

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em
compósitos magnetoelétricos**

Alexandre José Gualdi

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

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Carlos – SP

Abril/2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G911md Gualdi, Alexandre José.
Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em
compósitos magnetoelétricos / Alexandre José Gualdi. --
São Carlos : UFSCar, 2014.
112 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Magnetismo. 2. Magnetoelasticidade. 3.
Magnetoestricção. 4. Relaxação magnética. 5.
Magnetização. 6. Suscetibilidade magnética. I. Título.

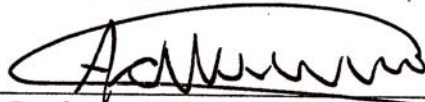
CDD: 538 (20^a)

Alexandre José Gualdi

Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para a
obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 01 de Abril de 2014

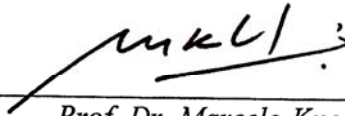
BANCA EXAMINADORA



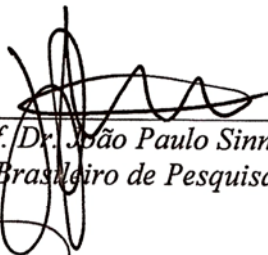
Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos-DF



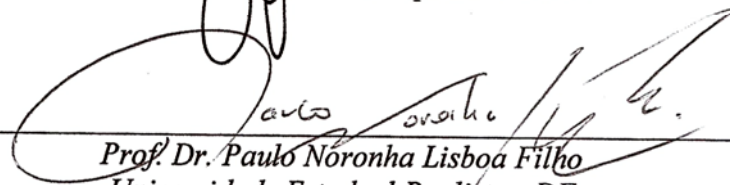
Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.
Universidade Federal do Paraná-DF



Prof. Dr. Marcelo Knobel.
Universidade Estadual de Campinas – IFGW



Prof. Dr. João Paulo Sinnecker
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas



Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
Universidade Estadual Paulista - DF

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por tudo, pelas minhas conquistas, pelas minhas derrotas, pelos amigos que criei e que levarei pela vida inteira.

Ao professor Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, por ter me dado a oportunidade de poder estar trabalhando com ele, desde meu trabalho de graduação até hoje. Agradeço pela confiança depositada em mim, pela estrutura que me foi fornecida para a realização do meu trabalho e, acima de tudo, a amizade que foi criada ao longo desse período.

Ao Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo, pela ajuda, discussões, profissionalismo e amizade.

Ao Prof. Dr. Wilson Ortiz e Prof. Dr. Fabiano Colauto, pelas discussões e amizade.

Ao Fábio e à Prof. Dra. Ducinei pela cooperação, dedicação ao trabalho e a amizade.

Ao Prof. Dr. Amar Bhalla e Prof^a. Dra. Ruyan Guo pelo acolhimento nos EUA, pela ajuda e pela amizade. Obrigado pela oportunidade de trabalhar com vocês.

Ao Prof. Dr. Andrea Gauzzi pelo acolhimento em Paris, pela ajuda amizade.

Ao Cláudio Raffa, por ter suportado minhas exigências para a criação dos sistemas utilizados e todo o suporte técnico para a realização dos meus trabalhos. Além disso, agradeço a amizade conquistada ao longo desses anos.

Aos meus amigos de laboratório: Andre, Angelo, Cesar, Danusa, Driele, Gustavo, Jessica, Korllvary, Leonardo, Marlon, Maycon, Pedro Schio e Vinicius, pela amizade e companheirismo, discussões e divertimentos.

Aos meus amigos: Ruamporn, Rattiyakorn, Panupong, Sa Aurora, Keith, Neung, Kornkamol, Benz, Madhuparna e Rob amizade.

Às secretárias Jô e Renata, pelo suporte administrativo e pela amizade.

Aos meus amigos da igreja Santo Antonio: Alessandra, Clayton, Eloise, Eva, ,Julia, Giulia, Luciana, Maycon, Prof. Milton Capelato, Pr. Márcio, Renato, Simone, Tati e a todos que me acolheram com muito carinho.

Ao Euzébio, Sônia, Ademir, Cláudia, Vinicius, Ana e Júlio, pelo acolhimento aqui em São Carlos e pela amizade.

Ao João, Almir, Rodolfo, Sueli e Marjorie, pelo acolhimento, carinho e atenção. Obrigado pela amizade e pelos bons momentos juntos.

À minha esposa Renata, pelo carinho, apoio, atenção e compreensão. Muito obrigado por tudo, te amo.

Aos meu avós José Gualdi (*in memorian*), Araci R. Gualdi (*in memorian*), e Dirce Salatini Dejavite. Muito obrigado por tudo.

À minha irmã Fábيا e ao meu cunhado Wilson, muito obrigado pelo carinho, atenção e apoio.

Aos meu pais, José e Clarice, exemplos de vida, meus ídolos. Agradeço pela vida que me deram, pela oportunidade e apoio nos estudos. Pelo carinho, amor, atenção, dedicação e tudo. Amo vocês.

Gostaria de agradecer à FAPESP (Fundação de Amparado à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desse projeto (processo 2010/00040-4).

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

Resumo

Nessa tese de doutorado desenvolvemos modelos de magnetização dinâmica com o objetivo de relacionar as propriedades magnetoestrictivas e magnetoelétricas de compósitos multiferróicos do tipo $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/CFO) e $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/NFO) sinterizados por prensagem à quente. Para validação dos modelos propostos foram realizadas medidas de magnetização, suscetibilidade magnética, magnetoestrictão e efeito magnetoelétrico.

Observamos que a magnetização de saturação diminui e o campo coercivo aumenta quando comparamos essas grandezas com amostras de ferrita não imersas na matriz ferroelétrica.. Medidas de suscetibilidade AC em função do campo magnético com diferentes frequências mostraram que não há mudança no valor da componente em fase na temperatura de 5 K.

Nas Medidas de magnetoestrictão em função do campo magnético em diferentes temperaturas nas amostras de PMN-PT/CFO e CFO mostraram que o comportamento magnetoestrictivo não era apenas proporcional ao quadrado da magnetização. Para explicar os resultados introduzimos no modelo termos de stress e piezomagnetismo na equação da energia livre de Gibbs.

Nas medidas de efeito magnetoelétrico observamos uma forte dependência na resposta da amostra em função da frequência do campo magnético AC e da temperatura. Propusemos que essa dependência está associada à população dos níveis de energia da fase ferromagnética que não contribuem diretamente para o efeito magnetoestrictivo e consideramos que nesse caso o sistema se encontra na condição adiabática. A partir dessas hipóteses, foi possível descrever essa dependência do efeito magnetoelétrico.

Abstract

In this thesis we study the magnetic properties of the multiferroic composite $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/CFO) sintered by hot forging. Magnetization as a function of magnetic field, magnetoelectric effect and magnetostriction effect measurement were carried out at different temperatures.

In the magnetization measurements there was a decrease in the value of the saturation magnetization and an increase in the value of the coercive field when compared with a sample of pure ferrite. AC susceptibility as a function of magnetic field measurements showed no change in the value of the in-phase component as a function of the frequency for measurements performed at 5 K.

Magnetostriction as a function of the temperature of the samples PMN-PT/CFO and pure CFO measurements showed that the standard model that describes the magnetostrictive behavior was not sufficient to describe the obtained results. To explain the behavior of the magnetostriction was necessary to introduce terms of stress and piezomagnetism in the Gibbs free energy equation. Thus, it was possible to describe the behavior of these materials both at 300 K as at 5 K.

In the magnetoelectric effect measurements it was observed that there is a strong dependence on the behavior of the curve with the frequency of the AC magnetic field and temperature. This dependence is associated with the population of the energy levels of the ferromagnetic phase that does not contribute to the magnetostrictive effect. Based on the adiabatic susceptibility model, it was able to describe this dependence in the magnetoelectric effect. Furthermore, we measured the magnetoelectric effect of the composite $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/NFO) and compared with the previously results. We didn't observe the same frequency dependence as in the composite sintered with CFO. This result is associated with the spin/orbit energy levels stabilization.

Índice

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 10 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 14 |
| 2.1 | Materiais Multiferróicos | 14 |
| 2.1.1 | Magnetoelasticidade..... | 14 |
| 2.1.2 | Acoplamento Magnetoelétrico | 20 |
| 2.2 | Materiais Ferroelétricos | 24 |
| 2.3 | Materiais Magnéticos | 29 |
| 2.3.1 | Magnetismo | 29 |
| 2.3.2 | Magnetização dependente do tempo..... | 35 |
| 2.3.3 | Magnetoestricção..... | 45 |
| 3 | Técnicas Experimentais..... | 51 |
| 3.1 | Medidas de magnetoestricção | 51 |
| 3.2 | Técnica de medida do efeito Magnetoelétrico | 57 |
| 3.3 | Magnetometria..... | 61 |
| 3.4 | Amostras..... | 64 |
| 4 | Magnetização e Magnetoestricção | 68 |
| 4.1 | Caracterização Magnética | 68 |
| 4.2 | Medidas de Magnetoestricção | 75 |
| 4.2.1 | Introdução | 75 |
| 4.2.2 | Modelo para descrever o comportamento magnetostrictivo | 76 |
| 4.2.3 | Aplicação do modelo..... | 81 |
| 4.2.4 | Discussão | 84 |
| 4.2.5 | Conclusões Parciais | 86 |
| 5 | Medidas Magnetoelétricas..... | 87 |
| 5.1.1 | Introdução..... | 87 |
| 5.1.2 | Procedimentos experimentais..... | 87 |
| 5.1.3 | Resultados | 88 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1.4 | Modelo para descrever o comportamento magnetoelétrico..... | 92 |
| 5.1.5 | Aplicação do modelo..... | 97 |
| 5.1.6 | Discussão | 98 |
| 5.1.7 | Conclusões Parciais | 104 |
| 6 | Conclusão | 105 |
| 7 | Referências | 107 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.1.1 - DIFERENTES TIPOS DE EFEITOS RELACIONADOS AOS MATERIAIS (ADAPTADO DE [1])..... | 10 |
| FIGURA 2.1.1 - RELAÇÃO ENTRE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E MATERIAIS MAGNETOELÉTRICOS ([8]). | 14 |
| FIGURA 2.1.2 - ESQUERDA) RESPOSTA ME DO COMPÓSITO $\text{BaTiO}_3\text{-CFO}$ EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO ([19])..... | 16 |
| FIGURA 2.1.3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM MATERIAL MAGNETOELÉTRICO ([7]). | 17 |
| FIGURA 2.1.4 - CONFIGURAÇÕES MAIS COMUNS ENTRE MATERIAIS FERROELÉTRICO E FERROMAGNÉTICO. A) COMPÓSITO PARTICULADO 0-3, B) COMPÓSITO LAMINADO 2-2 E C) COMPÓSITO FIBROSO 1-3 (ADAPTADO DE [9]). | 18 |
| FIGURA 2.1.5 - ESQUERDA) VARIAÇÃO DO COEFICIENTE ME LONGITUDINAL ($\alpha_{E3,3}$) E TRANSVERSO ($\alpha_{E3,1}$) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO DC PARA O COMPÓSITO PMN-PT/NFO COM 15%, 30% E 45% DE NFO: C_1 , C_2 E C_3 RESPECTIVAMENTE E À DIREITA) RESPOSTA ME LONGITUDINAL DE UM FILME FINO DE PZT/CFO SINTERIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS ([19, 20]). | 19 |
| FIGURA 2.1.6 - EFEITOS DA CONDUTIVIDADE DO GRÃO (σ_i) E DA MATRIZ (σ_m) SOBRE NA SIMULAÇÃO DOS COEFICIENTES ME. ([21])..... | 20 |
| FIGURA 2.1.7 - DEPENDÊNCIA COM O CAMPO MAGNÉTICO A) DOS COEFICIENTES MAGNETOESTRICTIVOS, λ_{11} E λ_{12} , E (B) DOS COEFICIENTES ME LONGITUDINAL ($\alpha_{E3,3}$) E TRANSVERSO ($\alpha_{E3,1}$) DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO SINTERIZADO COM 15%, 30% E 45% DE FERRITA; A_1 , A_2 E A_3 RESPECTIVAMENTE (COPIADO DE [36]). | 23 |
| FIGURA 2.2.1 - PROCESSOS DE POLARIZAÇÃO EM MATERIAIS FERROELÉTRICOS (ADAPTADO DE [1])..... | 24 |
| FIGURA 2.2.2 - EXEMPLO DE ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITA. A FÓRMULA QUÍMICA DA PEROVSKITA É DO TIPO ABO_3 . AS ESFERAS EM VERMELHO REPRESENTAM OS ÁTOMOS DO TIPO A ENQUANTO AS ESFERAS EM VERDE OS ÁTOMOS DO TIPO B. O OXIGÊNIO OCUPA O CENTRO DA CÉLULA CÚBICA NA POSIÇÃO $(1/2, 1/2, 0)$ | 26 |
| FIGURA 2.3.1 - SEPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE UM SISTEMA MAGNÉTICO DEVIDO À APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO (EFEITO ZEEMAN) [10]. | 30 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.3.2 - TIPOS DE ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS: A) PARAMAGNETISMO, B) FERROMAGNETISMO, C) ANTIFERROMAGNETISMO AND D) FERRIMAGNETISMO..... | 33 |
| FIGURA 2.3.3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO TIPO SPINEL (COPIADO DE [42]) | 34 |
| FIGURA 2.3.4 - MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO DA FERRITA DE COBALTO PURO (CFO) E DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO SINTERIZADO COM 15%, 30% E 45% DE FERRITA; A_1 , A_2 E A_3 RESPECTIVAMENTE (COPIADO DE [36]). | 35 |
| FIGURA 2.3.5 - A) VARIAÇÃO TEMPORAL DO CAMPO MAGNÉTICO E A B) RESPECTIVA VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO COM O TEMPO. (ADAPTADO DE [12]) | 36 |
| FIGURA 2.3.6 - DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DO FATOR DE PERDA OBSERVADO PARA O FE CONTENDO BAIXAS QUANTIDADES DE CARBONO. OS VALORES NUMÉRICOS SÃO AS FREQUÊNCIAS DO CAMPO AC (COPIADO DE [12]). | 38 |
| FIGURA 2.3.7 - COMPARAÇÃO ESQUEMÁTICA ENTRE AS POPULAÇÕES DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO EQUILÍBRIO E EXCITADO PARA UM SISTEMA DE DOIS NÍVEIS (ADAPTADO DE [13].)..... | 39 |
| FIGURA 2.3.8 - REPRESENTAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE SPIN T_s E DA REDE T_L ACOPLADAS VIA RELAXAÇÃO SPIN REDE (ADAPTADO DE [13])...... | 41 |
| FIGURA 2.3.9 - SIMULAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE E DA POTÊNCIA EM FUNÇÃO DE WT (COPIADO DE [13]). | 42 |
| FIGURA 2.3.10 - ESQUERDA) ESQUEMA DA TRANSIÇÃO ADIABÁTICA LANDAU-ZENER (COPIADO DE [44]) E DIREITA) REPRESENTAÇÃO DE AMBAS AS REGIÕES DISSIPATIVAS E NÃO DISSIPATIVAS. | 43 |
| FIGURA 2.3.11 - ESQUERDA) CURVA DE HISTERESE PARA A MOLÉCULA V_{15} BEM ISOLADA DO CRIOSTATO (COPIADO DE [43]) E DIREITA) CICLO DE HISTERESE PARA A MESMA MOLÉCULA, MAS NÃO BEM ISOLADA (COPIADO DE [44]). | 44 |
| FIGURA 2.3.12 - REPRESENTAÇÃO PARA OS DOIS PROCESSOS POSSÍVEIS DE RELAXAÇÃO DURANTE O PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO DINÂMICA. | 44 |
| FIGURA 2.3.13 - EXEMPLOS DE CURVA DE MAGNETOESTRÍCÇÃO DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS POLICRISTALINAS EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (COPIADO DE [47]). | 46 |
| FIGURA 2.3.14 - REPRESENTAÇÃO DO TENSOR DE ESTRESSE A_{ij} | 47 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.1.1 - ESQUEMA DA CÉLULA CAPACITIVA DESENVOLVIDA POR CAMARGO ET AL. | 51 |
| FIGURA 3.1.2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CÉLULA CAPACITIVA DESENVOLVIDA..... | 52 |
| FIGURA 3.1.3 - REPRESENTAÇÃO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA. A AMOSTRA É COLOCADA EM CONTATO COM UMA PLACA MÓVEL E A BASE DA CÉLULA. UMA MOLA MANTÉM A AMOSTRA EM CONTATO COM A PLACA MÓVEL INDEPENDENTEMENTE SE HOUVER UM MOVIMENTO DE CONTRAÇÃO OU EXPANSÃO. | 53 |
| FIGURA 3.1.4 - ESQUEMA DE OPERAÇÃO DA CÉLULA CAPACITIVA..... | 53 |
| FIGURA 3.1.5 - MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE MAGNETOESTRÍCÇÃO. | 54 |
| FIGURA 3.1.6 - REPRESENTAÇÃO EM 3D DA CÉLULA DESENVOLVIDA. | 55 |
| FIGURA 3.1.7 - MONTAGEM DA AMOSTRA NA CÉLULA CAPACITIVA. | 55 |
| FIGURA 3.1.8 - CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DAS PLACAS DA CÉLULA CAPACITIVA. EXISTEM DIFERENTES VARIAÇÕES DE CAPACITÂNCIA, ΔC , PARA O MESMO DESLOCAMENTO ΔL | 56 |
| FIGURA 3.1.9 - VARIAÇÃO RELATIVA DA ESPESSURA DE UMA AMOSTRA DE NÍQUEL POLICRISTALINO. O VALOR DE SATURAÇÃO É DE -45×10^{-6} PARA CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DA ORDEM DE 3000 OE. | 57 |
| FIGURA 3.2.1 - ESQUEMA DA TÉCNICA DE MEDIÇÃO DO EFEITO ME USANDO A CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL NO PPMS. | 58 |
| FIGURA 3.2.2 - ESQUEMA DA TÉCNICA DE MEDIÇÃO DO EFEITO ME USANDO A CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL NO VSM..... | 58 |
| FIGURA 3.2.3 - REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO (θ) FORMADA ENTRE O VETOR POLARIZAÇÃO ELÉTRICA E DO CAMPO MAGNÉTICO..... | 59 |
| FIGURA 3.2.4 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA MEDIDAS DE EFEITO MAGNETOELÉTRICO. PRIMEIRO, UMA FINA CAMADA DE OURO É DEPOSITADO (ESQUERDA) E, EM SEGUIDA, OS FIOS SÃO COLADOS USANDO EPÓXI PRATA (À DIREITA). | 60 |
| FIGURA 3.2.5 - DETALHE DA FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA MEDIDAS DE EFEITO MAGNETOELÉTRICO NO PPMS. | 60 |
| FIGURA 3.2.6 - DETALHE DA FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA MEDIDAS DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO NO VSM..... | 61 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.3.1 - PPMS A) SEÇÃO TRANSVERSAL DO CRIOSTATO E B) MÓDULO DE MAGNETOMETRIA. | 62 |
| FIGURA 3.3.2 - DETALHE DE FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA AS MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO. A AMOSTRA É PRESA EM UM CANUDO PLÁSTICO UTILIZANDO UMA LINHA DE ALGODÃO. | 62 |
| FIGURA 3.3.3 - OPERAÇÃO DA TÉCNICA DE MAGNETOMETRIA POR EXTRAÇÃO. A AMOSTRA MAGNETIZADA É MOVIDA ENTRE DUAS BOBINAS DE DETECÇÃO. A CORRENTE INDUZIDA, DEVIDO À LEI DE INDUÇÃO DE FARADAY, É PROPORCIONAL À MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA. | 63 |
| FIGURA 3.3.4 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MPMS2-VSM (COPIADO DO MANUAL DA QUANTUM DESIGN)..... | 64 |
| FIGURA 3.4.1 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X DOS COMPÓSITOS PMN-PT/CFO (1) E PMN-PT/NFO(2) SINTERIZADOS POR Prensagem à quente à 1050°C, por 0.5h. O INSETE MOSTRA A IMAGEM DE MEV DA SUPERFÍCIE DO COMÓSITO. A IDENTIFICAÇÃO PICOS ESTÁ RELACIONADA COM OS ARQUIVOS JCPDS ,# 22-1086 (CFO), #39-1007 (PMN-PT) E 44-1485 (NFO) (COPIADO DE [51])..... | 65 |
| FIGURA 3.4.2 - EM FASE (LINHA CONTÍNUA) E FORA DE FASE (LINHA A TRACEJADA) DAS COMPONENTES DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA. AS SETAS INDICAM O AUMENTO DE FREQUÊNCIA (COPIADO DE [51]).. | 67 |
| FIGURA 4.1.1 - A) MAGNETIZAÇÃO COMO FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA O COMPÓSITO PMN-PT/CFO. B) DEPENDÊNCIA DAS MAGNETIZAÇÕES REMANENTE E SATURAÇÃO E DO CAMPO COERCIVO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA..... | 68 |
| FIGURA 4.1.2 - MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA DO CFO PURO. B) DEPENDÊNCIA DAS MAGNETIZAÇÕES REMANENTE E SATURAÇÃO E DO CAMPO COERCITIVO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. | 70 |
| FIGURA 4.1.3 - COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO E DO CFO PURO EM A) 300 K E EM B) 5 K..... | 71 |
| FIGURA 4.1.4 - COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO CFO PURO E DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. | 72 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.1.5 - COMPONENTES EM FASE E FORA DE FASE DA SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO DC EM DIFERENTE FREQUÊNCIA PARA O COMPÓSITO PMN-PT/CFO À 300 K COM AMPLITUDE DE 10 OE. | 73 |
| FIGURA 4.1.6 - COMPONENTES EM FASE E FORA DE FASE DA SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO DC EM DIFERENTE FREQUÊNCIA PARA O COMPÓSITO PMN-PT/CFO À 5 K COM AMPLITUDE DE 10 OE. | 74 |
| FIGURA 4.2.1 - EIXO DE COORDENADAS PARA UMA AMOSTRA FINA. | 77 |
| FIGURA 4.2.2 - MAGNETIZAÇÃO (A) E MAGNETOESTRÍCÇÃO NORMALIZADA (B) EM DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DO CFO EM 300 K. A LINHA CONTÍNUA (B) REFERE-SE AO MODELO UNMM E LINHA TRACEJADA PARA O MODELO SQMM. O INSETE EM (A) MOSTRA DETALHES DA CURVA DE HISTERESE. A NORMALIZAÇÃO DA MAGNETOESTRÍCÇÃO FOI FEITA EM 10 KOE..... | 81 |
| FIGURA 4.2.3 - MAGNETIZAÇÃO (A) E MAGNETOESTRÍCÇÃO NORMALIZADA (B) EM DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM 300 K. A LINHA CONTÍNUA (B) REFERE-SE AO MODELO SMM E LINHA TRACEJADA PARA O MODELO SQMM. O INSETE EM (A) MOSTRA DETALHES DA CURVA DE HISTERESE. A NORMALIZAÇÃO DA MAGNETOESTRÍCÇÃO FOI FEITA EM 25 KOE. | 82 |
| FIGURA 4.2.4 - MAGNETIZAÇÃO (A) E MAGNETOESTRÍCÇÃO NORMALIZADA (B) EM DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM 5 K. A LINHA CONTÍNUA (B) REFERE-SE AO MODELO SMM E LINHA TRACEJADA PARA O MODELO SQMM. O INSETE EM (A) MOSTRA DETALHES DA CURVA DE HISTERESE. A NORMALIZAÇÃO DA MAGNETOESTRÍCÇÃO FOI FEITA EM 25 KOE. | 83 |
| FIGURA 4.2.5 - ESQUEMA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MATERIAL MOSTRANDO O EFEITO DE ESTRESSE MATRIZ NO GRÃO MAGNÉTICO. O EFEITO DO ESTRESSE SOBRE O GRÃO DEPENDE DO SINAL DA MAGNETOESTRÍCÇÃO: SE $\lambda > 0$ O GRÃO VAI EMPURRAR A MATRIZ (PRESSÃO, P); SE $\lambda < 0$, A MATRIZ VAI PRESSIONAR O GRÃO (TENSÃO, T) .85 | |
| FIGURA 5.1.1 - EVOLUÇÃO DA COMPONENTE EM FASE DA TENSÃO INDUZIDAS DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A FREQUÊNCIA AC DE A) 10 HZ E B) DE 1000 HZ. | 89 |
| FIGURA 5.1.2 - EVOLUÇÃO DA COMPONENTE FORA DE FASE DA TENSÃO INDUZIDAS DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A FREQUÊNCIA AC DE A) 10 HZ E B) DE 1000 HZ. | 90 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 5.1.3 - EVOLUÇÃO COEFICIENTE ME, EM 5 K, DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO PARA DIFERENTE FREQUÊNCIAS..... | 91 |
| FIGURA 5.1.4 - COMPARAÇÃO ENTRE O COEFICIENTE ME COM 10 HZ E 1000 HZ, E A DERIVADA DA DEFORMAÇÃO DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO EM 5 K..... | 92 |
| FIGURA 5.1.5 - REPRESENTAÇÃO DO EFEITO ME EM COMPÓSITOS..... | 94 |
| FIGURA 5.1.6 - COMPARAÇÃO, EM 5K, ENTRE A MEDIDA MAGNETOELÉTRICA, A DERIVADA DA MAGNETOESTRÍCÇÃO E A SIMULAÇÃO ME DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO. A MEDIDA ME FOI EFETUADA COM 10 HZ. | 97 |
| FIGURA 5.1.7 - COMPARAÇÃO, EM 5K, ENTRE A MEDIDA MAGNETOELÉTRICAE A SIMULAÇÃO ME PARA FREQUÊNCIA DE 1000 HZ DO COMPÓSITO PMN-PT/CFO. | 98 |
| FIGURA 5.1.8 - DEPENDÊNCIA COM O CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DA A) MAGNETIZAÇÃO E B) COEFICIENTE ME PARA DIFERENTE FREQUÊNCIAS DO COMPÓSITO PMN-PT/NFO EM 5 K..... | 100 |
| FIGURA 5.1.9 - ESTABILIZAÇÃO DOS ORBITAIS DA A) FERRITA DE COBALTO E B) FERRITA DE NÍQUEL. AMBOS OS CASOS, OS ÍONS ESTÃO NO SÍTIO OCTAÉDRICO (COPIADO DE [13])..... | 101 |
| FIGURA 5.1.10 - COMPARAÇÃO ENTRE AS MAGNETIZAÇÕES DINÂMICA E EQUILÍBRIO DO COMPÓSITO A) PMN-PT/CFO E B) PMN-PT/NFO EM 5 K..... | 102 |
| FIGURA 5.1.11 - ESQUEMA DA CONFIGURAÇÃO DE ESTADOS PARA ALTERAÇÕES DO CAMPO MAGNÉTICO DO TIPO DEGRAU. | 104 |

Motivação

Desde da descoberta da magnetoeletricidade¹, inúmeras aplicações e investigações tem sido realizadas. Em particular, o número de artigos publicados anualmente sobre esse tema cresce muito rapidamente.

No início da década de 90, com o avanços nas técnicas de sinterização foi possível obter novos materiais com características multiferróicas.. Inicialmente, apenas materiais multiferróicos monofásicos foram estudados. Contudo, esses materiais, são difíceis de serem sintetizados apresentam resposta magnetoelétrica em baixas temperaturas.

Os materiais multiferróicos compósitos, que são a combinação de dois ou mais com propriedades ferróicas. Esses materiais têm a vantagem de se poder controlar o efeito magnetoelétrico a partir das proporções de cada fase. Contudo, o desafio é obter valores significativos desse efeito. Poucos trabalhos estudaram os materiais compósitos multiferróicos em baixas temperaturas.

Em particular, o trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado vem do desenvolvido ao longo da minha dissertação de mestrado, na qual estudamos o comportamento magnetoelétrico dos compósitos multiferróicos $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ que foram sintetizados por Fábio Zabotto em conjunto com a Prof^a. Dra. Ducinei, no Grupo de Cerâmica Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar

Ao final da dissertação os resultados obtidos abriram expectativas interessantes, em particular a dependência do comportamento magnetoelétrico de amostras de PMN-PT/CFO, que dependia da temperatura e da frequência do campo magnético

Dessa forma, a principal motivação para essa tese de doutorado foi investigar mais profundamente esse efeito e tentar desenvolver um modelo para descrever o comportamento magnetoelétrico desses materiais que até então não havia sido observado em compósitos.

¹ Discutido na seção 2.1

1 Introdução

Grande parte do desenvolvimento da humanidade ocorreu na medida que novas tecnologias foram inventadas e estas estão relacionadas com o a descoberta de novos materiais. Os conhecimentos interdisciplinares entre os ramos da ciência como a Física, Química, Engenharia e Biologia possibilitou o desenvolvimento de novos dispositivos. Por exemplo, smartphones, computadores, videogames e muitos outros aparelhos foram desenvolvidos e estão constantemente sendo aperfeiçoados a partir dos avanços na ciência dos materiais. Muitos destes dispositivos são baseados em um ou mais fenômenos que envolvem a classe de materiais conhecidos como materiais-inteligentes (do inglês, Smart-materials) [1].

Materiais-inteligentes são materiais que têm como propriedade apresentar algum tipo de resposta extrínseca devido à algum estímulo externo. Por exemplo, a magnetização é uma resposta do material devido à uma aplicação de um campo magnético externo ou a polarização elétrica é a resposta do material devido à uma aplicação de um campo elétrico externo (sem considerar os efeitos espontâneos).

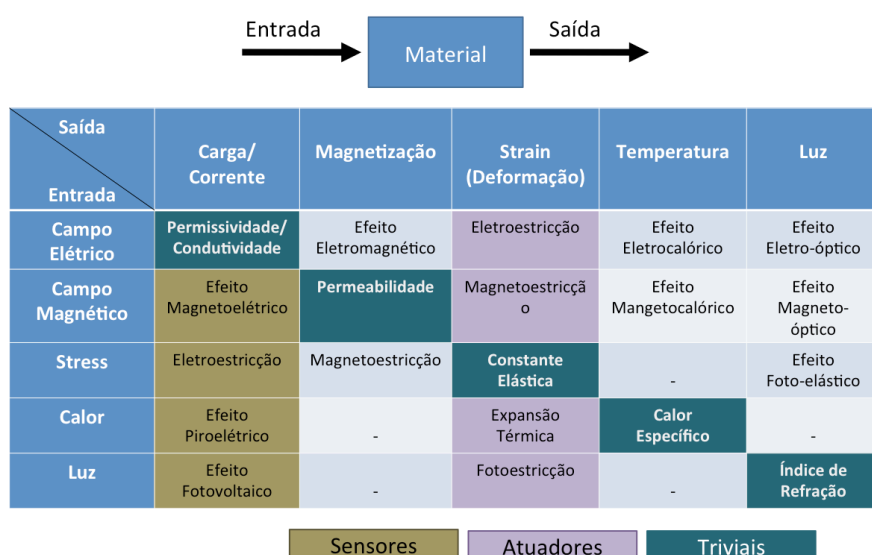


Figura 1.1.1 - Diferentes tipos de efeitos relacionados aos materiais (adaptado de [1]).

Para uma melhor compreensão sobre os materiais-inteligentes, a Figura 1.1.1 mostra os diferentes efeitos que podem ocorrer e que estão relacionados a um tipo de resposta (corrente, magnetização, etc) decorrente de um tipo de estímulo (campo elétrico, magnético, estresse, etc) [1].

A diagonal na Figura 1.1.1 representa os materiais ditos triviais e fora da diagonal estão os materiais não-triviais, ou seja, estão representados os efeitos não lineares. Em particular, os materiais que apresentam a geração de cargas/corrente elétrica como resposta são chamados de sensores, enquanto que os materiais que têm a deformação como propriedade são chamados de atuadores. Entretanto, ainda que tenhamos diversas propriedades que podem ser aplicadas em diferentes dispositivos, existe uma limitação na utilização destes materiais uma vez que a resposta (saída) de interesse pode não ser compatível com o objeto de estudo. Por causa disso, existe um aumento de interesse nos materiais que estão fora da diagonal uma vez que é possível combinar, em um mesmo dispositivo, diversas propriedades, permitindo assim novas aplicações.

Uma importante classe de materiais-inteligentes é a dos materiais que apresentam propriedades elétricas e magnéticas. Por exemplo, a magnetorresistência gigante (GMR- Giant Magnetoresistance) levou ao desenvolvimento de dispositivos para armazenar e ler informações uma vez que os efeitos do campo magnético alteram significativamente a resistência elétrica dos materiais utilizados nestes dispositivos.

Outra classe importante de materiais-inteligentes que tem sido amplamente estudada nas últimas décadas são os materiais multiferroicos. Estes materiais são a combinação de duas ou mais ordens ferróicas para produzir efeitos que são a combinação das propriedades de cada fase.

O efeito magnetoelétrico (ME) é a combinação das ordens ferromagnética e ferroelétrica que acoplam os campos magnético e elétrico, permitindo assim controlar o comportamento magnético com o sinal elétrico ou vice-versa [2]. O estudo de materiais ME pode levar ao desenvolvimento de uma ampla gama de dispositivos, como sensores magnéticos avançados, lógica de multiestado e novas memórias magnéticas para computadores [3, 4].

