

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**EFEITOS DA POLARIZAÇÃO ELÉTRICA SOBRE AS  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, TÉRMICAS E  
MAGNETOELÉTRICAS EM COMPÓSITOS  
MULTIFERROICOS DE  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-$   
 $0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

**KORLLVARY RHANDDY CHARLES PARRA JIMENEZ**

**ORIENTADOR: PROF. DR. ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA**

São Carlos - SP  
Dezembro/2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**EFEITOS DA POLARIZAÇÃO ELÉTRICA SOBRE AS  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, TÉRMICAS E  
MAGNETOELÉTRICAS EM COMPÓSITOS  
MULTIFERROICOS DE  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-$   
 $0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

**KORLLVARY RHANDDY CHARLES PARRA JIMENEZ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física, área de concentração: Matéria Condensada  
Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

São Carlos - SP  
Dezembro/2018



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

### Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Korllyvy Rhanddy Charles Parra Jimenez, realizada em 10/12/2018:

---

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ducinei Garcia  
UFSCar

---

Prof. Dr. Andrea Gauzzi  
UPMC

---

Prof. Dr. Lilian Menezes de Jesus  
UFSCar

---

Prof. Dr. José Varalda  
UFPR

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) José Varalda e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

---

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira



# AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo, por cada uma das experiências recolhidas ao longo do doutorado, e a aos 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. Agradeço pela confiança depositada em mim, pela estrutura que me foi fornecida para a realização do meu trabalho. E por pelas curtas aulas de história do Brasil através das piadas sacadas da manga.

Aos professores Wilson Aires Ortiz, Fabiano Colauto, Paulo Cesar de Camargo, Maycon Motta e Alexandre Gualdi e ao técnico Cláudio Raffa, pelo profissionalismo e pela dedicação do grupo.

A Profa. Ducinei Garcia, o Prof. Fabio L. Zabotto e a técnica Laís Conservan Nogueira e ao resto dos membros do Grupo de Materiais Ferrosos pela cooperação, dedicação ao trabalho e a amizade. Especialmente, a profa. Ducinei lhe agradeço por cada uma das conversas dedicadas como docente, que levarei por sempre para minha formação.

Ao professor Andrea Gauzzi, pelo acolhimento em Paris, o tempo dedicado, as críticas, sugestões e o apoio na pesquisa.

Ao estudante de doutorado Gilbert Umugabe e ao técnico David Hrabovsky pelo apoio durante o desenvolvimento da pesquisa e as orientações para a utilização dos recursos de laboratório no IMPMC-UPMC, Paris.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Danusa (“Bah! Tchê!”), Marlon (“Doutor Pisco”) e Maria Helena (“Helenita”), Alexandre (“Uma perguntinha”), Lincoln (“Lincoln Maria”), Leonardo (“A Lambida e O Omega”), Lazaro (“Fabricante de piadas”), Vinicius (“Pascotto Airlines”), Ítalo (“A peixeira”), O Raphael (“...”), Otavio (“Bolo de cenoura”), pela amizade e companheirismo, discussões e divertimentos.

Aos meus amigos e colegas de turma de mestrado e doutorado, Cesar, Marco e Emanuel pelos conselhos e amizade ao longo do caminho que percorremos juntos durante todos esses anos.

Ao Henry (“O carismático”), Wilson (“a vida só tem dois propósitos”), Manuel e Priscila (“Um casal legal”) e Arnol Daniel (“O cara do PS4”) pelo acolhimento em São Carlos e pela amizade nestes últimos anos, nos quais compartilhamos muitas histórias.

A minha avó Leda (*in memoriam*) por seus conselhos, os quais me tornaram um melhor homem útil na sociedade.

Aos meus pais, Carlos e Belinda, os quais amo, agradeço pela vida que me deram, pela oportunidade e apoio no início de meus estudos, pelo carinho, amor, atenção, dedicação e tudo.

A meu irmão Guido, para o qual também dedico meu amor, pelo carinho e apoio durante todos esses anos.

Finalmente, a meus filhos Kamila e Esteban, e minha esposa Yina, por ser meu suporte, apoio, fortaleza e o motor de todos meus dias, do que foi um longo e difícil caminho.

A CAPES pelo auxílio financeiro, concedido a partir da bolsa de doutorado e o auxílio da Cofecub como pesquisador visitante.

A PPGF, docentes e funcionários do Departamento de Física.

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

# RESUMO

Nessa tese de doutorado foram realizadas medidas de magnetização, de calor específico e da resposta magnetoelétrica (ME) sob condição de polarização elétrica remanescente nos compósitos multiferroicos particulados do tipo  $[0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,325\text{PbTiO}_3]/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PMN-PT/CFO), com o objetivo de estudar os efeitos da condição de contorno elétrico da fase ferroelétrica sobre as propriedades magnéticas, térmicas e magnetoelétricas.

