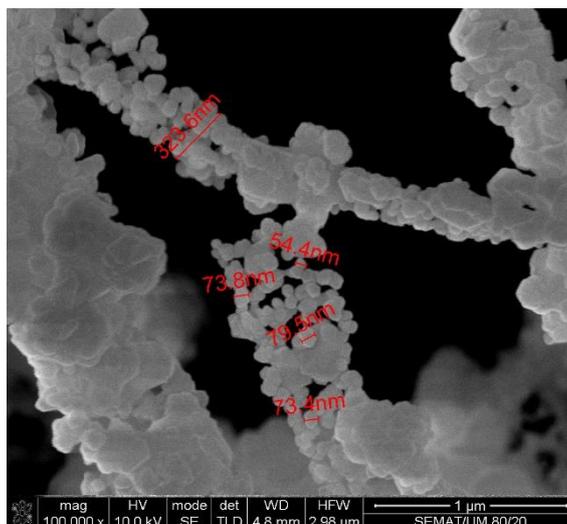


Figura 57: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 80/20.

A partir da Figura 57, é possível determinar que o tamanho de grão médio medido foi de (70 ± 5) nm, o que, de uma forma geral, é consistente com o valor determinado a partir da difração de raios-X para a fase LNO se se considerarem dois intervalos de confiança. Quanto aos dados calculados para a fase de CFO, a mesma análise não pode ser feita, devido ao reduzido número de dados recolhidos.

4.3.2.2. Estequiometria da amostra

Na Figura 58 é mostrada a análise EDS realizada à amostra, onde se podem verificar que elementos estão presentes na mesma. Excluindo-se o pico proveniente da fita de carbono, todos os picos obtidos na análise EDS são provenientes dos elementos esperados, permitindo inferir que a amostra não se encontra contaminada por outras substâncias.

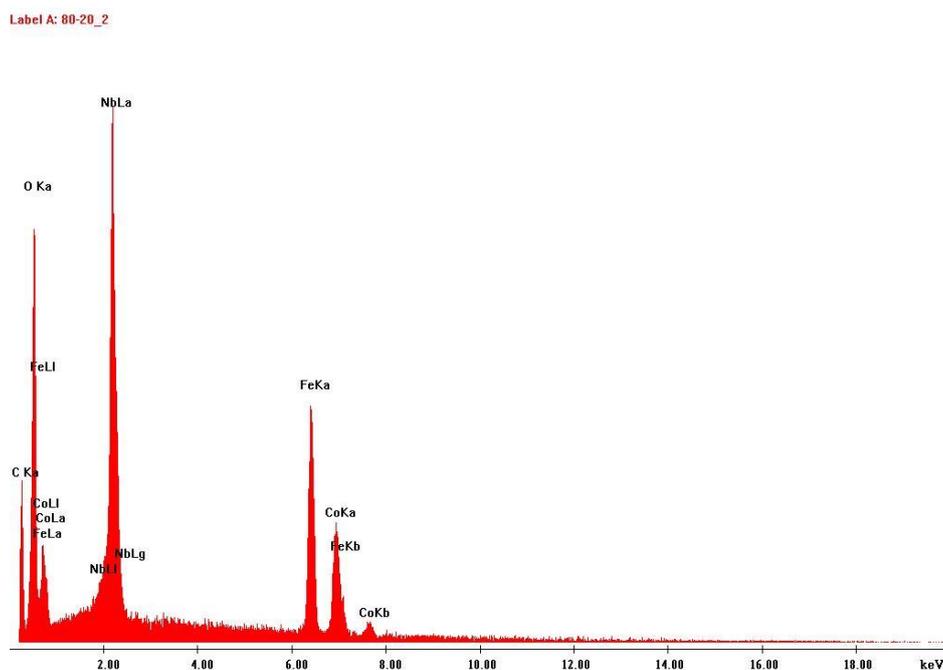


Figura 58: Análise EDS da amostra composta com proporção 80/20.

Os dados obtidos a partir desta análise e a sua comparação com os valores esperados teoricamente são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra composta com proporção 80/20.

Elemento	% atômica teórica	% atômica na amostra
Nb	17	10.67
O	70	69.96
Co	4	6.60
Fe	9	12.77

À semelhança do ocorrido na amostra composta com proporção 60/40, verifica-se que existe na amostra uma maior quantidade aparente de CFO do que o pretendido. No entanto, as percentagens estequiométricas são, de um modo geral, consistentes com o esperado. A proporção ferro/cobalto é consistente com a estequiometria da CFO e a quantidade de oxigénio na amostra vai de acordo ao esperado teoricamente. Os fatores apresentados anteriormente serão também relevantes para os resultados obtidos na análise EDS desta amostra.

4.3.3. Espetroscopia de Impedâncias

Mediu-se a capacidade e perdas da amostra num ciclo entre a temperatura ambiente e os 200°C, para observar a influência da temperatura do sistema, com um campo de frequência constante. As partes real e imaginária da permitividade em função da temperatura com campos AC externos com frequências de 100, 1k e 10kHz são mostrados nas Figuras 59 e 60.

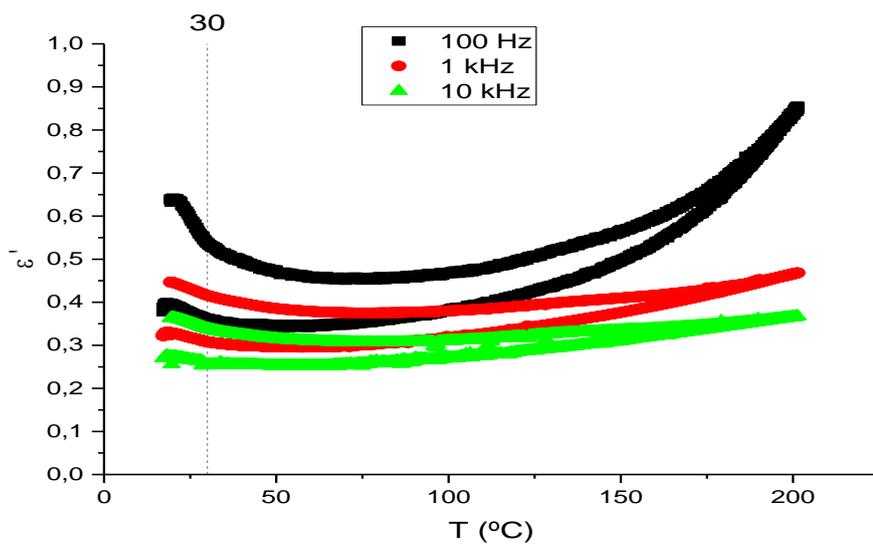


Figura 59: Parte real da permitividade elétrica da amostra composta 80/20 em função da temperatura.

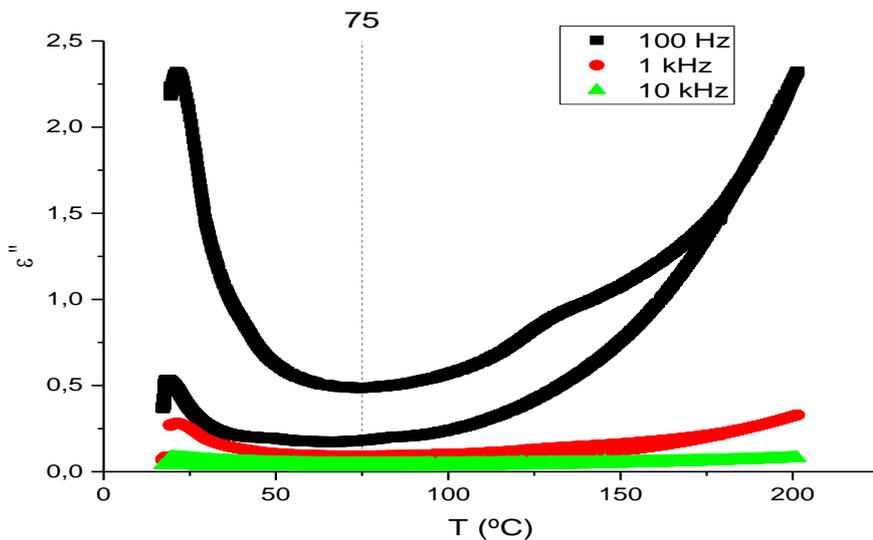


Figura 60: Parte imaginária da permitividade elétrica da amostra composta 80/20 em função da temperatura.

Não se verificam nenhuma alteração bruscas e espontâneas nas Figuras 59 e 60, indicativo de que não existe nenhuma transição de fase de 1ª ordem. O pequeno “pico” da

permissividade abaixo dos 30°C ainda é visível, sendo que o comportamento da permissividade da amostra é muito semelhante ao da amostra compósita 60/40, na qual o aumento da permissividade só ocorria a temperaturas acima de cerca de 75°C. Este facto põe em causa a hipótese apresentada anteriormente de que este comportamento dever-se-ia ao um mecanismo proveniente da fase de CFO, visto que a amostra presente possui uma concentração menor de CFO que a amostra compósita 70/30.

A capacidade e perdas da amostra foram também medidas em função da frequência do campo externo a diferentes temperaturas constantes. O módulo elétrico imaginário para diferentes temperaturas é mostrado nas Figuras 61 e 62, bem como os ajustes efetuados ao mesmo com o modelo de Havriliak-Negami. É necessário indicar que, para a amostra presente não foi feita a medição a 40°C, devido à proximidade de temperatura da medição feita anteriormente (a 36°C).