A partir de resultados preliminares obtidos durante a minha dissertação de mestrado [5] nessa tese de doutorado desenvolvemos um estudo sistemático das propriedades multiferróicas do compósito $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-xPbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/CFO) e PMN-PT/NFO. Para isso, foram utilizadas diversas técnicas experimentais tais como magnetização, suscetibilidade magnética AC, magnetoestricção e magnetoelasticidade e foram desenvolvidos modelos fenomenológicos baseados nos efeitos dinâmicos da magnetização, sobre a resposta magnetostrictiva e magnetoelétrica desses compósitos.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica, discutindo os materiais multiferróicos e o acoplamento magnetoelétrico partir dos fundamentos da ferroelectricidade e ferromagnetismo.

No Capítulo 3 se descreve os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, tais como o sistema para a caracterização magnetostrictiva, caracterização magnetoelétrica e de caracterização magnética.

No capítulo 4 os resultados de magnetização e magnetoestricção são apresentados em duas seções. Na primeira são apresentados os resultados de magnetização e de suscetibilidade magnética AC do compósito PMN-PT/CFO e da ferrita CFO pura. Nestas medidas, observamos que a matriz ferroelétrica altera as propriedades magnéticas do CFO, fato que pode estar associado tanto à efeitos de pressão da matriz e relacionados à formação de fases secundárias na interface grão/matriz.

Na segunda seção do capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas de magnetoestricção do compósito PMN-PT/CFO e da ferrita CFO pura. Observamos que o comportamento da magnetoestricção para esses materiais não depende apenas do quadrado da magnetização (modelo padrão), mas que existem outras contribuições. Para descrever esse comportamento desenvolvemos um modelo baseado na energia livre de Gibbs,.

No capítulo 5 apresentamos os resultados do efeito magnetoelétrico em função da frequência e temperatura. Observamos que existe uma forte dependência da resposta ME com a frequência e que esta dependência esta associada à dinâmica da população dos níveis de energia da fase ferromagnética. Com isso, propomos um modelo para descrever o

comportamento ME utilizando o modelo magnetoestrictivo, as medidas de magnetização e a suscetibilidade AC.

Esta tese de doutorado tem colaboração de pesquisa com o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) da Universidade Federal de São Carlos com o Dr. Fabio Luiz Zabotto e a prof^a. Dra. Ducinei Garcia. Além disso, parte das discussões deste trabalho foram feitas durante o meu estágio de doutorado sanduíche no laboratório "*Multifunctional Electronic Materials and Devices Research Lab (MeMDRL)*", da Universidade do Texas em San Antonio - Texas - EUA, com supervisão do prof . Dr. Amar Bhalla e da prof^a . Dra. Ruyan Guo .

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Multiferróicos

2.1.1 Magnetoelasticidade

Os materiais multiferróicos são materiais que apresentam a coexistência de pelo menos duas propriedades ferróicas, quaisquer que seja a natureza dos parâmetros de ordem (ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade) [6-8]. Materiais magnetoelétricos são materiais que podem ser tanto magneticamente ou eletricamente polarizados, como representado na Figura 2.1.1.

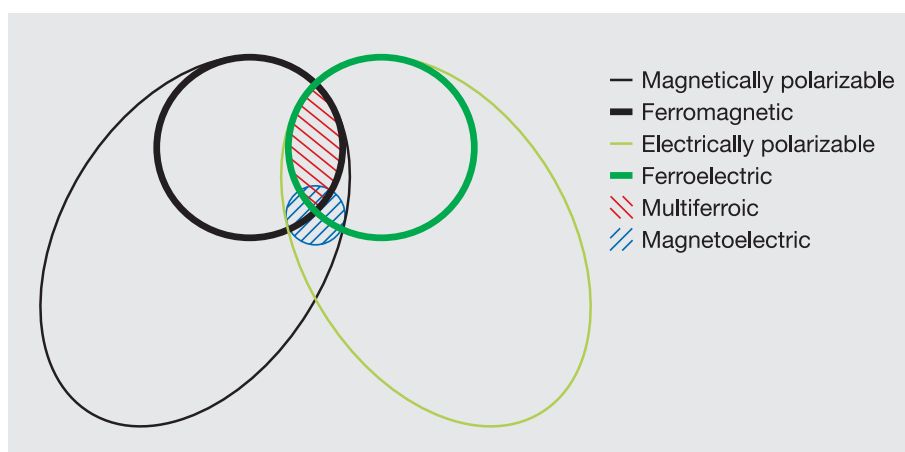


Figura 2.1.1 - Relação entre materiais multiferróicos e materiais magnetoelétricos ([8]).

O efeito ME pode ser observado em dois tipos de materiais: monofásicos e compósitos [7]. Nos materiais monofásicos, o efeito ME é intrínseco, ou seja, as fases magnéticas e ferroelétricas aparecem na mesma estrutura cristalográfica devido às posições específicas dos elementos $3d$ e $2p$ [9]. No entanto, a sinterização de materiais que apresentem simultaneamente propriedades magnéticas e ferroelétricas não é trivial uma vez que a maior parte dos materiais ferroelétricos apresentam íons com orbitais d vazios. Este estado coletivo favorece a ferroeletricidade [1], mas não a formação de ordem magnética, que exige orbitais d sendo parcialmente preenchidos pelos elétrons [10, 11]. A interação de troca entre os spins dos

elétrons resulta em uma ordem de longo alcance, permitindo a formação de fases magnéticas, em particular o ferromagnetismo [10-13].

Alguns compostos como o BiMnO_3 e BiFeO_3 , tem íons magnéticos Mn^{+3} e Fe^{+3} apresentando propriedades magnéticas e também fase ferroelétrica. Para o BiMnO_3 a transição ferroelétrica é $T_{\text{FE}} = 800 \text{ K}$ enquanto que a transição ferromagnética é $T_{\text{FM}} = 110 \text{ K}$. Portanto, abaixo de 110 K pode ocorrer a coexistência dessas duas ordens. Este material é um dos poucos que apresentam alta magnetização e polarização elétrica [14, 15]. Outros exemplos de materiais ME são as perovskitas RMnO_3 , RMn_2O_5 (R: terras raras), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [2], que são exemplos de "magnetismo frustrados" que exibe fraca interação ME.

Outra forma de se obter um forte acoplamento ME é a síntese de um composto multiferróico. Neste caso, o efeito ME é induzido por um acoplamento indireto (via estresse) entre dois materiais ferroelétrico e ferromagnético [7]. Sendo assim, cada uma das fases podem ser otimizadas de forma independente para que se tenha um melhor desempenho à temperatura ambiente. Alguns exemplos de materiais compósitos são PMN-PT/ CoFe_2O_4 (PMN-PT/CFO), PZT/ CoFe_2O_4 (PZT/CFO) e PZT/ NiFe_2O_4 (PZT/NFO) [16, 17].

A principal característica do efeito ME é a presença um pico no coeficiente ME em função do campo magnético DC. Como será discutido mais adiante, este pico está relacionado com a magnetoestricção do material. A Figura 2.1.2 mostra a dependência do ME em função do campo magnético do composto BTO/CFO. Para a amostra de BTO/CFO, o valor máximo do coeficiente ME é de 130 mV/cmOe para campo magnético de 5000 Oe [18]. Para um filme de PZT/CFO o valor máximo é de 287 mV/cmOe em 1500 Oe (Figura 2.1.5.b) [19].

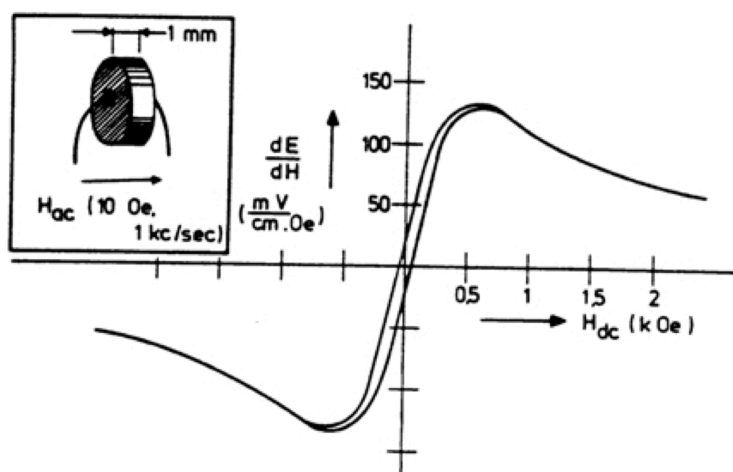


Figura 2.1.2 - esquerda) resposta ME do compósito BaTiO₃-CFO em função do campo magnético aplicado ([19]).

Na Figura 2.1.3 é apresentado um diagrama das possíveis interações que levam ao ME em materiais monofásicos e compósitos. Para os materiais monofásicos, como discutido anteriormente, existe um acoplamento direto entre o campo magnético e o campo elétrico e esta representado pelo triângulo externo. As outras propriedades ferróicas tais como magnetoestricção e piezeletricidade também estão representadas. No caso do material compósito, o efeito ME é representado pelo triângulo interior. Nesse caso, a deformação de um material magnetostrictivo devido à presença de um campo magnético DC causa um estresse em um material piezoelétrico provocando uma mudança na polarização elétrica devido ao efeito piezoelétrico.

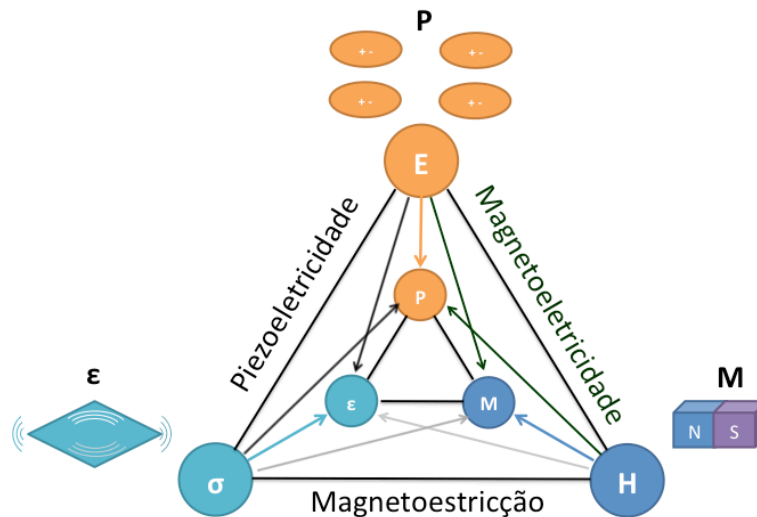


Figura 2.1.3 - Diagrama esquemático de um material magnetoelétrico ([7]).

Existem várias possibilidades para a combinação entre materiais piezoelétricos e ferromagnéticos para a formação de um compósito, no entanto, três estruturas são mais relevantes [9]: compósito 0-3 particulado (Figura 2.1.4a) que é formado por pequenos grãos ferromagnéticos imersos numa matriz ferroelétrica; compósito 2-2 laminado (Figura 2.1.4b), que é a combinação de camadas ferroelétricas e ferromagnéticas formando um sanduíche e o compósito 1-3 (Figura 2.1.4c), que é um fino fio ferromagnético (ferroelétrico) imerso numa matriz ferroelétrica (ferromagnética). Os índices das estruturas referem-se às dimensões associadas a cada uma das fases, ou seja, 0 para um ponto (ou grão), 1 para uma única direção (fio), 2 para duas direções (plano) e 3 para três direções (cubo). Cada uma dessas configurações exibem acoplamento ME diferentes e possuem complexidades na sinterização como, por exemplo, garantir melhor interface entre as camadas no compósito 2-2, estabilidade do fio magnético no compósito 1-3 e a não difusão entre as fases no compósito 0-3.

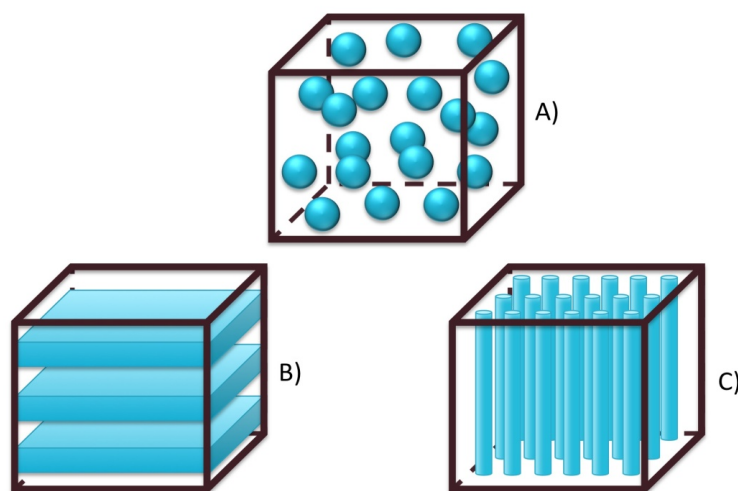


Figura 2.1.4 - Configurações mais comuns entre materiais ferroelétrico e ferromagnético. A) compósito particulado 0-3, B) compósito laminado 2-2 e C) compósito fibroso 1-3 (adaptado de [9]).

Atualmente, o compósito 0-3 é um dos mais estudados devido aos avanços nas técnicas de sinterização obtidos no final do século XX. Até a década de 90, era utilizado a técnica de solidificação unidirecional de compósitos eutéticos para a sinterização dos compósitos 0-3. No entanto, esta técnica é cara e as condições de sinterização são difíceis de se obter. No início dos anos 90, o grupo do Newnan [9] conseguiu sintetizar compósitos cerâmicos utilizando a técnica convencional de mistura de óxidos. Esta técnica é simples e eficiente, de baixo custo e, além disso, é possível de sinterizar fases com diferentes estruturas cristalinas.

Há vários materiais que podem ser combinados para produzir um material compósito. As cerâmicas piezoelétricas BaTiO_3 , PZT e $(1-x)\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ são os materiais mais comuns para a fase ferroelétrica, e ferritas são mais utilizados como fase ferromagnética. Em particular, o ferroelétrico $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$, ou PMN-PT, próximo do limite de fase morfotrópico ($x \sim 0,32$), apresenta coeficientes piezoelétricos duas vezes maiores do que os obtidos para as cerâmicas de PZT comuns, sendo uma boa alternativa para a síntese de compósitos.

Mesmo com os avanços nas técnicas de sinterização, para obter valores elevados para o efeito magnetoelétrico, é preciso um bom controle das composições e condições de sinterização, como a temperatura e

pressão. A Figura 2.1.5 (direita) mostra a influência da temperatura de sinterização na resposta ME no composto PZT/CFO. Em um outro trabalho, Sheikh [20] estudou a influência da concentração de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) em uma matriz de PMN-PT (Figura 2.1.5 (esquerda)). Para uma concentração de 15 % de ferrita, ele encontrou valores para coeficiente de magnetoelétrico perto de 10 mV/cm.Oe. Apesar de ser baixo, este é o primeiro relato de propriedades magnetoelétricas observadas neste sistema [20].

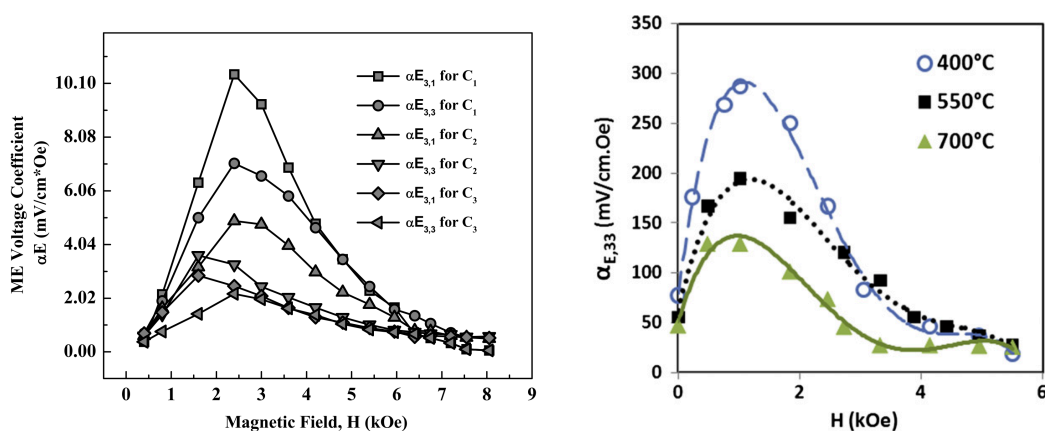


Figura 2.1.5 - esquerda) Variação do coeficiente ME longitudinal ($\alpha_{E_{3,3}}$) e transverso ($\alpha_{E_{3,1}}$) em função do campo magnético DC para o compósito PMN-PT/NFO com 15%, 30% e 45% de NFO: C_1 , C_2 e C_3 respectivamente e à direita) resposta ME longitudinal de um filme fino de PZT/CFO sinterizado em diferentes temperaturas ([19, 20]).

Outra propriedade importante no compósito que deve ser controlada é a condutividade elétrica da amostra. A Figura 2.1.6 mostra a comparação da simulação do efeito ME do compósito PZT/NFO feita com diferentes condutividades [21]. Estes resultados mostram que quanto maior o valor da condutividade elétrica, menor será o efeito ME. O efeito da condutividade esta relacionada com a polarização elétrica da fase ferroelétrica. A polarização elétrica é governada pelo tempo de relaxação das cargas na interface do grão. Para que se tenha uma polarização elétrica, o tempo de polarização deve ser maior que o tempo de relaxação. Dessa forma, as cargas podem se acumular na interface do grão, estabilizando os dipolos elétricos. Caso a condutividade elétrica seja muito alta, o ferrolétrico não

ficará polarizado [22]. Portanto, os materiais ME devem ser bons isolantes ou então o efeito ME será pequeno.

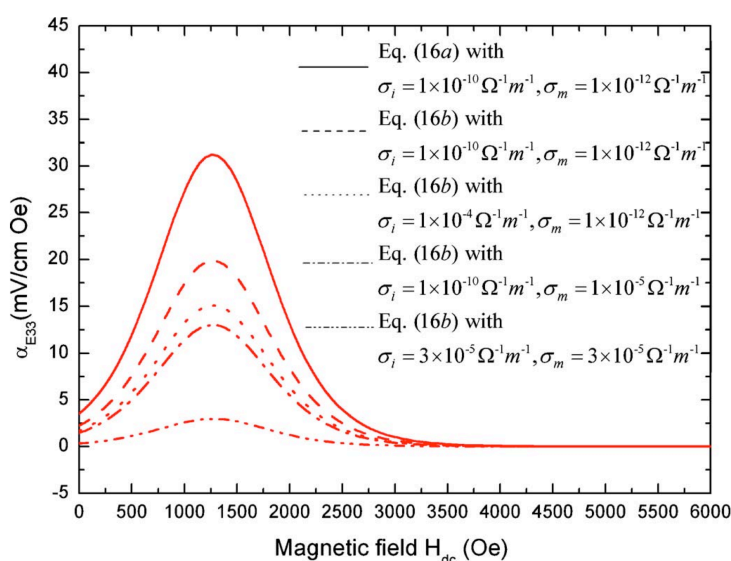


Figura 2.1.6 - Efeitos da condutividade do grão (σ_i) e da matriz (σ_m) sobre na simulação dos coeficientes ME. ([21]).

2.1.2 Acoplamento Magnetoelétrico

A descoberta do efeito magnetoelétrico está relacionada com dois eventos. O primeiro aconteceu em 1888, quando Röntgen notou que um material dielétrico foi magnetizado quando foi movido na presença de um campo elétrico [23]. O efeito oposto também foi observado 17 anos após, quando a polarização elétrica em um dielétrico foi detectada ao movê-lo em um campo magnético [24].

O outro evento que marcou a descoberta do efeito ME foi quando P. Curie, com base nas simetrias de cristais, explicou o comportamento ME sem precisar qualquer tipo de movimento do material em um campo magnético ou um campo elétrico [25]: por definição, o efeito ME envolve tanto os campos elétricos e magnéticos [7, 9]. Dessa forma, apenas 58 grupos de pontos magnéticos permitem o efeito ME. Somente entre 1960 e 1961, o efeito magnetoelétrico intrínseco foi medido no sistema antiferromagnético Cr_2O_3 [26-29]. Os experimentos em Cr_2O_3 constituiu um avanço importante na pesquisa sobre o efeito ME: foi a comprovação experimental do modelo teórico proposto por Dzyaloshinskii aplicando os conceitos de simetria para

prever o efeito ME no cristal de Cr_2O_3 [7, 9]. No entanto, ficou claro que, para uma possível aplicação desse efeito, seria preciso o estudo de materiais com valores maiores para o coeficiente ME uma vez que os valores obtidos para o Cr_2O_3 eram muito baixos ($\alpha_{zz} = 4.3 \frac{\text{pS}}{\text{m}}$).

O efeito magnetoelétrico, em materiais monofásicos, pode ser descrito do ponto de vista termodinâmico a partir [30] da energia livre do sistema, com contribuições de acoplamento entre os campos elétrico e magnético descritos como [7, 9]:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - I_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad - 2.1.1$$

onde, \mathbf{E} e \mathbf{H} são os campos elétrico e magnético, P^s e I^s são a polarização e magnetização espontâneas, respectivamente. Os termos ε e μ são a permissividade elétrica e permeabilidade magnética; α , β e γ são os tensores associados ao acoplamento magnetoelétrico.

A polarização e a magnetização do sistema podem ser obtidas a partir da derivada parcial da energia livre F com relação à E_i ou H_i respectivamente [7, 9]:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad - 2.1.2$$

e

$$I_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = I_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad - 2.1.3$$

O tensor α corresponde à polarização induzida devido à aplicação de um campo magnético (equação 2.1.2) ou a indução de magnetização devido à aplicação de um campo elétrico (equação 2.1.3), e estão associados ao efeito magnetoelétrico linear, comumente designado apenas de efeito magnetoelétrico (sem mencionar o termo "linear") sendo o mais estudado, apesar de existirem contribuições de ordem mais elevadas (em relação ao tensor β e γ) [7, 9].

De forma geral, a resposta ME pode ser descrita pela equação [7, 9]:

$$\alpha_{ij}^2 = \varepsilon_{ii}\mu_{jj} \quad - 2.1.4$$

De acordo com a equação 2.1.4, o efeito magnetoelétrico será mais intenso se o material for simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético. No entanto, como discutido anteriormente, existem poucos materiais monofásicos que podem apresentar esta classe de multiferroísmo [31, 32].

Uma alternativa para se obter altos valores de ME é a utilização de materiais multifásicos (compósito) combinando as fases individuais (anti)ferroelétrico e propriedades (anti)ferromagnéticos para a geração de efeito ME [32, 33].

Em geral, o efeito ME do compósito pode ser entendido como uma propriedade de produto de efeitos elétricos/mecânicos e mecânicos/magnéticos ou vice-versa [34]:

$$ME = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad - 2.1.5a$$

ou

$$ME = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad - 2.3-5b$$

Dessa forma, a equação para o efeito ME em compósitos pode ser derivada a partir da termodinâmica. Considerando que em um material ferroelétrico a polarização P pode ser escrita como uma função da deformação S e da temperatura T, a derivada total de P(S,T) será:

$$dP(S,T) = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT \quad - 2.1.6$$

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

$$\frac{dP(S,T)}{dH} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \frac{dS}{dH} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \frac{dT}{dH} \quad - 2.1.7$$

Os termos $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \varepsilon_p$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = p_e$ são os coeficientes piezoelétrico e piroelétricos respectivamente [35]. O termo $\frac{dS}{dH} = \varepsilon^m$ está relacionado com o estresse causado na fase ferroelétrica devido à magnetoestricção da fase ferromagnética. Logo, a variação da polarização provocada pelo campo magnético (assumindo $\frac{dT}{dH} = 0$) será [9]:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k_c \varepsilon_p \varepsilon^m \quad - 2.1.8$$

no qual k_c é o fator de acoplamento (ad-doc) entre as duas fases e pode variar entre 0 e 1 ($0 \leq k_c \leq 1$). A Figura 2.1.7 mostra os resultados dos efeitos magnetostrictivo e magnetoelétrico do compósito PMN-PT/CFO sinterizado com diferentes composições [36].

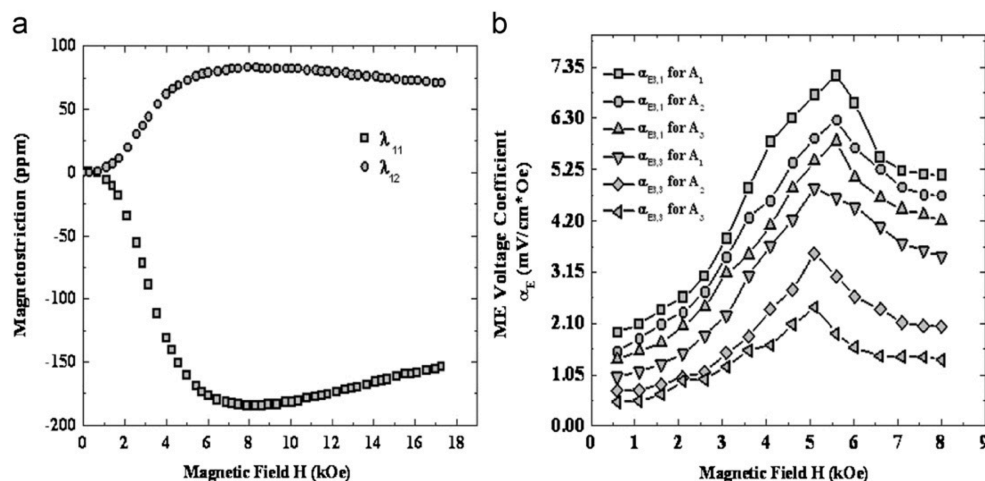


Figura 2.1.7 - Dependência com o campo magnético a) dos coeficientes magnetostrictivos, λ_{11} e λ_{12} , e (b) dos coeficientes ME longitudinal ($\alpha_{E3,3}$) e transversal ($\alpha_{E3,1}$) do compósito PMN-PT/CFO sinterizado com 15%, 30% e 45% de ferrita; A₁, A₂ e A₃ respectivamente (copiado de [36]).

Embora a ideia de se usar materiais compósitos para gerar o efeito ME tenha aparecido em 1948 [37] - muito antes da observação de compostos monofásicos com efeito ME intrínseco - foi só em 1972 que Phillips et al [4] prepararam o primeiro material ME artificial, combinando o ferroelétrico BaTiO₃ com a ferrita CoFe₂O₄.

2.2 Materiais Ferroelétricos

O material dielétrico é um isolante que pode ser eletricamente polarizado por aplicação de um campo elétrico [1]. Nestes cristais iônicos, quando um campo elétrico é aplicado, devido à interação de Coulomb, ocorre uma deformação da nuvem eletrônica causando uma polarização elétrica no material [1].

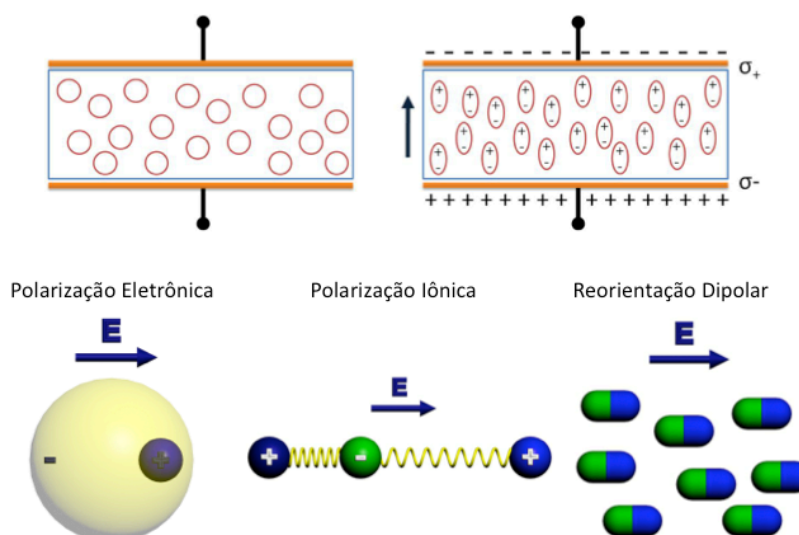


Figura 2.2.1 - Processos de polarização em materiais ferroelétricos (adaptado de [1]).

Os materiais ferroelétricos apresentam respostas diferentes quando são submetidos à presença de um campo elétrico oscilante. As três contribuições principais, dependendo da frequência do campo aplicado, são [1]: polarização eletrônica (para frequências de 10^{12} - 10^{15} Hz), polarização iônica (para frequências de 10^9 - 10^{12} Hz) e polarização dipolar (para frequências de 10^6 - 10^9 Hz (Figura 2.2.1).

Comparando um capacitor com um material dielétrico entre as placas e um capacitor sem material entre as placas, a presença do dielétrico aumenta a quantidade de energia armazenada devido à polarização elétrica \mathbf{P} do meio. A quantidade física que corresponde à carga elétrica armazenada é chamada de deslocamento elétrico \mathbf{D} cuja relação com o campo elétrico \mathbf{E} é escrita como [1]:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad - 2.2.1$$

onde ε_0 é a permeabilidade elétrica no vácuo. Em alguns cristais, os centros de cargas positivas e negativas não são coincidentes, mesmo sem a presença de um campo elétrico externo. Esse tipo de polarização é chamada polarização espontânea e depende da simetria do cristal, da temperatura e da pressão. Em termos de dipolo elétrico q , das primeiras e segundas ordens da constante elástica k e k' ; o número total de átomos por unidade de volume N e a polarizabilidade α_f , a polarização do cristal pode ser expressa como [1]:

$$\mathbf{P}^2 = \frac{\left[\left(\frac{2N\alpha_f\gamma^2}{9\varepsilon_0^2} \right) - \left(\frac{k}{Nq^2} \right) \right]}{\left(\frac{k'}{N^3q^4} \right)} \quad - 2.2.2$$

onde o fator γ é chamado de fator de Lorentz. Para valores mais elevados de γ , maior será a polarização espontânea. Materiais como BaTiO₃, Pb[ZrTi]O₃ and PMN-PT apresentam alta polarização espontânea devido à estrutura cristalina do tipo perovisquita com $\gamma \approx 10$, maior do que encontrados para outras estruturas cristalinas [1].

A estrutura cristalina tipo perovisquita (Figura 2.2.2), apresenta diferentes simetria - tetragonal, romboédrica ou cúbica simples - dependendo da temperatura. Abaixo da temperatura de Curie, a estrutura perovisquita apresenta simetria tetragonal, na qual o centro de simetria das cargas elétricas positivas não coincide com o centro de simetria das cargas negativas, dando origem a um dipolo elétrico. A existência deste dipolo elétrico faz com que a estrutura cristalina se deforme na presença de um campo elétrico e gere um deslocamento elétrico quando submetida a uma deformação mecânica.

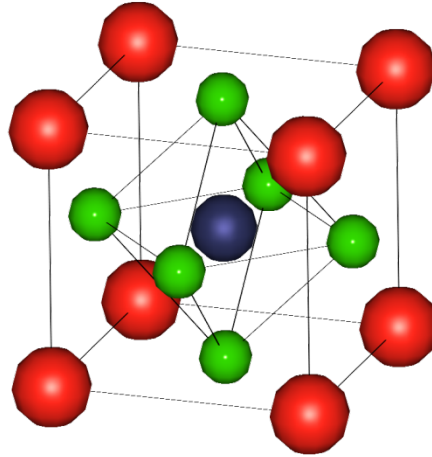


Figura 2.2.2 - Exemplo de estrutura do tipo perovisquita cuja fórmula química é do tipo ABO_3 . As esferas em vermelho representam os átomos do tipo A enquanto as esferas em verde os átomos do tipo B. O oxigênio ocupa o centro da célula cúbica na posição $(1/2, 1/2, 0)$.

Analisar a dependência da polarização elétrica \mathbf{P} com a temperatura, é importante para qualquer aplicação pois o material deve manter suas propriedades mesmo durante um processo de aquecimento ou de resfriamento.

Uma outra forma de induzir uma polarização elétrica sem alterar a temperatura é submeter o cristal a um estresse ou submetê-los à presença de campos elétricos. Em um materiais ferroelétrico, a deformação do cristal pode induzir uma polarização elétrica [35], a chamada piezeletricidade (piezo = pressão ou força mecânica em grego). Piezeletricidade refere-se ao acoplamento linear entre o estresse mecânico e polarização elétrica ou, o efeito piezoelétrico inverso, que é a aplicação de um campo elétrico causando uma deformação (conhecido como eletroestricção).