Os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura mostraram que sob a condição de polarização elétrica remanescente ocorreram diminuições nos valores das magnetizações de saturação e remanente, indicando reduções dos momentos magnéticos. Contudo, não foi observada qualquer mudança nos valores do campo magnético coercivo sob essa condição elétrica, mostrando que as tensões mecânicas da fase ferroelétrica devido a polarização elétrica remanescente não contribuíram ao aumento ou diminuição desses valores. O efeito de diminuição da magnetização foi atribuído à troca parcial das valências eletrônicas dos íons de ferro na ferrita de cobalto. Além disso, observamos por meio da suscetibilidade magnética DC, relativamente, em altas temperaturas maiores que a temperatura ambiente que durante o processo de despolarização elétrica, ocorreram as transições de fase ferroelétrica e ferrimagnética.

Os resultados das medidas de calor específico, a pressão constante, em função do campo magnético e da temperatura mostraram um aumento da capacidade térmica sob condição do efeito da polarização elétrica remanescente, que foi associado a distorções estruturais cristalinas, provavelmente, do sítio octaédrico devido às mudanças das valências dos íons dos ferros. Já as medidas em baixas temperaturas

mostraram uma anomalia do tipo Schottky, independente do estado de polarização elétrica remanescente da amostra.

As medidas do efeito ME foram realizadas sob duas condições de polarização elétrica, à temperatura ambiente e maior à temperatura ambiente,  $\sim 75$  °C, abaixo da temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica,  $\sim 124$  °C. Os resultados da medida do coeficiente ME mostram um aumento no pico máximo devido a uma melhor performance dos efeitos piezoelétrico e magnetoestritivo pelo processo de polarização elétrica a maior temperatura. Além disso, foram observados os efeitos dinâmicos da magnetização sobre a resposta ME, atribuídos a uma relaxação spin/rede e ao estado adiabático sob diferentes taxas de variação do campo magnético DC.

Os resultados mostraram que, no caso dos compósitos multiferroicos as condições de polarização elétrica remanescente vão além de influenciar a resposta ferroelétrica, e, conseqüentemente, a magnetoelétrica, mas também alteram de maneira significativa o comportamento da magnetização de saturação da fase ferrimagnética, indicando a necessidade de considerar esses efeitos na interpretação das propriedades físicas desses materiais.

**Palavras-chave:** Multiferroico, magnetoelétrico, efeito da polarização elétrica, magnetization, calor específico.



# ABSTRACT

In this doctoral thesis, the magnetization, specific heat and magnetoelectric response (ME) measurements were carried out under remaining electric polarization conditions in the PMN-PT / CFO particulate multiferroic composites, with the objective of studying the effects of the electric condition boundary of the ferroelectric phase on the magnetic, thermal and magnetoelectric properties.

The magnetization measurement results in function of the magnetic field and the temperature showed that under the remaining electric polarization conditions, there were decreases in the saturation and remnant magnetization values, indicating the magnetic moment reductions. However, no change was observed for the coercive magnetic field values under the electric polarization condition, showing that the mechanical stresses of the ferroelectric phase due to the remaining electrical polarization did not contribute to the increase or decrease of these values. The effect of decreasing magnetization was attributed to the partial exchange of electronic valences of the iron ions in the cobalt ferrite. Furthermore, we observed by means of the DC magnetic susceptibility that at temperatures higher than the room temperature, during electrical depolarization process, showed the ferroelectric and ferrimagnetic phase transitions.

The results of the specific heat measurement ( $C_p$ ) in function of the magnetic field and temperature, under remaining electric polarization effect, showed an increase in its thermal capacity, as compared with the electric unpoled condition. This change was ascribed to the structural crystal distortion, probably, by reduction of the electronic valence of the iron. The measurements at low temperature showed the Schottky-like anomaly, being independent of the remaining electric polarization state of the sample.

The ME effect measurements were carried out under two electric polarization process conditions: at room temperature and higher than that

temperature, 75 °C, below at the ferroelectric-paraelectric transition temperature, 124 °C. The result of the ME coefficient showed an increase in the maximum peak, to which attributed to better performance of the piezoelectric and magnetostrictive effects by at-high temperature electrical polarization process. Furthermore, the ME dynamic effect at several temperatures was attributed to the spin/lattice relaxation and the adiabatic state under different rates variation of the magnetic field.