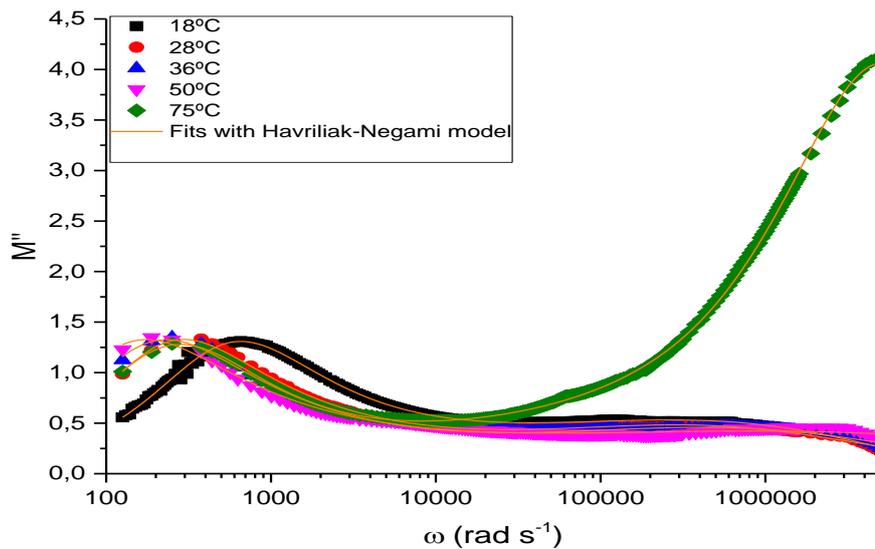


Figura 61: Módulo elétrico imaginário para a mostra compósita 80/20 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

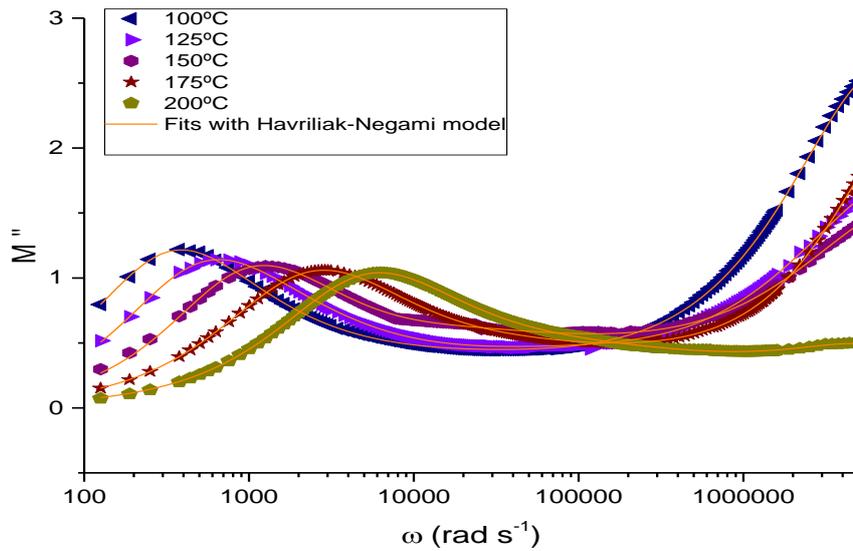


Figura 62: Módulo elétrico imaginário para a mostra composta 80/20 em função da frequência a temperatura constante acima de 75°C e respectivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

Analisando as Figuras, verifica-se que o comportamento da amostra a temperaturas abaixo dos 50°C não é consistente com aquele observado nas outras amostras. Contudo, frisa-se que este comportamento pode ser resultante de uma diferente morfologia e combinação das fases nesta amostra, devido aos problemas de recozimento de LNO evidenciados na difração de raios-X. Nas Tabelas 18 e 19 são mostrados apenas os parâmetros do modelo de Havriliak-Negami obtidos para a 1ª relaxação e a 3ª relaxação que surge aos 75°C.

Tabela 18: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra composta 80/20.

Temperatura (°C)	Parâmetro				
	τ_1 (s)	β_1	γ_1	$\Delta\epsilon_1$	ϵ_∞
18	0.00176	0.99956	0.66437	0.44185	-0.08627
28	0.00325	1	0.27046	0.82375	-0.55227
36	0.00485	1	0.41268	0.51657	-0.23102
50	0.00647	0.99642	0.39212	0.54026	-0.25245
75	0.006	1	0.78585	0.28542	0.09087
100	0.00397	0.99535	0.74816	0.33911	0.05216
125	0.00276	0.99764	0.58386	0.29812	0.0396
150	0.00155	0.99828	0.66016	0.28948	0.08255
175	5.701E-4	0.91719	0.71805	0.32228	0.0412
200	2.27551E-4	0.92149	0.82483	0.42057	0.02382

Analisando os parâmetros da Tabela 19, verifica-se que, até à temperatura de 50°C, o valor obtido para ϵ_{∞} é sempre negativo, ma vez mais, com incerteza associada superior ao valor, tratando-se, muito provavelmente de um indício que o ajuste efetuado se encontra num mínimo local da função de ajuste. No entanto, é também de indicar que este mínimo local também corresponde à tentativa de ajuste à relaxação que surge a altas frequências.

É ainda possível verificar que, para todas as temperaturas, a primeira relaxação tem um parâmetro β muito próximo de 1

Tabela 19: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a terceira relaxação da amostra compósita 80/20.

Temperatura (°C)	Parâmetros			
	τ_3 (s)	β_3	γ_3	$\Delta\epsilon_3$
75	8.87328E-6	0.38885	0.97056	0.19333
100	1.72193E-5	0.43861	1.5	0.61178
125	2.47587E-5	0.69742	0.53892	0.82654
150	8.41254E-5	0.99718	0.13715	0.23114
175	4.09508E-5	0.96688	0.05974	0.15464
200	1.5138E-5	0.62099	0.47336	0.51938

Relativamente à Tabela 19, verifica-se que existe uma maior variabilidade dos parâmetros determinados, consequência, em parte, da proximidade da 3ª relaxação à 1ª, o que irá influenciar bastante a sua curvatura e forma, influenciando a determinação dos parâmetros β e γ . Nas Figuras 63 e 64 são apresentados os ajustes lineares a partir dos quais foram determinadas as energias de ativação do material.

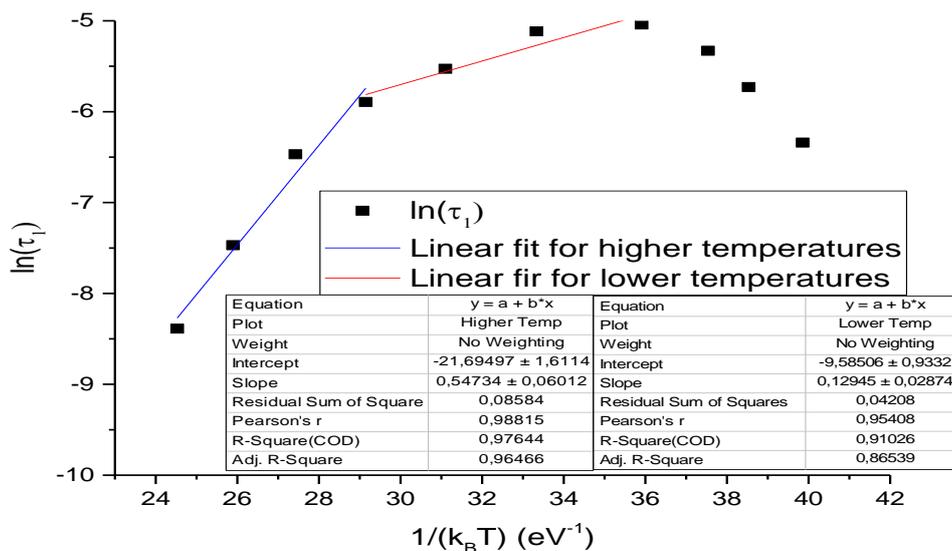


Figura 63: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a primeira relaxação na amostra compósita 80/20.

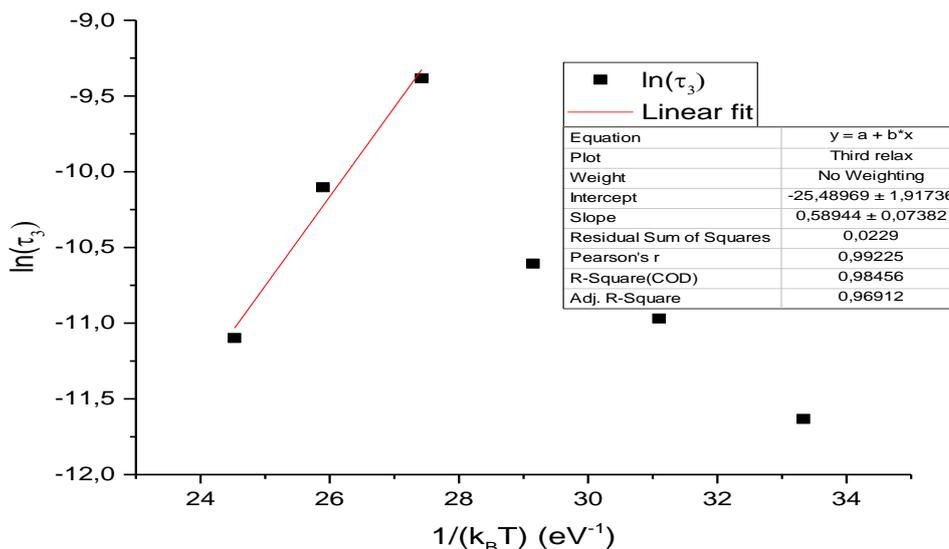


Figura 64: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a terceira relaxação na amostra compósita 80/20.

Da Figura 63, retira-se que a primeira relaxação possui uma energia de ativação de (0.55 ± 0.06) eV a altas temperaturas, que é compatível tanto com condução eletrônica nos grãos de CFO, como com condução eletrônica com conversão de estados polarônicos na rede cristalina de LNO. Possui ainda uma energia de ativação de (0.13 ± 0.03) eV a energias mais baixas, que é compatível com condução no *bulk* de LNO. Quanto à terceira relaxação, foi determinada uma energia de ativação de (0.59 ± 0.07) eV que, como no caso da energia de ativação da primeira relaxação a altas temperaturas, é compatível com a conversão de elétrons

em estados polarônicos e com condução por parte da fase de CFO (neste caso sendo compatível com condução no grão e fronteira de grão). Sabendo que a 1ª relaxação está presente no material mesmo a baixas temperaturas, é mais provável que o regime principal de condução seja por parte de conversão de polarões. Enquanto que, no caso da 3ª relaxação, é mais provável que esta tenha origem em fenómenos condutivos na fase de CFO.

A componente condutiva da permissividade elétrica do material também foi estudada, utilizando o mesmo procedimento descrito para a amostra compósita 60/40. A partir deste procedimento, foram obtidos os dados presentes na Tabela 21.

Tabela 20: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 80/20.

Temperatura (°C)	Ln(σ)
18	5.07156
28	4.0883
36	3.88634
50	3.66345
75	3.64277
100	3.96529
125	4.29714
150	4.96015
175	5.54005
200	6.26342

Na Figura 65 é mostrado o ajuste linear de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ obtido com os dados da Tabela 20, a partir do qual se determinou que a energia de ativação para a condução é de (0.67 ± 0.03) eV, que é compatível com mecanismo de conversão de polarões no LNO e com condução nos locais octaédricos da fase de CFO. Para temperaturas mais baixas, foi obtida uma energia de ativação de (0.26 ± 0.01) eV, o que é compatível com condução eletrónica entre estados polarónicos ligados ou livres no LNO.