A origem da polarização em materiais piezoelétricos está relacionada com a alteração no parâmetro de rede do cristal, devido à deformação induzida pelo estresse. Esta deformação altera a energia elástica e um novo ponto de equilíbrio é obtido na energia total. Uma vez que a polarização é um vetor e o estresse é um tensor de segunda ordem, a relação mais geral entre as duas variáveis é [35]:

$$P_j = d_{jkl}X_{kl} \quad - 2.2.3$$

onde \mathbf{d} é o tensor piezoelétrico. As componentes deste tensor dependem da simetria do cristal e, no caso mais geral, existem 27 ($3^3 = 27$) componentes para descrever a constante piezoelétrica. No entanto, devido ao fato de que o tensor estresse é simétrico, $A_{ij} = A_{ji}$, apenas 18 são independentes [35], representado por uma matriz 6x3. Usando a representação matricial [35] dos tensores, a equação 2.2.3 pode ser expressa como:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} \quad - 2.2.4$$

Dependendo do grupo de simetria, a equação 2.2.4 será mais simples uma vez que alguns dos elementos da matriz serão nulos ou iguais à outros elementos. A Tabela 2.2.1 mostra os dados coletados dos coeficientes piezoelétricos para alguns cristais [35].

| | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cubic ($\bar{4}3m$) | d_{14} | | | | |
| Bi ₁₂ SiO ₂₀ | 40 | | | | |
| NaClO ₃ | 1.7 | | | | |
| GaAs | 2.6 | | | | |
| ZnS | 3.2 | | | | |
| Hexagonal ($6mm$) | d_{31} | d_{33} | d_{15} | | |
| ZnO | -5.0 | 12.4 | -8.3 | | |
| CdS | -5.2 | 10.3 | -14.0 | | |
| AlN | -2.0 | 5.0 | 4.0 | | |
| Tetragonal ($4mm$) | d_{31} | d_{33} | d_{15} | | |
| BaTiO ₃ | -34.5 | 85.6 | 392 | | |
| PbTiO ₃ | -25 | 117 | 62 | | |
| Tetragonal ($\bar{4}2m$) | d_{14} | d_{36} | | | |
| KH ₂ PO ₄ | 1.3 | 21 | | | |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 1.8 | 48 | | | |
| Tetragonal (422) | d_{14} | | | | |
| TeO ₂ | 8.1 | | | | |
| Trigonal ($3m$) | d_{31} | d_{22} | d_{33} | d_{15} | |
| LiNbO ₃ | -1.0 | 21 | 16 | 74 | |
| LiTaO ₃ | -3.0 | 9.0 | 9.0 | 26 | |
| Tourmaline | -0.3 | -0.3 | -1.8 | -3.6 | |
| Trigonal (32) | d_{11} | d_{14} | | | |
| α -Quartz | 2.3 | -0.67 | | | |
| Orthorhombic (222) | d_{14} | d_{25} | d_{36} | | |
| Rochelle salt | 2300 | -56 | 12 | | |
| Orthorhombic ($mm2$) | d_{31} | d_{32} | d_{33} | d_{15} | d_{24} |
| PbNb ₂ O ₆ | -43 | 24 | 60 | 180 | 170 |
| Poled ceramics (∞m) | d_{31} | d_{33} | d_{15} | | |
| BaTiO ₃ | -78 | 190 | 260 | | |
| Pb(Zr, Ti)O ₃ | | | | | |
| PZT-5H | -274 | 593 | 741 | | |
| PZT-8 | -27 | 225 | 330 | | |
| K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ | -51 | 127 | 306 | | |

Tabela 2.2.1 - Exemplos de coeficientes piezoelétricos de alguns materiais (copiado de [35]).

Desde a descoberta das propriedades dielétricas do sal de la Rochelle (tartarato de sódio potássio - $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) por Valasek [38] em 1920, os materiais ferroelétricos tem sido amplamente usado na indústria eletrônica. A cerâmica de PZT é o material piezoelétrico mais famoso. A possibilidade de utilizar materiais ferroelétricos como elementos de memória só foi possível graças ao desenvolvimento da tecnologia de sinterização de filmes ferroelétricos. Com a melhora dos sistemas de sinterização de amostras (por exemplo MBE e PLD) houve um grande aumento no estudo de materiais nanométricos. Em um material ferroelétrico típico, o campo elétrico coercivo pode chegar à 50 KV/cm. Isso quer dizer que se uma amostra tiver 1 mm de espessura, é preciso um campo elétrico de 5 KV para inverter o estado de polarização da amostra, o que é impossível em um dispositivo

eletrônico. Porém, esse valor passa para 5 V se a espessura da amostra for de 1 μm , valor comumente utilizado em chips eletrônicos.

A integração de elementos ferroelétricos foi primeiramente relatada em 1989 na revista Science [39] e o primeiro texto abordando as FeRams (memórias ferroelétricas) foi feito em 2000 [39]. Em particular, recentemente o estudo de materiais multiferróicos aumentou ainda mais o interesse nesses materiais.

2.3 Materiais Magnéticos

2.3.1 Magnetismo

Os ímãs são materiais muito importantes na vida moderna; como sabemos, um grande número de dispositivos magnéticos são usados na indústria eletrônica. No entanto, a história dos ímãs é muito antiga. Os primeiros ímãs conhecidos foram as lodestones, um óxido de ferro chamada magnetita (Fe_3O_4). Na antiguidade, gregos e chineses descobriram que um ímã sempre se alinhava em uma direção longitudinal se ele fosse permitido rodar livremente. Esta propriedade das magnetitas permitiu a criação das bússolas há dois mil anos, sendo este o primeiro uso conhecido desses materiais.

Não foi até os tempos modernos que os fenômenos magnéticos foram apreciados a partir do ponto de vista do eletromagnetismo, onde muitos físicos famosos como Oersted, Ampère e Faraday fizeram grandes contribuições. Em particular, Ampère propôs uma explicação, em 1822, para a origem do magnetismo nos materiais magnéticos com base no conceito de momento magnético ou dipolos magnéticos, semelhantes aos dipolos elétricos, gerados por uma pequena corrente elétrica circular dentro do material.

No modelo clássico, a ordem magnética, abaixo da temperatura de Curie (temperatura de ordenamento ferromagnético), é explicada através da interação dipolar entre os átomos presentes no material. Essa interação é de curto alcance, apesar da dependência com $1/r^3$. Em temperaturas elevadas, o movimento térmico dos átomos compete com a interação dipolar quebrando a

ordem magnética. Nessa proposta, para a existência de uma ordem magnética em alta temperatura, o campo interno deve ser muito intenso para manter a ordem magnética frente ao efeito de desordem devido a agitação térmica. Por exemplo, o ferro que tem temperatura de Curie em 1042 K [40] necessitaria de um campo interno na ordem de 10^7 Oe. Este valor não pode ser explicado utilizando o modelo clássico uma vez que as interações dipolares geram campos na ordem de 100 Oe. Portanto, para uma melhor descrição do magnetismo na matéria, é necessário o uso da mecânica quântica e da mecânica estatística.

Na mecânica quântica, a energia do elétron na presença de um campo magnético B pode ser expressa como [10-12]:

$$E = g\mu_B m_s B \quad - 2.3.1$$

onde g é o fator giromagnético e m_s é o número quântico de spin. Para um elétron com $s = \frac{1}{2}$, os valores possíveis para m_s são $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Pela Equação 2.3.1, a energia pode ter tanto valores positivos quanto negativos, dependendo do sinal de m_s . A abertura $g\mu_B B$ na energia (Figura 2.3.1) é conhecida como efeito Zeeman e é uma característica da substância.

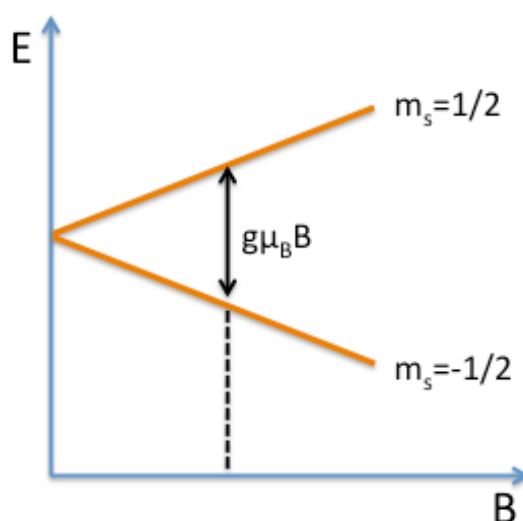


Figura 2.3.1 - Separação das energias de um sistema magnético devido à aplicação de um campo magnético (efeito Zeeman) [10].

Dependendo do material, o momento total \mathbf{J} do elétron pode ser uma combinação do momento orbital \mathbf{L} , e do momento angular do spin \mathbf{S} ou seja, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Isso significa que o fator giromagnético pode assumir valores diferentes em átomos reais, dependendo das contribuições relativas de spin e momento angular orbital.

Em um modelo semi-clássico para o magnetismo pode-se substituir m_s para m_j na equação 2.3.1, isto é, tomando o momento angular total para calcular a energia da separação. A magnetização total será o valor médio dos n momentos magnéticos no material:

$$I = ng\mu_B \langle m_j \rangle \quad - 2.3.2$$

Da mecânica estatística $\langle m_j \rangle$ é definido como:

$$\langle m_j \rangle = \frac{\sum m_j e^{E/k_B T}}{\sum e^{E/k_B T}} \quad - 2.3.3$$

portanto, usando a equação 2.3.1 em 2.3.3:

$$\langle m_j \rangle = \frac{\sum m_j e^{g\mu_B m_j B / k_B T}}{\sum e^{g\mu_B m_j B / k_B T}} \quad - 2.3.4$$

A magnetização total do material será (a partir da equação 2.3.2):

$$I = I_s B_j(y) \quad - 2.3.5$$

onde $y = g\mu_B J B / k_B T$, $I_s = ng\mu_B J B$ e $B_j(y)$ é a função de Brillouin:

$$B_j(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad - 2.3.6$$

Para um sistema paramagnético com $J = \frac{1}{2}$ a magnetização pode ser descrita como:

$$I = I_s \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad - 2.3.7$$

A partir desta expressão, a magnetização será constante para $B \rightarrow \infty$ sendo chamado para a magnetização de saturação e para $B \rightarrow 0$, a magnetização é 0.

Existem diversos tipos de materiais magnéticos, que são classificados segundo a forma com o qual os momentos magnéticos se acoplam [10-12] (figura 2.3.2). No paramagnetismo (figura 2.3.2a), os momentos magnéticos estão desordenados para valores de campo igual a zero, resultado esperado pela equação 2.3.7. A medida em que se aplica campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo fazendo com que a magnetização seja diferente de zero.

Outro tipo de ordenamento muito importante é o ferromagnetismo (figura 2.3.2b). Nesses materiais, assim como no paramagnetismo, os momentos magnéticos se alinham paralelamente ao campo magnético. Contudo, devido a interação entre os momentos magnéticos, a campo nulo, o sistema exibe uma magnetização espontânea a campo nulo.

A interação entre os momentos magnéticos podem ter diferentes naturezas, dependendo do tipo de íon, estrutura cristalina e de bandas eletrônicas. A principal interação que leva a sistemas ferromagnéticos é a interação de "Exchange" (troca), descrita pelo hamiltoniano do tipo:

$$H = -J_e \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad - 2.3.8$$

na qual S_i, S_j são os momentos magnéticos dos íons da rede nas posições i e j . J_e é a integral de Exchange que determina a intensidade e tipo de interação. Se J_e for positivo os momentos magnéticos se ordenam paralelamente e se J_e for negativo eles se ordenam antiparalelamente.

A fase ordenada em um sistema ferromagnético se mantém até uma temperatura específica chamada de temperatura de Curie (T_C), na qual o sistema exibe uma transição de fase entre o estado ordenado para um desordenado (ou vice-versa dependendo se o processo é de aquecimento ou resfriamento), caracterizada pela magnetização espontânea indo a zero nessa temperatura

Alguns exemplos de materiais ferromagnético são elementos do grupo de transição como o ferro, cobalto e níquel tanto em substância pura quanto em ligas. Ligas metálicas tanto com elementos de transição como elementos do grupo 4f também apresentam esse tipo de comportamento.

Nos materiais antiferromagnéticos (figura 2.3.2c), diferentemente do ferromagnetismo, os momentos magnéticos se alinham de forma antiparalela. Esses materiais podem ser descritos como a sobreposição de duas redes ferromagnéticas que estão alinhadas em sentidos opostos. No caso da interação de troca para esses sistemas, a J_e é negativo e a ordem antiferromagnética desaparece na temperatura de Néel (T_N)

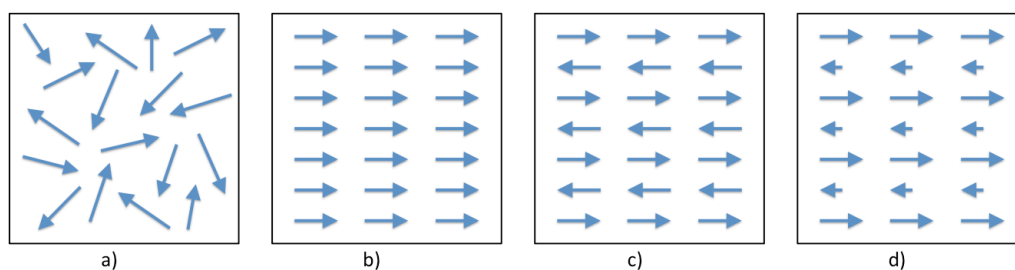


Figura 2.3.2 - Tipos de ordenamentos magnéticos: a) paramagnetismo, b) ferromagnetismo, c) antiferromagnetismo and d) ferrimagnetismo.

Os sistemas ferrimagnéticos (figura 2.3.2d) apresentam uma configuração com duas sub-redes, como no antiferromagnetismo, entretanto, a distribuição eletrônica nos sítios de cada sub-rede são diferentes, levando a momentos magnéticos diferentes de forma que o sistema exibe uma magnetização espontânea a campo nulo. Um exemplo de material ferrimagnético é a magnetita Fe_3O_4 e a ferrita Fe_2O_3 que são os materiais ferrimagnéticos mais conhecidos.

As ferritas têm estrutura do tipo spinel com fórmula AB_2O_4 na qual o B é o ferro e A é um íon magnético (Figura 2.3.3). Os dois íons magnéticos A no

sítio octaédrico e B no sítio tetraédrico têm orientações diferentes criando as duas sub-redes do ferrimagnetismo. Em particular, a ferrita de cobalto é um material ferrimagnético com estrutura do tipo spinel invertida, onde o íon Co^{+2} ocupa o sítio octaédrico A e o íon Fe^{+3} pode ocupar tanto o sítio A quanto o sítio B [41]:

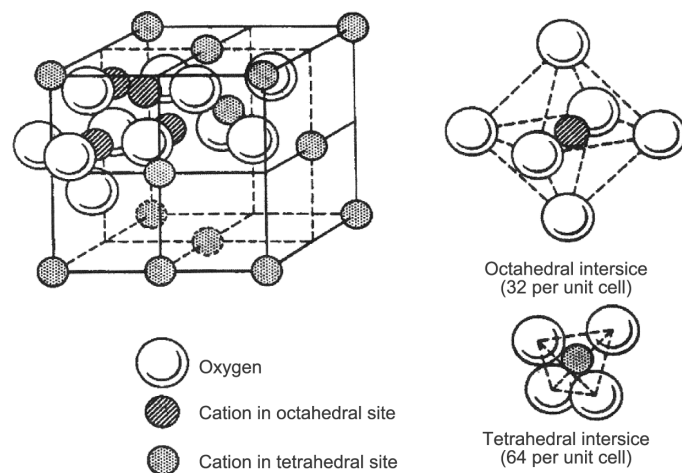


Figura 2.3.3 - Representação da estrutura do tipo spinel (copiado de [42])

Recentemente, o interesse no estudo das propriedades magnéticas de ferritas tem crescido devido à possibilidade de utilizar estes materiais como a fase ferromagnética em materiais compósitos multiferróicos. As principais características das ferritas são valores elevados para a magnetização e para o efeito magnetoestrictivo (discutido mais adiante). No entanto, devido ao processo de sinterização e da geometria da fase ferromagnética, as propriedades magnéticas do compósito podem ser diferentes quando comparadas com a ferrita pura.

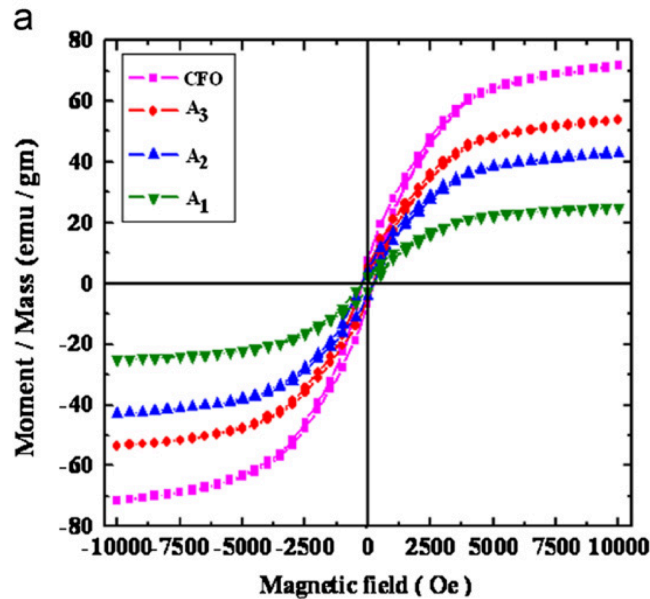


Figura 2.3.4 - Magnetização em função do campo magnético da ferrita de cobalto puro (CFO) e do compósito PMN-PT/CFO sinterizado com 15%, 30% e 45% de ferrita; A₁, A₂ e A₃ respectivamente (copiado de [36]).

A Figura 2.3.4 mostra a comparação entre a magnetização em função do campo magnético da ferrita de cobalto (CFO) e do compósito PMN-PT/CFO sinterizado em diferentes condições. É evidente a partir desse resultado que a magnetização de saturação do compósito é diferente do CFO puro, podendo ser até 4 vezes menor. Sendo assim, no estudo do efeito ME, é importante que o material apresente propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas elevadas, de outro modo, o coeficiente ME não será alto.

2.3.2 Magnetização dependente do tempo

O modelo anteriormente apresentado para o processo de magnetização de uma substância, em especial uma substância paramagnética, supõe um estado de equilíbrio, ou seja, não considera os efeitos de transição devido à mudança do campo magnético, onde a magnetização sai de um estado de equilíbrio para outro estado de equilíbrio. Entretanto, em um material real, os efeitos transientes da magnetização podem ser importantes.

Para uma descrição mais geral do processo de magnetização, considerando os efeitos dinâmicos da magnetização, vamos supor para um tempo $t < 0$ que o campo magnético aplicado é $H = H_1$ e, para um tempo $t \geq 0$

o campo magnético é abruptamente alterado para $H = H_2$ (figura 2.3.5a). Nesta situação, a magnetização não segue a mesma variação do campo magnético e, para $t \geq 0$, podemos escrever [12]:

$$I_n(t) = I_{n0}(1 - e^{-t/\tau}) \quad - 2.3.9$$

onde τ é o tempo de relaxação do material. No momento em que o campo muda, $t = 0$, há um salto I_i na magnetização e para $t > 0$ a magnetização é dependente do tempo e poderá ser descrita pela equação 2.3.9 (figura 2.3.5b). Portanto, a magnetização para $t \rightarrow \infty$ será a soma das magnetizações inicial I_i e I_{n0} .

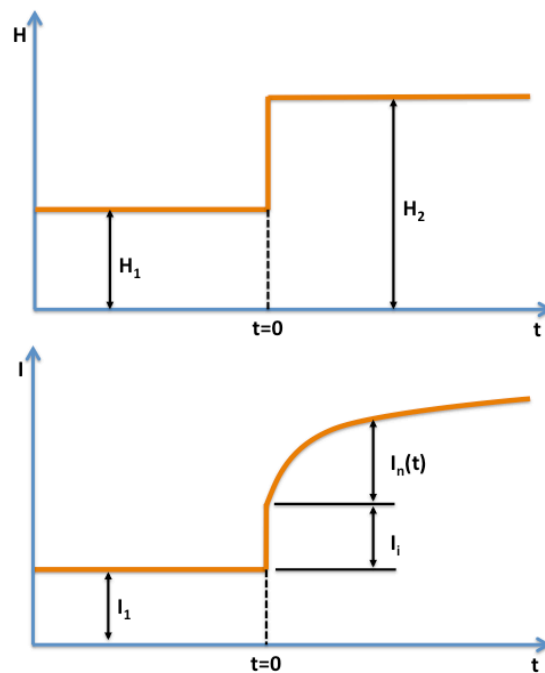


Figura 2.3.5 - a) Variação temporal do campo magnético e b) respectiva variação da magnetização com o tempo. (adaptado de [12])

Existe uma grande quantidade de fenômenos que dão origem a relaxação da magnetização: rotação de domínio; interações spin-spin e spin/rede; relaxação do spin nuclear, etc. Independentemente da origem do processo de relaxação, em determinadas situações, o processo de relaxação da magnetização pode ser relevante. Uma forma para descrever esse comportamento é considerar que a magnetização na presença de um campo magnético dependente do tempo pode ser escrita da forma diferencial [12]:

$$\frac{d}{dt}(I - \chi_i H) = -\frac{1}{\tau}[I - \chi_i H(1 + \xi)] \quad - 2.3.10$$

onde a constante ξ é definida como $\xi = \frac{I_{no}}{I_i}$ e χ_i é a suscetibilidade magnética na condição de campo magnético independente do tempo. Supondo que o campo magnético seja oscilante da forma:

$$H(t) = H_0 e^{i\omega t} \quad - 2.3.11$$

onde ω é a frequência de oscilação, uma solução possível para a magnetização pode ser:

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad - 2.3.12$$

com ϕ sendo a diferença de fase entre a magnetização e o campo magnético. As duas quantidades I_0 e ϕ podem ser encontradas usando a equação 2.3.10:

$$\tan\phi = \frac{\omega\tau\xi}{1 + \omega^2\tau^2 + \xi} \quad - 2.3.13$$

$$I_0 = \frac{\omega\tau}{\omega\tau\cos\phi - \sin\phi} \chi_i H_0$$

O termo $\tan\phi$ é conhecido como perda magnética devido à presença do campo magnético AC. A Figura 2.3.6 mostra a dependência de $\tan\phi$ em função da temperatura para uma amostra de ferro realizado em diferentes frequências. O comportamento estático $I_0 = \chi_i H_0$ só é válido se $\phi = 0$.

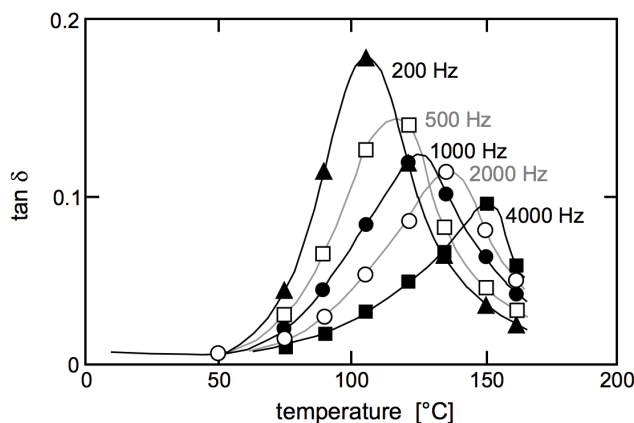


Figura 2.3.6 - Dependência com a temperatura do fator de perda observado para o Fe contendo baixas quantidades de carbono. Os valores numéricos são as frequências do campo AC (copiado de [12]).

A dissipação pode ser medida usando um suscetômetro AC. A partir da definição de suscetibilidade magnética AC ($\chi = \chi' + i\chi'' = \frac{I_0}{H_0} e^{-i\phi}$), a perda pode ser escrita como $\tan\phi = \frac{\chi''}{\chi'}$, ou seja, medindo as componentes em fase e fora de fase da suscetibilidade magnética AC é possível determinar qual será o valor de $\tan\phi$.

Dentre os diversos processos que podem causar o efeito de relaxação magnética podemos destacar a relaxação magnética devido à interação entre spins e a relaxação magnética devido à interação do spin com a rede, conhecido como relaxação spin/rede. Experimentalmente, o tempo de relaxação spin/rede, τ_1 , pode variar de 10^{-6} s para vários minutos [13]. No caso da relaxação spin/spin, esses tempos são muito mais rápidos, da ordem de 10^{-10} s. Em particular, o fenômeno da magnetoestricção está relacionada com o acoplamento spin/órbita e conseqüentemente, depende da dinâmica dos spins com a rede cristalina.

O processo de relaxação spin/rede é importante na descrição do acoplamento magnetoelétrico em materiais multiferróicos uma vez que, como discutido anteriormente, este efeito está relacionado com o estresse causado por um material magnetostrictivo em uma matriz ferroelétrica.

Para uma melhor compreensão do processo de relaxação spin/rede, vamos supor um sistema de dois níveis de energia cuja a separação entre eles é causada pela aplicação de um campo magnético H, que pode ser

escrita através do efeito Zeeman: $\delta = E_2 - E_1 = 2g\mu_B m_j H$ (Figura 2.1.3). Na condição de equilíbrio, podemos escrever N_1 e N_2 como sendo a população dos níveis de energia superior e inferior respectivamente. Portanto, o número total de estados será dado por $N = N_1 + N_2$ (Figura 2.3.7).

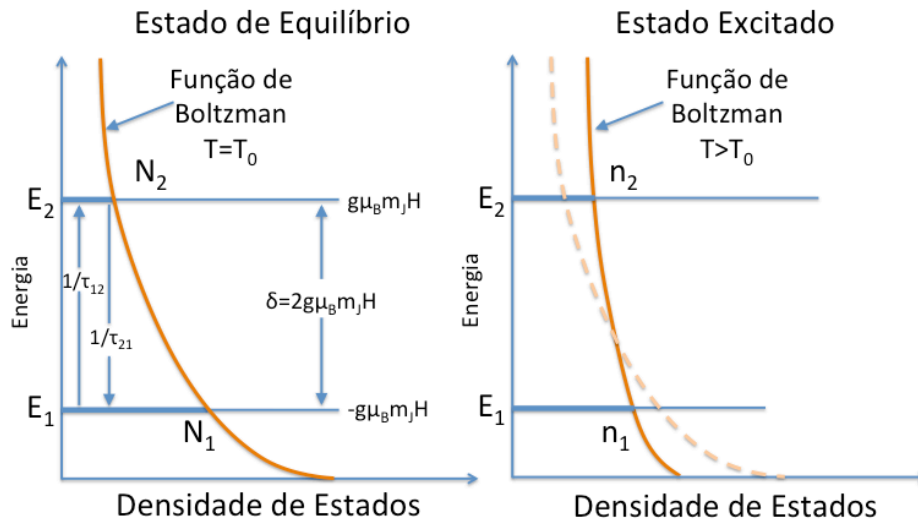


Figura 2.3.7 - Comparação esquemática entre as populações dos níveis de energia no equilíbrio e excitado para um sistema de dois níveis (adaptado de [13].)

Estatisticamente existe a probabilidade P_{12} (do nível E_1 para o nível E_2) e P_{21} (do nível E_2 para o nível E_1) de ocorrer uma transição entre os dois níveis. Para manter o equilíbrio, as duas transições devem manter a seguinte relação [11]:

$$N_1 P_{12} = N_2 P_{21} \quad - 2.3.14$$

Definindo o tempo de transição como $\tau_{12} = 1/P_{12}$ e $\tau_{21} = 1/P_{21}$ e usando a relação de Boltzmann para a energia δ , temos [11]:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\tau_{21}}{\tau_{12}} = e^{2g\mu_B m_j H} \approx 1 + \frac{2g\mu_B m_j H}{k_B T} \quad - 2.3.15$$

na qual o último termo é a aproximação feita para a condição em que $2g\mu_B m_j H \ll k_B T$. Chamando de n_1 e n_2 as populações instantâneas antes do

equilíbrio e admitindo que a probabilidade de transição é independente das populações de cada nível, é possível escrever:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} \quad - 2.3.16$$

Logo, usando o número total de estados N no equilíbrio, o número de estados excitados n , e lembrando que o momento magnético líquido do sistema será proporcional à diferença de estados em cada nível, $I_0 = g\mu_B m_J (N_2 - N_1)$ e $I = g\mu_B m_J (n_2 - n_1)$, obtemos, a partir da equação 2.3.9 [11]:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{I_0 - I}{\tau_1} \quad - 2.3.17$$

onde $\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{12}}$ é chamado de tempo de relaxação spin/rede.

Podemos agora reescrever a suscetibilidade em função da frequência do campo AC para o caso em que existe relaxação spin/rede. Para isso, vamos supor que, para baixas frequências, o único processo de relaxação que esteja ocorrendo é devido apenas ao processo de relaxação spin/rede uma vez que a relaxação spin/spin é muito mais rápida comparada com a relaxação spin/rede. Portanto, o sistema de spin está em equilíbrio termodinâmico podendo ser tratado como um sistema separado, com a sua própria temperatura T_s e calor específico. Quando o campo magnético AC é aplicado, a temperatura do sistema de spin irá oscilar e poderá ser diferente da temperatura T_l da rede. Da termodinâmica, quando dois sistemas com temperaturas diferentes estão em contato térmico, o calor fluirá do sistema de mais alta temperatura ao sistema de mais baixa temperatura seguindo a seguinte relação [11]:

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha(T_s - T_l) = -\alpha\theta \quad - 2.3.18$$

Pela equação 2.3.18 vemos que a diferença de temperatura entre os sistemas, spin e rede, esta relacionada pelo acoplamento spin/rede α : para

um acoplamento mais forte, menor a diferença e, para um acoplamento menor, maior será diferença de temperatura.

Para tempos suficientemente grande ou para baixas frequências ($\tau \gg \tau_1$), os sistemas de spin e da rede estarão sempre em equilíbrio térmico não havendo transferência de calor entre os sistemas.

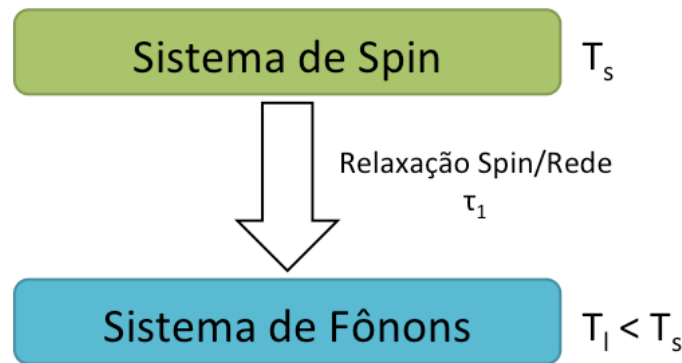


Figura 2.3.8 - Representação das temperaturas de spin T_s e da rede T_l acopladas via relaxação spin rede (adaptado de [13]).

Nesta condição, definimos a suscetibilidade isotérmica, χ_T , uma vez que os dois sistemas estão em equilíbrio térmico. Esta suscetibilidade pode ser igual à suscetibilidade DC.

$$\chi_T = \chi_{DC} = \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_T \quad - 2.3.19$$

Para alta frequência ($\tau \ll \tau_1$), quase não há transferência de calor entre os sistemas e dizemos que a suscetibilidade tem um valor χ_S , chamada de suscetibilidade adiabática, condição cuja a entropia é constante:

$$\chi_S = \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_S \quad - 2.3.20$$

Dessa forma, utilizando as relações termodinâmicas aplicadas ao magnetismo [11], podemos encontrar a expressão para a componente em fase e fora de fase da suscetibilidade magnética AC:

$$\chi' = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad - 2.3.21$$

e

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_s) \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad - 2.3.22$$

O gráfico de equações 2.3.21 e 2.3.22 está mostrando na figura 2.3.9.

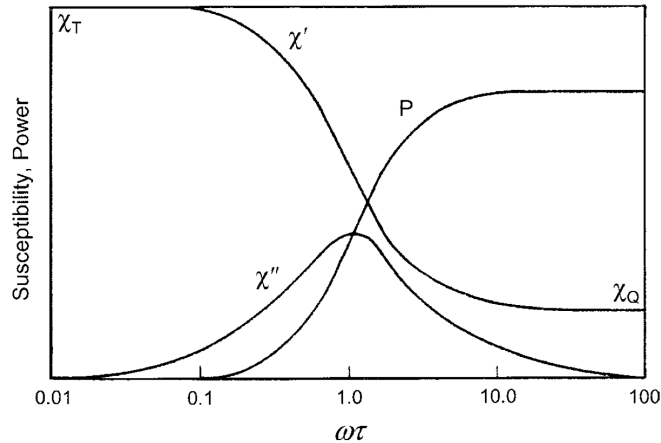


Figura 2.3.9 - Simulação da susceptibilidade e da potência em função de $\omega\tau$ (copiado de [13]).

Existem três mecanismos básicos para a relaxação spin/rede: direto, Raman e Orbach [11]. O processo direto consiste da absorção ou emissão de um fônon devido à inversão do spin eletrônico. Este processo é o que tem maior probabilidade de ocorrência. O processo de Raman ocorre com a emissão e a absorção de dois fônons com diferentes energias na qual a diferença entre as energias está relacionada com a energia de transição do spin. O último processo também envolve dois fônons, no entanto o fônon emitido tem exatamente a energia do transição.

As energias envolvidas no processo de relaxação spin/rede para o processo direto esta na faixa de microondas, $\Delta = h\omega_0$, com ω_0 na ordem de 10^6 Hz. No entanto, existe um tipo especial de relaxação spin/rede que pode ocorrer mesmo com energia menor que Δ . Esse fenômeno, conhecido como transição adiabática de Landau-Zener é um tipo de transição túnel, no qual o spin pode sair de um nível E_1 para outro nível E_2 separados por uma energia Δ , tendo energia menor que Δ [43-45]. Portanto, mesmo para baixas

frequências, ainda é possível que o sistema se comporte adiabaticamente. Em essência, um sistema acoplado a um banho térmico pode relaxar adiabaticamente entre os níveis (níveis E_- e E_+ na figura 2.3.10), dependendo da relação entre o tempo de relaxação τ e a energia provida em um experimento com rampa de campo magnético.