The results showed that the remaining electric polarization state in the multiferroic composite materials go beyond influencing the ferroelectric response, and consequently the magnetoelectric response, but also, changes significantly the behavior of the saturation magnetization of the ferrimagnetic phase, indicating the importance to consider this effect in the interpretation of the physical properties of multiferroic composites.

**Keywords:** Multiferroic, magnetoelectric, electric polarization effect, magnetization, specific heat.

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Representação esquemática das possíveis interações elétricas, magnéticas e mecânicas para um sistema monofásico e multifásico multiferroicos, para o controle da polarização (P), magnetização (M) e strain (S) sob aplicação dos campos elétrico (E), magnético (H) e stress (X), via os efeitos piezoelétrico, magnetoestrutivo e magnetoelétrico. (Fonte: adaptada de [20]) .....28
- Figura 2.2** – Diagrama esquemático da relação entre os materiais multiferroicos e magnetoelétricos, que representa as repostas direta e indireta do efeito magnetoelétrico intrínseco nos monofásicos. (Fonte: adaptada de [19])29
- Figura 2.3** – Tipos de conectividades mais comuns para os compósitos multiferroicos, combinando as fases ferroelétricas e magnéticas, seja particulado (0-3), laminado (2-2) e fibroso (1-3). (Fonte: adaptado de [21]).....31
- Figura 2.4** – Ordenamentos magnéticos típicos na matéria.  $T_c$  corresponde a temperatura da quebra de simetria do ordenamento magnético nos sólidos. (Fonte: Figura elaborada pelo autor).....32
- Figura 2.5** – Representação das interações de troca dos momentos magnéticos para o sistema ferromagnético ( $J > 0$ ) e antiferromagnético ( $J < 0$ ). (Fonte: adaptado de Skomski, R., pg#8 [37]) .....33
- Figura 2.6** – Distribuição dos íons metálicos e de oxigênio nos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura cristalina espinel invertida da ferrita de cobalto( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), grupo espacial  $Fd-3m$  cúbico (c e d). (Fonte: adaptada de B. D. Cullity, pg.# 179 [39]).....34
- Figura 2.7** – Curva de histerese magnética (MxH) típica para um material ferromagnético e/ou ferrimagnético e as propriedades  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  respectivas. As setas numeradas indicam a evolução da magnetização na direção do campo magnético aplicado. (Fonte: Copiado e adaptado de Cullity B. D. pg.# 18-19 [39]) .....35
- Figura 2.8** – (a) Área sombreada de baixo da curva MxH associada as perdas magnéticas. (b) Área sombreada de baixo da curva MxH associada ao trabalho do processo de magnetização. (c) Termodinâmica associada às mudanças das energias livres Helmholtz ( $F$ ) e Gibbs ( $G$ ) do processo reversível da curva de magnetização. (Fonte: adaptado de Coey, J. M. D., pg# 57-58 [36]) .....36
- Figura 2.9** – (a) Representação esquemática da deformação mecânica de uma substância magnética sob campo magnético. (b) Curva da variação relativa típica em função do campo magnético que mostra o

comportamento esperado da expansão ou contração magnetoestrictiva dependendo do material magnético. (Fonte: Figura elabora pelo autor) 38

- Figura 2.10** – Curva da magnetoestrictão em função do campo magnético para algumas substâncias ferromagnéticas, tais como, Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) e, as ligas de NiFe e NiCo. (Fonte: adaptada de Lee, E. W. [44]).....38
- Figura 2.11** – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado do CFO a 300 K (a), do compósito PMN-PT/CFO a 300 K (b) e a 5 K (c). Curvas de magnetoestrictão em função do campo magnético para o CFO a 300 K (d), do compósito PMN-PT/CFO a 300 K (e) e a 5 K (f), ambas de símbolo aberto. A linha contínua refere-se ao modelo da magnetoestrictão SMM e linha tracejada para o modelo SqMM (Fonte: adaptado de Gualdi et al. [45]). .....41
- Figura 2.12** – Processos de polarização elétrica sob os materiais ferroelétricos: (a) – Acumulação decargas em um capacitor dielétrico. (b) – Polarização eletrônica. (c) – Polarização iônica. (d) – Reorientação dos dipolos elétricos. (e) – Polarização de cargas espaciais (Fonte: adaptado de Uchino, K. pg#2-4 [46]).....43
- Figura 2.13** – Estrutura cristalina tetragonal tipo perovskita de fórmula  $ABO_3$  para o ferroelétrico  $BaTiO_3$  (titanato de bário) não-centrossimétrico. (Fonte: adaptado de Uchino, K. pg#17 [46]).....44
- Figura 2.14 – Representação esquemática do processo mecânico da conversão de energia magnética e elétrica nos materiais compósitos multiferroicos via acoplamento magnetoelétrico pelo efeito magnetoestritivo e piezoelétrico das fases constituintes respectivas. (Fonte: Figura elaborada pelo autor) .....48
- Figura 2.15** – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o compósito  $BaTiO_3/CoFe_2O_4$  à temperatura ambiente. (Fonte: adaptada de K. Uchino, pg.# 277 [46]).....49
- Figura 2.16** – Resposta esquemática do efeito magnetoelétrico em compósito multiferroico particulado. (Fonte: figura copiada de Gualdi et al. [51]) ...51
- Figura 2.17** – Resposta magnetoelétrica em função da frequência 1000 Hz com campo magnético AC de 1,0 Oe sobreposto ao campo magnético dc para o compósito PMN-PT/CFO à 5 K. A amostra polarizada eletricamente a 25 kV/cm à temperatura ambiente (300 K). A curva vermelha representa a simulação do modelo da resposta ME (Fonte: adaptada de Gualdi et al.[51]) .....54
- Figura 2.18** – Calor específico da rede ( $C_{lat}$ ) para altas temperaturas na aproximação de Debye, que ilustra o comportamento aproximado Dulong-Petit. (Fonte: adaptada de Marder, M. P., pg# 320 [56]).....57