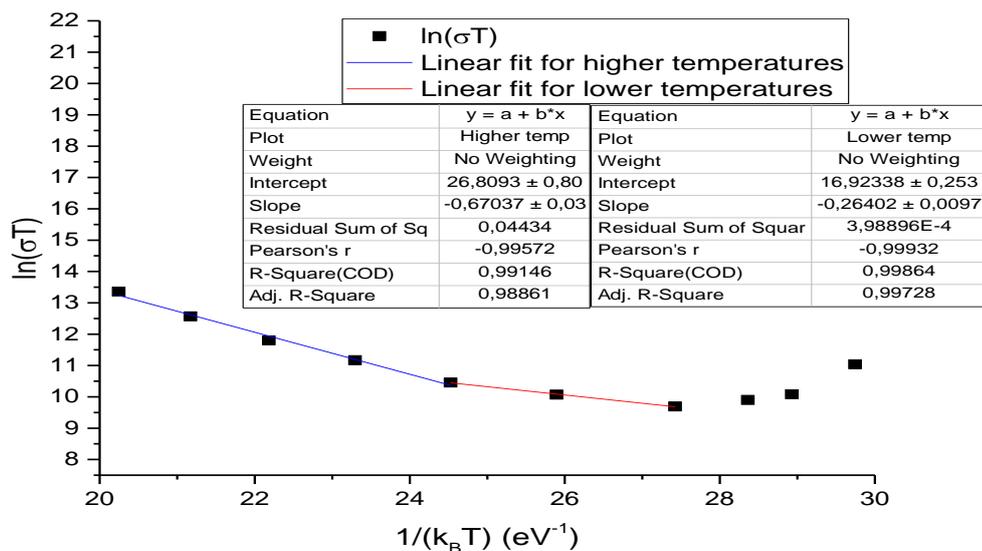


Figura 65: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ para a amostra compósita 80/20.

4.4. Nanofibras compósitas com proporção 90/10

Foram medidos 1.8ml da solução de LNO e 0.4 ml da solução de CFO, de forma a obter a proporção de 90% de LNO para 10% de CFO pretendida. Quanto às condições de preparação foram utilizadas uma voltagem de 18 kV e uma taxa de saída aplicada pelo êmbolo de 0.10-0.15 ml/h.

4.4.1. Difração de raios-X

O difratograma representado na Figura 66 foi obtido na análise da amostra com 90% de LNO e 10% de CFO. Foram, então, retirados dados sobre tamanho de grão, tensões uniformes e não uniformes e parâmetros de rede das duas fases da amostra através de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos.

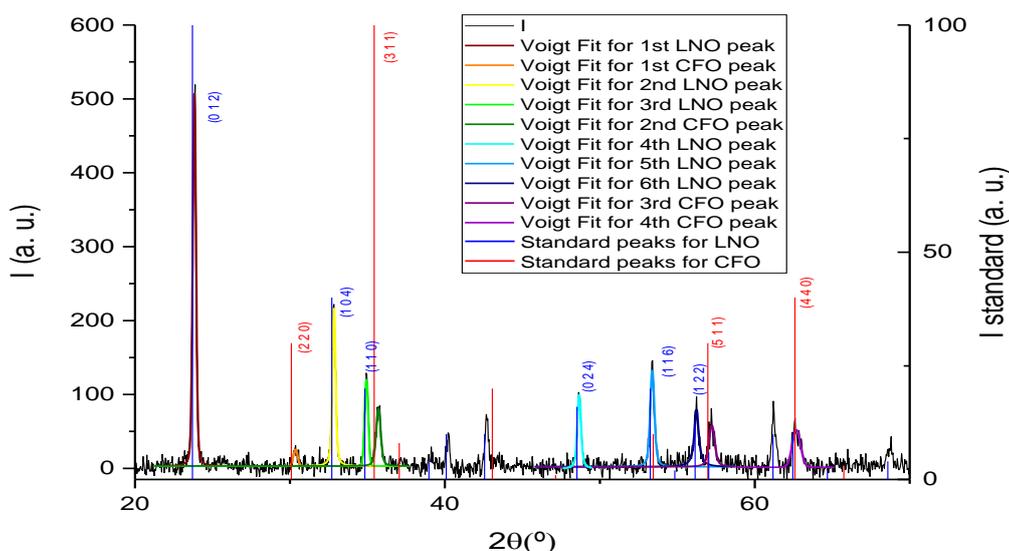


Figura 66: Difratoograma obtido para a amostra composta 90/10, bem como os ajustes efetuados aos picos mais intensos. Valores standard retirados de [37], [42].

No difratograma desta amostra, além da intensificação dos picos de LNO, existe também uma reduzida intensidade dos picos de ruído, o que permitiu a realização de ajustes a 6 picos de LNO e 4 picos de CFO. É de notar que o deslocamento do centro dos picos de CFO comparativamente ao valor de referência continua a ser evidente e que há uma clara diminuição da intensidade dos picos de CFO, devido, em parte, à reduzida quantidade de CFO na amostra. A presença das estruturas cristalinas pretendidas é, uma vez mais, clara, uma vez que se observa que todos os picos do difratograma mais significativos correspondem aos valores de referência esperados. Os dados retirados a partir destes ajustes são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Valores obtidos a partir de ajustes de funções Voigt aos picos mais intensos do difratograma.

Pico	θ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)
LNO-1	23.83	0.25
LNO-2	32.84	0.25
LNO-3	34.94	0.28
LNO-4	48.67	0.28
LNO-5	53.39	0.32
LNO-6	56.24	0.33
CFO-1	30.36	0.32
CFO-2	35.71	0.35
CFO-3	57.22	0.45
CFO-4	62.68	0.63

Com os dados da Tabela 1 realizaram-se os ajustes lineares de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\text{sen}(\theta)$, mostrado nas Figuras 67 e 68, o que permitiu determinar uma estimativa do tamanho de grão e tensões mecânicas não uniformes nas fases de LNO e CFO. No caso da fase de LNO, esta será uma estimativa de maior qualidade, dado o número de pontos utilizado no ajuste.

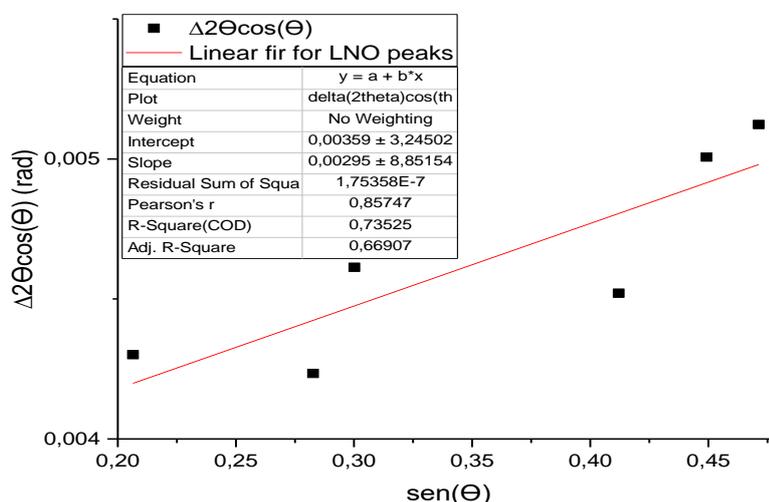


Figura 67: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\text{sen}(\theta)$, para os picos de LNO na amostra compósita 90/10.

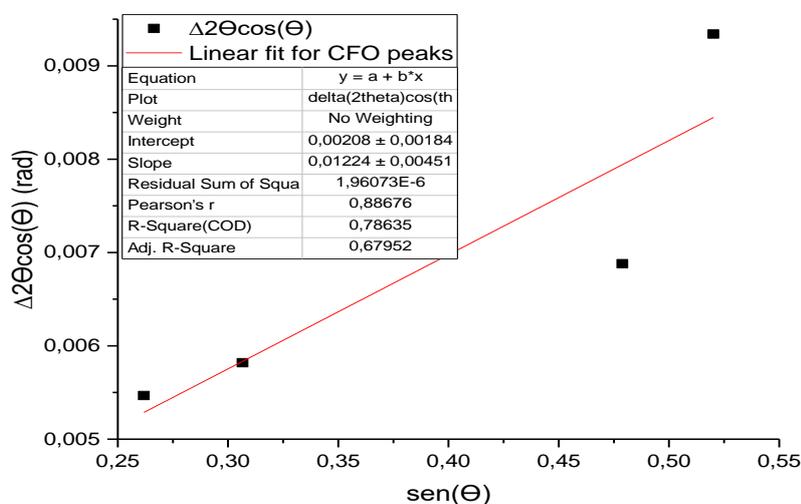


Figura 68: Ajuste linear de $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ vs $\text{sen}(\theta)$, para os picos de CFO na amostra compósita 90/10.

Observa-se que para ambas as fases da amostra à uma diminuição da ordenada na origem, quando comparadas a amostras anteriores, corroborando a ideia de que uma menor presença de CFO na amostra leva, não só, a uma maior dificuldade na cristalização e coalescência desta fase, como também a uma eventual degradação parcial da fase de LNO devido a temperaturas de recozimento excessivas.

Com os dados obtidos a partir dos ajustes de funções Voigt aos picos do difratograma e dos ajustes lineares das Figuras 67 e 68, calcularam-se os valores de tamanho de grão, tensões uniformes e não uniformes e parâmetros de rede. Estes dados estão presentes na Tabela 22.

Tabela 22: Tamanhos de grão (L), tensões não uniformes (ϵ) e uniformes e parâmetros de rede calculados para a fase de LNO e CFO

Fase	L (nm)	ϵ (%)	Parâmetros de rede (Å)	Tensões uniformes (%)
LNO	38 ± 4	$(8 \pm 2) \times 10^{-2}$	$a_H = 5.15 \pm 0.01$ $c = 13.79 \pm 0.05$	-0.16
CFO	11.4 ± 0.3	$(5 \pm 1) \times 10^{-2}$	$a = 8.35 \pm 0.01$	-0.732

Analisando os dados da Tabela 22, é possível afirmar que ambas as fases apresentam distribuições de tamanho de grão na ordem das dezenas de nanômetros, sendo que todos os grãos de CFO apresentam uma estrutura de monodomínio magnético. Além disso, como já notado ao analisar as ordenadas na origem das Figuras 67 e 68, a tendência de menor crescimento do grão das duas fases foi verificada uma vez mais.