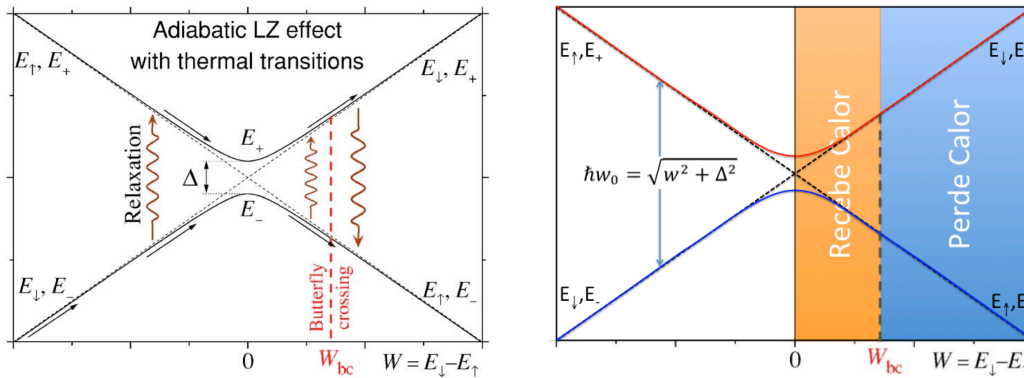


Figura 2.3.10 - Esquerda) Esquema da transição adiabática Landau-Zener (copiado de [44]) e Direita) representação de ambas as regiões dissipativas e não dissipativas.

Na figura 2.3.10, a linha W_{bc} (*Butterfly Crossing*) está relacionada com a população dos níveis de energia. A magnetização para o sistema, na condição adiabática, pode ser escrita como [44]:

$$I = \frac{w}{\sqrt{w^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{w^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right) \quad - 2.3.23$$

onde Δ é a abertura dos níveis de energia à campo zero e $w = 2Sg\mu_B \frac{dH}{dt} t$ é a energia provida da rampa de campo magnético. Comparando com a equação 2.3.7 para o paramagnetismo, a diferença é o termo Δ adicional na energia magnética que reflete a dinâmica de população dos níveis de energia. Para $w < w_{BC}$, temos que diferença população [44] será maior para o sistema dinâmico do que na condição em equilíbrio, $n_- - n_+ > n_-^{eq} - n_+^{eq}$, e esta diminuirá com o tempo. Nessa condição o sistema de spin recebe calor (figura 2.3.10). Para $w > w_{BC}$ temos que a diferença de população aumenta com o tempo, $n_- - n_+ < n_-^{eq} - n_+^{eq}$, e que o sistema de spin perde calor. Isso

implica que, para $w < w_{BC}$ a magnetização dinâmica I é maior que a magnetização de equilíbrio I_{eq} ($I > I_{eq}$), enquanto $I < I_{eq}$ para $w > w_{BC}$.

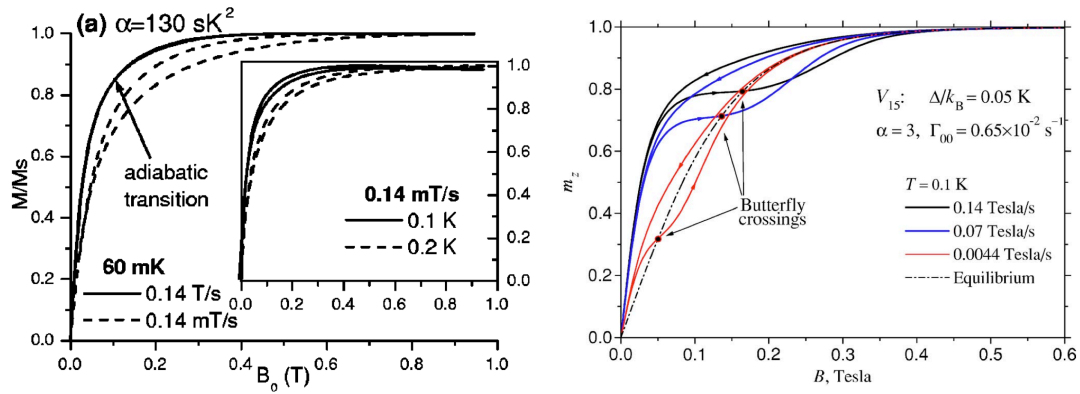


Figura 2.3.11 - Esquerda) Curva de histerese para a molécula V_{15} bem isolada do criostato (copiado de [43]) e Direita) ciclo de histerese para a mesma molécula, mas não bem isolada (copiado de [44]).

Em outras palavras, para um sistema adiabático, no qual o sistema de spin está recebendo energia, a magnetização dinâmica será maior do que a magnetização de equilíbrio em função do maior número de estados no nível mais alto. Como esse estado não é estável, a magnetização diminui com o tempo devido à diminuição na diferença de população dos níveis. Por outro lado, para um sistema dissipativo, a magnetização dinâmica é menor do que a magnetização de equilíbrio e aumenta com o tempo devido ao aumento na diferença dos níveis da população (figura 2.3.12).

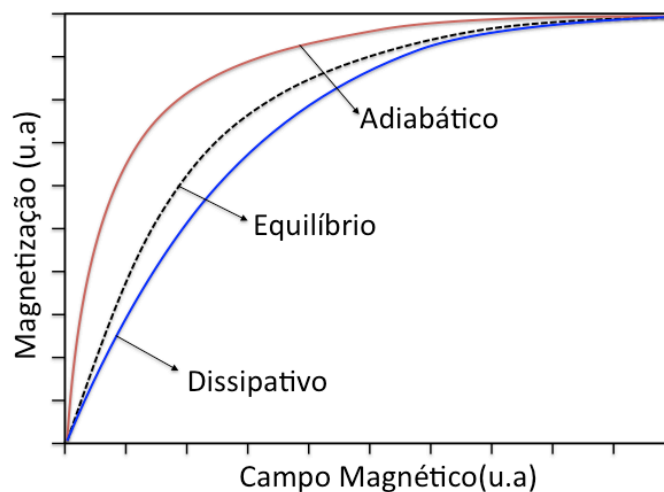


Figura 2.3.12 - Representação para os dois processos possíveis de relaxação durante o processo de magnetização dinâmica.

Experimentalmente é difícil identificar o tipo processo de relaxação que cria o atraso na resposta magnética. Um bom experimento é a medida da magnetização dinâmica em função do campo magnético e comparar com a medida em equilíbrio (estático). Para um processo dissipativo, a medida dinâmica será sempre menor (ou igual) a medida de equilíbrio. Por outro lado, se houver um processo adiabático, a magnetização dinâmica pode ser maior do que a medida de equilíbrio.

2.3.3 Magnetostrictão

Como discutido anteriormente, há uma correlação entre o efeito magnetostrictivo e o efeito magnetoelétrico em compósitos multiferróicos. Isso ocorre porque o efeito de estresse induzido pelo campo magnético na matriz ferroelétrica altera o estado de polarização elétrica do material. Dessa maneira, é importante saber como é a resposta magnetostrictiva dos materiais para poder melhorar a resposta ME dos compósitos.

Em uma substância ferromagnética, a energia total consiste na soma de três energias: troca, anisotropia e magnetostática. No caso de uma deformação causada por estresse (ou qualquer outra razão para alterar a configuração da rede cristalina), diminuir a energia total do sistema, o material se deforma espontaneamente. No caso da magnetostrictão, esta deformação é causada pelo campo magnético aplicado. Este efeito foi primeiramente observado por Joule em 1842 [46], quando ele observou que as substâncias ferromagnéticas alteravam o seu tamanho quando magnetizadas.

O coeficiente magnetostrictivo depende das propriedades da estrutura cristalina do material uma vez que ele está associado à minimização da energia interna do cristal quando este é submetido a um estresse ou colocado na presença de um campo magnético [47]. A Figura 2.3.13 mostra a dependência do coeficiente de magnetostrictivo em função do campo magnético aplicado para materiais policristalinos .

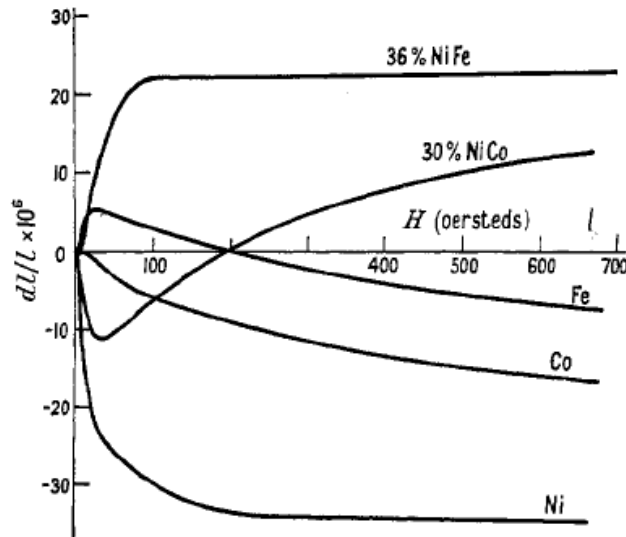


Figura 2.3.13 - Exemplos de curva de magnetostricção de algumas substâncias policristalinas em função do campo magnético (copiado de [47]).

Para compreender o comportamento do efeito magnetostrictivo, vamos considerar um ponto P de uma estrutura cristalina, distante r_0 (com componentes x_0 , y_0 e z_0) de um ponto da rede fixa. Se a estrutura é sujeita a uma deformação, as componentes do novo ponto serão as seguintes:

$$\begin{aligned}
 x &= x_0 + A_{11}x_0 + A_{12}y_0 + A_{13}z_0 \\
 y &= y_0 + A_{21}x_0 + A_{22}y_0 + A_{23}z_0 \\
 z &= z_0 + A_{31}x_0 + A_{32}y_0 + A_{33}z_0
 \end{aligned}
 \quad - 2.3.24$$

onde A_{ij} é o tensor de estresse. Para um sistema isotrópico $A_{ij} = A_{ji}$, ou seja, o tensor de estresse é um tensor simétrico (Figura 2.3.14).

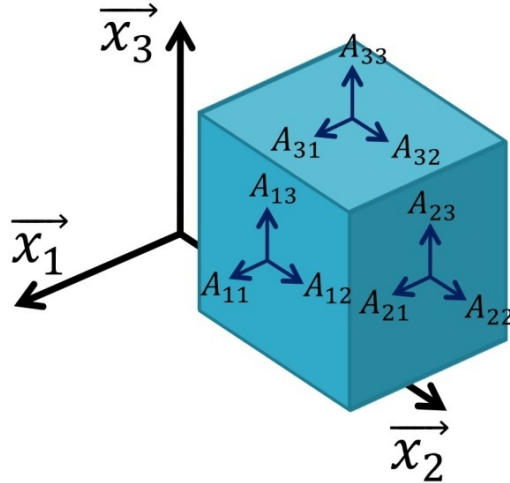


Figura 2.3.14 - Representação do tensor de estresse A_{ij} .

Introduzindo o cosseno diretor (β) no ponto P e negligenciando os produtos A_{ij} , a variação relativa do material pode ser escrita como:

$$\frac{dl}{l} = A_{ij}\beta_i\beta_j \quad - 2.3.25$$

Esta equação considera a simetria cristalina do material, sendo válida para qualquer tipo de configuração de rede. No entanto, a expressão para o tensor de estresse pode ser complexa. Por conseguinte, soluções teóricas para a equação 2.3.25 são feitas em sistemas cuja simetria estrutural facilita o cálculo do tensor de estresse. Isso é feito através da minimização da energia total do sistema que é, tal como já mencionado, composta pela soma da energia de anisotropia (E_K), da energia magnetostática (E_M) e da energia elástica (E_L). Cada uma pode ser representada como uma função de constantes e dos vetores da rede [47]:

$$\begin{cases} E_T = E_K + E_M + E_L \\ E_K = \alpha_i a_i + \alpha_{ij} a_i a_j + \dots + \alpha_{ijkl} a_i a_j a_k a_l \\ E_M = b_{ijk} a_i A_{jk} + b_{ijkl} a_i a_j A_{kl} \\ E_L = c_{ijkl} A_{ij} A_{kl} \end{cases} \quad - 2.3.26$$

onde α_{ijkl} , b_{ijkl} e c_{ijkl} são constantes que dependem do tipo de material e da simetria cristalina da substância estudada. Não é trivial encontrar uma

solução da equação 2.3.25 baseada na minimização da equação 2.3.26. Para um cristal com simetria cúbica, $\frac{dl}{l}$ pode ser escrito como [47]:

$$\frac{dl}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(a_1^2 \beta_1^2 + a_2^2 \beta_2^2 + a_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (a_1 a_2 \beta_1 \beta_2 + a_2 a_3 \beta_2 \beta_3 + a_3 a_1 \beta_3 \beta_1) \quad - 2.3.27$$

com:

$$\lambda_{100} = -\frac{3}{2} \frac{b_{1111}}{c_{1111} - c_{1122}}$$

$$\lambda_{111} = -\frac{1}{3} \frac{b_{1212}}{c_{2323}} \quad - 2.3.28$$

Esta é a equação mais simples e consistente com as constantes magnetostrictivas e contém dois termos, λ_{100} e λ_{111} , que representam a deformação total nas direções [100] e [111] respectivamente, quando o cristal é magnetizado até saturação partindo um estado desmagnetizado (ideal). No entanto, este estado desmagnetizado ideal é difícil de alcançar, assim, em geral podemos escrever $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$, onde λ_s é a magnetostrictão de saturação.

Em termos de magnetização, a descrição mais geral para o efeito magnetostrictivo é [35]:

$$x_{ij} = N_{ijkl} I_k I_l \quad - 2.3.29$$

onde x_{ij} é a deformação, [N] é o tensor que relaciona a deformação e a magnetização [I]. A partir desta relação, a deformação do material dependerá da simetria cristalina devido à forma de [N], ou seja, para cada tipo simetria cristalina existe uma matriz específica para [N]. Por exemplo, a representação da matriz para o grupo magnético do ponto de Curie (material magnético policristalino) é [35]:

$$(N) = \begin{vmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} & 0 & 0 & N_{16} \\ N_{12} & N_{11} & N_{13} & 0 & 0 & -N_{16} \\ N_{31} & N_{31} & N_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & N_{44} & N_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -N_{45} & N_{44} & 0 \\ -N_{16} & N_{16} & 0 & 0 & 0 & N_{66} \end{vmatrix} \quad - 2.3.30$$

Portanto, a deformação pode ser encontrada usando 2.3.29 como:

$$\begin{vmatrix} x_{11} \\ x_{22} \\ x_{33} \\ x_{23} \\ x_{31} \\ x_{12} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} & 0 & 0 & N_{16} \\ N_{12} & N_{11} & N_{13} & 0 & 0 & -N_{16} \\ N_{31} & N_{31} & N_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & N_{44} & N_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -N_{45} & N_{44} & 0 \\ -N_{16} & N_{16} & 0 & 0 & 0 & N_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} I_1^2 \\ I_2^2 \\ I_3^2 \\ I_2 I_3 \\ I_3 I_1 \\ I_1 I_2 \end{vmatrix} \quad - 2.3.31$$

logo, na direção 3:

$$x_{33} = N_{33}I_3^2 + N_{31}(I_1^2 + I_2^2) \quad - 2.3.32$$

Para um material isotrópico, $N_{33} = N_{31} = N$, portanto

$$x_{33} = N(I_1^2 + I_2^2 + I_3^2) \quad - 2.3.33$$

A partir da equação 2.3.33 verificamos que a deformação é proporcional ao quadrado da soma das magnetizações em cada direção.

Até agora, discutimos a ideia de uma distorção espontânea da rede de forma ad hoc em que não discutimos como as energias o magnetocristalina e elástica devem interagir para dar origem a energia magnetoelástica. A origem deste termo foi indicado por Kittel [47].

Para isso, vamos supor que a energia de anisotropia cristalina e energia de troca dependem da distância entre os átomos da rede. Expandindo numa série de Taylor, podemos escrever [47]:

$$E_K = E_K^0 + \frac{\partial E_K}{\partial A_{ij}} A_{ij} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_K}{\partial A_{ij} \partial A_{kl}} A_{ij} A_{kl} + \dots \quad - 2.3.34$$

no qual E_K^0 é a energia quando não há distorção da rede. O segundo termo da expansão representa o termo de energia magnetoelástica enquanto que o terceiro termo está relacionado com a energia de anisotropia. O segundo termo será equivalente com a expressão da energia magnetoelástica (equação 2.3.26), se [47]:

$$\frac{\partial E_K}{\partial A_{ij}} A_{ij} = b_{ijkl} a_i a_j A_{kl} \quad - 2.3.35$$

Levando em conta efeitos de simetria, podemos escrever [47]:

$$\frac{\partial E_K}{\partial A_{ii}} = B_1 a_i^2 \quad e \quad \frac{\partial E_K}{\partial A_{ij}} = 2B_2 a_i a_j \quad - 2.3.36$$

As constantes B_1 e B_2 são chamadas de constantes de acoplamento magnetoelástica e representam o gradiente de deformação da energia de anisotropia. Portanto, a origem formal magnetoestricção reside no fato de que a energia de anisotropia varia com a deformação (isto é, a distância inter atômica) e, se a deformação é tal que diminui a energia de anisotropia, a rede irá se deformar espontaneamente.

3 Técnicas Experimentais

3.1 Medidas de magnetoestricção

Neste trabalho foi utilizada uma célula capacitiva para medir a deformação do material devida a aplicação de um campo magnético. O sistema foi desenvolvido durante o trabalho de iniciação científica e aperfeiçoado durante a dissertação de mestrado [5]. A célula capacitiva foi baseada em um modelo feito por Camargo et al. [48], que utiliza a técnica de medida de capacitância com três terminais. O esquema desenvolvido por Camargo et al. é apresentado na Figura 3.1.1. Neste design, a capacitância entre as placas 1 e 2 e a parte externa 3 (C_{13} e C_{23} , respectivamente) são eliminados aterrando o exterior da célula (parte 3).

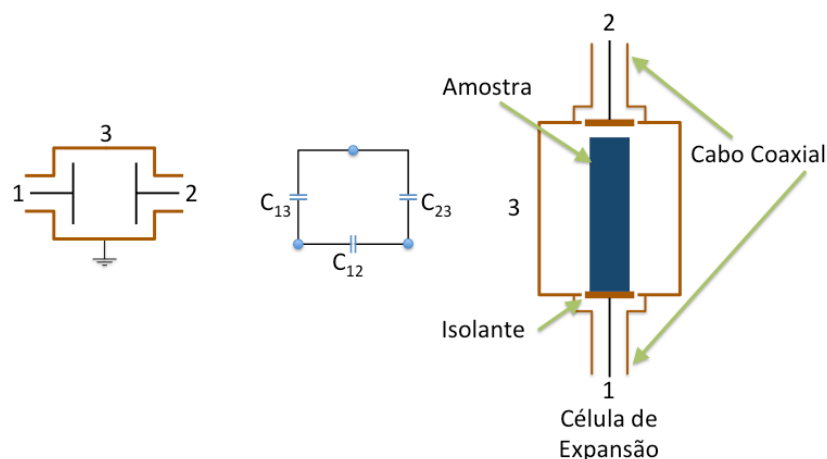


Figura 3.1.1 - Esquema da célula capacitiva desenvolvida por Camargo et al.

A célula de capacitância usada consiste basicamente de três partes, como mostrado na Figura 3.1.2: (base) do corpo da célula, as placas capacitivas e a região da amostra. O corpo da célula está dividido em duas partes que são unidas por uma rosca. Além de conter os componentes internos, a base também funciona como uma gaiola de Faraday, impedindo qualquer interferência externa. Outra característica da base é a possibilidade de ajustar o tamanho da célula com o tamanho da amostra.

As principais características do sistema montado são as placas capacitivas e a região da amostra. Em uma célula convencional (Figura 3.1.1), a superfície da amostra desempenha o papel de uma placa de um capacitor de placas paralelas. Dessa forma, é necessário que a amostra seja condutora e, especialmente, que tenha uma geometria preferencialmente cilíndrica. Isto é devido ao fato de que a deformação da amostra é calculada a partir da variação da capacitância da célula. Em um sistema cuja geometria seja complexa, o cálculo da da capacitância em função da distância entre as duas placas torna-se muito complexa. No sistema desenvolvido, este problema não ocorre uma vez que não é necessário que a amostra seja condutora ou com uma geometria simples (Figura 3.1.2).

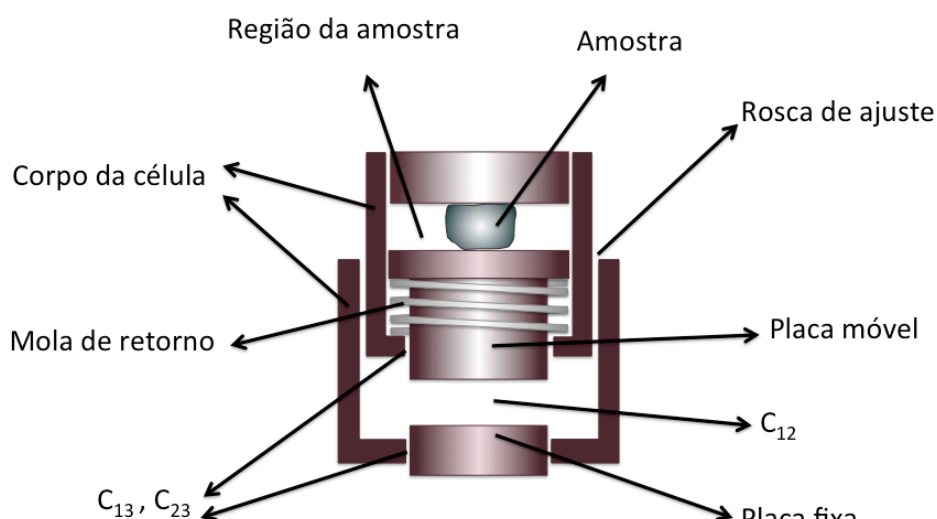


Figura 3.1.2 - Diagrama esquemático da célula capacitiva desenvolvida.

Neste sistema a operação da célula é simples: a amostra é colocada em contato com uma placa de capacitância que pode se movimentar (Figura 3.1.3) e o outro lado da amostra é apoiada à base da célula. Uma mola não magnética mantém a placa móvel sempre em contato com a amostra, pressionando-a para o corpo da célula (Figura 3.1.3).

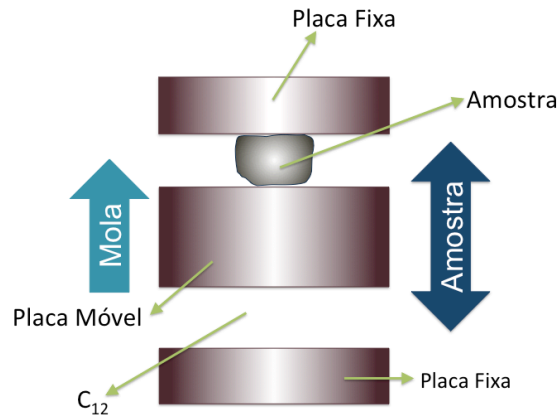


Figura 3.1.3 - Representação de funcionamento da célula. A amostra é colocada em contato com uma placa móvel e a base da célula. Uma mola mantém a amostra em contato com a placa móvel independentemente se houver um movimento de contração ou expansão.

A mudança no comprimento, ΔL , que pode ser uma contração ou dilatação causado pela aplicação de um campo magnético (ou alteração na temperatura do sistema), moverá uma das placas do capacitor. Este movimento da placa faz com que se tenha uma mudança na capacitância, ΔC , da célula (Figura 3.1.4)

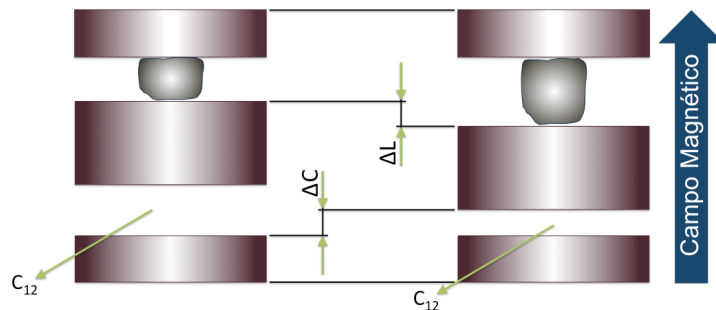


Figura 3.1.4 - Esquema de operação da célula capacitiva.

A capacitância da célula é medida por uma década capacitiva de frequência fixa Andeen Hagering modelo 2500A com precisão de 1×10^{-7} pF. Após a medição da capacitância, a variação relativa da amostra ($\frac{\Delta L}{L}$) é obtida a partir da solução numérica da equação:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \left(1 + \frac{d}{\pi R} \ln \left(\frac{2\pi R}{d} \right) - \frac{d}{\pi R} \right) \quad - 3.1.1$$

na qual d , R , A , é o espaçamento, o raio e a área da placa capacitiva, respectivamente. Esta equação é a solução para a capacitância de um capacitor de placas paralelas considerando os efeitos de borda do capacitor. A variação ΔL da amostra será proporcional à d uma vez que a célula é construída com um material não-magnetostrictivo (liga de cobre-berílio). Para confirmar essa propriedade, foi medido o valor da capacitância da célula vazia em função do campo magnético onde não foi observado variação da capacitância.

A célula capacitiva foi instalada em um suporte especial para o sistema PPMS Quantun Design que possui um magneto supercondutor de até 90 kOe e permite variações de temperatura entre 1.8-350 K. Na Figura 3.1.5 apresentamos uma representação da montagem experimental da célula no PPMS. A ligação entre a célula e o equipamento de medida foi feito por cabos coaxiais que são ligados através de conectores isolados para dentro do PPMS.

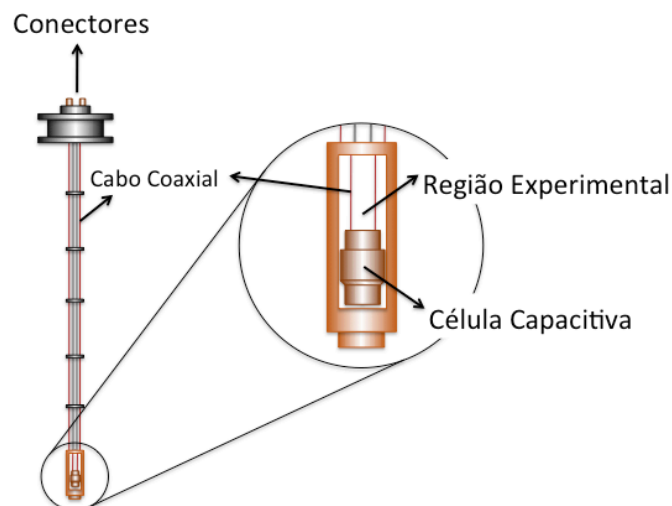


Figura 3.1.5 - Montagem experimental para medidas de magnetoestricção.

Como teste de estabilidade, fizemos a medida de capacitância em função do tempo. As oscilações medidas correspondem à variações de comprimento menor do que 10^{-9} m.

A interface entre o computador e o equipamento foi feita utilizando um programa desenvolvido na plataforma HP-VEE. A Figura 3.1.6 mostra o desenho da célula.

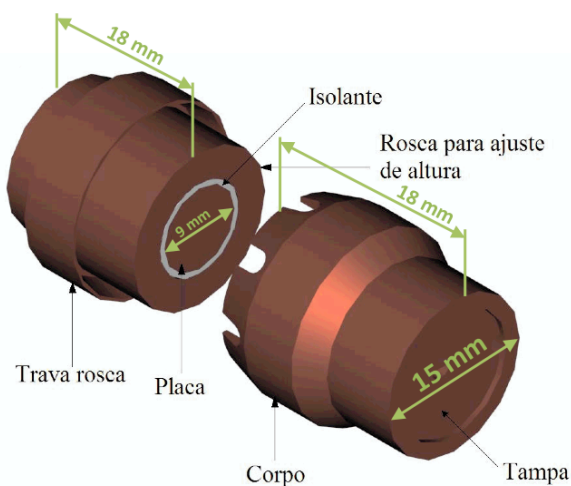


Figura 3.1.6 - Representação em 3D da célula desenvolvida.

Na montagem, a amostra é colocada na região experimental e fixada com cola de silicone. Isso impede que a amostra deixe a parte central da célula (figura 3.1.7).

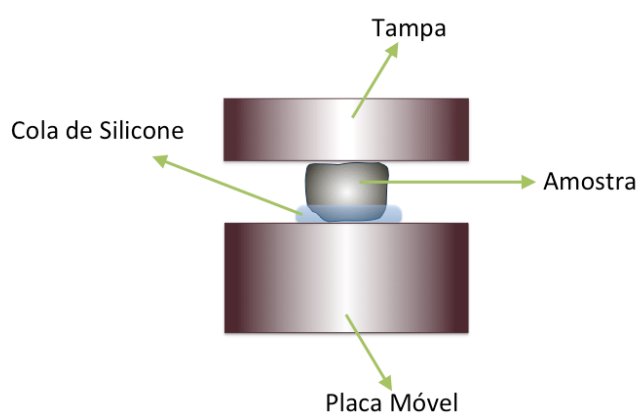


Figura 3.1.7 - Montagem da amostra na célula capacitiva.

Como a capacitância é inversamente proporcional ao espaçamento entre as placas (equação 3.1.1), para a mesma variação de comprimento ΔL , é possível encontrar diferentes para a variação da capacitância ΔC ,

dependendo da separação inicial entre as placas (Figura 3.1.8). Se a capacitância inicial é muito baixa (grande espaçamento entre as placas), ΔC será muito pequeno, no entanto, se a capacitância inicial é muito grande (pequeno espaçamento entre as placas), ΔC será maior.

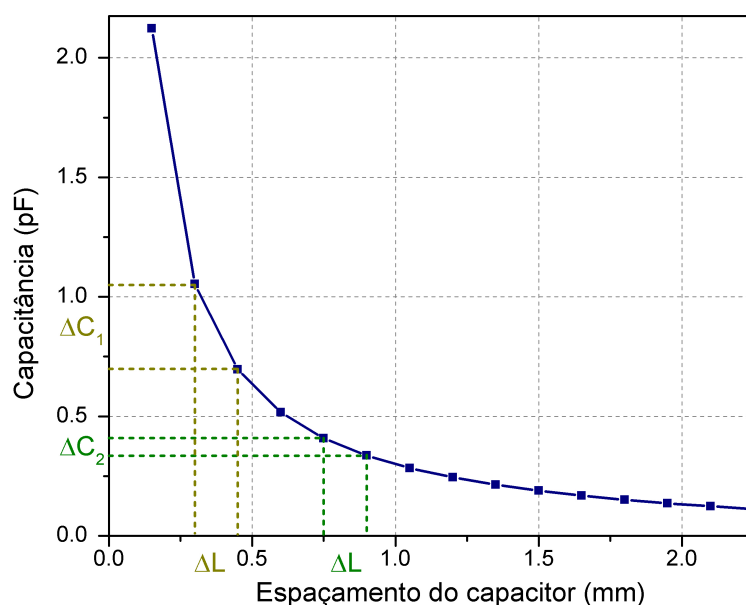


Figura 3.1.8 - Capacitância em função da distância das placas da célula capacitiva. Existem diferentes variações de capacitância, ΔC , para o mesmo deslocamento ΔL .

Além disso, se o espaçamento é menor do que a variação da amostra, pode acontecer que as placas se toquem. Neste caso, as placas estarão em curto-circuito e não será possível realizar a medida. Devido a esta característica, depois que a amostra é montada, a célula é ajustada para, a campo nulo, apresentar uma capacitância de aproximadamente 7 pF. Este procedimento maximiza a sensibilidade da medição. Em nossos experimento observamos tipicamente uma variação relativa na ordem de 1×10^{-5} . Por exemplo, para uma amostra de 1 mm de espessura, a variações de comprimento será de aproximadamente 1×10^{-8} m. Isto é equivalente a alterações na capacitância da ordem de 2.5×10^{-3} pF.

A calibração da célula foi feita utilizando uma amostra de níquel policristalino (figura 3.1.9). O valor de saturação da variação relativa foi de -45×10^{-6} para campos magnéticos aplicados da ordem de 3000 Oe, valor próximo encontrado na literatura que é da ordem de -40×10^{-6} (Figura 2.3.13).

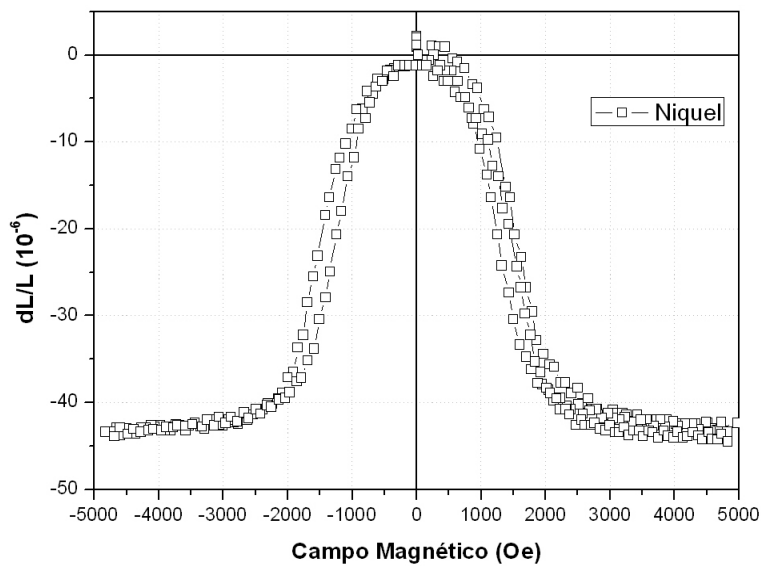


Figura 3.1.9 - Variação relativa da espessura de uma amostra de níquel policristalino. O valor de saturação é de -45×10^{-6} para campo magnético aplicado da ordem de 3000 Oe.