Figura 2.19 – Calor específico dividido pela temperatura, para o sódio ( $\theta_D \sim 157 K$ ) e a prata ( $\theta_D \sim 227 K$ ), ilustrando o comportamento linear que valida a equação 2.2.4.10 (Fonte: adaptada de Marder, M. P., pg# 359 [56]).....	59
<b>Figura 2.20</b> Curva típica da transição magnética do ponto de vista do calor específico em função da temperatura. (Fonte: adaptado de Gopal, E. S. R. [55]) ..	61
<b>Figura 2.21</b> – Calor específico a baixas temperaturas do YIG – Garnet de ferro de ítrio. A qual mostra a contribuição onda-spin de $T^{3/2}$ (Fonte: adaptada de Gopal, E. S. R. pg. 100 [55]) ..	63
Figura 2.22 – Calor específico $C_p$ por $T^{3/2}$ , para $NiFe_2O_4$ – ferrita de níquel. (Fonte: adaptada de [57]) ..	64
Figura 3.1.1 – (a) Perfis DRX, a temperatura ambiente, para o compósito particulado de PMN-PT/CFO, a fase de CFO e a fase PMN-PT. (b) – Imagem de MEV do compósito PMN-PT/CFO sinterizado pelo método convencional a 1050 °C/ 10 horas. Regiões escuras representam a distribuição da ferrita de cobalto dentro da matriz ferroelétrica. (Fonte: Cortesia do professor Fabio L. Zotto (GMF-UFSCar) [60]).....	68
<b>Figura 3.1.2</b> – Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica, $\epsilon'$ e $\epsilon''$ , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para o compósito PMN-PT/CFO. (Fonte: Cortesia do Prof. Fabio L. Zotto [60]) ..	69
Figura 4.1.1 – Sistema geral do magnetômetro MPMS3 VSM SQUID para realização das medidas magnéticas. A remanência da bobina é $\sim 30$ Oe ( $\sim 0,003$ T). (Fonte: Imagem copiada do manual da Quantum Design [62]) ..	71
<b>Figura 4.1.2</b> – Detalhe da fixação da amostra no canudo plástico, para realização de medidas de magnetização no MPMS3 VSM-SQUID para o intervalo de temperaturas de 1,8 a 300 K. (Fonte: Figura elaborada pelo auto) ..	72
<b>Figura 4.1.3</b> – Detalhe da fixação da amostra na vareta do forno para realização de medidas de magnetização no MPMS3 VSM-SQUID para as temperaturas de 300 a 1000 K. (Fonte: Figura adaptada do manual da Quantum Design).....	73
Figura 4.2.1 – Montagem experimental das conexões térmicas e, local da amostra, no puck do sistema de calor específico no PPMS [63]. (Fonte: Figura elaborada pelo autor e adaptada do manual do PPMS).....	74
Figura 4.2.2 – Amostras localizadas na região de porta-amostra Puck. PMN-PT (a), CFO (b) e, PMN-PT/CFO (c). (Fonte: Figura elaborada pelo autor).....	75
Figura 4.3.1 – Representação esquema da montagem experimental para a medida AC da voltagem induzida pelo acoplamento magnetoelétrico (ME) do material compósito multiferroico 0-3 volumétrico, utilizando um eletroímã adaptado	