No entanto, no caso da fase de LNO, ainda que o valor determinado para o tamanho de grão seja menor que em amostras anteriores, é necessário notar a maior qualidade do ajuste linear efetuado, e ainda a diminuição clara do intervalo de confiança do determinado, o que significa que existe uma distribuição de tamanhos de grão mais uniforme.

Este facto dever-se-á, provavelmente, ao facto de a fase de LNO ser muito predominante nesta amostra, levando a que a interferência da fase de CFO no crescimento dos grãos seja reduzida. Uma vez mais, ambas as redes cristalinas sofreram compressão durante o processo de cristalização, já que os parâmetros de rede c do LNO e a da CFO se encontram abaixo dos valores de referência e ambos os valores de tensões uniformes calculados foram negativos. É possível afirmar, ainda, que a fase de LNO provocou uma maior compressão na fase de CFO, dado as tensões uniformes nesta fase serem uma ordem de grandeza superiores.

4.4.2. Microscopia eletrônica de varrimento e Espetroscopia de dispersão de energias

4.4.2.1. Morfologia, diâmetro das fibras e tamanho de grão da amostra

A estrutura da amostra sintetizada foi analisada através do microscópio eletrônico de varrimento, com o qual se obtiveram as imagens mostradas na Figura 69.

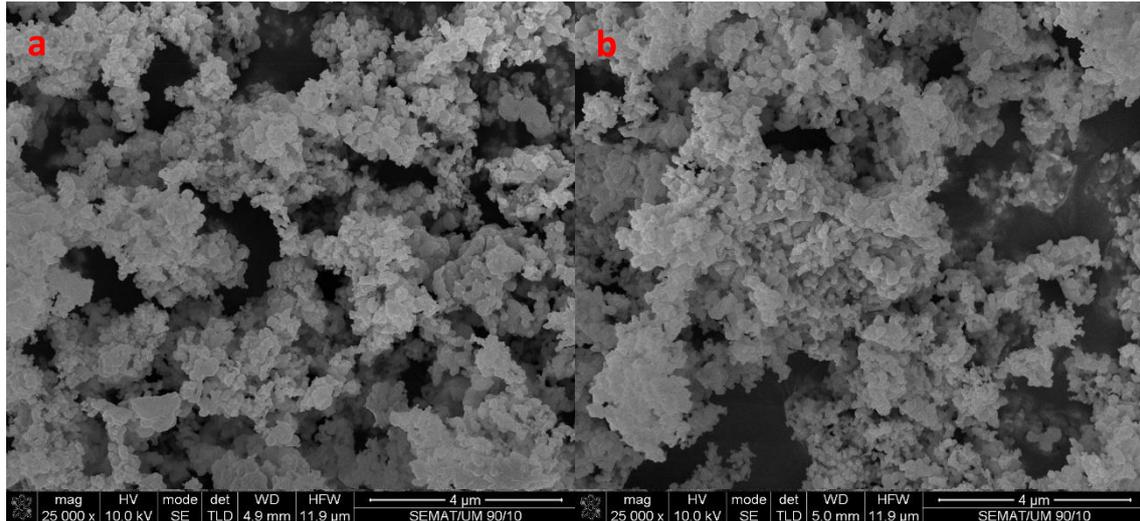


Figura 69: Imagem SEM da amostra compósita com proporção 90/10 onde são apresentadas duas zonas distintas, (a) e (b) sem estrutura de fibras.

Na Figura 69 é mostrado que não existe, na amostra compósita com proporção 90/10 a estrutura de fibra. Este resultado é coerente com dados anteriores que levaram a crer que a temperatura de recozimento utilizada pode, de facto ser excessiva para amostras com maior percentagem de LNO, ainda que a temperatura não tenha afetado a estrutura cristalina da fase de LNO, como se verificou pela difração de raios-X. Devido à temperatura de recozimento utilizada, é possível que tenha sido promovido um crescimento excessivo dos cristais das fibras, levando a uma “fusão” das mesmas, e fazendo desaparecer a estrutura de nanofibras pretendida. Na Figura 70 são apresentados os resultados obtidos para o tamanho dos grãos da amostra.

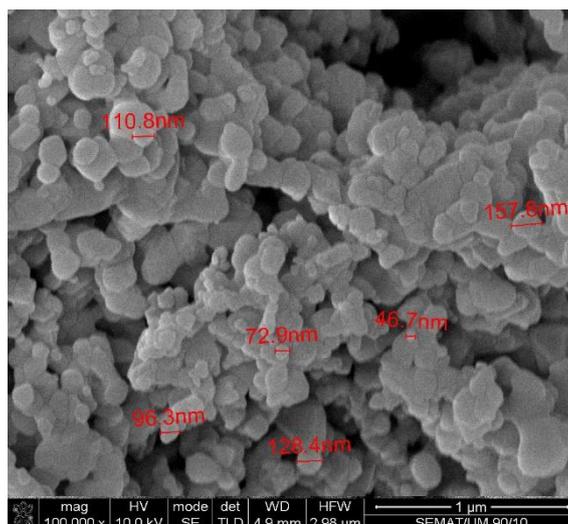


Figura 70: Imagem SEM de medição de tamanhos de grão da amostra compósita com proporção 90/10.

A partir da Figura 70, é possível determinar que o tamanho de grão médio medido foi de (100 ± 20) nm, o que não é consistente com os valores determinados a partir da difração de raios-X. No entanto, estes maiores valores de tamanho de grão são consistentes com a hipótese de uma fusão entre fibras promovida pelo crescimento dos grãos de LNO. É, ainda, possível que cada grão observado na Figura seja um aglomerado de grãos mais pequenos.

4.4.2.2. Estequiometria da amostra

De forma a verificar que a variação da estrutura da amostra não foi promovida por nenhuma contaminação, foi realizada a análise EDS, cujo resultado é mostrado na Figura 71. Uma vez mais, verifica-se a existência de um pequeno pico de carbono. À exclusão deste pico, todos os outros são provenientes dos elementos esperados na amostra, mostrando que esta não possuía contaminações.

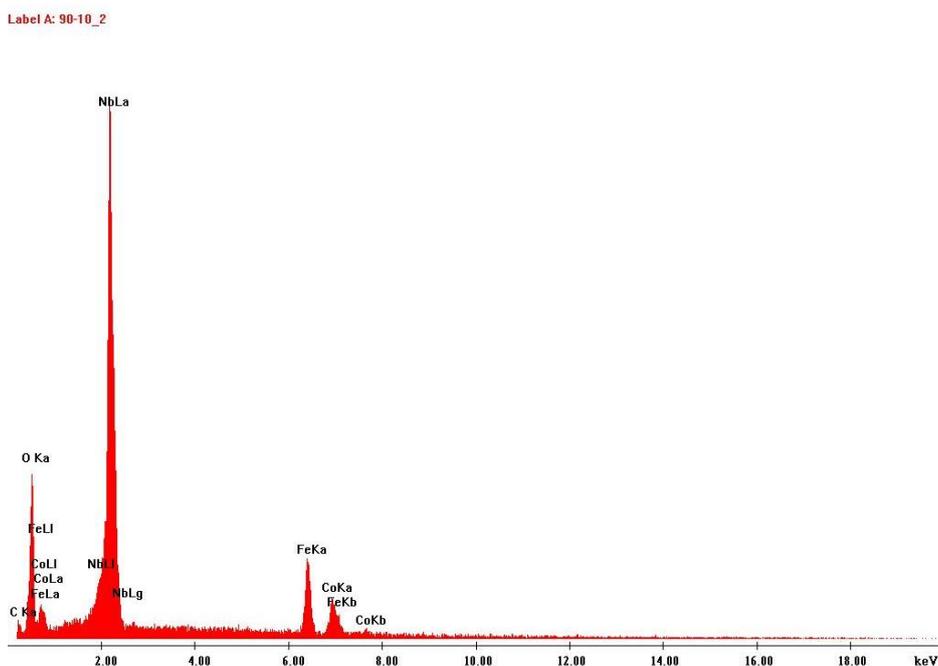


Figura 71: Análise EDS da amostra compósita com proporção 90/10.

A estequiometria da amostra é comparada com a estequiometria esperada na Tabela 23.

Tabela 23: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra compósita com proporção 90/10.

Elemento	% atômica teórica	% atômica na amostra
Nb	21	19.65
O	72	68.66
Co	2	3.74
Fe	5	7.95

As proporções estequiométricas para esta amostra são bastante consistentes com as esperadas teoricamente, havendo, contudo, uma maior presença de CFO na amostra do que o pretendido. Este fenômeno, como se pôde observar, é consistente em todas as amostras e leva a crer que o uso de um polímero com peso molar maior seria recomendado, já que a quantidade de polímero necessária para conferir viscosidade seria menor, levando também a uma menor alteração do volume das soluções por parte do polímero.

4.4.3. Espetroscopia de Impedâncias

Foi efetuado o mesmo procedimento utilizado para estudar a amostra anterior, assim, foram medidas a capacidade e perdas da amostra num ciclo entre a temperatura ambiente e os 200°C. Os resultados obtidos para a parte real e imaginária da permissividade com campos AC externos com frequências de 100, 1000 e 10000Hz são mostrados nas Figuras 72 e 73.

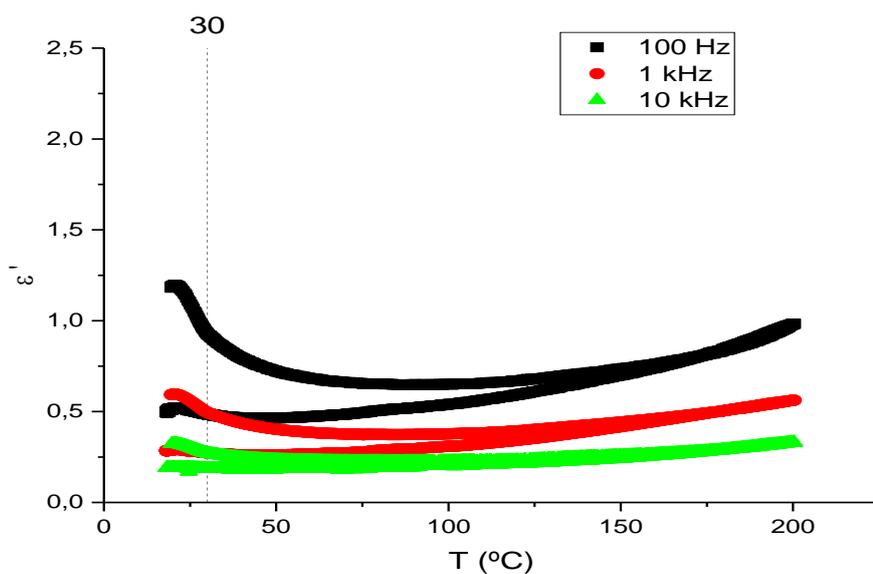


Figura 72: Parte real da permissividade elétrica da amostra compósita 90/10 em função da temperatura.