3.2 Técnica de medida do efeito Magnetoelétrico

A técnica para medir o efeito magnetoelétrico é baseada na aplicação um campo magnético AC (que serve como campo de prova) e na variação de um campo magnético DC. A aplicação simultânea desses campos induz uma tensão alternada na amostra. Para executar esta medida desenvolvemos dois sistemas.

O primeiro sistema é acoplado ao PPMS (descrito na próxima seção) que possui uma bobina supercondutora para gerar o campo DC de até 90 kOe e um criostato que permite variações de temperatura entre 1.8 a 300 K.(figura 3.2.1). Para gerar o campo magnético AC, utilizamos um sistema de bobinas adaptado do módulo ACMS do PPMS que gera um campo de até 15 Oe com frequência de até 10 kHz.

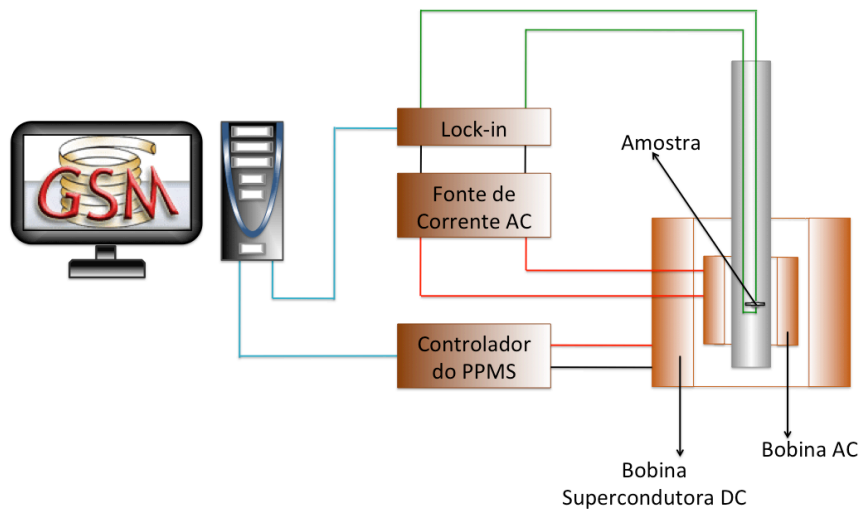


Figura 3.2.1 - Esquema da técnica de medição do efeito ME usando a configuração experimental no PPMS.

O segundo sistema que foi utilizado consiste em um eletroímã de cobre que gera um campo magnético DC de até 10 kOe (Figura 3.2.2). O campo magnético é controlado por um software desenvolvido em nosso grupo baseado na plataforma LabView.

Foi projetado e construído um conjunto de bobinas de cobre em um núcleo de poliacetal na configuração de Helmholtz para gerar um campo magnético AC de até 8 Oe e com frequências de até 10 kHz.

Em ambos os sistemas, para gerar o campo magnético AC, utilizamos uma fonte de alimentação AC que amplifica um sinal proveniente de um lock-in.

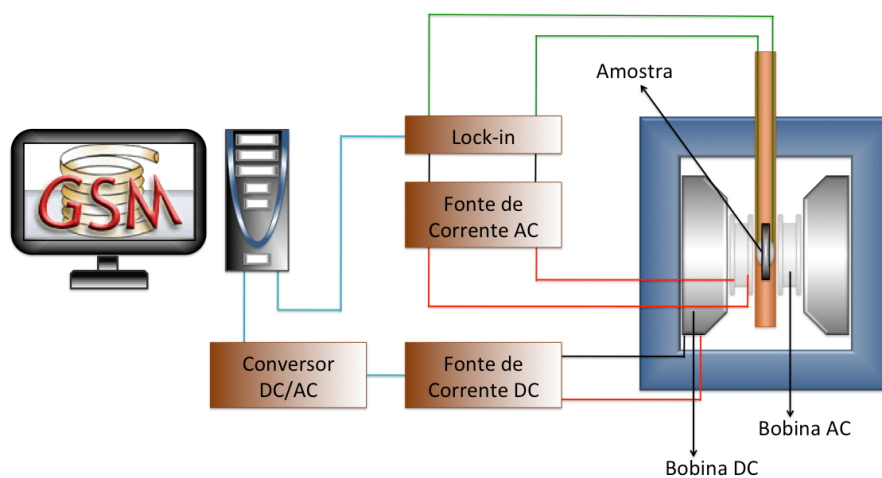


Figura 3.2.2 - Esquema da técnica de medição do efeito ME usando a configuração experimental no VSM.

Além disso, a segunda montagem experimental permite a variação do ângulo entre o vetor de polarização elétrica da amostra e o campo magnético DC (Figura 3.2.3).

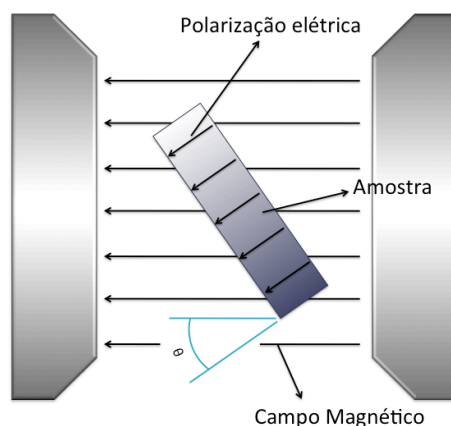


Figura 3.2.3 - Representação do ângulo (θ) formada entre o vetor polarização elétrica e do campo magnético.

Em ambos os casos a amostra é colocada no interior do equipamento, o qual é termicamente isolado do ambiente externo. A tensão induzida na amostra é medida diretamente pelo lock-in podendo assim coletar tanto a componente em fase quanto a componente fora de fase da tensão com relação ao campo aplicado.

Para preparar a amostra para a medida ME primeiramente uma fina camada de ouro é depositada sobre as superfícies da amostra (Figura 3.2.4). Depois disso, a amostra é polarizada eletricamente através da aplicação de um campo elétrico de alta voltagem e baixa corrente. Após a polarização, um fio de cobre é ligado às superfícies sobre as quais o ouro foi depositado (Figura 3.2.4) utilizando epóxi de prata. A secagem da epóxi é feita à temperatura ambiente durante 24h.

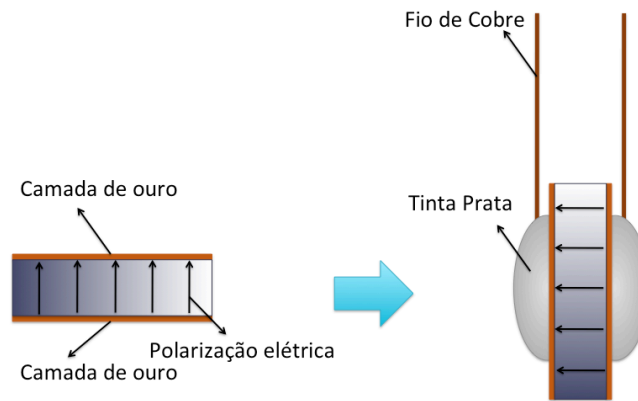


Figura 3.2.4 - Preparação da amostra para medidas de efeito magnetoelétrico. Primeiro, uma fina camada de ouro é depositado (esquerda) e, em seguida, os fios são colados usando epóxi prata (à direita).

Após esse procedimento a amostra é montada no suporte de medida, que depende do equipamento. Para a medidas realizadas no PPMS, a amostra é colocada dentro de um canudo de plástico e fixada com linha de algodão (Figura 3.2.5). A ligação entre a região interior e na região externa da medição é feita através do cabo resistividade do PPMS.

No sistema instalado no eletroímã convencional utilizou-se uma haste feita de dois materiais: o suporte na qual a amostra é colocada é feita de Celeron, e o corpo da haste é feita de aço inoxidável. A amostra é colada diretamente no Celeron utilizando cola de silicone. Isto evita qualquer vibração da amostra devido ao campo magnético AC (Figura 3.2.6). Os fios são soldados em um cabo criogénico que conecta-se na parte superior da haste. O instrumento de medição é então ligado ao sistema através de cabos blindados utilizando o conector de saída da haste.

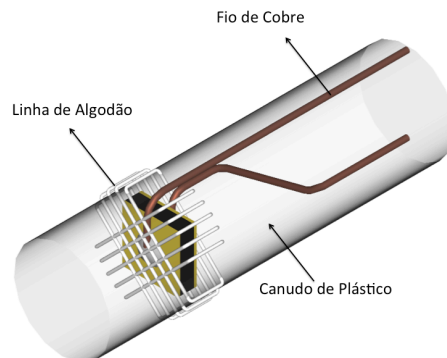


Figura 3.2.5 - Detalhe da fixação da amostra para medidas de efeito magnetoelétrico no PPMS.

Após a fixação das amostras nos suportes, o procedimento experimental das medidas é o mesmo nos dois sistemas utilizados. Primeiro, ajustamos o campo magnético AC para a amplitude e a frequência desejada. Este processo é feito em três etapas para evitar a sobrecarga da fonte de corrente AC. Em seguida, é feita uma varredura de campo DC enquanto as componentes da tensão AC são medidas

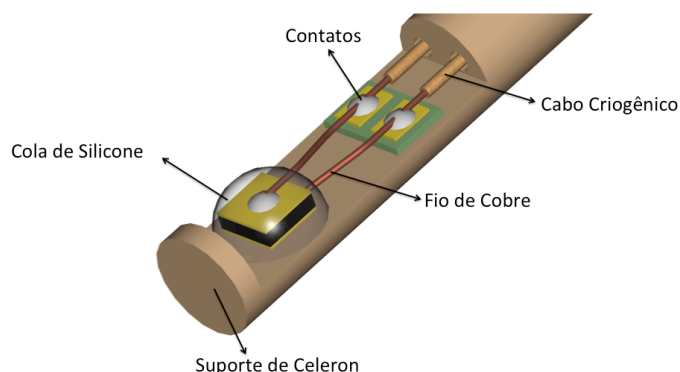


Figura 3.2.6 - Detalhe da fixação da amostra para medidas do efeito magnetoelétrico no VSM.

Para encontrar o valor do coeficiente magnetoelétrico, a tensão induzida medida na amostra é normalizada pela espessura (d) e pela amplitude do campo AC [49]:

$$\alpha = \frac{V_{induzida}}{H_{AC}d} \quad - 3.2.1$$

3.3 Magnetometria

As medidas magnéticas foram realizadas nos magnetômetros *Physical Properties Measurement System* (PPMS-6000) e no MPMS3-VSM, Quantum Design. O PPMS permite realizar diferentes tipos de medidas, como resistividade AC e DC, transporte elétrico, magnetização e suscetibilidade magnética AC.

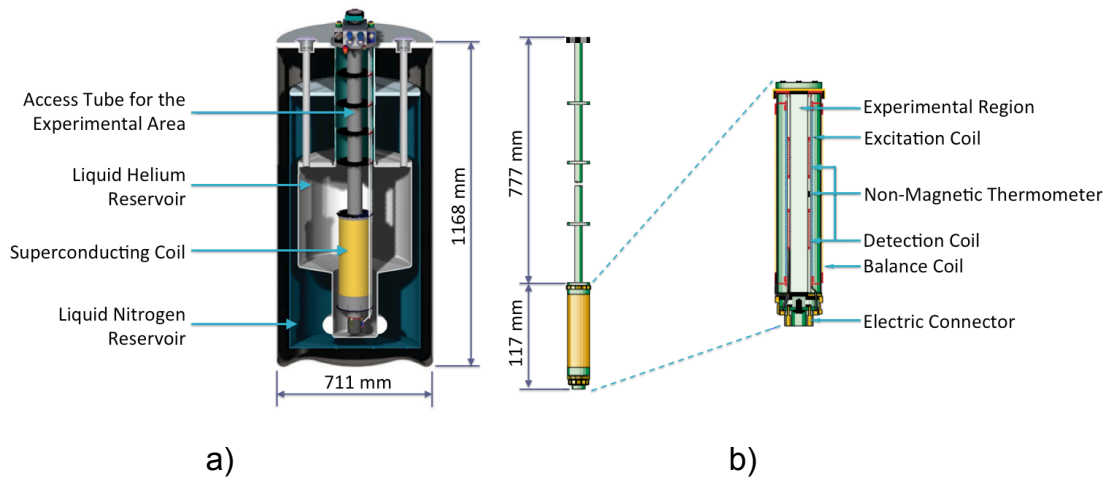


Figura 3.3.1 - PPMS a) Seção transversal do criostato e b) módulo de magnetometria.

A plataforma principal (Figura 3.3.1a) consiste de um criostato que opera entre 1.8 e 350 K, com uma bobina supercondutora para campos magnéticos de até 90 kOe. Para medidas de magnetização e suscetibilidade AC, utiliza-se o módulo ACMS que consiste de um conjunto de bobinas para gerar campos magnéticos AC, de bobinas de detecção e um termômetro. Todo esse módulo está acoplado ao módulo principal (Figura 3.3.1b).

Para a realização das medidas magnéticas, a amostra é montada em um canudo de plástico (Figura 3.3.2) e ligado à uma haste de fibra de carbono acoplada ao módulo ACMS. Esse módulo possui um motor que desloca a amostra dentro da região experimental.

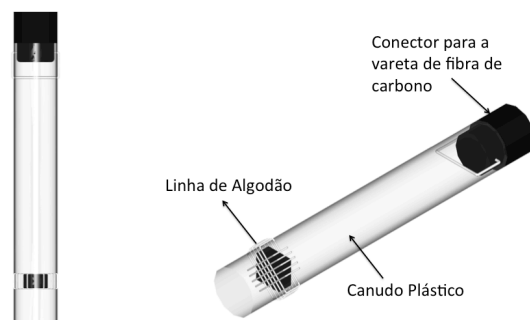


Figura 3.3.2 - Detalhe de fixação da amostra para as medidas de magnetização. A amostra é presa em um canudo plástico utilizando uma linha de algodão.

As medidas de magnetização são realizadas pelo método de extração. Nesse método, a amostra é deslocada na região experimental e o momento induzido na amostra devido a aplicação do campo magnético DC é detectado por um sistema de bobinas. A amplitude do sinal é proporcional ao momento magnético da amostra e à velocidade de extração, que chega à 100 cm/s. Esta alta velocidade aumenta significativamente a resolução do sistema em comparação a outros que utilizam a mesma técnica. Essa rápida extração também reduz flutuações e permite a execução de várias medidas, na ordem de 25 para cada ponto experimental, (Figura 3.3.3), permitindo uma resolução de 10^{-6} emu.

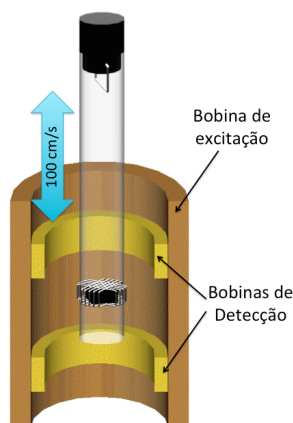


Figura 3.3.3 - Operação da técnica de magnetometria por extração. A amostra magnetizada é movida entre duas bobinas de detecção. A corrente induzida, devido à lei de indução de Faraday, é proporcional à magnetização da amostra.

No magnetômetro MPMS3-VSM é possível a aplicação de campo magnético até 70 kOe e variar a temperatura entre 1.8 K e 400 K (extendida até 1000 K utilizando forno especial).

O princípio básico de funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante é semelhante ao sistema de extração, isto é, um fluxo magnético variável irá provocar uma ddp na bobina de detecção. No VSM, a amostra é colocada dentro de um campo homogêneo e posta para vibrar com frequência de 40 Hz. O motor da cabeça de medida do VSM, que utiliza sensores ópticos, controla a amplitude e a frequência de oscilação. A Figura 3.3.4 mostra um esquema do princípio de operação do sistema de VSM.

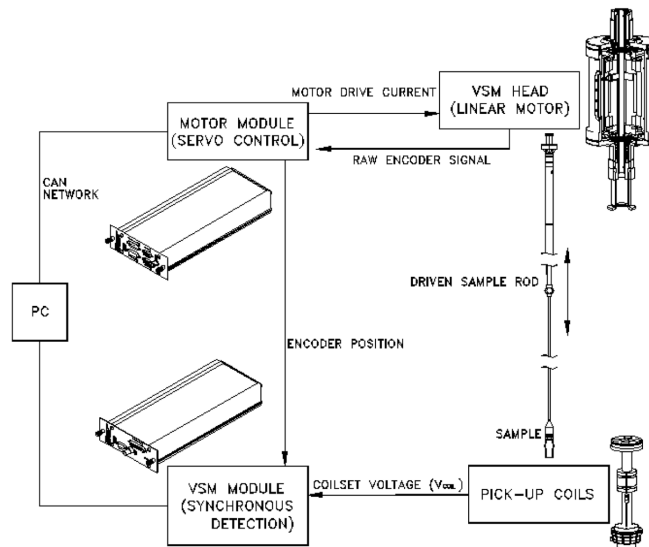


Figura 3.3.4 - Princípio de funcionamento do MPMS2-VSM (copiado do manual da Quantum Design)

A aquisição das medidas dos momentos magnéticos envolve a medição da tensão sinusoidal nas bobina de detecção. A tensão induzida nesse sistema de bobinas é detectada usando um sensor SQUID (Superconductor Quantum Interference Device - Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). Com este sensor o sistema apresenta uma resolução entre 5×10^{-9} a 10^{-8} emu.

3.4 Amostras²

As amostras estudadas são compostos multiferróicos do tipo 0-3 com a fase ferroelétrica $(1-x)\text{Pb}_{2/3}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) com $x=0.32$ e com a fase ferromagnética as ferritas CoFe_2O_4 (CFO) e NiFe_2O_4 (NFO).

As ferritas foram preparadas pelo método de reação de estado sólido convencional. A fase policristalina da ferrita (CFO ou NFO) foi preparado utilizando Co_3O_4 (Ni_3O_4) e Fe_2O_3 , pelo processo de “wet ball milled”. Após

² As amostras investigadas foram sintetizadas e caracterizadas estruturalmente e eletricamente por Fabio Luiz Zabotto durante a sua tese de doutoramento [48]. Apresentamos nesta seção parte dos dados obtidos nesse trabalho para fornecer informações gerais das amostras estudadas.

esse processo os materiais foram secos e calcinados à 900 °C durante 4 h e moído a 200 rpm durante 10h.

Os pós de PMN-PT foram obtidos pelo método Columbite [50]. O precursor columbite $MgNbO_4$ (calcinado à 1100 °C durante 4 horas) foi misturado, na estequiometria desejada, com os outros componentes do PMN-PT e calcinado à 900 °C durante 4 horas. Após esse processo os pós são moídos à 200 rpm durante 10 horas e, e posteriormente secos.

Com os pós das fases ferroelétricas e ferromagnéticas, foram feitas misturas na proporção de 20 % em mol da fase CFO/NFO com 80 % em mol de fase PMN-PT e prensados uniaxialmente em pastilhas (~10 milímetros de diâmetro e ~10mm de espessura), e foram densificados à 1050 °C , por 0.5 h, através do método de prensagem a quente uniaxial (com 6 MPa e atmosfera de O_2).

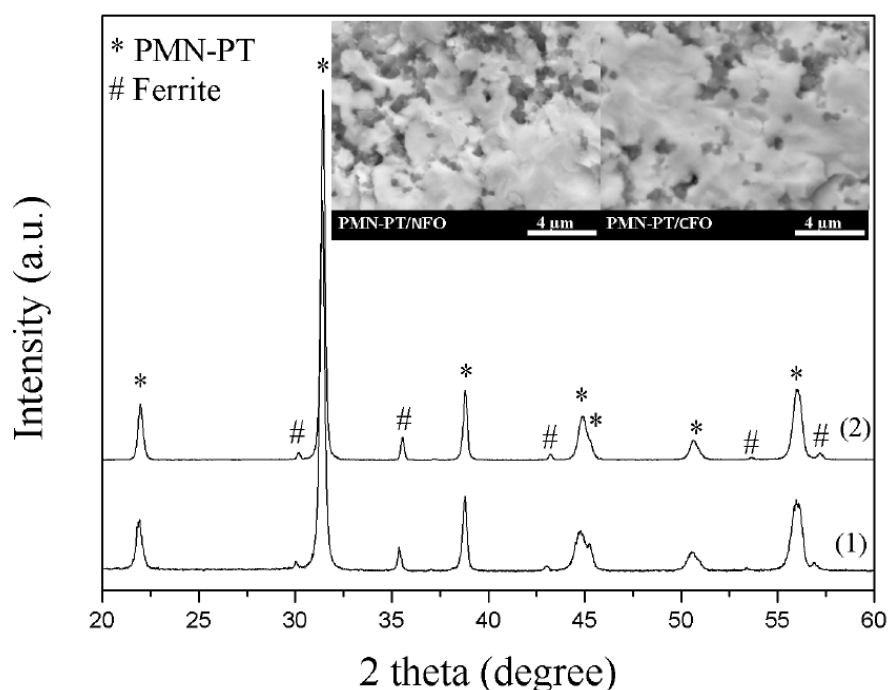


Figura 3.4.1 - Padrão de difração de raio-X dos compósitos PMN-PT/CFO (1) e PMN-PT/NFO(2) sinterizados por prensagem à quente à 1050°C, por 0.5h. O inseto mostra a imagem de MEV da superfície do comósito. A identificação picos está relacionada com os arquivos JCPDS, # 22-1086 (CFO), #39-1007 (PMN-PT) e 44-1485 (NFO) (copiado de [51])

Os padrões de difração de raio-X dos compósitos particulado PMN-PT/CFO e PMN-PT/NFO sinterizados à 1050 °C são apresentado na figura

3.4-1, mostrando a estrutura cristalina dos compósitos sinterizados, na qual observa-se que a ferrita de cobalto (CFO) e a ferrita de níquel (NFO) são do tipo spinel e que a fase PMN-PT é do tipo perovisquita. Na resolução medida, não houve a formação de picos não identificados.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do compósito é mostrado no painel da figura 3.4.1. A imagem mostra duas fases distintas e dispersas, na qual a fase ferrita se apresenta na cor escura e a fase ferroelétrica na cor clara.

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método de imersão, correspondendo à 97 % (para CFO) e 98% (para NFO) do valor teórico esperado [48].

Os padrões de DRX de ambos os compósitos PMN-PT/CFO e PMN-PT/NFO (Figura 3.4.1 mostram que não há fases secundárias. Isto é uma indicação de que não existe qualquer difusão significativa entre os componentes durante o processo de sinterização .

Os compósitos foram então eletricamente polarizados na presença de um campo elétrico com intensidade compreendida entre 5 e 25 kVcm^{-1} , durante 30 min, à temperatura ambiente .

As medidas dielétricas foram realizadas utilizando um criostato de ciclo fechado e um analisador de impedância HP 4194A. A Figura 3.4.2 mostra a constante dielétrica (partes real e imaginária) em função da temperatura.

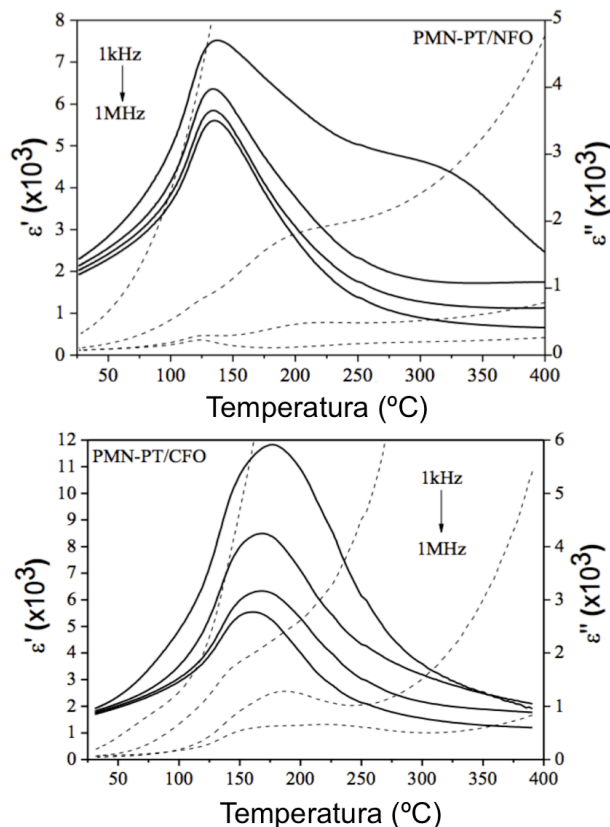


Figura 3.4.2 - Em fase (linha contínua) e fora de fase (linha a tracejada) das componentes da constante dielétrica em função da temperatura e frequência. As setas indicam o aumento de frequência (copiado de [51]).

Para o PMN-PT/NFO o máximo na componente em fase ocorre à 135 °C para frequência de 1 MHz, enquanto que o máximo para o PMN-PT/CFO ocorre à 160 ° C, na mesma frequência. Este pico na medida dielétrica esta associado com a transição ferroelétrica da estrutura polar (tetragonal) para a estrutura não-polar (cúbico). O PMN-PT puro tem transição em 155 °C [51].

A dispersão nas medidas dielétricas está relacionada com a condutividade elétrica do compósito. À temperatura ambiente, os valores encontrados para a parte real da permissividade elétrica, para 1 MHz foram 1900 e 1800 para o compósito PMN-PT/NFO e PMN-PT/CFO respectivamente, contra 4300 para o puro PMN-PT [51].

4 Magnetização e Magnetoestricção

4.1 Caracterização Magnética

As medidas de magnetização como função do campo magnético aplicadas mostradas na Figura 4.1.1 foram realizadas utilizando o magnetômetro de extração do sistema PPMS entre 5 K e 300 K e com campos magnéticos de até 30 kOe.

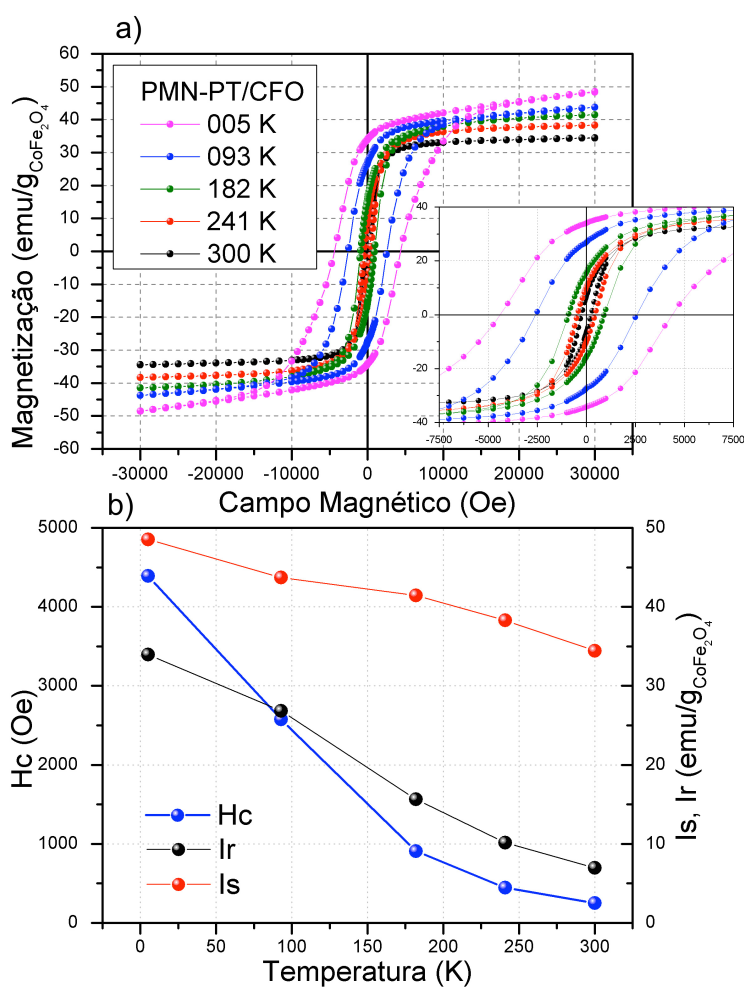


Figura 4.1.1 - a) Magnetização como função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas para o compósito PMN-PT/CFO. b) Dependência das magnetizações remanente e saturação e do campo coercivo em função da temperatura

A Figura 4.1.1a mostra as medidas de magnetização do compósito PMN-PT/CFO. O detalhe mostra o loop de histerese na região de baixo

campo magnético. Os dados mostram que tanto a magnetização remanente e o campo coercivo diminuem com o aumento da temperatura. A Figura 4.1.1b mostra a dependência com a temperatura das propriedades magnéticas (valores encontrados na tabela 4.1.1).

| Temperatura (K) | Magnetização de Saturação (emu/g _{CFO}) | Magnetização Remanente (emu/g _{CFO}) | Campo Coercivo (Oe) |
|-----------------|---|--|---------------------|
| 5 | 48.5 | 34.0 | 4392.0 |
| 93 | 43.7 | 26.8 | 2573.7 |
| 182 | 41.4 | 15.6 | 908.7 |
| 241 | 38.3 | 10.1 | 445.2 |
| 300 | 34.4 | 6.9 | 251.8 |

Tabela 4.1.1 - Propriedades magnéticas do compósito PMN-PT/CFO em diferentes temperaturas.

A Figura 4.1.2a mostra as medidas de magnetização como função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas (5K a 300 K), da ferrita CFO pura. O detalhe mostra o loop de histerese ressaltando a magnetização remanente e campo coercivo. A Figura 4.1.2b mostra a dependência com a temperatura destes parâmetros.

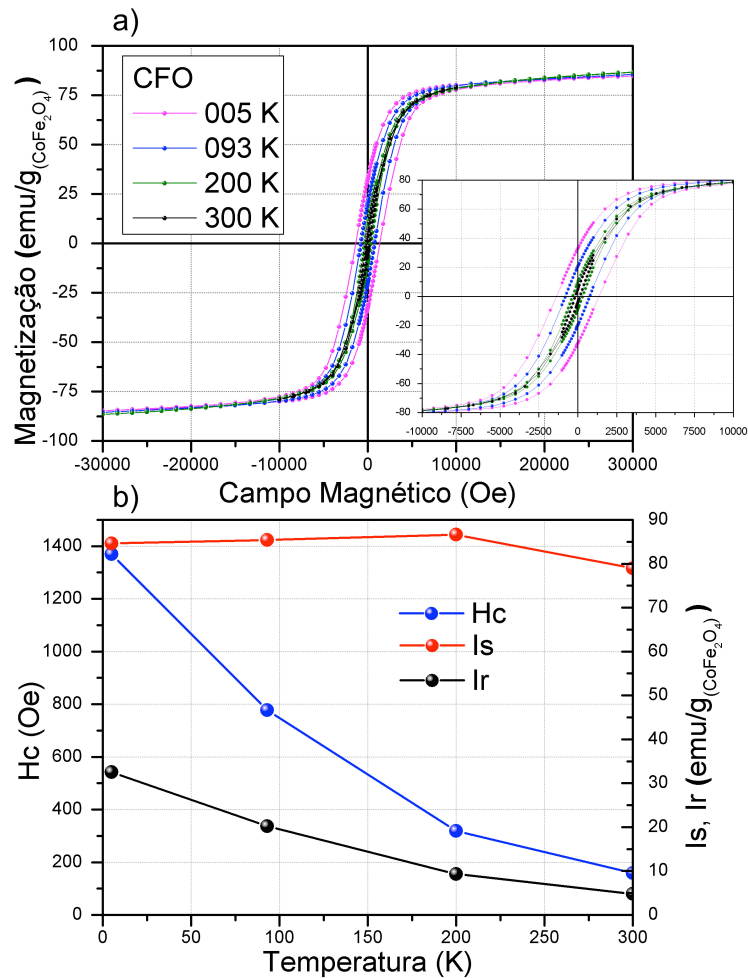


Figura 4.1.2 - Magnetização em função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas para do CFO puro. b) Dependência das magnetizações remanente e saturação e do campo coercitivo em função da temperatura.

Na Tabela 4.1.2 temos as propriedades magnéticas da ferrita CFO.

| Temperatura (K) | Magnetização de Saturação (emu/g _{CFO}) | Magnetização Remanente (emu/g _{CFO}) | Campo Coercivo (Oe) |
|-----------------|---|--|---------------------|
| 5 | 84.6 | 32.5 | 1370.2 |
| 93 | 85.4 | 20.2 | 776.9 |
| 200 | 86.6 | 9.3 | 319.4 |
| 300 | *79.0 | 4.8 | 159.3 |

Tabela 4.1.2 - Propriedades magnéticas do CFO puro em diferente temperaturas.

Comparando a magnetização das amostras de PMN-PT/CFO e de CFO em 300 K (Figura 4.13a), observamos que o compósito apresenta um aumento de 43% na magnetização remanente e 58% para o campo coercivo. Em 5 K existe um aumento de 4,5% na magnetização remanente e de

220,5% para o campo coercivo. Por outro lado, a magnetização de saturação da amostra de PMN-PT/CFO mostra uma redução de 58% em 300 K (10 kOe) e 42.6% em 5K (30 kOe) em relação a amostra de CFO.