para realizar as medidas a temperatura ambiente. (Fonte: Figura elaborada pelo autor) .....	76
<b>Figura 4.3.2</b> – Representação esquemática para a realização da medida do voltagem induzido AC via efeito magnetoelétrico, utilizando o MPMS#3 VSM-SQUID. O Lock-in está conectado ao módulo AC do MPMS3 e a um computador externo para aquisição dos dados. (Fonte: Figura elaborada pelo autor) .....	77
<b>Figura 5.1.1</b> – Curva de histerese magnética M-H à temperatura 2,8 K (símbolo aberto) – e a 300 K (símbolo fechado) para o CFO (a). Curvas de saturação- $M_s$ , remanência- $M_r$ e coercividade - $H_c$ em função da temperatura (b). .....	81
<b>Figura 5.1.2</b> – Curva de histerese magnética MxH. Compósito PMN-PT/CFO Unpoled (símbolo fechado) – Poled (símbolo aberto) nas temperaturas 300 K (a) e 2,8 K (b).....	82
<b>Figura 5.1.3</b> – Curvas das propriedades de (a) magnetização de saturação – $M_s$ , (b) magnetização remanente – $M_r$ , e (c) campo magnético coercivo – $H_c$ em função da temperatura. PMN-PT/CFO Unpoled (símbolo fechado) – Poled (símbolo aberto). .....	83
<b>Figura 5.1.4</b> – Representação esquemática do processo de (a) redução e (b) oxidação dos íons de $Fe^{3+}$ (verde) para $Fe^{2+}$ (vermelho). Esse processo ocorre devido ao campo elétrico oriundo da polarização elétrica da matriz ferroelétrica fazendo com que ocorra uma diminuindo a magnetização em B. Esse processo aumenta as interações de troca A-A, repercutindo na diminuição da magnetização total do CFO. Os íons de $Co^{2+}$ permanecem na mesma posição (azul). (Fonte: Figura elabora pelo autor) .....	86
<b>Figura 5.1.5</b> – Curvas da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função do campo magnético à temperatura 300 K, para diferentes condições da polarização elétrica.....	87
<b>Figura 5.1.6</b> – Magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo magnético coercivo em função do campo elétrico do processo de polarização, do PMN-PT/CFO. Processo de polarização foi realizado a temperatura ambiente. ....	88
<b>Figura 5.2.1</b> – Curvas da suscetibilidade magnética dc em função da temperatura ( $\chi_{dc} - T$ ) com campo magnético a 0,01 T para a ferrita de cobalto. ....	89
<b>Figura 5.2.2</b> – Curvas da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura ( $\chi_{dc}(T)$ ) com campo magnético a 0,01 T, para o compósito PMN-PT/CFO Unpoled e Poled. $\chi_{dc} \times T$ a baixas temperaturas de 5 K a 300 K (a), e a altas temperaturas de 300 K a 600 K (b).....	90
<b>Figura 5.2.3</b> – Derivada da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura do compósito PMN-PT, nas condições Unpoled e Poled. ....	92
<b>Figura 6.1.1</b> – Calor específico em função da temperatura da amostra ferroelétrica PMN-PT, na condição elétrica Poled e Unpoled. ....	94

- Figura 6.1.2** – Ajuste linear do calor específico a baixas temperaturas da forma  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ , onde  $\alpha$  é contribuição eletrônica e  $\beta$  contribuição vibracional da rede para o PMN-PT na condição elétrica Poled e Unpoled. ....95
- Figura 6.1.3** – Anomalia exibida através do calor específico  $C_p/T$  vs.  $T^2$  em baixas temperaturas, entre 5 K<sup>2</sup> a 20 K<sup>2</sup> (~2 K a ~5 K) do PMN-PT na condição elétrica Poled e Unpoled. ....96
- Figura 6.2.1** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) na faixa de temperatura de 20 à 100 K (a) e de 8 à 20 K (b) para o CFO. ....97
- Figura 6.2.2** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) às temperaturas de 5 a 8 K (a), 3,7 a 5,0 K (b) e 2,4 a 3,7 K (c) para CFO. ....98
- Figura 6.2.3** – Calor específico em função da temperaturas (a) e comportamento típico de ondas de spin de um ordenamento ferrimagnético a campo magnético nulo para a Ferrita de Cobalto (CFO). ....99
- Figura 6.2.4** – Comparação do calor específico em baixas temperaturas ( $C_p \times T$ ) para diferentes valores de campo magnético constante na Ferrita de Cobalto (CFO). .... 100
- Figura 6.2.5** – Calor específico  $C_p/T^{3/2}$  em função da temperatura  $T^{3/2}$  a campo magnético constante para a Ferrita de Cobalto (CFO). .... 100
- Figura 6.3.1** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) às temperaturas de 200 a 300 K (a), 50 a 150 K (b) e 10 a 15 K (c) para o PMN-PT/CFO na condição Poled e Unpoled. .... 102
- Figura 6.3.2** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) às temperaturas de 6 a 8 K (a), 4,3 a 5,0 K (b) e 2,7 a 3,7 K (c) para o PMN-PT/CFO na condição Poled e Unpoled. .... 103
- Figura 6.3.3** – Comparação das estabilizações dos orbitais Fe<sup>3+</sup> (d<sup>5</sup>), Fe<sup>2+</sup> (d<sup>6</sup>) e Co<sup>2+</sup>(d<sup>7</sup>) nos sítios tetraédrico (a) e octaédrico (b) na Ferrita de Cobalto (CFO) mostrando a direção da contração e extensão. (Fonte: Adaptado de [53]) ..... 104
- Figura 6.3.4** – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) a campo magnético nulo, para o PMN-PT/CFO na condição elétrica Poled e Unpoled. .... 105
- Figura 6.3.5** – Comportamento de  $C_p \times T$  em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a Comparação do  $C_p \times T$  sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO para os valores de campo em 0,0 T e 9,0 T (c). .... 106
- Figura 6.3.6** – Comportamento de  $C_p T^{-1} \times T^2$  em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a