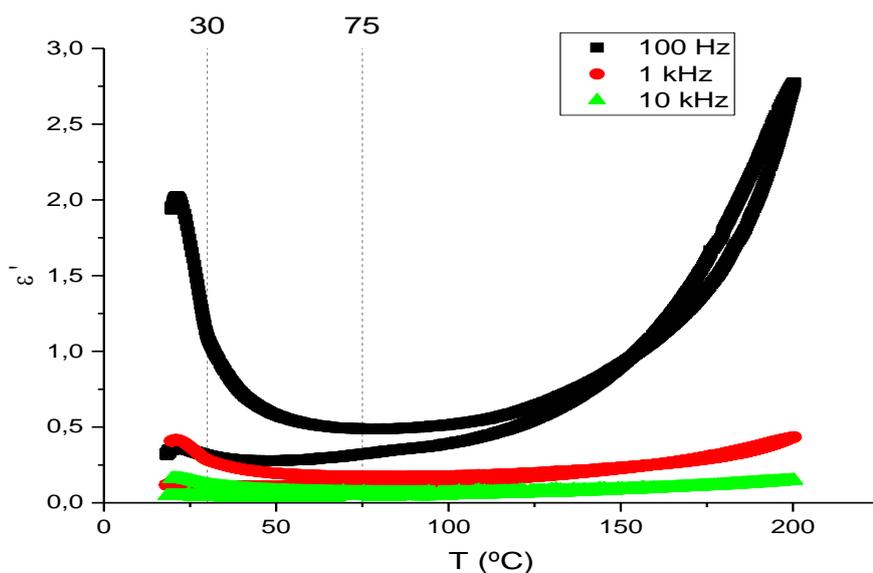


Figura 73: Parte imaginária da permissividade elétrica da amostra compósita 90/10 em função da temperatura.

Novamente, são visíveis, nas Figuras 72 e 73, o “pico” de permissividade até aos 30°C e um aumento da permissividade que começa por volta dos 75°C. É então, possível concluir que este comportamento é proveniente de mecanismos da fase de LNO. É ainda possível afirmar que nenhuma transição de fase de 1ª ordem foi detetada, como era o esperado. Mediu-se, ainda, a capacidade e perdas da amostra em função da frequência a diferentes temperaturas constantes sendo os resultados do comportamento do módulo elétrico imaginário em função da frequência mostrados, e os respetivos ajustes, nas Figuras 74 e 75.

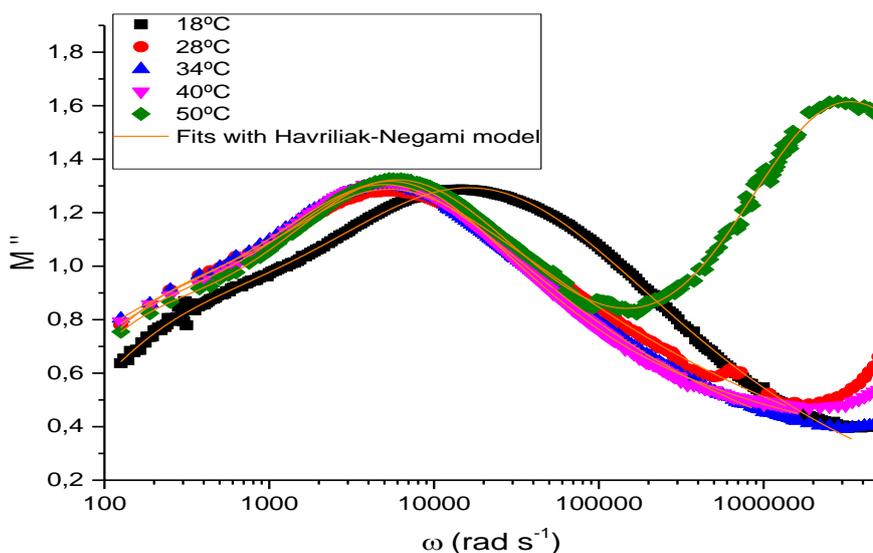


Figura 74: Módulo elétrico imaginário para a mostra compósita 90/10 em função da frequência para temperaturas constantes até aos 50°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

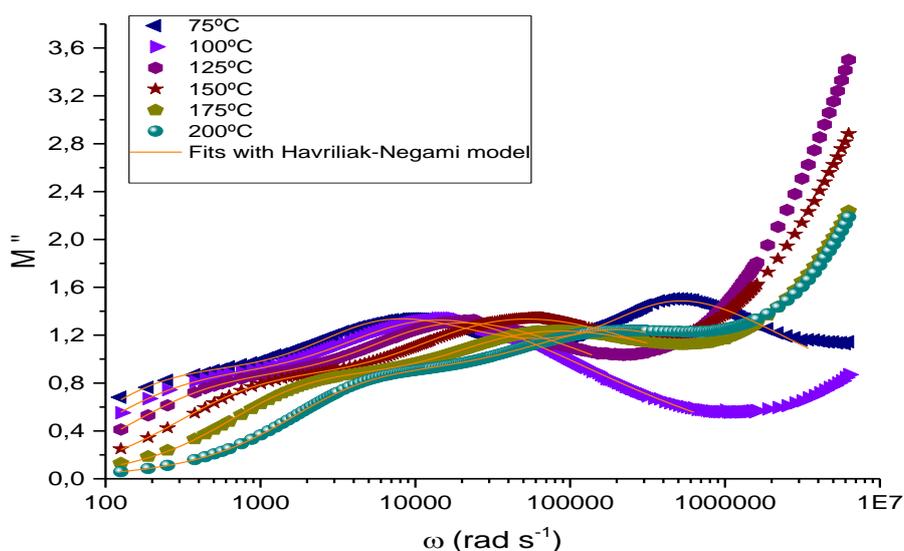


Figura 75: Módulo elétrico imaginário para a mostra compósita 90/10 em função da frequência para temperaturas constantes acima de 75°C e respetivos ajustes efetuados com modelo de Havriliak-Negami.

Observando as Figuras 74 e 75, verifica-se, novamente a presença de relaxações, sendo que para as temperaturas de 50°C e 75°C há o surgimento de um 3º pico que parece deslocar-se para uma região de frequências mais altas com o aumento da temperatura. A tendência das primeira e segunda relaxações de ocorrerem a frequências cada vez mais altas com o aumento da temperatura é também fácil de se observar na Figura 75.

Os ajustes do modelo de Havriliak-Negami às primeira e segunda relaxações obtidas experimentalmente, presentes nas Figuras 74 e 75, permitiram recolher os parâmetros presente nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a primeira relaxação da amostra compósita 90/10.

Temperatura (°C)	Parâmetro				
	τ_1 (s)	β_1	γ_1	$\Delta\epsilon_1$	ϵ_∞
18	0.01462	0.99787	0.28109	0.15434	0.1336
28	0.01688	0.997	0.20604	0.11077	0.07323
34	0.03397	0.99945	0.22157	0.07787	0.10039
40	0.02668	0.99579	0.12666	0.10022	0.04618
50	0.01368	1	0.43857	0.44276	0.09572
75	0.00971	0.99964	0.19952	0.21837	0.01888
100	0.01025	0.99921	0.36419	0.15539	0.15725
125	0.00644	1	0.31296	0.14578	0.13188
150	0.00336	0.99816	0.35953	0.1525	0.15215
175	0.00146	1	0.38332	0.18151	0.15018
200	5.71549E-4	0.99934	0.45172	0.26727	0.18976

À semelhança de amostras anteriores, é possível observar nos dados da Tabela 24, que a primeira relaxação tem um parâmetro β muito próximo de 1 e um parâmetro γ de valor reduzido, tendo, portanto, uma distribuição de tempos de relaxação de reduzida largura, mas com elevada assimetria. Na presente amostra, nenhum valor determinado para ϵ_∞ foi negativo, tendo todos os valores determinados apresentado uma incerteza reduzida.

Tabela 25: Parâmetros do modelo de Havriliak-Negami para a segunda relaxação da amostra composta 90/10.

Temperatura (°C)	Parâmetro			
	τ_2 (s)	β_2	γ_2	$\Delta\epsilon_2$
18	2.04938E-4	0.66568	0.68988	0.1292
28	3.88706E-4	0.93602	0.35541	0.35595
34	3.63918E-4	0.85892	0.5456	0.38766
40	2.13101E-4	0.78871	0.82491	0.4628
50	4.43202E-4	0.72074	0.71315	0.14084
75	2.65622E-4	1	0.31026	0.32047
100	2.51016E-4	0.94013	0.48006	0.1298
125	1.57175E-4	1	0.35672	0.15404
150	9.7604E-5	1	0.39335	0.08663
175	5.56505E-5	1	0.36156	0.08839
200	1.56198E-5	0.65849	1.06742	0.10353

Observa-se, na Tabela 25, que existe uma maior variação dos parâmetros β e γ , em parte, resultado da progressiva união das 2 relaxações. Existe também uma maior variação do parâmetro $\Delta\epsilon$ desta relaxação, quando comparada à primeira.

Com os dados representados nas Tabelas 24 e 25 foram determinados os valores das energias de ativação das relaxações, através do mesmo procedimento utilizado nas amostras anteriores. Os ajustes efetuados são mostrados nas Figuras 76 e 77.