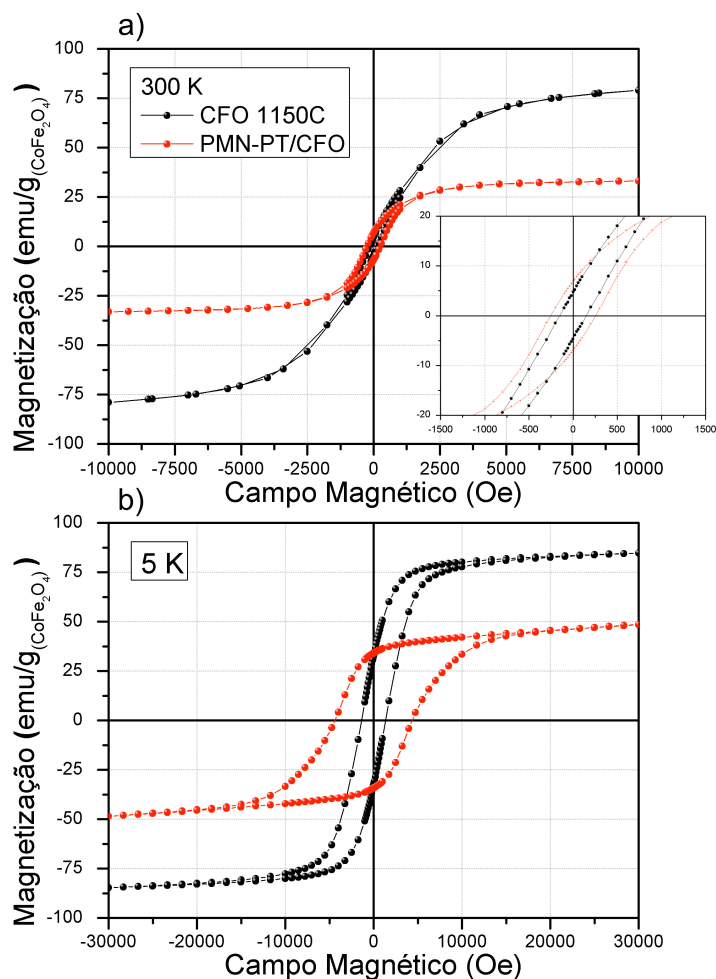


Figura 4.1.3 - Comparação entre as medidas de magnetização do compósito PMN-PT/CFO e do CFO puro em a) 300 K e em b) 5 K.

Os valores de saturação de magnetização observados para amostras CFO estão de acordo com resultados publicados anteriormente [40]. Comparando com os resultados do CFO com os compostos (Figura 4.1.4), fica claro que existe uma influência da matriz ferroelétrica nas propriedades magnéticas do compósito.

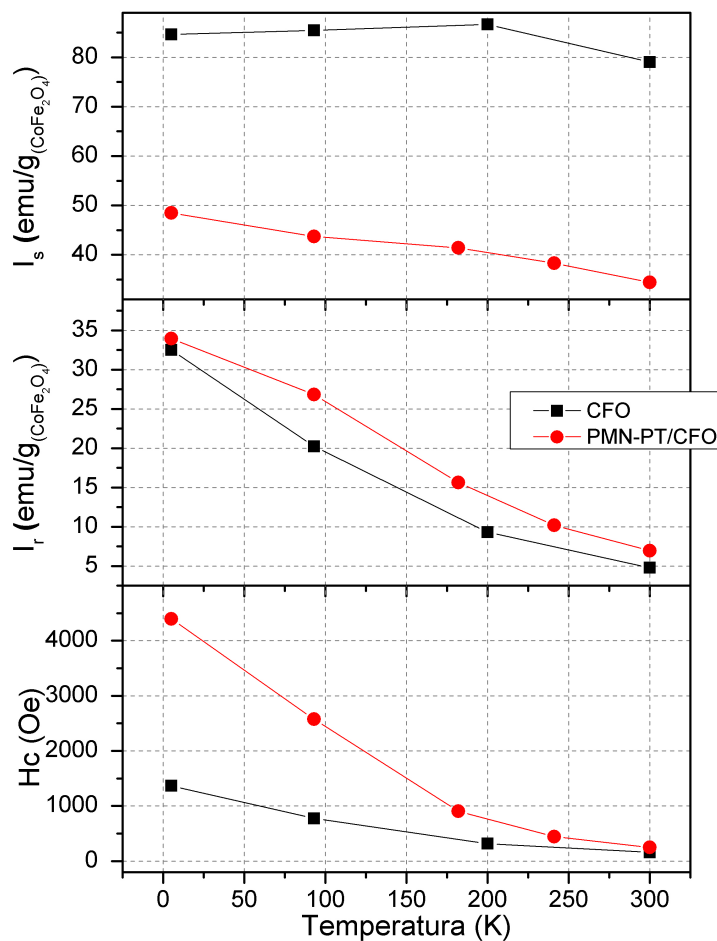


Figura 4.1.4 - Comparação entre as propriedades magnéticas do CFO puro e do compósito PMN-PT/CFO em função da temperatura.

Uma possibilidade para explicar a diminuição da magnetização de saturação no compósito quando comparado com a ferrita pura são os efeitos de estresse sobre o grão de ferrita pois estes podem alterar o comportamento da magnetização do material [38], pois não observamos picos espúrios nos difratogramas de raios-X, o que indicariam a formação de fases secundárias..

O efeito de estresse nas ferritas está relacionado com a alteração na energia de anisotropia devido à deformação não isotrópica da amostra em decorrência da porosidade do material [52]. No caso da ferrita $NiFe_2O_4$, o efeito de compressão isotrópica é pequena. No entanto, à 300 K, aplicando uma pressão hidrostática a magnetização pode ser de até 85 % menor para campo nulo com pressão de 24 bar. Para campo magnético da ordem de 2000 Oe, esta redução é de 5 % para a mesma pressão [52].

Nos compósitos que estudamos as amostras são sinterizadas em alta temperatura e o efeito de estresse ocorre devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica das duas fases (que será melhor discutida na próxima secção). Esta também seria a causa do aumento do campo coercivo do material. Em temperatura ambiente, o grão magnético encontra-se estressado devido ao processo de sinterização. Quando diminuimos a temperatura, reduzimos o efeito de estresse devido ao fato que o grão magnético irá se contrair mais do que a fase ferroelétrica, causando uma relaxação mecânica no grão.

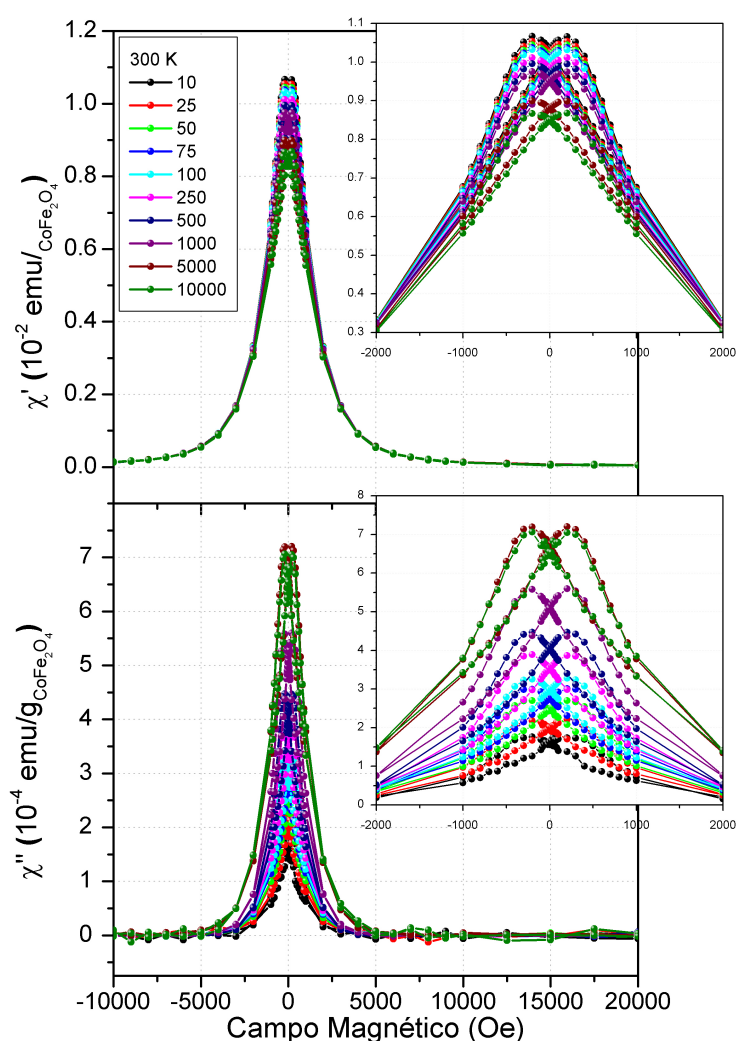


Figura 4.1.5 - Componentes em fase e fora de fase da suscetibilidade magnética em função do campo magnético DC em diferente frequência para o compósito PMN-PT/CFO à 300 K com amplitude de 10 Oe.

As componentes em fase (χ') e fora de fase (χ'') da suscetibilidade magnética em função do campo magnético e da frequência em 300 K estão mostradas na Figura 4.1.5. A amplitude do campo AC utilizada foi de 10 Oe.

A componente (χ') apresenta um máximo em 200 Oe e não mostra dependência com a frequência. Além disso, há um aumento do valor, tanto na componente em fase na componente fora de fase da suscetibilidade, a medida em que aumentamos a frequência de medida.

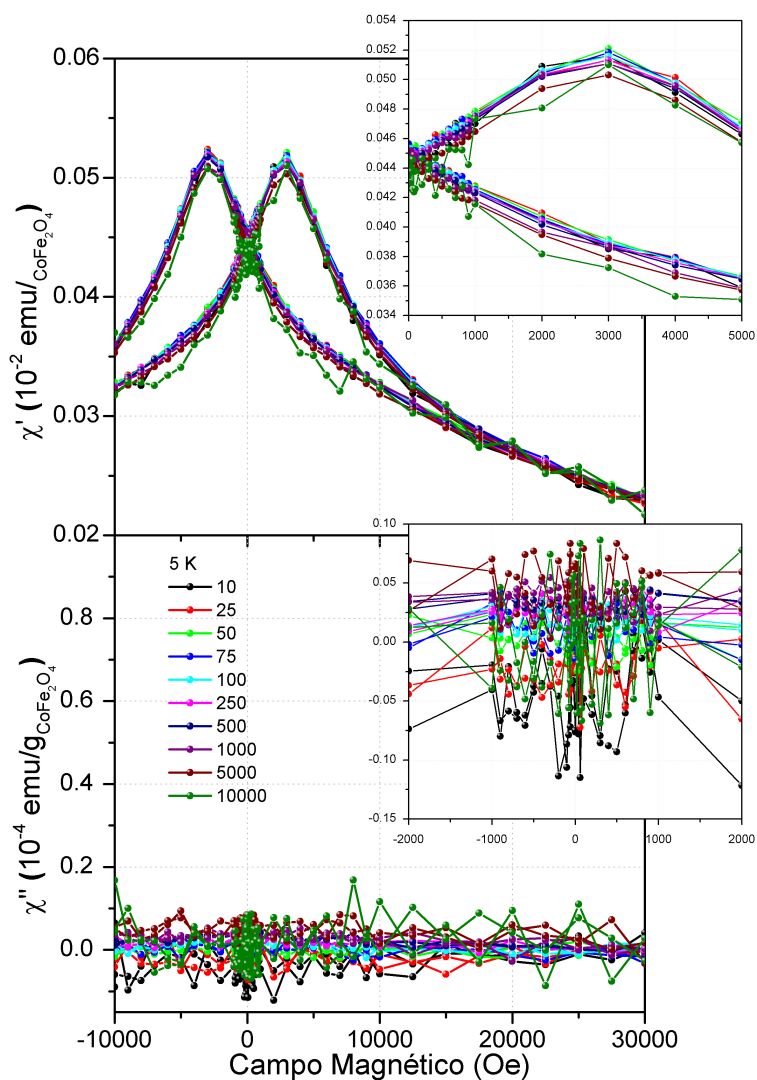


Figura 4.1.6 - Componentes em fase e fora de fase da suscetibilidade magnética em função do campo magnético DC em diferente frequência para o composto PMN-PT/CFO à 5 K com amplitude de 10 Oe.

Em 5 K não há mudanças significativas, com a variação da frequência, na componente em fase da suscetibilidade magnética (Figura 4.1.6). O valor

máximo ocorre em 3000 Oe. A componente fora fase tem um sinal muito baixo, no limite de resolução da técnica.

A dependência da suscetibilidade magnéticas AC em função do campo magnético pode ser associada com a dinâmica no movimento dos domínios magnéticos. Em 300 K, a combinação da energia magnética fornecida pelo campo magnético AC com a energia térmica facilita o movimento dos domínios magnéticos em torno da posição de equilíbrio definida pelo campo magnético DC. A componente χ' está associada à derivada da magnetização enquanto a χ'' está associado à dissipação de energia devido ao campo AC. Uma vez que o movimento dos domínios magnéticos pode ser um processo dissipativo [10], a componente fora de fase tem uma forte dependência com a frequência.

Em baixas temperaturas a contribuição da energia térmica é pequena comparada com a energia de interação entre os domínios. Além disso, existe a interação mais forte entre o momento magnético e o campo magnético DC. Sendo assim, durante a aplicação do campo magnético DC, cada domínio tende a se alinhar na direção de aplicação do campo magnético. Para valores elevados de campo magnético DC, é preciso fornecer mais energia para mover os domínios magnéticos. Dessa forma, o efeito campo AC de apenas 10 Oe é insignificante para mover os domínios magnéticos, o que resulta em baixos valores para a componente fora de fase da suscetibilidade magnética

4.2 ³Medidas de Magnetoestricção

4.2.1 Introdução

Como discutido anteriormente, altos valores para o acoplamento ME à temperatura ambiente são encontrados em materiais compósitos (ferroelétrico/ferromagnético) devido ao acoplamento mecânico entre as fases [8, 53]. Muitos trabalhos têm sido publicados para compreender o efeito

³ Estes resultados foram publicados na referência: *Stress Magnetization Model in Multiferroic Materials*. A. J. Gualdi, F. L. Zabotto, D. Garcia, and A. J. A. d. Oliveira. no *Journal of Applied Physics* 114, 5 (2013).

do acoplamento mediado por deformação na interface nestes materiais [54-57].

Dessa forma, uma maneira de obter um elevado valor para o efeito ME é encontrar um material que tenha um alto valor para o coeficiente magnetostrictivo e que suas propriedades sejam mantidas quando sinterizados com outros materiais. A ferrita de cobalto CoFe_2O_4 [40], Terfenol-D [40], Cobalto [40], por exemplo, apresentam alto valores para as variação relativa. Em particular, o CoFe_2O_4 é um material interessante uma vez que a sua rota de obtenção é similar as cerâmicas ferroelétricas.

Nesta seção apresentamos os resultados para o coeficiente magnetostrictivo das amostras de CFO puro e do compósito PMN-PT/CFO . Além disso, apresentamos um modelo fenomenológico para descrever os resultados de magnetostrictão utilizando as medidas de magnetização. Neste modelo, foram considerados os efeitos de piezomagnetismo e o efeito de estresse causado pela matriz ferroelétrica no grão ferromagnético.

4.2.2 Modelo para descrever o comportamento magnetostrictivo

Partindo da formulação da energia livre de Gibbs, a deformação total de um material magnético pode ser expressa por [35]:

$$x_{ij} = s_{ijkl}X_{kl} + Q_{ijk}H_k + N_{ijkl}I_kI_l \quad - 4.2.1$$

onde s_{ijkl} é o tensor elástico de quarta-ordem, N_{ijkl} é um tensor de quarta-ordem para a magnetostrictão e o coeficiente piezomagnético, Q_{ijk} , é um tensor de terceira-ordem. X_{kl} , H_k e I_k ; são o estresse, o campo magnético e a magnetização respectivamente. Neste caso, chamamos este modelo de modelo de magnetização com estresse (SMM - *Stress Magnetization Model*). Para um sistema sem estresse ($X_{kl} = 0$) e assumindo que a matriz de (Q) é nula (sem efeito piezomagnético), a equação 4.2.1 pode ser reduzida para:

$$x_{ij} = N_{ijkl}I_kI_l \quad - 4.2.2$$

Este modelo de magnetização ao quadrado (SqMM - *Square Magnetization Model*) é consistente com os dados magnetoestricção de alguns materiais como Ni e Co. No caso de compósitos multiferróicos os efeitos de estresse e piezomagnetismo não podem ser negligenciados.

Conforme será apresentado na equação 4.2.10, a deformação total do material será proporcional à magnetização ao quadrado corrigida por termos que dependem de ambos os termos de estresse e do piezomagnetismo. No caso de uma amostra que não esteja submetida à um estresse e que seja piezomagnética, podemos reescrever a equação 4.2.1 como (chamando de modelo UnSMM - *Unstressed Magnetization Model*):

$$x_{ij} = Q_{ijk}H_k + N_{ijkl}I_kI_l \quad - 4.2.3$$

Esta é a deformação total para um material piezomagnético e magnetoestrutivo.

Uma solução mais geral envolve todos os termos na equação 4.2.1. Segundo esta equação, a deformação é proporcional ao estresse, ao campo magnético e a magnetização ao quadrado. Tanto a magnetização quanto o campo magnético são obtidos experimentalmente. Entretanto, podemos substituir H_k supondo um material paramagnético. Logo, o segundo termo da equação 4.2.1 pode ser substituído por $H_k = I_k/\chi_k$, onde χ_k é uma componente da suscetibilidade magnética. Além disso, para simplificar, vamos considerar que o campo é aplicado na direção 3 (Figura 4.2.1).

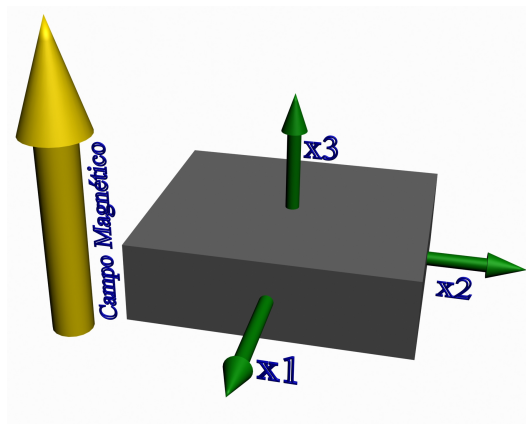


Figura 4.2.1 - Eixo de coordenadas para uma amostra fina.

Admitindo que o estresse é proporcional à deformação dos grãos, o estresse interno pode ser expresso, em uma primeira aproximação, como linearmente dependente da deformação ($X_{ij} = c_{ijkl}x_{kl}$) [35]. A partir dessas hipóteses, podemos reescrever a equação 4.2.1 como:

$$x_{ij} = x_{kl} + Q_{ijk} \frac{I_k}{\chi_k} + N_{ijkl} I_k I_l \quad - 4.2.4$$

na qual o produto $s_{ijkl}c_{ijkl} = 1$ [35]. Considerando o compósito multiferróico magnetoelétrico como um sistema formado por grãos ferromagnéticos policristalinos contido em um meio não-magnético (material da fase piezoelétrica), a representação matricial dos tensores (Q) e (N) são [35]:

$$(Q) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & Q_{14} & Q_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{15} & -Q_{14} & 0 \\ Q_{31} & Q_{31} & Q_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad - 4.2.5$$

$$(N) = \begin{vmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} & 0 & 0 & N_{16} \\ N_{12} & N_{11} & N_{13} & 0 & 0 & -N_{16} \\ N_{31} & N_{31} & N_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & N_{44} & N_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -N_{45} & N_{44} & 0 \\ -N_{16} & N_{16} & 0 & 0 & 0 & N_{66} \end{vmatrix} \quad - 4.2.6$$

para grupo de Curie ∞/m . Sendo assim, usando as equações 4.2.5 e 4.2.6 na equação 4.2.4, um sistema linear de 6 equações pode ser obtido:

$$\begin{aligned} 0 &= Q_{31} \frac{I_3}{\chi_3} + N_{11} I_1 + N_{12} I_2 + N_{13} I_3 + N_{16} I_6 + x_{22} + x_{33} + 2x_{12} + 2x_{13} + 2x_{23} \\ 0 &= Q_{31} \frac{I_3}{\chi_3} + N_{12} I_1 + N_{11} I_2 + N_{13} I_3 - N_{16} I_6 + x_{11} + x_{33} + 2x_{12} + 2x_{13} + 2x_{23} \\ 0 &= Q_{33} \frac{I_3}{\chi_3} + N_{31} I_1 + N_{31} I_2 + N_{33} I_3 + x_{11} + x_{22} + 2x_{12} + 2x_{13} + 2x_{23} \\ 0 &= Q_{14} \frac{I_1}{\chi_1} + Q_{15} \frac{I_2}{\chi_2} + N_{44} I_4 + N_{45} I_5 + x_{11} + x_{22} + x_{33} + 2x_{12} + 2x_{13} + x_{23} \\ 0 &= Q_{15} \frac{I_1}{\chi_1} - Q_{14} \frac{I_2}{\chi_2} - N_{45} I_4 + N_{44} I_5 + x_{11} + x_{22} + x_{33} + 2x_{12} + x_{13} + 2x_{23} \\ 0 &= -N_{16} I_1 + N_{16} I_2 + N_{66} I_6 + x_{11} + x_{22} + x_{33} + x_{12} + 2x_{13} + 2x_{23} \end{aligned} \quad - 4.2.7$$

A solução para a deformação total na direção do campo magnético pode ser encontrada fazendo duas considerações. Em primeiro lugar, para uma amostra fina, policristalina e isotrópica, a magnetização será a mesma para as direções 1 e 2 (magnetização no plano, I_{in}). Em segundo lugar, utilizando a relação $I_S^2 = I_1^2 + I_2^2 + I_3^2$ podemos escrever I_{in} em função da magnetização na direção 3 (magnetização fora do plano, I_{out}) e da magnetização de saturação, I_S ($I_{in}^2 = \frac{I_S^2 + I_{out}^2}{2}$). Sendo assim, a partir dessas considerações, a expressão para a deformação total na direção 3 pode ser encontrada resolvendo o sistema de equações (equação 4.2.7):

$$x_{33} = \left(-\frac{7}{8}N_{31} + \frac{7}{8}N_{33} + \frac{1}{8}N_{11} - \frac{1}{4}N_{13} + \frac{1}{8}N_{66} + \frac{1}{8}N_{12}\right)I_{out}^2 + \left(-\frac{1}{4}Q_{31} + \frac{1}{4}Q_{15} + \frac{7}{8}Q_{33}\right)\frac{I_{out}^2}{\chi_{out}} + \left(\frac{7}{8}N_{31} - \frac{1}{8}N_{66} - \frac{1}{8}N_{11} - \frac{1}{8}N_{12}\right)I_S^2 - \frac{1}{4}N_{44}I_{out}\sqrt{2I_S^2 - 2I_{out}^2} - \frac{1}{4}\frac{Q_{15}}{\chi_{out}}I_S^2$$

- 4.2.8

na qual χ_{out} é a suscetibilidade fora do. Portanto, usando a representação correta das matrizes magnetoestrícção (N) e piezomagnética (Q), a equação 4.2.1 pode ser resolvida para qualquer sistema de partículas magnéticas.

De modo a comparar a deformação total dada pela equação 4.2.8 com um material sem estresse e piezomagnético, podemos encontrar a solução para a equação 4.2.3 usando as mesmas suposições feitas anteriormente. Logo, a deformação total para o UnSMM será:

$$x_{33} = (N_{33} - N_{31})I_{out}^2 + (Q_{33})\frac{I_{out}^2}{\chi_{out}} + (N_{31})I_S^2$$

- 4.2.9

Nas equações 4.2.8 e 4.2.9, a deformação total é proporcional aos termos piezomagnético e magnetoestrícção. Este é um resultado esperado para qualquer material ferromagnético bulk que apresenta coeficiente piezomagnético relevante.

A partir da deformação total, a deformação líquida (λ) do modelo SMM em relação ao estado de campo de zero pode ser escrita como:

$$\lambda = x_{33}(I_{out}, \chi_{out}) - x_{33}(I_r, \chi_r) = \lambda_1(I_{out}^2 - I_r^2) + \lambda_2 \left(\frac{I_{out}^2}{\chi_{out}} - \frac{I_r^2}{\chi_r} \right) + \lambda_3 \left(\frac{1}{\chi_r} - \frac{1}{\chi_{out}} \right) I_s^2 - \lambda_4 \left(I_{out} \sqrt{2I_s^2 - 2I_{out}^2} - I_r \sqrt{2I_s^2 - 2I_r^2} \right) \quad - 4.2.10$$

onde I_r é o magnetização remanente, χ_r é a suscetibilidade remanente e λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 são constantes relacionadas com as matrizes (Q) e (N):

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\frac{7}{8}N_{31} + \frac{7}{8}N_{33} + \frac{1}{8}N_{11} - \frac{1}{4}N_{13} + \frac{1}{8}N_{66} + \frac{1}{8}N_{12} \\ \lambda_2 &= -\frac{1}{4}Q_{31} + \frac{1}{4}Q_{15} + \frac{7}{8}Q_{33} \\ \lambda_3 &= \frac{1}{4}Q_{15} \\ \lambda_4 &= \frac{1}{4}N_{44} \end{aligned} \quad - 4.2.11$$

Para o modelo UnSMM, a deformação líquida (λ) em relação ao estado de campo de zero é:

$$\lambda = x_{33}(I_{out}, \chi_{out}) - x_{33}(I_r, \chi_r) = \lambda_1(I_{out}^2 - I_r^2) + \lambda_2 \left(\frac{I_{out}^2}{\chi_{out}} - \frac{I_r^2}{\chi_r} \right) \quad - 4.2.12$$

onde

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= N_{33} - N_{31} \\ \lambda_2 &= Q_{33} \end{aligned} \quad - 4.2.13$$

O primeiro termo nas equações 4.2.10 e 4.2.12 está relacionado com o coeficiente magnetostrictivo como encontrado na literatura. O segundo termo nestas equações esta relacionado com a contribuição piezomagnética do sistema. Os outros termos que aparecem na equação 4.2.10 fazem uma correção no valor da deformação devido ao estresse da fase ferroelétrica.

Em resumo, a magnetoestricção para um sistema de partículas pode ser descrito por três abordagens diferentes: 1) proporcional ao quadrado da magnetização, para sistemas sem estresse e sem contribuição piezomagnético (SqMM); 2) sistemas sem estresse mas com contribuição piezomagnética (UnSMM) e 3) sistemas estressado e piezomagnético (SMM).

4.2.3 Aplicação do modelo

A Figura 4.2.2 apresenta as medidas de magnetização e a comparação entre a medida de magnetoestricção (normalizado) e os modelo SqMM e UnSMM da amostra CFO realizado em 300 K. A normalização foi feita tomando a razão entre o valor do ponto e o valor obtido no campo máximo.

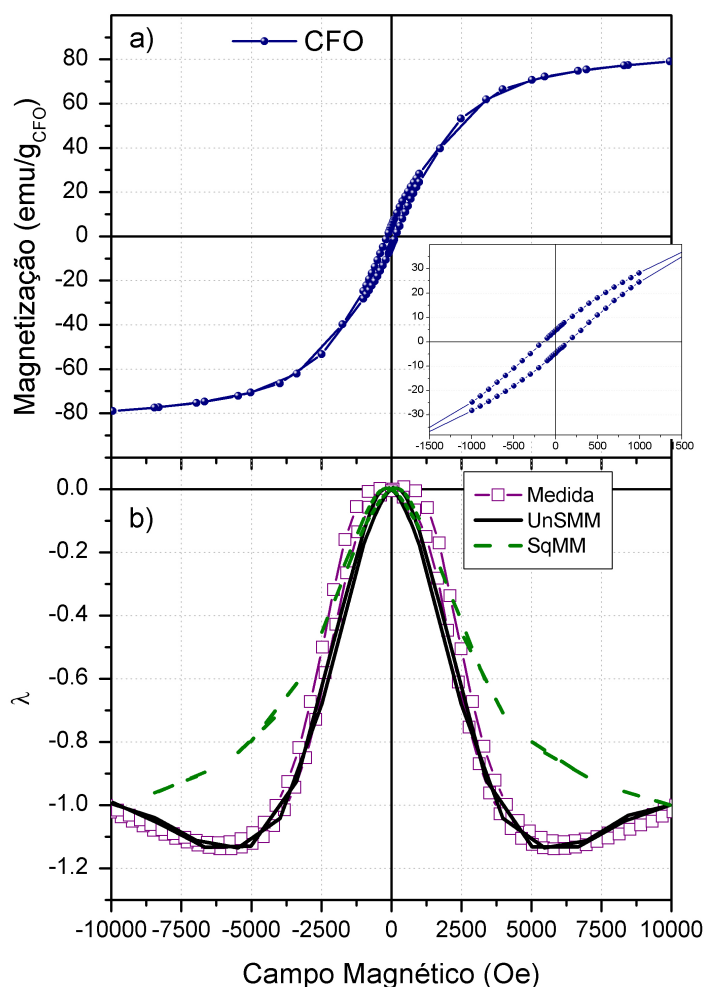


Figura 4.2.2 - Magnetização (a) e magnetoestricção normalizada (b) em do campo magnético aplicado do CFO em 300 K. A linha contínua (b) refere-se ao modelo UnMM e linha tracejada para o modelo SqMM. O insete em (a) mostra detalhes da curva de histerese. A normalização da magnetoestricção foi feita em 10 kOe.

Como discutido na seção 4.1, a amostra apresenta uma magnetização de saturação alta (80 emu/g_{CFO}) para campos de 10 kOe. A partir dos dados de magnetização, simulamos a magnetoestricção em função do campo magnético usando os modelos SqMM e UnSMM. Os resultados mostram que

existe uma boa concordância para o modelo UnSMM com os dados experimentais enquanto que o modelo SqMM só está de acordo com dados experimentais somente em baixo campo (abaixo de 1250 Oe).

A Figura 4.2.3 apresenta as medidas de magnetização e a comparação entre a medida de magnetoestricção (normalizado) e os modelo SqMM e SMM do compósito PMN-PT/CFO realizado em 300 K.

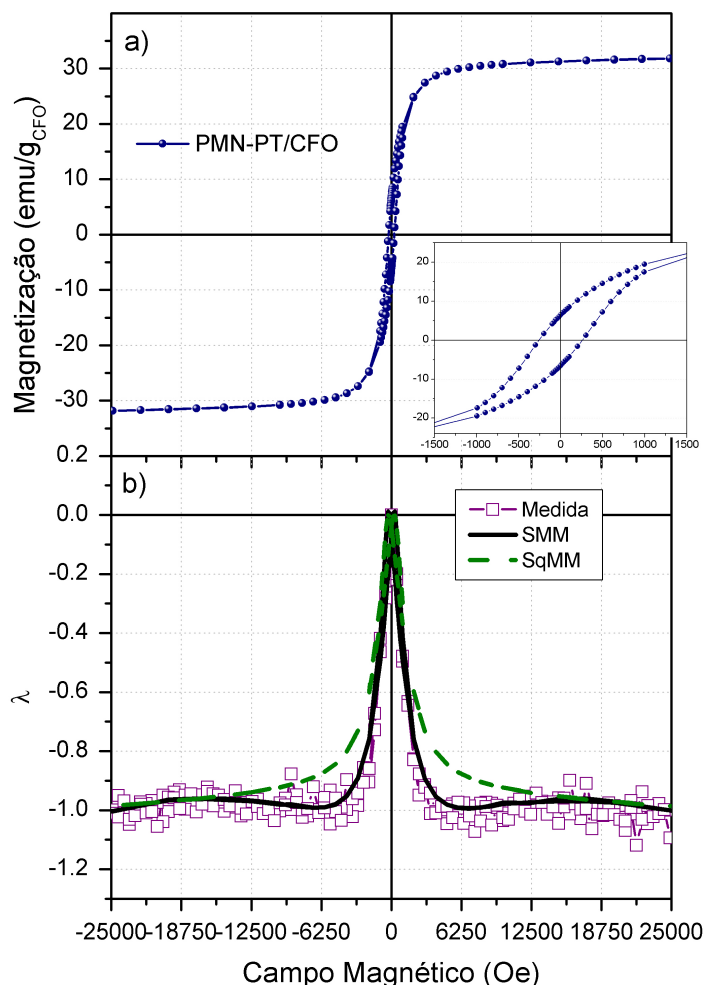


Figura 4.2.3 - Magnetização (a) e magnetoestricção normalizada (b) em do campo magnético aplicado do compósito PMN-PT/CFO em 300 K. A linha contínua (b) refere-se ao modelo SMM e linha tracejada para o modelo SqMM. O insete em (a) mostra detalhes da curva de histerese. A normalização da magnetoestricção foi feita em 25 kOe.

A amostra apresenta alta magnetização de saturação de $34.4 \text{ emu/g}_{\text{CFO}}$ e pequena magnetização remanente e campo coercitivo, $6.9 \text{ emu/g}_{\text{CFO}}$ e 252 Oe , respectivamente. Podemos observar que o modelo padrão (SqMM) não

descreve os dados magnetoestrícção enquanto que há uma boa concordância com o modelo proposto (SMM).