Comparação do $C_p T^{-1} x T^2$ sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO (c).....	107
<b>Figura 6.3.7</b> – Comportamento de $C_p T^{-3/2} x T^{3/2}$ em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a Comparação do $C_p T^{-3/2} x T^{3/2}$ sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO (c).....	108
<b>Figura 6.3.8</b> – Ajuste linear $C_p T^{-1} x T^2$ (a), $\Delta C / T^{-3/2} x T^{3/2}$ (b) e comportamento de $C_p$ sem as contribuições eletrônica e magnética ( $\Delta C - \alpha_M T^{3/2}$ ) (c), para PMN-PT/CFO na condição Unpoled, no range de ~ 5,0 K a ~10 K, a campo magnético nulo. ....	109
<b>Figura 6.3.9</b> – Ajuste linear de $\Delta C.T^2$ vs. $T^5$ (a) e $C/T$ vs. $T^2$ (b) no range ~ 2,0 K a ~15 K para o compósito multiferroico na condição Unpoled a campo magnético nulo.....	110
<b>Figura 6.3.10</b> – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p x T$ ) a campo magnético nulo, para as amostras de PMN-PT, CFO e PMN-PT/CFO na escala linear (a), e em (b), mesma comparação, mas na escala $C_p \log_{10}$ vs. $T \log_2$ . (As fases ferroelétricas na condição Unpoled) .....	111
<b>Figura 6.3.11</b> – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p x T$ ) a campo magnético nulo, para o PMN-PT/CFO e a soma ( $P_{0,80} + C_{0,20}$ ), e, em (b), o comportamento linear da forma $C_p / T$ vs. $T^2$ .....	112
<b>Figura 6.3.12</b> – Ajuste linear da forma $C_p T$ vs. $T^2$ (a) e da forma $\Delta C p T^{3/2}$ vs. $T^{3/2}$ para os valores do calor de soma ( $0,80 * P + 0,20 * C$ ). ....	113
<b>Figura 7.1.1</b> – Comparação da resposta magnetoelétrica por $P_{TA}$ e $P_{AT}$ , à frequência de 1000 Hz com campo magnético ac de 1 Oe do compósito PMN-PT/CFO na temperatura de 300 K.....	116
<b>Figura 7.2.1</b> – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético, ente ~50 K e ~300 K do PMN-PT/CFO. ....	118
<b>Figura 7.2.2</b> – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético, entre ~7,0 K e ~20 K do PMN-PT/CFO. ....	119
<b>Figura 7.2.3</b> – Comparação da resposta magnetoelétrica em função do campo magnético, entre ~3,2 K e ~6,0 K do PMN-PT/CFO.....	120



# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 - Lista de alguns materiais compósitos multiferroicos mais comuns e seus coeficientes magnetoelétricos (ME) a temperatura ambiente respetivos. .....	30
Tabela 2.2.1 – Comparação entre os coeficientes obtidos pelos ajustes dos modelos UnSMM e SMM das amostras CFO e PMN-PT/CFO [43].	42
Tabela 3.1.1 – Valores de temperatura de sinterização, razão tetragonal $c/a$ , parâmetros de rede, densidade relativa, resistividade elétrica e tamanho médio dos grãos das fases constituintes do compósito PMN-PT/CFO. Cortesia do professor Fabio L. Zabotto (GMF-UFSCar) [58].	69
Tabela 5.1.1 – Propriedades magnéticas $M_s$ , $M_r$ e $H_c$ às temperaturas 2,8 – 300 K, para o compósito PMN-PT/CFO na condição elétrica Unpoled e Poled.	82
Tabela 6.1.1 – Propriedades térmicas $\gamma$ , $\beta$ , $\theta_D$ e $\alpha_M$ das amostras de PMN-PT, CFO e PMN-PT/CFO, como também para a soma dos valores de $C_p$ das fases independentes soma( $P_{0,80} + C_{0,20}$ ).	113