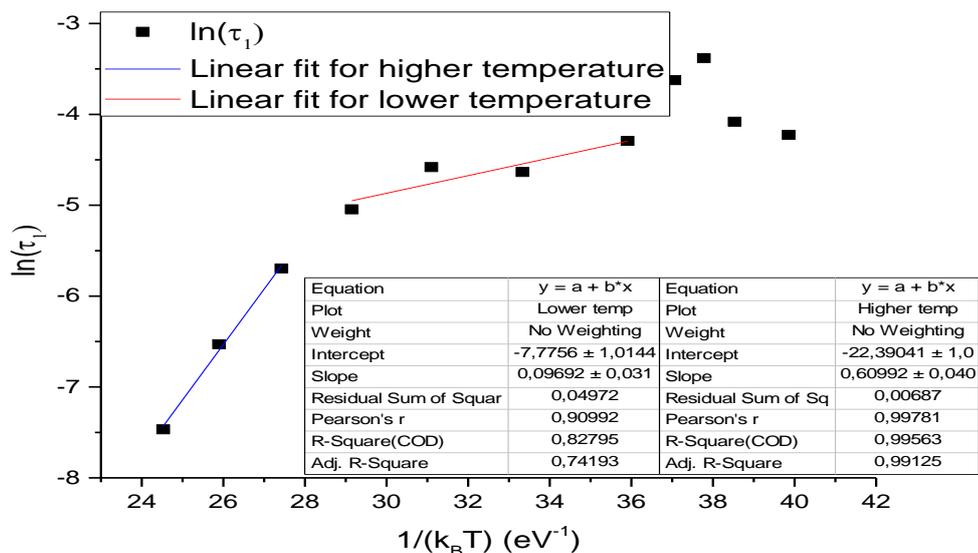


Figura 76: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a primeira relaxação na amostra composta 90/10.

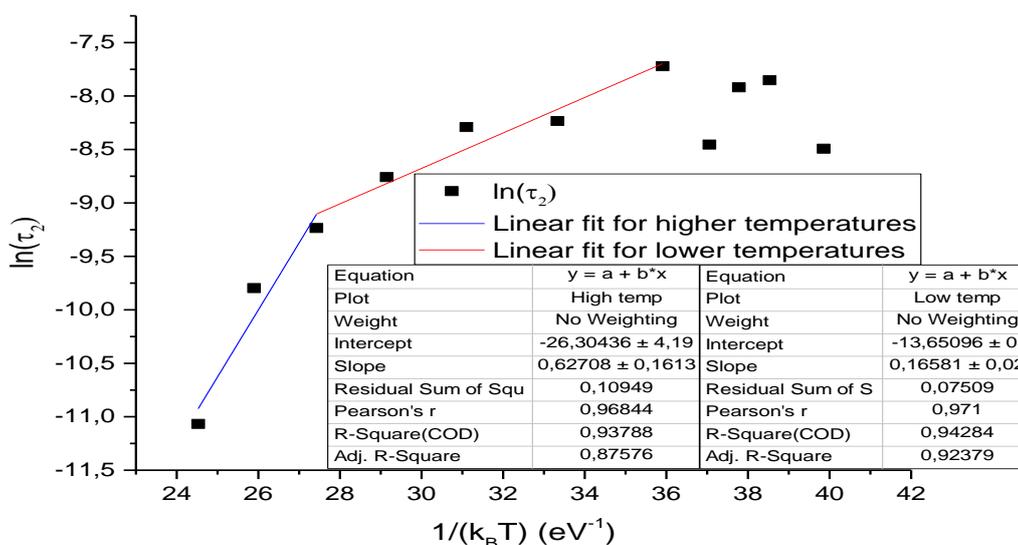


Figura 77: Ajuste linear de $\ln(\tau)$ vs $1/(k_B T)$ para a segunda relaxação na amostra composta 90/10.

Para a primeira relaxação, foi determinada uma energia de ativação de (0.97 ± 0.03) eV na região das altas temperaturas, compatível com fenômenos condutivos iônicos em *bulk*, nomeadamente, mobilidade do Li, e para temperaturas mais baixas, foi determinada uma energia de ativação de (0.61 ± 0.04) eV, compatíveis com mecanismo de condução através da conversão de polarões. Quanto à segunda relaxação, foi determinada uma energia de ativação de (0.6 ± 0.2) eV para altas temperaturas, que é compatível com condução por meio de conversão de polarões, e uma energia de ativação de (0.16 ± 0.02) eV para temperaturas mais baixas, compatível com fenômenos condutivos em *bulk* mediados por polarões livres ou ligados.

Foi seguido o mesmo procedimento referido para as amostras anteriores, de modo a estudar a componente condutiva da permitividade elétrica imaginária da amostra. Deste estudo foram retirados os valores presentes na Tabela 26, a partir dos quais foi obtida a Figura 78.

Para a componente condutiva, for determinada uma energia de ativação de (0.68 ± 0.04) eV, compatível com mecanismo de condução através de *hopping* de elétrons entre estados polarônicos ligados e não-ligados.

Tabela 26: Valores de condutividade obtidos para cada temperatura, na amostra compósita 90/10.

Temperatura (°C)	Ln(σ)
18	3.16032
28	2.40313
34	2.50646
40	2.37422
50	2.50828
75	3.16454
100	3.8026
125	4.54892
150	5.47122
175	6.24064
200	7.13664

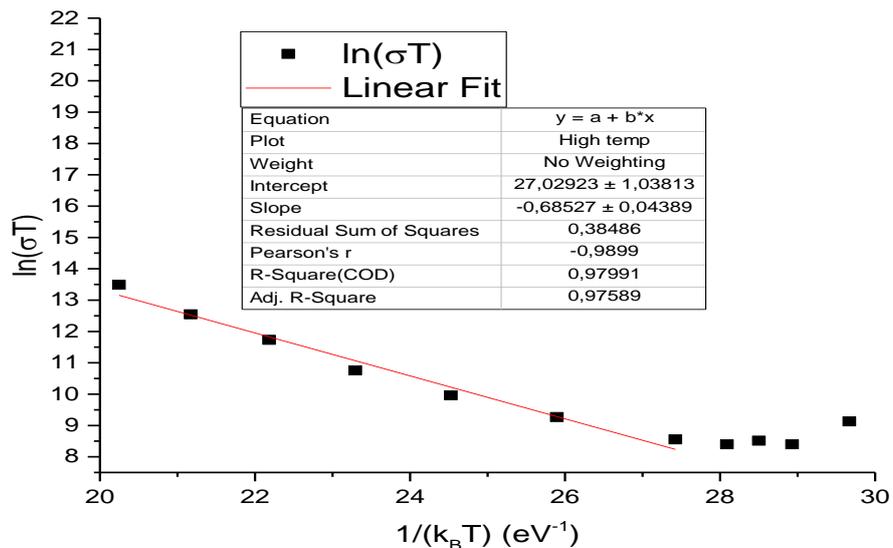


Figura 78: Ajustes lineares efetuados ao gráfico de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ para a amostra compósita 90/10.

Podem ser analisadas as ordenadas na origem para os ajustes lineares aos gráficos de $\ln(\sigma_{DC} \cdot T)$ vs $1/k_B T$ realizado para todas as amostras. Na amostra compósita 60/40, obteve-se uma ordenada na origem de (35.5 ± 0.8) , enquanto que nas outras amostras a ordenada na origem é compatível com as das outras amostras: (26 ± 1) , (26.8 ± 0.8) e (27 ± 1) , respetivamente. Isto é indicativo que, abaixo dos 30% de CFO, o principal contribuidor para a condução do material é a fase de LNO.

4.5. Nanofibras de LNO

Foi sintetizada uma amostra de nanofibras de LNO a partir da solução de LNO descrita na introdução da secção 4 de modo a testar a hipótese de que a temperatura de recozimento selecionada foi excessiva para as amostras com maior quantidade de LNO, uma vez que é sabido de trabalhos anteriores que as condições ideais de recozimento para nanofibras de LNO são 2h a 500°C [64].

4.5.1. Difração de raios-X

Foi realizada difração de raios-X na amostra sintetizada, a partir da qual se obteve o difratograma representado na Figura 79.

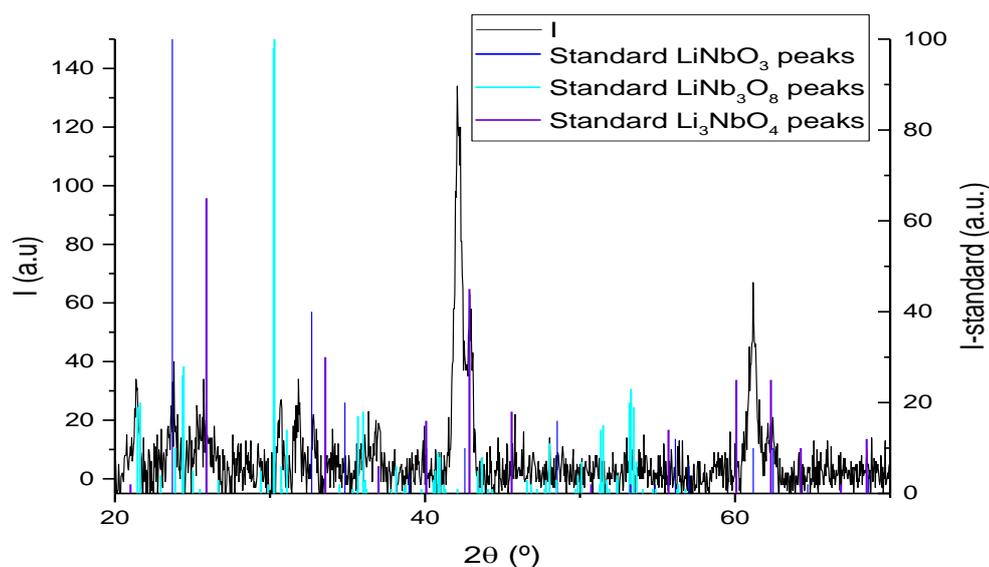


Figura 79: Difratograma obtido para as fibras de LNO recozidas a 650°C. Valores standard retirados de [42], [65] e [66].

Como se observa na Figura 79, o uso de 650°C como temperatura de recozimento para uma amostra pura de nanofibras de LNO é excessiva, levando ao aparecimento de outras estruturas cristalinas compostas por Li, Nb e O.

Comparando os resultados obtidos para esta amostra com os resultados obtidos para as amostras compósitas, é possível afirmar que a presença da fase de CFO, ainda que em relativa

pequena quantidade, leva a que seja necessária uma maior temperatura de recozimento para a coalescência e cristalização da fase de LNO, uma vez que em todos os difratogramas obtidos para as amostras compósitas, as estruturas cristalinas presentes correspondiam às estruturas pretendidas para as duas fases.

A título de exemplo, mostra-se o difratograma obtido para uma amostra de nanofibras de LNO recozido a 500°C, obtido num trabalho anterior [59]. Neste é possível verificar que os picos criados pela estrutura cristalina da amostra são consistentes com os esperados teoricamente, além de apresentarem uma elevada intensidade quando comparados aos picos de ruído.