A Figura 4.2.4 mostra o modelo SMM ajustando aos dados de magnetoestrícção em baixa temperatura (5 K). A magnetização de saturação atinge 48.5 emu/g_{CFO}, como esperado maior do que o obtido a 300 K. A esta temperatura, o composto apresenta um pequeno aumento na magnetização remanente e um aumento significativo no campo coercivo, 34 emu/g_{CFO} e 4392 Oe, respectivamente. Os dados magnetoestrícção mostram um pico em 5000 Oe, perto do campo coercivo.

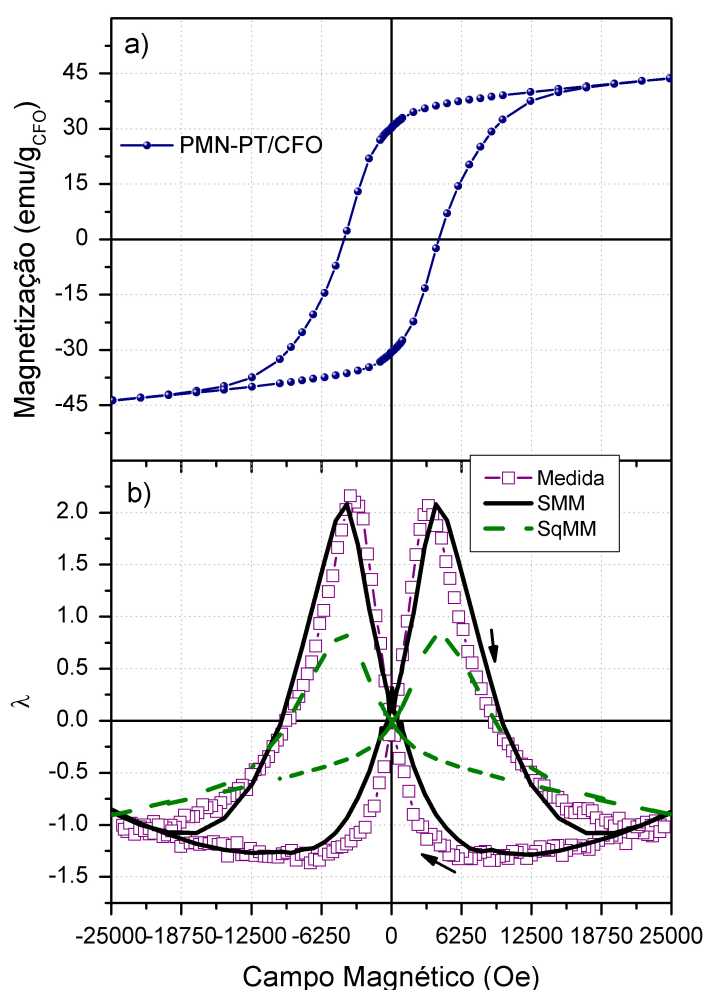


Figura 4.2.4 - Magnetização (a) e magnetoestrícção normalizada (b) em do campo magnético aplicado do composto PMN-PT/CFO em 5 K. A linha contínua (b) refere-se ao modelo SMM e linha tracejada para o modelo SqMM. O inseto em (a) mostra detalhes da curva de histerese. A normalização da magnetoestrícção foi feita em 25 kOe.

Na Tabela 4.2.1 são apresentados uma comparação entre os coeficientes magnetostrictivos encontrados pelas 3 simulações: CFO à 300 K e PMN-PT/CFO à 300 K e 5 K.

| Temperature (K) | CFO | PMN-PT/CFO | |
|-----------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | 300 K | 300 K | 5 K |
| λ_1 | $-7.15 \cdot 10^{-8}$ | $-9.55 \cdot 10^{-8}$ | $-1.66 \cdot 10^{-7}$ |
| λ_2 | $4 \cdot 10^{-13}$ | $-1.65 \cdot 10^{-13}$ | $1.09 \cdot 10^{-12}$ |
| λ_3 | - | $-1.7 \cdot 10^{-13}$ | $1.0 \cdot 10^{-12}$ |
| λ_4 | - | $1.25 \cdot 10^{-8}$ | $1.87 \cdot 10^{-8}$ |

Tabela 4.2.1 - Comparação entre os coeficientes da simulação dos modelos UnMM e SMM do CFO puro do e compósito PMN-PT/CFO respectivamente.

4.2.4 Discussão

Comparando as equações 4.2.10 e 4.2.12, o terceiro e o quarto termos da equação 4.2.10 fazem uma correção para magnetostricticção. Isso ocorre devido à competição entre a expansão (ou contração) do grão e da contração (ou expansão) da matriz que causa um estresse na direção oposta ao da deformação (Figura 4.2.5). O efeito do estresse é alterar a dependência da magnetostricticção total com a magnetização devido às propriedades elásticas distintas entre o grão e a matriz [40]. Foram encontrados valores diferentes para cada constante λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 (tabela 4.2.1). Como esperado [40], os valores de λ_1 e λ_2 , à 5 K, são maiores do que os valores encontrados em 300 K, no entanto, λ_2 apresenta também um sinal diferente da medida realizada em 5 K. Este resultado esta relacionado com a diferença entre os coeficientes de expansão térmica de cada fase. Em 300 K (Figura 4.2.3) e campo de zero, o grão ferromagnético pode estar estressado devido ao processo de sinterização. Durante o processo de resfriamento, a ferrita (coeficiente de expansão térmica $\alpha_{CFO} = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [58]) vai contrair mais do que a matriz de PMN-PT (coeficiente de expansão térmica $\alpha_{PMN-PT/CFO} = 2.4 \times 10^{-6}$ [59]). Esta diferença entre as contrações provoca uma relaxação mecânica entre as duas fases, diminuindo o estresse em baixa temperatura. Por causa disso, o sinal das constantes, em 5 K, são os mesmos com as constantes equivalentes para a ferrita pura em 300 K (Tabela 4.2.1).

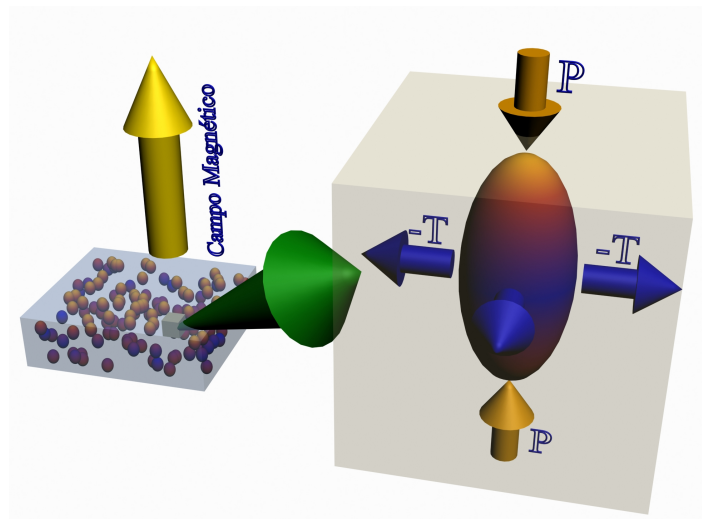


Figura 4.2.5 - Esquema da seção transversal do material mostrando o efeito de estresse matriz no grão magnético. O efeito do estresse sobre o grão depende do sinal da magnetoestricção: se $\lambda > 0$ o grão vai empurrar a matriz (Pressão, P); se $\lambda < 0$, a matriz vai pressionar o grão (Tensão, T)

Além disso, o efeito magnetoestricção pode ser causada tanto por um campo magnético externo ou pelo estresse (estresse provoca uma magnetização diferente de zero) [47]. Por causa do estresse no grão devido à matriz, uma magnetização não nula altera o campo magnético eficaz dentro da amostra. Jiles discutiu o efeito do campo magnético eficaz, incluindo efeitos do estresse em materiais magnetostrictivos [60]. Em seu trabalho, ele calculou o efeito magnetomecânico em um material sob um estresse externo σ_0 considerando o campo magnético efetivo dentro de um material ferromagnético. Nesse modelo, estresse é mantido constante, ao passo que para nossa proposta o estresse é proporcional à deformação do grão. A discordância em baixo campo magnético a 5 K entre o modelo e os dados experimentais (figura 4.2.4), é devido tanto à suposição linear para a suscetibilidade quanto à escolha do grupo do ponto de Curie. Para o grupo de ponto de Curie, ∞/m , o material deve estar em um estado saturado. Para campos magnéticos suficientemente altos, todos os momentos magnéticos alinham na direção do campo magnético (estado saturado) fazendo com que o modelo descreva bem os dados experimentais. Para baixos campos, a alta magnetização remanente mantém a simetria dos momentos magnéticos de

forma semelhante à situação de alto campo. Quando o campo magnético é invertido, perto do campo coercivo, os momentos magnéticos estão desordenados, causando uma divergência entre os dados e o modelo. A medida em que o campo magnético é aumentado, temos novamente a condição de simetria perto da saturação, fazendo com que o modelo se ajuste bem aos dados de magnetoestricção.

4.2.5 Conclusões Parciais

O modelo para a dependência da magnetoestricção utilizando os dados de magnetização, representado pela equação 4.2.10, descreve com boa concordância os dados obtidos para o compósito PMN-PT/CFO. As considerações feitas para o estresse, sendo linear com a deformação (Lei de Hooke), e para a relação linear para a suscetibilidade, foram suficientes para resolver a equação 4.2.1. A escolha correta do grupo magnético é importante para descrever os coeficientes magnetostrictivos em função do campo magnético, ou seja, sabendo os coeficientes das matrizes (Q) e (N), é possível encontrar a solução para diferentes tipos de sistemas de partículas magnéticas. Além disso, o modelo proposto é uma contribuição para a compreensão geral do acoplamento magnetoelétrico em materiais compósitos.

5 Medidas Magnetoelétricas

5.1.1 Introdução

Como discutido nos capítulos anteriores, os materiais ME podem ser uma alternativa para o desenvolvimento de novos dispositivos, especialmente para o armazenamento e o processamento de informação. Assim, é necessário uma melhor compreensão do comportamento ME destes materiais em função da temperatura, da frequência do campo AC, das características de anisotropia magnética, das fases ferroelétricas, entre outras possibilidades.

Neste capítulo, apresentamos os resultados do estudo do comportamento ME do compósito PMN-PT/CFO em função da temperatura e da frequência. Entre os resultados, encontramos um comportamento ME fortemente relacionado com a frequência e a temperatura de medida. Para tentar descrever o comportamento ME, propomos um modelo baseado no modelo de magnetoestricção presente no capítulo anterior. Por fim, comparamos os resultados obtidos para o compósito PMN-PT/CFO com o compósito PMN-PT/NFO.

5.1.2 Procedimentos experimentais

As amostras de PMN-PT/CFO e PMN-PT/NFO foram sinterizadas e analisadas utilizando a rota na seção 3.3. As medidas de magnetização dinâmica foram realizadas usando o MPMS3-VSM da Quantum Design com o campo magnético de até 70 kOe.

As medidas magnetoelétricas foram realizadas em função da temperatura (até 300 K) e na faixa de frequência entre 10 Hz e 1000 Hz utilizando o arranjo experimental descrito na seção 3.2. A amplitude do campo de AC foi de 1 Oe para todas as medidas. Ambas as componentes, em fase e fora de fase, do coeficiente magnetoelétrico foram coletadas.

5.1.3 Resultados

A dependência da tensão do induzida, em fase e fora de fase, da amostra de PMN-PT/CFO em função de temperatura são apresentadas nas Figuras 5.1.1 e 5.1.2 respectivamente. Para baixa frequência (10 Hz), a característica da componente em fase é essencialmente independente da temperatura, mostrando apenas uma abertura dos picos quando a temperatura diminui. A abertura da histerese foi observada todas as temperaturas .

No entanto, para as medidas realizadas com 1000 Hz (Figura 5.1.1), durante o processo de resfriamento, os picos do efeito ME desaparecem gradualmente dando origem a um comportamento linear com a magnetização. A mesma característica é observada na componente fora de fase, no entanto, o comportamento linear aparece na medida realizada com 10 Hz, como se mostra na figura 5.1.2.

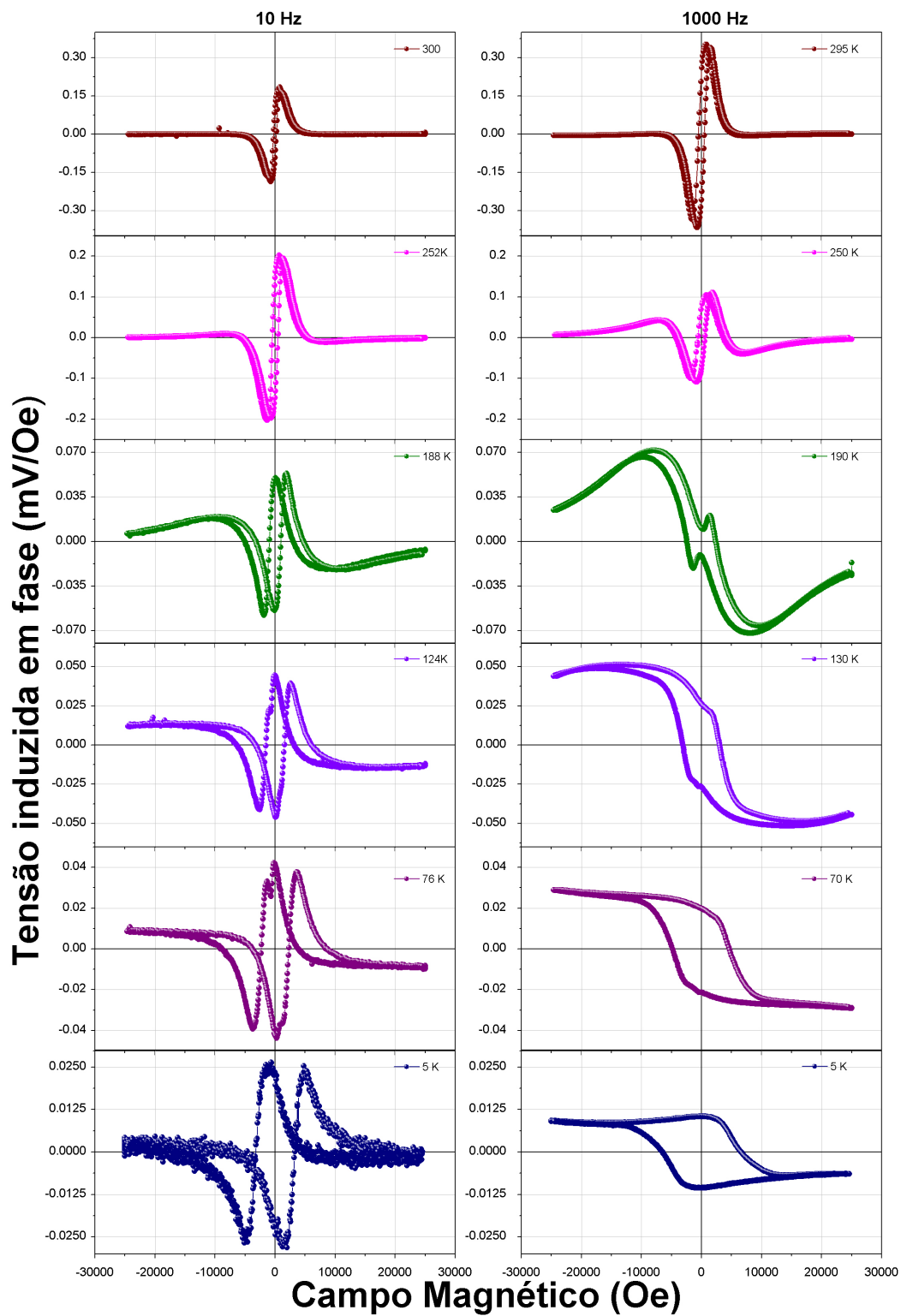


Figura 4.2.1 - Evolução da componente em fase da tensão induzidas do compósito PMN-PT/CFO em função da temperatura para a frequência AC de a) 10 Hz e b) de 1000 Hz.

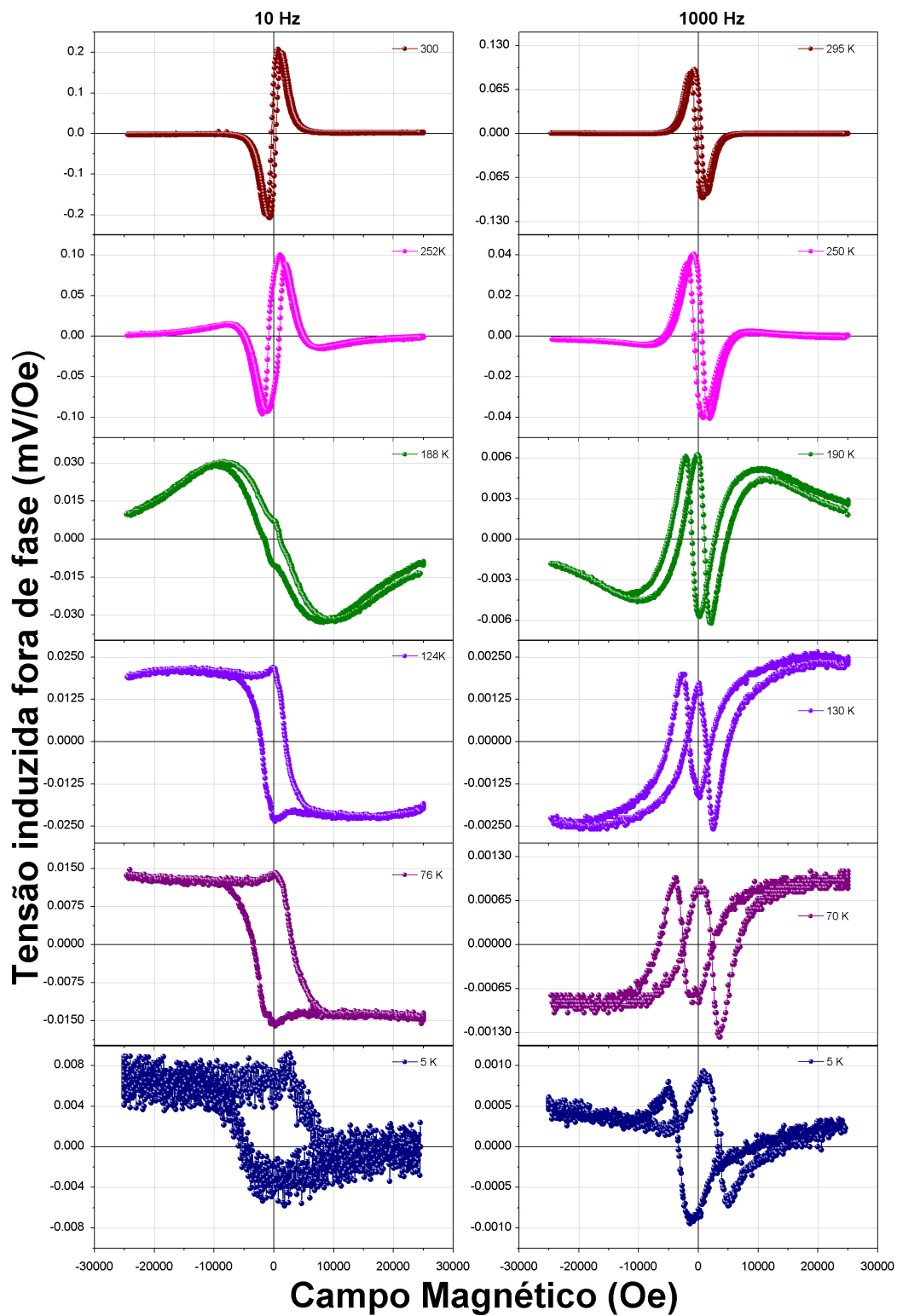


Figura 4.2.2 - Evolução da componente fora de fase da tensão induzidas do compósito PMN-PT/CFO em função da temperatura para a frequência AC de a) 10 Hz e b) de 1000 Hz.

A dependência do coeficiente ME (α) em função do campo magnético em 5 K para diferentes frequências é mostrado na figura 5.1.3. O

comportamento linear aparece para frequências superiores a 100 Hz. Acima desta frequência, o coeficiente ME não apresenta dependência com a frequência.

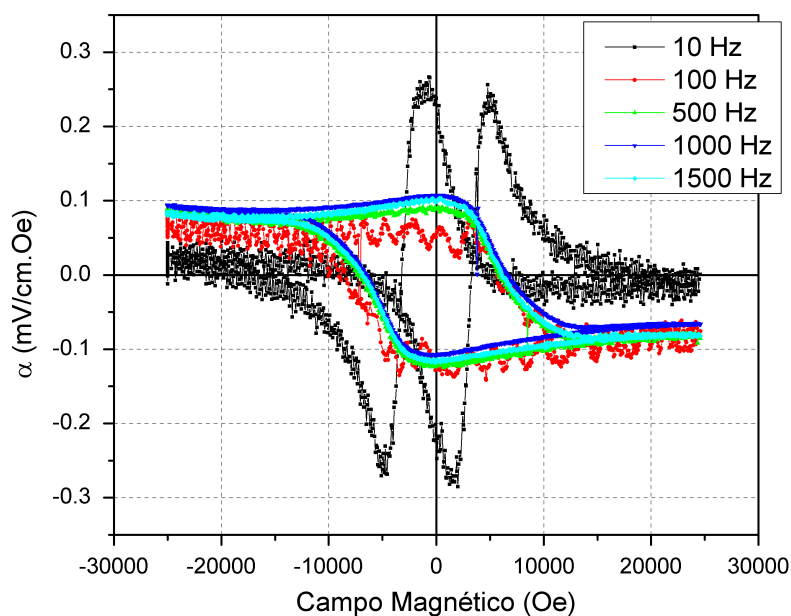


Figura 4.2.3 - Evolução coeficiente ME, em 5 K, do compósito PMN-PT/CFO em função do campo magnético para diferente frequências.

Como discutido anteriormente, o efeito ME em compósitos multiferróicos está associado com a magnetoestricção da fase ferromagnética. A Figura 5.1.4 mostra a comparação entre as medidas ME em 5 K com 10 Hz e 1000 Hz com a derivada da deformação (λ), na mesma temperatura. Em 10 Hz observamos que as propriedades físicas (α e ϵ_m) exibem o mesmo comportamento, ou seja, α é proporcional à derivada da deformação. No entanto, em 1000 Hz, a amostra apresenta um comportamento diferente, ou seja, para as altas frequências α não só depende de λ , mas também, como discutido adiante, de efeitos dinâmicos da magnetização.

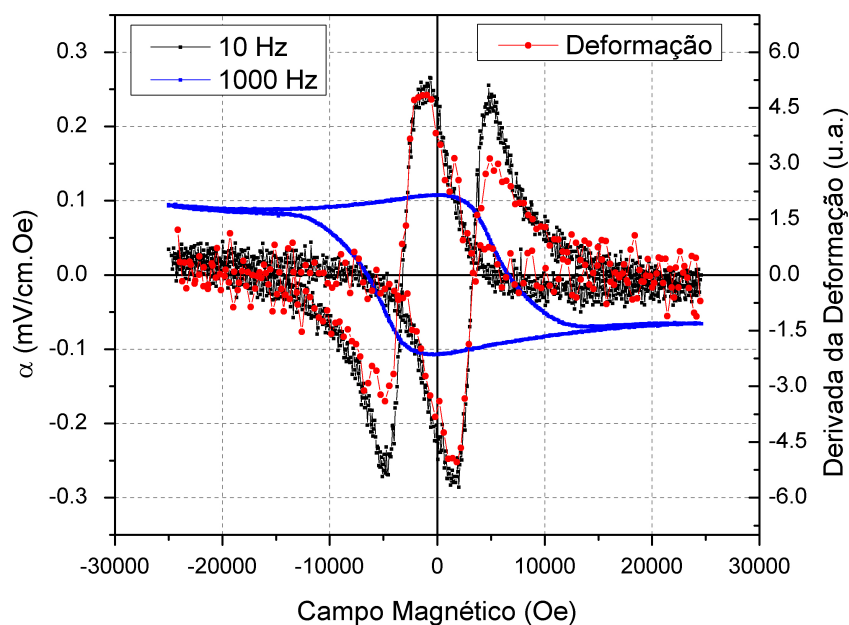


Figura 4.2.4 - Comparação entre o coeficiente ME com 10 Hz e 1000 Hz, e a derivada da deformação do compósito PMN-PT/CFO em 5 K.

5.1.4 Modelo para descrever o comportamento magnetoelétrico

Como discutido na seção 2.1, o efeito ME em compósitos é conhecido como uma propriedade de produto entre um efeito elétrico/mecânico (piezoelectricidade) e um efeito mecânico/magnético (magnetoestricção). A resposta ME deve ser:

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial H} = k_c \varepsilon_e \varepsilon_m \quad - 4.2.1$$

O coeficiente piezoelétrico, ε_e , não apresenta dependência com o campo magnético aplicado, no caso da fase ferroelétrica em nossas amostras é o PMN-PT. Portanto, a dependência do campo magnético em α está associado com os efeitos destes sobre o coeficiente magnetostritivo, ε_m , da fase ferromagnética (CFO nas amostras).

O coeficiente magnético ε_m , como discutido anteriormente, é definido como a derivada da deformação em relação ao campo magnético. Usando o

modelo de estresse para a magnetoestricção [61] em compósitos, discutido na seção 4.3, o coeficiente magnético ε_m pode ser escrito como:

$$\varepsilon_m = \frac{dS(I)}{dH} = \frac{dS}{dI} \frac{dI}{dH} = \left(2\lambda_1 I + 2\lambda_2 \frac{I}{\frac{dI}{dH}} - \lambda_4 \sqrt{2I_S^2 - 2I^2} + \frac{\lambda_4 I^2}{2} \frac{1}{\sqrt{2I_S^2 - 2I^2}} \right) \frac{dI}{dH} \quad - 4.2.2$$

Nesta equação, o termo $\frac{dI}{dH}$ é a suscetibilidade magnética χ . Portanto, para ajustar o efeito magnetoelétrico usando a equação 5.1.2, é necessário conhecer a dependência da magnetização e da suscetibilidade magnética, em função do campo magnético. No entanto, devido as propriedades dinâmicas da magnetização [10-12], não podemos simplesmente substituir os dados obtidos através da medida de magnetização uma vez que essa é uma medida estática: os resultados apresentados nas Figuras 5.1.1 a 5.1.3 mostram claramente que a resposta magnetoelétrica depende da frequência do campo AC, mostrando que existem efeitos dinâmicos da magnetização das amostras na resposta magnetostrictiva.

Para considerar os efeitos dinâmicos da magnetização no processo magnetoestricção, assumimos que, para um material compósito multiferróico, fônons e spins da fase ferromagnética podem ser tratados separadamente, sendo acoplados através da relaxação spin/rede (Figura 3). Sabe-se que para os compósitos multiferróicos o espectro de fônons é a combinação dos fônons das fases ferromagnética e ferroelétrica [22]. Dessa forma, todas as alterações na configuração de fônons da fase ferromagnética devido ao acoplamento spin/rede induz uma renormalização das frequências dos fônons do compósito [23]. Sendo assim, a energia magnética fornecida por um processo externo (campo magnético AC) atua no sistema de spin da fase ferromagnética. Se o período do campo magnético AC é muito menor do que o tempo de relaxação spin/rede (τ), a temperatura do sistema de spin (T_s), irá aumentar enquanto que a temperatura da rede (T_l) não mudará. Se aumentarmos o tempo de detecção experimental, (maior do que τ), a diferença entre T_l e T_s diminuirá até atingir o equilíbrio térmico. Esta nova

temperatura de equilíbrio para a rede ferromagnética causará uma mudança no espectro de fônons do compósito.

Em um material ferroelétrico, a polarização elétrica abaixo da temperatura de Curie é devido aos modos de vibração da estrutura do cristal que não são centrossimétricas: se um determinado modo de vibração diminuir a energia cristalina, os íons vão se deslocar para estabilizar a estrutura, dando origem a polarização elétrica. Com isso, é possível induzir uma variação na polarização elétrica alterando a condição de equilíbrio dos modos de vibração do cristal. Desta forma, sabendo que o ordenamento de spin altera as frequências de fônons da estrutura [24], a interação entre o campo magnético externo, com a fase ferromagnética pode mudar as frequências de fônons do compósito. Este novo espectro de frequência de fônons pode alterar a posição de equilíbrio dos íons na fase ferroelétrica, originando o efeito magnetoelétrico. Além disso, com base na relação entre as fases do compósito (80% PMN- PT e 20% CFO), a fase ferroelétrica pode ser considerada como um reservatório térmico para a fase ferromagnética. Desta forma, o efeito magnetoelétrico no compósito pode ser relacionado como um acoplamento direto entre os spins da fase ferromagnética e os fônons do compósito, semelhante ao efeito ME em materiais monofásicos [2, 7].

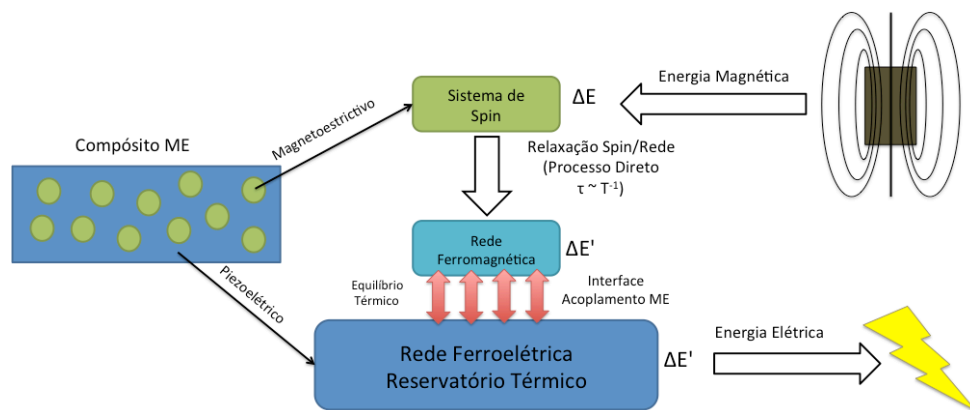


Figura 4.2.5 - Representação do efeito ME em compósitos.

A resposta magnética (magnetização) experimental é uma resposta macroscópica de todos os momentos magnéticos da amostra, inclusive os processos não relacionados ao acoplamento spin/rede. Portanto, para

compreender melhor os efeitos de relaxação magnética nos compósitos, vamos expressar a magnetização total como uma soma de duas contribuições, I_{SL} e I_{NSL} , associado às contribuições spin/rede e não spin/rede, respectivamente :

$$I_m = I_{SL} + I_{NSL} \quad - 4.2.3$$

A porção que contribui para o acoplamento spin/rede pode ser escrita como:

$$I_{SL} = I_m - I_{NSL} \quad - 4.2.4$$

Usando esta equação, a suscetibilidade magnética responsável pela magnetoestricção dinâmica será o valor líquido entre a suscetibilidade total e a suscetibilidade não spin/rede:

$$\frac{dI_{SL}}{dH} = \frac{dI_m}{dH} f(w) - \frac{dI_{NSL}}{dH} (1 - f(w)) \Rightarrow \chi_{SL} = \chi_m f(w) - \chi_{NSL} (1 - f(w)) \quad - 4.2.5$$

A função $f(w)$ é uma função real da frequência (w) e indica a proporção de cada contribuição da suscetibilidade magnética quando a frequência do campo magnético AC é alterada. Usando o modelo Cole-Cole [62], a função $f(w)$ pode ser escrita como $f(w) = \frac{1}{1+w^2\tau^2}$ onde τ é o tempo de relaxação spin/rede. O principal problema é estimar o valor de χ_{NSL} uma vez que não há um método de medida direta dessa contribuição.

Para estimar o valor de χ_{NSL} , podemos utilizar o modelo de suscetibilidade adiabática. Por definição, a suscetibilidade adiabática está relacionada com spins que não trocam energia com a rede. Portanto, por meio da equação 2.3.21, a suscetibilidade magnética adiabática pode ser expressa como:

$$\chi_s = \frac{\chi'(1+w^2\tau^2)}{w^2\tau^2} - \frac{\chi T}{w^2\tau^2} \quad - 4.2.6$$

Usando esta equação na equação 5.1.5 e considerando a suscetibilidade magnética experimental χ_m como a suscetibilidade isotérmica, (mesmo havendo uma abertura no ciclo de histerese na magnetização, a amplitude do campo magnético AC é pequena, podendo assim, negligenciar esses efeitos), a porção da suscetibilidade magnética que contribui para a relaxação de spin/rede e, conseqüentemente para a magnetoestricção dinâmica será:

$$\chi_{SL} = \frac{2\chi_T - \chi'(1+w^2\tau^2)}{1+w^2\tau^2} \quad - 4.2.7$$

Analisando equação 5.1.7, para $w\tau \rightarrow 0$, o segundo termo tende à χ_T porque neste limite $\chi' \rightarrow \chi_T$. Assim, o χ_{SL} total será proporcional à suscetibilidade isotérmica ($\chi_{SL} = \chi_T$). Por outro lado, para $w\tau \rightarrow \infty$, χ_{SL} será proporcional à suscetibilidade dinâmica χ' ($\chi_{SL} = -\chi'$).