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $A_S$  – Contribuição da anomalia Schottky no  $C_p$
- $C_p$  – Calor específico a pressão constante
- $C_V$  – Calor específico a volume constante
- $C_{el}$  – Calor específico eletrônico
- $C_{vib}$  – Calor específico das vibrações da rede
- $C_{mag}$  – Calor específico magnético
- $C_p/T$  – Calor específico dividido pela temperatura
- $C_p/T^3$  – Calor específico dividido pela temperatura cúbica ( $T^3$ )
- $C_p(T)$  – Calor específico em função da temperatura
- $C_p(H)$  – Calor específico em função do campo magnético
- $E_c$  – Campo elétrico coercivo
- $E_p$  – Campo elétrico do processo de polarização elétrica
- $f$  – Frequência do estímulo do campo  $h_{AC}$
- $H$  – Campo magnético DC
- $h_{AC}$  – Campo magnético AC
- $H_c$  – Campo magnético coercivo
- $H_{max}^{ME}$  - Campo magnético do ME máximo
- Hz – Hertz (Unidade de frequência)
- ME - Magnetoelétrico
- $M$  – Magnetização (ou polarização magnética)
- $M_s$  – Magnetização de saturação
- $M_r$  – Magnetização de remanente
- $O_e$  – Oersted (Unidade magnética c.g.s)
- Poled – Condição de polarizado eletricamente
- $P$  – Polarização elétrica
- $P_e$  – Polarização elétrica do processo de “Poling”
- $P_s$  - Polarização elétrica de saturação
- $P_r$  - Polarização elétrica remanente
- $T_c$  – Temperatura de Curie-Weiss
- $T_{F-P}$  – Temperatura da transição ferroelétrica-paraelétrica

$T$  – Temperatura

*Unpoled* – condição não polarizado eletricamente

$\alpha_{33}^{ME}$  – Coeficiente magnetoelétrico

$\alpha_{max}^{ME}$  - Coeficiente máximo magnetoelétrico

$\alpha_M$  – Contribuição magnética onda de spin do  $C_p$

$\epsilon'$  – Parte real da permissividade elétrica

$\epsilon''$  – Parte imaginaria da permissividade elétrica

$\gamma$  – Contribuição eletrônica do calor específico

$\beta$  – Contribuição da vibrações na rede para o calor específico

$\theta_D$  – Temperatura de Debye

$\mu_B$  – Unidade de magnéton Bohr

$\mu_0 H$  – Campo magnético em unidades de Tesla (T), S.I.

$\chi_{DC}$  – Suscetibilidade magnética DC

$\chi_{DC}$  ZFC – Suscetibilidade magnética do protocolo esfriamento sem campo magnético aplicado (ZFC “Zero Field Cooling”)

$\chi_{DC}$  FC – Suscetibilidade magnética do protocolo esfriamento com campo magnético (FC “Field Cooling”)

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>27</b>
2.1 Materiais multiferroicos e sua classificação:.....	27
2.1.1 Materiais monofásicos.....	28
2.1.2 Materiais multifásicos.....	29
2.2 Fundamentos teóricos.....	31
2.2.1 Materiais magnéticos.....	31
2.2.2 Materiais Dielétricos.....	42
2.2.3 Magneto-eletricidade: Acoplamento magnetoelétrico.....	45
2.2.4 Calor específico dos sólidos: Contribuição eletrônica, vibracional e Magnética.....	54
2.2.4.1 Calor específico.....	55
2.2.4.2 Calor específico da rede.....	56
2.2.4.3 Calor específico eletrônico.....	58
2.2.4.4 Calor específico magnético.....	60
2.2.4.5 Calor específico Schottky.....	64
<b>CAPÍTULO 3 - AMOSTRAS: COMPÓSITOS MULTIFERROICOS E AS FASES CONSTITUINTES.....</b>	<b>66</b>
<b>CAPÍTULO 4 - MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>70</b>
4.1 Magnetometria.....	70
4.2 Calorimetria – Calor específico.....	73
4.3 Técnica Magnetoelétrica: Medida AC da voltagem induzida.....	75
4.3.1 Funcionamento da técnica.....	75
4.3.2 Procedimento de experimental.....	78
<b>CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS: CURVAS MxH E <math>\chi_{DC} \times T</math>.....</b>	<b>80</b>
5.1 Curvas de magnetização em função do campo magnético: Histerese MxH.....	80
5.2 Curva de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura: $\chi_{dc} \times T$ ....	89