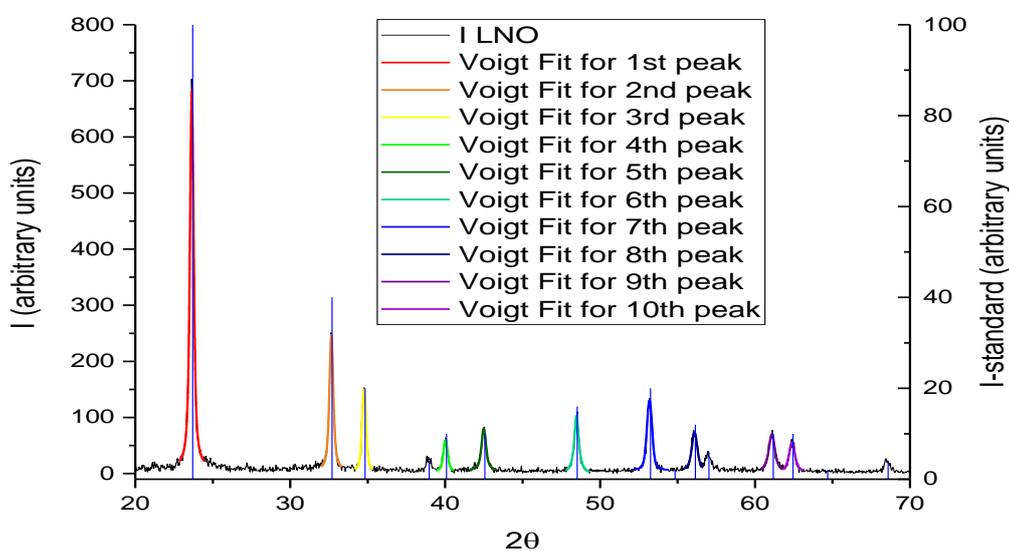


Figura 80: Difratograma obtido para as fibras de LNO recozidas a 500°C.

4.5.2. Microscopia eletrônica de varrimento e Espectroscopia de dispersão de energias

A amostra foi ainda submetida a análises SEM e EDS, de modo a verificar a sua morfologia e composição estequiométrica.

4.5.2.1. Morfologia e estrutura da amostra

A partir da análise SEM, foi possível a imagem mostrada na Figura 81, através da qual é possível retirar conclusões sobre a estrutura da amostra.

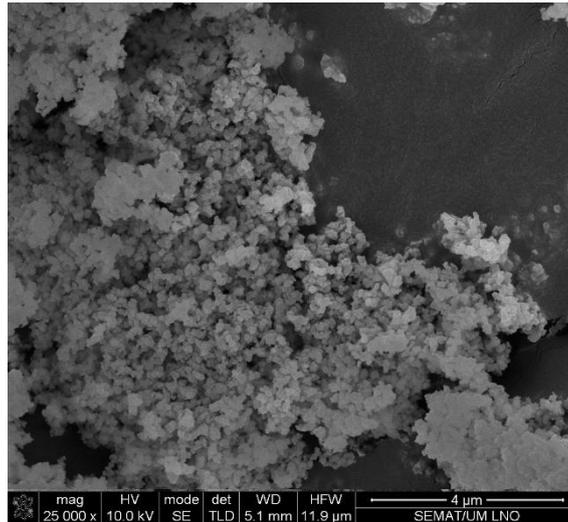


Figura 81: Imagem SEM da amostra de nanofibras recozida a 650°C.

Como é visível na Figura 81, não existe, na amostra, a estrutura de nanofibras, à semelhança do que ocorreu na amostra de fibras compósitas com proporção 90/10. Este resultado vem corroborar a hipótese apresentada anteriormente de que a temperatura de recozimento selecionada para esta amostra foi excessiva para a conservação da estrutura de fibras pretendida. Esta temperatura não é, no entanto, excessiva no que toca a degradação da estrutura cristalina da amostra compósita, como foi possível verificar.

4.5.2.1. Estequiometria da amostra

De forma a verificar que a variação da estrutura da amostra não foi promovida por nenhuma contaminação, foi realizada a análise EDS, cujo resultado é mostrado na Figura 82. Não foram detetadas quaisquer contaminações na amostra, uma vez que, com exceção do pico de carbono proveniente da fita de carbono, todos os picos observados correspondem a Nb e O, os elementos presentes em LNO que era possível detetar.

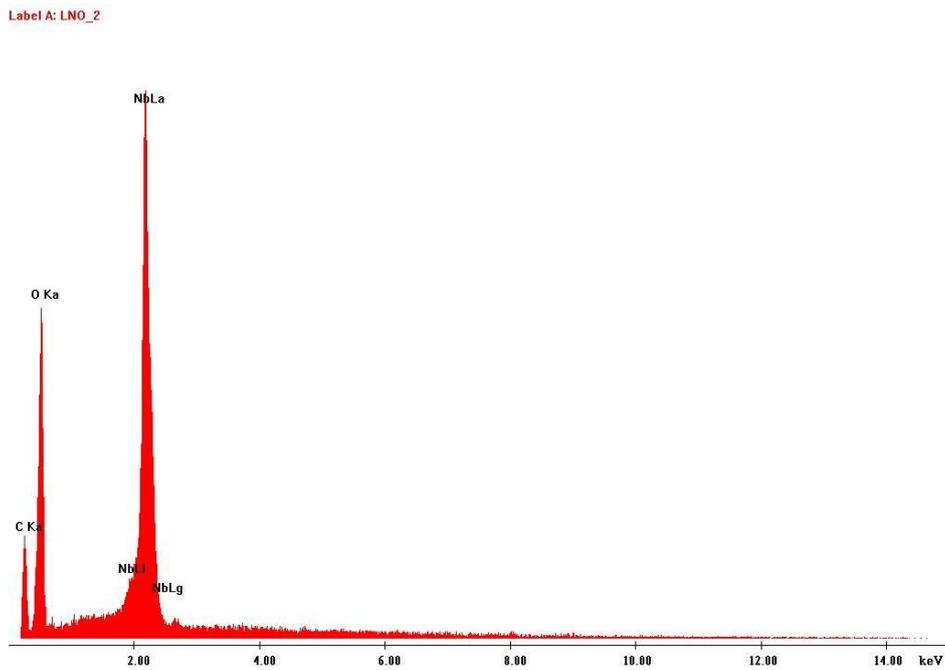


Figura 82: Análise EDS da amostra de nanofibras de LNO.

A estequiometria da amostra é comparada com a estequiometria esperada na Tabela 3.

Tabela 27: Estequiometria da amostra e comparação com estequiometria teórica para a amostra de LNO.

Elemento	% atômica teórica	% atômica na amostra
Nb	25	17.64
O	75	82.36

As proporções estequiométricas obtidas são consistentes com o que era esperado, em teoria, sabendo que, não sendo possível detetar átomos de Li, 1 em cada 4 átomos detetados seriam átomos de Nb. Assim, é possível confirmar a análise feita aos resultados da difração de raios-X da presente amostra, isto é, que sem a presença da fase de LNO, a temperatura de recozimento utilizada leva à formação de outros compósitos que não o LNO que apresentam estrutura cristalina diferente.

5. Conclusões

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho e apontadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Foram sintetizados, neste trabalho, materiais multiferróicos, constituídos por nanofibras compósitas com uma fase ferroelétrica e uma fase magnetostritiva. As nanofibras foram sintetizadas através de eletrospinning de uma solução com elevada viscosidade resultante da mistura de 2 soluções preparadas individualmente, contendo LNO e CFO, respetivamente. As nanofibras foram, posteriormente, sujeitas a um recozimento térmico de 650°C de modo a permitir a coalescência e cristalização das fases de LNO e CFO.

De modo a estudar a influência da presença de CFO na amostra, foram preparadas amostras com diferentes percentagens estequiométricas, nomeadamente, 40%, 30%, 20%, 10% e 0% de CFO.

Através da difração de raios-X foi possível confirmar o acoplamento mecânico entre as fases de LNO e CFO, uma vez que ambas as redes cristalinas apresentavam deformação e alteração dos parâmetros de rede, em todas as amostras compósitas. Foi ainda possível verificar que a presença de CFO no material, leva a uma necessidade de mais energia na cristalização da estrutura romboédrica hexagonal de LNO, já que se comprovou que a utilização de 650°C como temperatura de recozimento de nanofibras de LNO sozinho leva à formação de estruturas cristalinas diferentes da pretendida.

Através da análise da espectroscopia de dispersão de energias, foi possível verificar que nenhuma das amostras possuía qualquer tipo de contaminação, sendo de notar que em todas as análises foi detetado carbono proveniente da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao porta-amostras.

Através da análise de microscopia eletrónica de varrimento, observou-se que se sintetizaram fibras com diâmetros na ordem das centenas de nanómetros, com concentração de CFO até aos 20%. Para concentrações mais baixas, verificou-se que a temperatura de recozimento escolhida promove a fusão entre nanofibras devido ao crescimento dos grãos de LNO. Observou-se, ainda, uma tendência geral de crescimento dos grãos com a diminuição da concentração de

CFO, compatível com a hipótese de que a presença da fase de CFO leva à necessidade de mais energia disponível para a coalescência dos átomos da fase de LNO.

As propriedades dielétricas das amostras sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, para temperaturas entre 15 e 200°C e para frequências do campo alternado entre 10Hz e 3MHz. Verificou-se que a variação da permitividade dielétrica com a frequência é bem descrita pelo modelo de Havriliak-Negami, tendo-se modelizado e ajustado o módulo elétrico imaginário das amostras a este modelo. Foi também determinada a condutividade das amostras e estudada a sua dependência com a temperatura e com a concentração de CFO.

Ao serem obtidas as energias de ativação das relaxações e das conduções, verificou-se que o principal mecanismo de condução no material é o *hopping* eletrônico entre estados polarônicos do LNO, tendo-se verificado o surgimento de uma terceira relaxação a temperaturas mais elevadas resultante de *hoppings* eletrônicos em sítios intersticiais octaédricos da rede de CFO, mediados por átomos de oxigênio.

Foi ainda verificado que, abaixo dos 30% estequiométricos da fase de CFO, o principal contribuinte para o comportamento condutivo do material é a fase de LNO, uma vez que o declive e a ordenada na origem do ajuste linear a altas temperaturas, para determinar a energia de ativação condutiva, não sofre uma alteração significativa para as amostras com concentrações estequiométricas de CFO iguais ou inferiores a 30%.