A partir das equação 5.1.2 e equação 5.1.1 temos:

$$\alpha = k_c \varepsilon_e \left(2\lambda_1 I + 2\lambda_2 \frac{I}{\frac{dI}{dH}} - \lambda_4 \sqrt{2I_S^2 - 2I^2} + \frac{\lambda_4 I^2}{2} \frac{1}{\sqrt{2I_S^2 - 2I^2}} \right) \frac{dI}{dH} \quad - 4.2.8$$

e usando $\frac{dI}{dH} = \chi_{SL}$ (χ_{SL} dada pela equação 5.1.7), o efeito ME pode ser escrito como:

$$\alpha = k_c \varepsilon_e \left(2\lambda_1 I + 2\lambda_2 \frac{I}{\left(\frac{2\chi_T - \chi'(1+w^2\tau^2)}{1+w^2\tau^2} \right)} - \lambda_4 \sqrt{2I_S^2 - 2I^2} + \frac{\lambda_4 I^2}{2} \frac{1}{\sqrt{2I_S^2 - 2I^2}} \right) \left(\frac{2\chi_T - \chi'(1+w^2\tau^2)}{1+w^2\tau^2} \right) \quad - 4.2.9$$

A Equação 5.1.9 é uma equação geral que considera os efeitos dinâmicos da magnetoestricção devido aos fenômenos de relaxação magnética que podem ocorrer no sistema ferromagnético.

5.1.5 Aplicação do modelo

Usando a equação 5.1.9, o efeito ME foi simulado (em 5 K) para duas frequências, 10 Hz e 1000 Hz. Para um fim qualitativo, normalizamos a equação 5.1.8 por $k_c \epsilon_e$ e ajustamos a escala da simulação para melhor comparação com os resultados experimentais. As constantes λ_1 , λ_2 e λ_4 estão na Tabela 4.2.1 na seção 4.2. O único parâmetro ajustável é o tempo de relaxação τ . Neste caso, para a simulação, o tempo de relaxação que faz o melhor ajuste foi de 30ms. Segundo Babić-Stojić, B., et al. [63] para nanopartículas de CFO, este valor é de 17ms em 145 K. A suscetibilidade isotérmica foi considerada como a suscetibilidade DC e χ' é a suscetibilidade experimental AC que foi medido na mesma frequência que o experimento ME.

Como discutido anteriormente, para valores de $\omega\tau \ll 1$, termo proporcional à χ_T será dominante na suscetibilidade. Neste caso, o efeito ME vai ser o mesmo que a derivada da deformação. A simulação para 10 Hz (Figura 5.1.6) mostra que há uma boa concordância com este modelo e o efeito ME experimental.

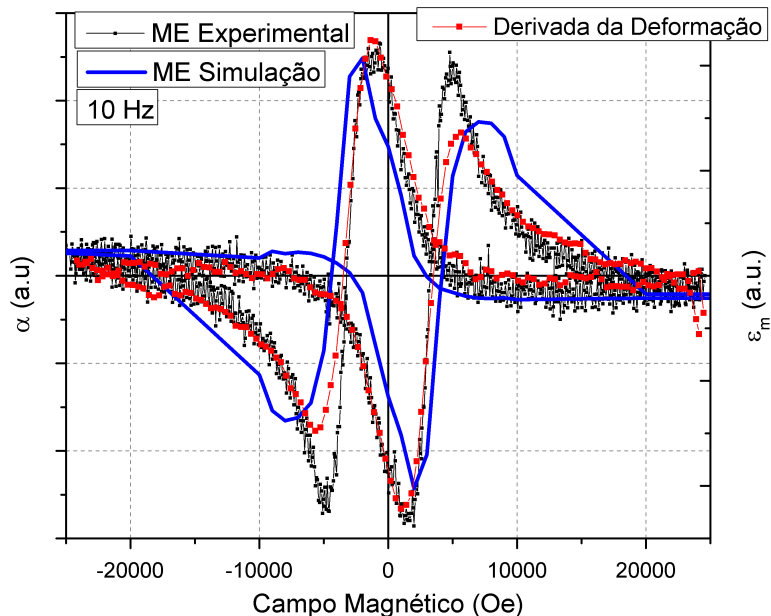


Figura 4.2.6 - Comparação, em 5K, entre a medida magnetoelétrica, a derivada da magnetoestricção e a simulação ME do composto PMN-PT/CFO. A medida ME foi efetuada com 10 Hz.

Por outro lado, para valores de $w\tau \gg 1$, o termo dominante será proporcional à χ' . A simulação e o experimento para a frequência de 1000 Hz são mostrados na figura 5.1.7.

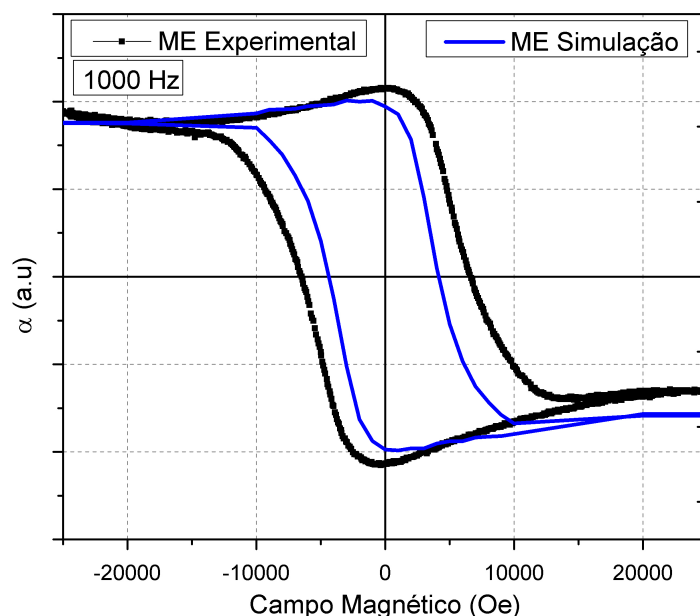


Figura 4.2.7 - Comparação, em 5K, entre a medida magnetoelétrica e a simulação ME para frequência de 1000 Hz do compósito PMN-PT/CFO.

A diferença entre os dados experimentais de 10 Hz e 1000 Hz, pode ser associada à divergência da magnetoestricção com os dados experimentais em função do grupo magnético escolhido [61]. Esta diferença é aumentada na simulação ME uma vez que o efeito ME está relacionado com a derivada da deformação.

5.1.6 Discussão

O fenômeno da magnetoestricção é uma resposta estrutural sob a forma de deformação elástica que ocorre ao longo de qualquer eixo, mas é geralmente caracterizada por uma deformação ao longo da direção do campo magnético [13, 47]. Ainda que este efeito seja uma manifestação de uma interação magnetoelástica, ele depende da origem da anisotropia cristalina e da intensidade do acoplamento spin/órbita do íon magnético [13, 47]. Além disso, o acoplamento spin/órbita está relacionado com o acoplamento entre o momento orbital (\mathbf{L}) e o momento angular de spin (\mathbf{S}) ($\mathcal{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$). No caso

das ferritas de cobalto, elas são conhecidas por apresentar elevados valores para a energia de anisotropia magnética, a qual está relacionada com o campo trigonal (ao longo de [111]) [64-66]. Em particular, este campo trigonal induz uma abertura nos níveis de energia do íon livre (Co^{+2}) no sítio octaédrico da estrutura do tipo spinel [64-66], tendo momento orbital nulo para o nível mais elevado desta divisão. Portanto, qualquer elétron neste nível não contribui para o acoplamento spin/órbita. Neste sentido, a contribuição não spin/rede na equação 5.1.9 pode estar relacionada com o nível dos elétrons que não contribui para o acoplamento de spin/órbita, mas apresentam momento de spin diferente de zero, o que contribui para a magnetização total. Estes elétrons podem ser excitados tanto pela temperatura quanto por campo magnético AC uma vez que a diferença de energia entre os níveis é pequena [64-66]. Assim, a dependência do efeito magnetoelétrico com a frequência pode ser associado à dinâmica da população entre os níveis mais baixo e mais alto na abertura de energia devido ao campo trigonal.

Para determinar se este efeito está relacionado somente com a fase ferromagnética e não com a fase ferroelétrica, analisamos outro compósito mantendo a fase ferroelétrica (PMN-PT) e alterando a fase ferromagnética (NFO). A Figura 5.1.8 mostra a magnetização e o coeficiente ME do compósito PMN-PT/NFO realizado em 5 K. O campo coercivo e as magnetizações remanente e de saturação são 133 Oe, 6,27 emu/g e 56 emu/g, respectivamente. A esta temperatura, o pico da resposta ME ocorre em 700 Oe.

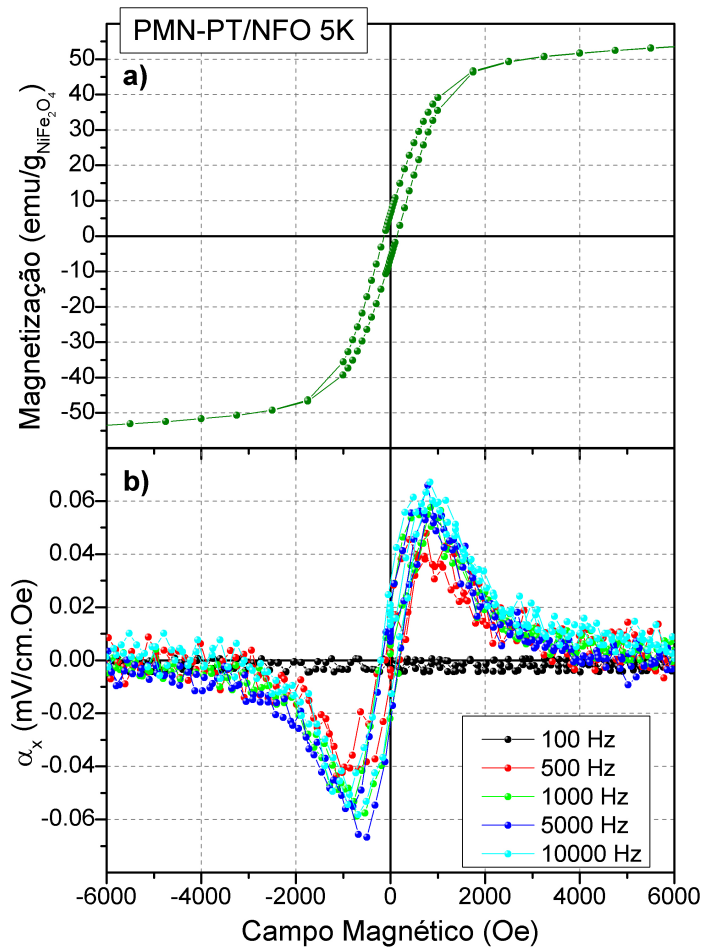


Figura 4.2.8 - Dependência com o campo magnético aplicado da a) Magnetização e b) coeficiente ME para diferente frequências do compósito PMN-PT/NFO em 5 K.

Neste compósito, o coeficiente α aumenta quando a frequência aumenta. Para frequências abaixo de 100 Hz não houve sensibilidade para a medida, porque a tensão induzida era muito pequena. Diferentemente do coeficiente PMN-PT/CFO em 5 K (Figura 5.1.3), nenhuma alteração na dependência do efeito ME com a frequência foi observada.

Comparando a configuração dos níveis de energia da ferrita de níquel e da ferrita de cobalto (Figura 5.1.9), para os íons de Co^{+2} e Ni^{+2} , no sítio octaédrico (sabemos que para as ferritas existe um estado misto onde ambos os sítios tetraédrico e octaédrico podem ser ocupados, no entanto a parte dos estados do sítio tetraédrico é muito menor que no sítio octaédrico), há uma abertura dos orbitais no CoFe_2O_4 enquanto o mesmo efeito não é observado em NiFe_2O_4 [13].

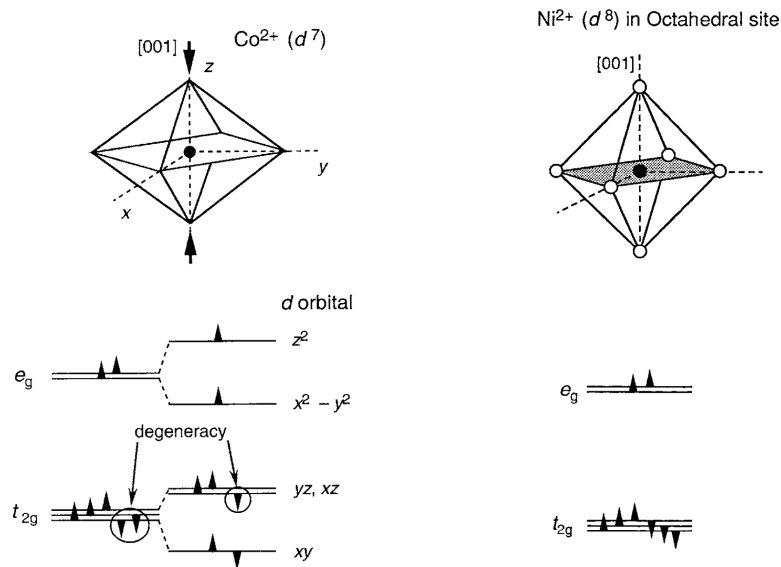


Figura 4.2.9 - Estabilização dos orbitais da a) ferrita de cobalto e b) ferrita de níquel. Ambos os casos, os íons estão no sítio octaédrico (copiado de [13]).

Devido a simetria e a ocupação dos íons magnéticos, observamos que não ocorre a abertura dos níveis de energia na ferrita de níquel assim como ocorre na ferrita de cobalto. Sendo assim, não há redução da contribuição eletrônica na magnetoestricção dinâmica e conseqüentemente não há mudança na dependência do efeito ME

A condição adiabática utilizada para subtrair a contribuição não spin/rede pode ser verificada a partir de medidas de magnetização dinâmica em 5 K. A Figura 5.1.10 compara a medida da magnetização dinâmica com a condição de equilíbrio para ambos os compósitos PMN-PT/CFO e PMN-PT/NFO. Na medida em equilíbrio, cada ponto foi medido depois de 100 s de ajustar o campo magnético. Este valor foi escolhido com base na curva de magnetização em função ao tempo na qual para tempos superiores a 100 s, a variação da magnetização era pequena em comparação com os primeiros 100 s. A magnetização dinâmica foi realizada com uma taxa de 100 Oe/s .

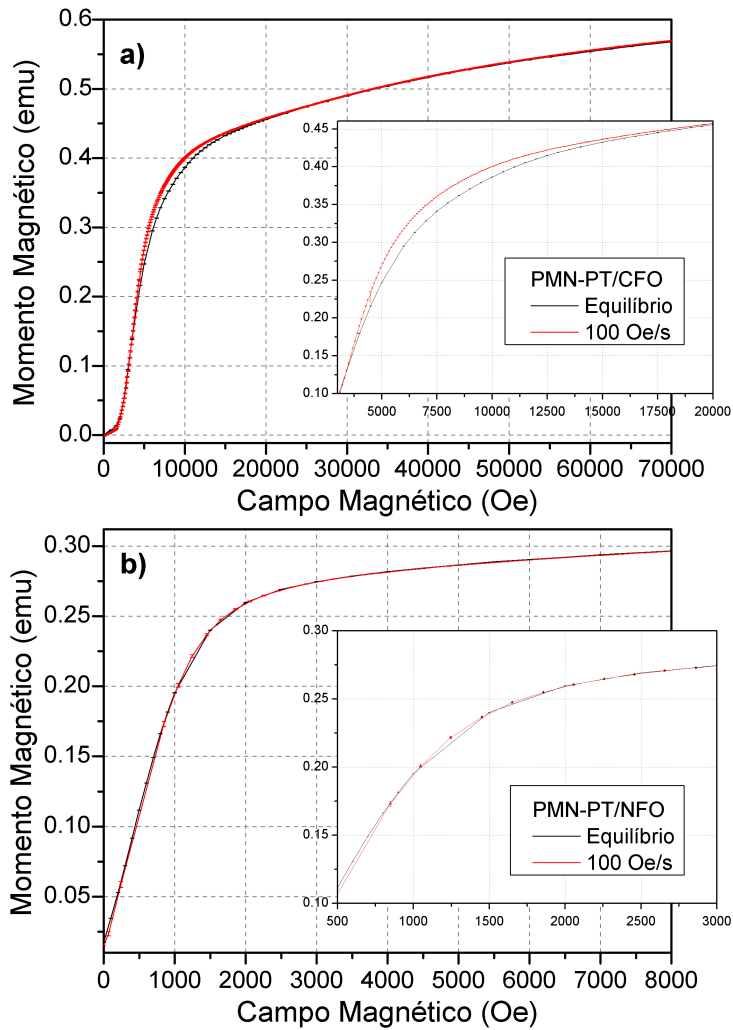


Figura 4.2.10 - Comparação entre as magnetizações dinâmica e equilíbrio do compósito a) PMN-PT/CFO e b) PMN-PT/NFO em 5 K.

Para o compósito PMN-PT/CFO há um aumento na magnetização dinâmica (entre 2500-25000 Oe) com respeito à medição de equilíbrio, indicando um estado adiabático [64-66]. Para o compósito PMN-PT/NFO, não existe diferença significativa entre a medida dinâmica e equilíbrio, indicando que não existe um estado adiabática nessas condições [64-66].

A presença de um estado adiabático na PMN-PT/CFO indica que uma parte do sistema de spin não perde energia durante o processo de magnetização. Portanto, não há nenhuma energia transferida para o sistema de fônons da rede, o que não altera a polarização elétrica da fase ferroelétrica não gerando assim a resposta ME.

A condição adiabática que observamos é bem descrita pela suscetibilidade adiabática. Para simplificar, vamos supor um sistema de dois níveis, no qual o nível superior tem momento orbital nulo e o nível inferior tem momento orbital não nulo. Na presença de um campo magnético AC, os elétrons podem relaxar ao nível superior não contribuindo para a magnetoestricção. No entanto, esta é uma situação instável e o elétron vai relaxar de volta após o tempo de relaxação de spin/rede. Assim, para processos de relaxação longos o bastante quando comparado com o tempo de medida, estes elétrons não vão contribuir para o componente em fase da tensão induzida ME. Sendo assim, considerando o período da frequência do campo magnético AC como o tempo de medida, se a frequência for alta (período menor do que o processo de relaxamento) apenas uma parte do sistema de spin poderá contribuir para o efeito ME. Após passado o tempo de relaxação, estes elétrons voltam a contribuir para a magnetoestricção. Dessa maneira, a componente fora de fase do efeito ME com 1000 Hz tem comportamento similar a realizada em 10 Hz, conforme mostra a Figura 5.1.11.

Para uma variação suficientemente rápida do campo magnético saindo de H_1 para H_2 (Figura 5.1.11) não há transferência de energia dos spins para os fônons e o sistema de spin sai de um estado de equilíbrio S_1 para um estado intermediário de não equilíbrio S_2' . Depois de um tempo τ , os spins retornam para a condição de equilíbrio S_2 . Os dois estados, S_2 e S_2' têm o mesmo campo magnético, mas magnetizações diferentes, $I_{S_2'} > I_{S_2}$. Nessa condição, a magnetização dinâmica será maior que a magnetização em equilíbrio. Se mudança do campo magnético não for suficientemente rápida, o sistema de spin atingirá o estado de equilíbrio mais rápido do que a variação do campo magnético, trocando assim energia com o sistema de fônons não estando na condição adiabática.

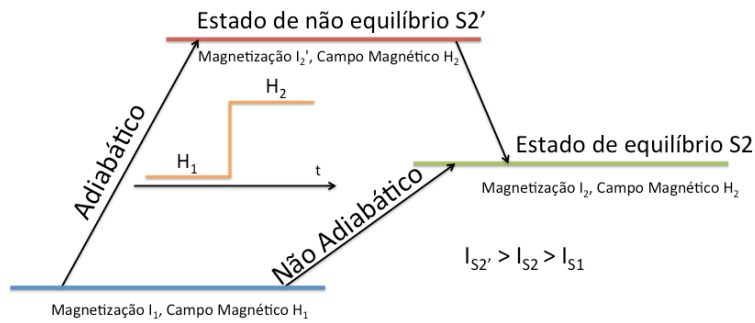


Figura 4.2.11 - Esquema da configuração de estados para alterações do campo magnético do tipo degrau.

5.1.7 Conclusões Parciais

A partir dos resultados experimentais e do modelo fenomenológico proposto, o efeito ME foi descrito em função das medidas de magnetização e suscetibilidade magnética AC. (equação 5.1.9). Para o aparecimento da resposta linear com a magnetização, duas condições devem ser satisfeitas. Em primeiro lugar, a fase ferromagnética deve apresentar abertura na configuração dos níveis de energia sendo um destes níveis com momento orbital nulo. Esta condição é necessária uma vez que o acoplamento de spin/órbita depende do valor do momento orbital ($\mathcal{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$). Em segundo lugar, o tempo de relaxação spin/rede deve ser comparável com a frequência medida.

Os nossos resultados mostraram que o acoplamento mecânico entre as fases ferroelétricas e ferromagnéticas é de fato relacionado aos efeitos magnetostrictivos e estes dependem não somente da magnetização, mas também da sua dinâmica, uma vez que a resposta magnetoelétrica a baixas temperaturas apresenta uma forte dependência com a frequência.

6 Conclusão

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas, magnetoestrictivas e magnetoelétricas de compósitos multiferróicos com o objetivo de entender o acoplamento entre as fases ferromagnética e ferroelétrica. Estudamos a dependência dessas propriedades em função do campo magnético aplicado, da temperatura e da frequência.

Em primeiro lugar, as medidas de magnetização mostraram que a matriz ferroelétrica apresenta uma importante influência nas propriedades magnéticas do material, quando comparado com a ferrita pura. Houve um aumento significativo no valor do campo coercivo e uma diminuição na magnetização de saturação. Uma das razões para esses efeitos está relacionada com o estresse da matriz no grão magnético.

Medidas de suscetibilidade magnética AC do compósito PMN-PT/CFO em 300 K mostraram uma forte dependência com a frequência, tanto na componente em fase como na fora de fase. As medidas realizadas em 5 K não apresentaram a mesma dependência, sendo que a componente fora de fase apresentou valores muito pequenos, além da acurácia dos sistemas de medida.

As medidas de magnetoestricção mostraram que o modelo padrão de magnetização ao quadrado não é suficiente para descrever o comportamento do compósito uma vez que os efeitos do estresse e piezomagnetismo devem ser considerados. O modelo proposto considerando esses efeitos descreveu a partir da medida de magnetização a magnetoestricção das ferritas de cobalto e do compósito PMN-PT/CFO.

As medidas de efeito magnetoelétrico apresentaram uma forte dependência da resposta do coeficiente de ME com a frequência do campo AC. Esse efeito foi relacionado com a diferença de população dos níveis de energia da fase de ferromagnética que não contribui para o efeito magnetoestrictivo. Para considerar esses efeitos no modelo de magnetoestricção e, assim, descrever o efeito magnetoelétrico, propusemos que o sistema de fônons e o sistema de spins da fase ferromagnética

pu dessem ser tratados separadamente e que os sistemas de fônons de ambas as fases, ferroelétrica e ferromagnética, se combinam para formar o espectro de fônons do compósito. Desta forma, foi possível construir um modelo baseado no efeito de relaxação spin/rede que pudesse usar os dados experimentais de magnetização e suscetibilidade magnética. Com isso, foi possível modelar a dependência do comportamento ME com a frequência do campo AC a partir de dados de magnetização e de suscetibilidade magnética AC, apresentando boa concordância com os resultados ME experimentais.

Dessa maneira, a principal contribuição dessa tese de doutorado foi demonstrar que é possível descrever o comportamento magnetostrictivo e magnetoelétrico de compósitos multiferróicos a partir da magnetização e suscetibilidade magnética AC, ou seja, propriedades mecânicas e magnetoelétricas foram calculadas por técnicas indiretas.

Perspectivas

Como continuação deste trabalho, pode-se estender o modelo de magnetostrictivo proposto para explicar a magnetostrictão DC para tentar descrever a magnetostrictão dinâmica experimental (não mostrando aqui). Este trabalho foi feito como parte da colaboração com o laboratório MeMDRL (*"Multifunctional Electronic Materials and Devices Research Lab"*).

O comportamento linear do efeito magnetoelétrico encontrada neste estudo é semelhante ao encontrado no comportamento de materiais magnetoelétricos monofásicos. Muitos trabalhos têm sido publicados nesta direção, tendo chamado este comportamento como "quase intrínseco". Assim, comparando os resultados do modelo para compósitos com os materiais monofásicos pode ser um caminho para a compreensão do acoplamento ME nestes materiais.

Além disso, alguns resultados recentes feitos por outros membros do grupo mostraram que os efeitos da morfologia, tamanho e contorno de grão, o envelhecimento e as condições de contorno elétricas também são importantes na resposta magnetoelétrica. Por isso, é necessário estudar a influência dessas propriedades nas resposta magnetoelétrica desses materiais.

7 Referências

1. Uchino, K., *Ferroelectric devices*. 2000: Marcel Dekker.
2. Cheong, S.W. and M. Mostovoy, *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*. *Nature Materials*, 2007. **6**(1): p. 13-20.
3. Chiba, D., et al., *Magnetization vector manipulation by electric fields*. *Nature*, 2008. **455**(7212): p. 515-518.
4. Hur, N., et al., *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*. *Nature*, 2004. **429**(6990): p. 392-395.
5. Gualdi, A.J., *Caracterização magnética do composto multiferróico (1-x)Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})-xPbTiO₃/NiFe₂O₄*, in *Departamento de Física 2010*, Universidade Federal de São Carlos. p. 69.
6. Landau, L.D., E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii, *Electrodynamics of continuous media*. 1984: Pergamon.
7. Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38**(8): p. R123-R152.
8. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature*, 2006. **442**(7104): p. 759-765.
9. Nan, C.W., et al., *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(3).
10. Blundell, S.U., *Magnetism in Condensed Matter*. 2001: OUP Oxford.
11. Morrish, A.H.U.h.b.g.c.b.b.i.T.Q., *The Physical Principles of Magnetism*. 2001: Wiley.
12. Getzlaff, M.U., *Fundamentals of Magnetism*. 2007: Springer.
13. Dionne, G.F.U.h.b.g.c.b.b.i.S.b., *Magnetic Oxides*. 2010: Springer.
14. Kimura, T., et al., *Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃*. *Physical Review B*, 2003. **67**(18): p. 180401.
15. Yang, C.H., et al., *Resonant x-ray scattering study on multiferroic BiMnO₃*. *Physical Review B*, 2006. **73**(22): p. 5.

16. Li, M.H., et al., *Giant magnetoelectric effect in self-biased laminates under zero magnetic field*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(8).
17. Mandal, S.K., et al., *Magnetization-graded multiferroic composite and magnetoelectric effects at zero bias*. Physical Review B, 2011. **84**(1).
18. Ryu, J., et al., *Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials*. Journal of Electroceramics, 2002. **8**(2): p. 107-119.
19. Tahmasebi, K., et al., *Magnetoelectric effect in Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ and CoFe₂O₄ heteroepitaxial thin film composite*. Materials & Design, 2011. **32**(4): p. 2370-2373.
20. Sheikh, A.D. and V.L. Mathe, *Effect of the piezomagnetic NiFe₂O₄ phase on the piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})(0.67)Ti_{0.33}O₃ phase in magnetoelectric composites*. Smart Materials & Structures, 2009. **18**(6).
21. Zhou, Y. and F.G. Shin, *Magnetoelectric effect of mildly conducting magnetostrictive/piezoelectric particulate composites*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(4).
22. Kwok, K.W., et al., *Effects of electrical conductivity on poling of ferroelectric composites*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(21): p. 6818-6823.
23. Röntgen, W.C., Annalen der Physik, 1888. **35**.
24. Wilson, H.A., *On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1905. **204**: p. 121-137.
25. Curie, P., *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1895. **3**: p. 21.
26. Astrov, D.N., *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*. Soviet Physics JETP-USSR, 1960. **11**(3): p. 708-709.
27. Astrov, D., *Magnetoelectric effect in chromium oxide*. Soviet Phys. JETP 1961. **13**: p. 5.

28. Rado, G.T. and V.J. Folen, *Observation of magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains*. Physical Review Letters, 1961. **7**(8): p. 310-&.
29. Folen, V.J., G.T. Rado, and E.W. Stalder, *Anisotropy of magnetoelectric effect in CR2O3* Physical Review Letters, 1961. **6**(11): p. 607-&.
30. Alshin, B.I. and D.N. Astrov, *Magnetoelectric effect in titanium oxide Ti2O3*. Soviet Physics JETP-USSR, 1963. **17**(4): p. 809-811.
31. Hill, N.A., *Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics*. Annual Review of Materials Research, 2002. **32**: p. 1-37.
32. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Magnetoelectrics - A new route to magnetic ferroelectrics*. Nature Materials, 2004. **3**(12): p. 849-851.
33. Van Aken, B.B., et al., *The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO3*. Nature Materials, 2004. **3**(3): p. 164-170.
34. Nan, C.W., *Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases*. Physical Review B, 1994. **50**(9): p. 6082-6088.
35. Newnham, R.E., *Properties Of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. 2005: Oxford University Press.
36. Sheikh, A.D. and V.L. Mathe, *Dielectric, ferroelectric, magnetic and magnetoelectric properties of PMN-PT based ME composites*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011. **72**(12): p. 1423-1429.
37. Kimura, T., et al., *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature, 2003. **426**(6962): p. 55-58.
38. Lüker, A., *A Short History of Ferroelectricity*, I.S. Técnico, Editor: Lisboa-Portugal.
39. Scott, J.F., *Applications of modern ferroelectrics*. Science, 2007. **315**(5814): p. 954-959.
40. Bozorth, R.M., *Ferromagnetism*. 1993: Institute of Electrical and Electronics Engineers Press.
41. Na, J.G., et al., *Effects of cation distribution on superexchange interaction in cobalt ferrites*. IEEE Transactions on Magnetics, 1995. **31**(6): p. 3970-3972.
42. Kalendova, A., D. Vesely, and J. Brodinova, *Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal*

- polyphosphates*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2004. **51**(1): p. 6-17.
43. Chiorescu, I., et al., *Adiabatic Landau-Zener-Stuckelberg transition with or without dissipation in the low-spin molecular system V-15*. *Physical Review B*, 2003. **67**(2).
 44. Vogelsberger, M. and D.A. Garanin, *Butterfly hysteresis curves generated by adiabatic Landau-Zener transitions*. *Physical Review B*, 2006. **73**(9).
 45. Chiorescu, I., et al., *Butterfly hysteresis loop and dissipative spilt reversal in the $S = 1/2$, V-15 molecular complex*. *Physical Review Letters*, 2000. **84**(15): p. 3454-3457.
 46. Joule, J.P., *New class of magnetic forces*. *Sturgeons Annals of Electricity*, 1842. **8**: p. 219.
 47. Lee, E.W., *Magnetostriiction and magnetomechanical effects*. *Reports on Progress in Physics*, 1955. **18**: p. 184-229.
 48. de Camargo, P.C., F.R. Brotzen, and S. Steinemann, *Thermal-expansion and elastic properties of Nb-Mo alloys*. *Journal of Physics F-Metal Physics*, 1987. **17**(5): p. 1065-1079.
 49. Duong, G.V., et al., *The lock-in technique for studying magnetoelectric effect*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. **316**(2): p. 390-393.
 50. Swartz, S.L. and T.R. Shrout, *Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate*. *Materials Research Bulletin*, 1982. **17**(10): p. 1245-1250.
 51. Zabotto, F., *Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM*, in *Departamento de Física - Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas* 2010, Universidade Federal de São Carlos.
 52. Wayne, R.C., G.A. Samara, and R.A. Lefever, *Effects of pressure on magnetization of ferrites - anomalies due to strain-induced anisotropy in porous samples*. *Journal of Applied Physics*, 1970. **41**(2): p. 633-&.
 53. Van Suchtelen, J., *Product properties: a new application of composite materials*. *Philips Res. Rep*, 1972. **27**: p. 10.

54. Hasanyan, D., et al., *Theoretical and experimental investigation of magnetoelectric effect for bending-tension coupled modes in magnetostrictive-piezoelectric layered composites*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(1).
55. Pertsev, N.A., *Strain-mediated electric-field control of multiferroic domain structures in ferromagnetic films*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(11).
56. McDannald, A., et al., *Magnetoelectric coupling in solution derived 3-0 type $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_{3-x}CoFe_{2}O_{4}$ nanocomposite films*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(12).
57. Park, J.H., et al., *In-plane strain control of the magnetic remanence and cation-charge redistribution in thin film grown on a piezoelectric substrate*. Physical Review B, 2010. **81**(13): p. 134401.
58. Iyengar, L., B.R. Prasad, and B. Qadri, *Thermal-Expansion of Cobalt Ferrite and Cobalt-Zinc Ferrite* Current Science, 1973. **42**(15): p. 534-535.
59. Wongmaneerung, R., et al., *Thermal expansion properties of PMN, λ PT ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **461**(1, λ 2): p. 565-569.
60. Jiles, D.C., *Theory of the Magnetomechanical Effect* Journal of Physics D-Applied Physics, 1995. **28**(8): p. 1537-1546.
61. Gualdi, A.J., et al., *Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(5): p. 5.
62. Cole, K. and R. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
63. Babić-Stojić, B., et al., *Magnetic properties and magnetic relaxation in a suspension of $CoFe_{2}O_{4}$ nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(23): p. -.
64. Slonczewski, J.C., *Anisotropy and Magnetostriction in Magnetic Oxides*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. S253-S263.

65. Slonczewski, J.C., *ORIGIN OF MAGNETOELASTIC EFFECTS IN COBALT-IRON FERRITE*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1960. **15**(3-4): p. 335-353.
66. Greenough, R.D. and E.W. Lee, *The magnetostriction of cobalt-manganese ferrite*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1970. **3**(11): p. 1595.