Em trabalhos futuros deve ser procurado um polímero com maior peso molecular que permita conferir a mesma viscosidade à solução precursora com menos quantidade utilizada, levando a uma menor alteração do volume da solução, além de se dever procurar encontrar a temperatura de recozimento ideal para concentrações da fase de CFO menor.

Finalmente, tendo sido claramente demonstrada a possibilidade de desenvolver estas nanoestruturas, neste trabalho, e sendo conhecidos os parâmetros de preparação, dever-se-á, agora, proceder à caracterização magnética e magnetoelétrica das amostras. Deste modo, será possível estudar, não só o acoplamento magnetoelétrico com mais detalhe, mas também estudar as valências magnéticas do material.

6. Referências

- [1] K. Raidongia, A. Nag, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, "Multiferroic and magnetoelectric properties of core-shell CoFe₂O₄@BaTiO₃ nanocomposites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 6, p. 62904, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3478231.
- [2] S. Gollapudi, M. Popov, F. Chavez, S. Hamilton, P. Lehto, and G. Srinivasan, "Controlled self-assembly of multiferroic core-shell nanoparticles exhibiting strong magneto-electric effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 52901, Feb. 2014, doi: 10.1063/1.4863690.
- [3] N. A. Spaldin and R. Ramesh, "Advances in magnetoelectric multiferroics," *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 203–212, 2019, doi: 10.1038/s41563-018-0275-2.
- [4] S. Shevlin, "Multiferroics and the path to the market," *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 191–192, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0295-6.
- [5] J. F. Scott, "Data storage. Multiferroic memories.," *Nature materials*, vol. 6, no. 4. England, pp. 256–257, Apr. 2007. doi: 10.1038/nmat1868.
- [6] S. Zuo *et al.*, "Ultrasensitive Magnetoelectric Sensing System for Pico-Tesla MagnetoMyoGraphy," *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.*, vol. 14, no. 5, pp. 971–984, 2020, doi: 10.1109/TBCAS.2020.2998290.
- [7] M. Bichurin *et al.*, "Magnetoelectric Magnetic Field Sensors: A Review," *Sensors*, vol. 21, no. 18. 2021. doi: 10.3390/s21186232.
- [8] H. Lin *et al.*, "Integrated Magnetics and Multiferroics for Compact and Power-Efficient Sensing, Memory, Power, RF, and Microwave Electronics," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 7, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1109/TMAG.2016.2514982.
- [9] D. N. Astrov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnetics," *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, no. 3, pp. 708–709, 1960.
- [10] P. Curie, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique," *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 3, no. 1, pp. 393–415, 1894.
- [11] N. A. Hill, "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104,

- no. 29, pp. 6694–6709, Jul. 2000, doi: 10.1021/jp000114x.
- [12] J. van Suchtelen, “PRODUCT PROPERTIES : A NEW APPLICATION OF COMPOSITE MATERIALS,” 2014.
- [13] M. Luennemann, U. Hartwig, G. Panotopoulos, and K. Buse, “Electrooptic properties of lithium niobate crystals for extremely high external electric fields,” *Appl. Phys. B*, vol. 76, no. 4, pp. 403–406, 2003, doi: 10.1007/s00340-003-1123-9.
- [14] A. V Syuy, N. V Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, D. S. Shtarev, and N. N. Prokopiv, “Optical properties of lithium niobate crystals,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 156, pp. 239–246, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.136>.
- [15] A. V Yatsenko, S. V Evdokimov, M. N. Palatnikov, and N. V Sidorov, “Features of the Electrical Properties of Lithium Niobate Crystals Grown from a Melt Containing K₂O Flux,” *Phys. Solid State*, vol. 61, no. 7, pp. 1211–1217, 2019, doi: 10.1134/S106378341907031X.
- [16] K. K. Wong, *Properties of lithium niobate / edited by K.K. Wong*. Stevenage, Herts. ; IEE, 2002.
- [17] Z. Hanani, “Design of flexible lead-free ceramic/biopolymer composite for energy storage and energy harvesting applications,” , Tese de Doutorado, Universidade Cadi Ayyad e Universidade de Bordeaux, 2020.
- [18] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. G. Subhadra, “Micro- and macro-properties of solids : thermal, mechanical and dielectric properties,” Springer Berlin, Heidelberg, 2006.
- [19] G. G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, 1st editio. CRC Press. doi: <https://doi.org/10.1201/9780203912270>.
- [20] K. C. Kao, “Dielectric Phenomena in Solids,” *Dielectr. Phenom. Solids*, pp. 1–581, Mar. 2004.
- [21] R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [22] F. Kremer and A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2003. doi: 10.1007/978-3-642-56120-7.

- [23] J. M. G. C. A. Barbosa, "Nano-estruturas compósitas multiferróicas," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2013.
- [24] R. B. Nuernberg, "Numerical comparison of usual Arrhenius-type equations for modeling ionic transport in solids," *Ionics (Kiel)*, vol. 26, no. 5, pp. 2405–2412, 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03243-7.
- [25] M. T. Dove, *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*. Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [26] S. Sanna and W. Schmidt, "Ferroelectric Phase Transition in LiNbO₃: Insights From Molecular Dynamics," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 59, pp. 1925–1928, Sep. 2012, doi: 10.1109/TUFFC.2012.2408.
- [27] C. Lichtensteiger, M. Dawber, and J.-M. Triscone, "Physics of ferroelectrics: A modern perspective," *Top. Appl. Phys.*, vol. 105, Jan. 2007.
- [28] A. F. Devonshire, "Theory of ferroelectrics," *Adv. Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 85–130, Apr. 1954, doi: 10.1080/00018735400101173.
- [29] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [30] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [31] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [32] R. M. Thankachan and R. Balakrishnan, "Chapter 8 - Synthesis Strategies of Single-Phase and Composite Multiferroic Nanostructures," in *Micro and Nano Technologies*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. B. T.-S. of I. N. Thomas, Eds. Woodhead Publishing, 2018, pp. 185–211. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00008-7>.
- [33] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, "The evolution of multiferroics," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, p. 16046, Jul. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.46.
- [34] L. W. Martin *et al.*, "Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434220, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434220.
- [35] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials,"

Nature, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006, doi: 10.1038/nature05023.

- [36] C. W. Nan, M. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic Magnetolectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 31101, Feb. 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [37] “ICDD, Inorganic Database, PDF number 22-1086.” 2005.
- [38] A. Miszczyk, “Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 58, pp. 13–21, Jan. 2011, doi: 10.1108/00035591111097657.
- [39] J. Barbosa, B. G. Almeida, J. A. Mendes, A. G. Rolo, J. P. Araújo, and J. B. Sousa, “Nanogranular BaTiO₃–CoFe₂O₄ thin films deposited by pulsed laser ablation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 09M101, Apr. 2007, doi: 10.1063/1.2712167.
- [40] C. N. Chinnasamy *et al.*, “Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2862–2864, Sep. 2003, doi: 10.1063/1.1616655.
- [41] R. S. Weis and T. K. Gaylord, “Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure,” *Appl. Phys. A*, vol. 37, no. 4, pp. 191–203, 1985, doi: 10.1007/BF00614817.
- [42] “ICDD, Inorganic Database, PDF number 20-631.” 2012.
- [43] L. Gui, “Periodically Poled Ridge Waveguides and Photonic Wires in LiNbO₃ for Efficient Nonlinear Interactions,” University of Paderborn, 2010.
- [44] N. G. Rim, C. S. Shin, and H. Shin, “Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering,” *Biomed. Mater.*, vol. 8, no. 1, p. 14102, Feb. 2013, doi: 10.1088/1748-6041/8/1/014102.
- [45] SpinAid, “SpinAid: Healing Through Electrospinning,” 2022. <http://spinaid.weebly.com/electrospinning.html>
- [46] Y. Liu, J.-H. He, J. Yu, and H. Zeng, “Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers,” *Polym. Int. - POLYM INT*, vol. 57, pp. 632–636, Apr. 2008, doi: 10.1002/pi.2387.
- [47] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete*

- Science and Technology: Principles, Techniques and Applications*. Elsevier Science, 2001.
- [48] E. Thomas, "Crystal Growth and the Search for Highly Correlated Ternary Intermetallic Antimonides and Stannides," Nov. 2006.
- [49] B. M. Silva, "Nanoestruturas compósitas magnéticas por ablação laser," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2019.
- [50] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, Jul. 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.
- [51] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading - USA: Addison-Wesley, 1956.
- [52] N. Instruments, "Components in a SEM." <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electronmicroscopy/components/>. (accessed Jun. 23, 2019).
- [53] E. H. S. Burhop, *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*. Cambridge University Press, 2014.
- [54] L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 11, p. 1826, Nov. 2000, doi: 10.1088/0957-0233/11/12/703.
- [55] Britannica, "Scanning electron microscope." <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. (accessed Jun. 23, 2019).
- [56] G. Höflinger and Leica Microsystems, "Brief Introduction to Coating Technology for Electron Microscopy," 2013. <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/brief-introduction-to-coating-technology-for-electron-microscopy/> (accessed Jan. 03, 2022).
- [57] SEMAT, "T. NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)." http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_1.htm (accessed Jan. 03, 2022).
- [58] M. Coşkun, Ö. Polat, F. M. Coşkun, Z. Durmuş, M. Çağlar, and A. Türüt, "The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO₃ and LaCr_{0.90}Ir_{0.1003} perovskites," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 9, pp. 4634–4648, 2018, doi:

10.1039/C7RA13261A.

- [59] T. Rodrigues, “Nanofibras multifuncionais por electrospinning, para aplicação em dispositivos,” Relatório de projeto, Universidade do Minho, 2019.
- [60] T. Granzow, “Polaron-mediated low-frequency dielectric anomaly in reduced LiNbO₃:Ti,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 2, p. 22903, Jul. 2017, doi: 10.1063/1.4990389.
- [61] R. K. Panda and D. Behera, “Investigation of electric transport behavior of bulk CoFe₂O₄ by complex impedance spectroscopy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 481–486, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.195>.
- [62] O. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, and B. Schöke, “Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 123201, Mar. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/12/123201.
- [63] I. Mhaouech and L. Guilbert, “Temperature dependence of small polaron population decays in iron-doped lithium niobate by Monte Carlo simulations,” *Solid State Sci.*, vol. 60, pp. 28–36, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.002>.
- [64] P. M. Rêgo, “Micro- e Nanofibras com propriedades multiferróicas,” Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- [65] “ICDD, Inorganic Database, PDF number 36-307.” 2012.
- [66] “ICDD, Inorganic Database, PDF number 16-459.” 2012.