<b>CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES TÉRMICAS: CALOR ESPECÍFICO <math>C_{pXT}</math> E <math>C_{pXH}</math></b>	<b>93</b>
6.1 Calor específico da fase ferroelétrica PMN-PT .....	93
6.2 Calor específico da fase ferrimagnética CFO .....	97
6.2.1 Calor específico em função do campo magnético ( $C_{pXH}$ ) .....	97
6.2.2 Calor específico em função da temperatura ( $C_{pXT}$ ).....	99
6.3 Calor específico do compósito multiferroico PMN-PT/CFO .....	101
6.3.1 Calor específico em função do campo magnético ( $C_{pXH}$ ) .....	101
6.3.2 Calor específico em função da temperatura para o compósito multiferroico ..	105
<b>CAPÍTULO 7 - CARACTERIZAÇÃO MAGNETOELÉTRICA .....</b>	<b>114</b>
7.1 Coeficiente magnetoelétrico para dois processos de polarização elétrica .....	114
7.2 Resposta magnetoelétrica em diferentes temperaturas .....	117
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>122</b>
8.1 Conclusões.....	122
8.2 Perspectivas.....	124
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>126</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

*Neste capítulo apresentamos de forma introdutória o panorama científico no qual está situado o nosso trabalho, como também a motivação e objetivos do tema da pesquisa. Além disso, apresentamos brevemente a estruturação dos capítulos dessa tese de doutorado.*

No início do século XX muitos dos avanços tecnológicos tiveram o enfoque na produção de dispositivos eletrônicos de alta potência, principalmente, para o controle das altas voltagens e correntes elétricas, sendo normalmente sistemas de uma única função de entrada/saída [1]. Nas últimas décadas, além desses avanços, surgiu a necessidade de desenvolvimento de dispositivos miniaturizados aplicados à eletrônica de baixo consumo, como os nano-dispositivos eletrônicos, para as aplicações de telefonia móvel, sistemas informáticos, equipamentos eletrônicos médicos e biotecnológicos [2]–[5].

Contudo, os novos dispositivos eletrônicos também necessitam de alto desempenho tecnológico, tanto para o processamento como para a estocagem de informação. Uma forma de se obter isso é realizar integração de duas ou mais propriedades físicas, tais como magnética, elétrica, elástica e de transporte. Dentro desse contexto destacam-se os materiais multifuncionais, em particular, os multiferroicos, os quais se dividem em monofásicos e multifásicos<sup>1</sup>. Esses materiais têm sido intensamente pesquisados, devido ao fato de apresentarem, simultaneamente, por exemplo, as propriedades de ordenamento elétrico e magnético

---

<sup>1</sup> No capítulo 2 apresenta-se a classificação dos materiais multiferroicos.

e, como consequência, emerge o efeito de acoplamento magnetoelétrico (ME) [6]–[8], sempre que sejam materiais multiferroicos magnetoelétricos.

Além da possibilidade de utilizar simultaneamente propriedades elétricas e magnéticas para estocagem e processamento de informações, os materiais multiferroicos também podem ser utilizados para aplicações em dispositivos multifuncionais, tais como sensores de campo magnético de alta resolução [9], indutores ajustáveis com alto fator de qualidade (decorrente do acoplamento magnetoelétrico no compósito multiferroico) [10], controle da configuração magnética por meio de campos elétricos externos possibilitando a aplicação em spintrônica [11]–[13].

Uma aplicação importante desses materiais multiferroicos são os dispositivos de memória de múltiplo estado, nos quais os dados podem ser armazenados tanto por processos de polarizações elétricas como magnéticas. Essa propriedade permite que os mesmos elementos de memória nos quais os dados podem ser escritos em “bits” ferroelétricos e sejam lidos pelo campo magnético gerado pelo acoplamento magnetoelétrico [14]–[17].

Existem muitos desafios na pesquisa e desenvolvimento de sistemas multiferroicos magnetoelétricos de alta performance que possam controlar os estados de polarização magnética via campo elétrico e vice-versa. Portanto, estudar quais os possíveis mecanismos que envolvem as condições para o controle da resposta magneto-elétrica e eletro-magnética, que é própria de cada material, é um desafio relevante tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

Geralmente, nos materiais compósitos multiferroicos volumétricos<sup>2</sup>, o controle da magnetização está em função do campo magnético externo sobre a fase ferromagnética e, a polarização elétrica sob campo elétrico aplicado sobre a fase ferroelétrica. No entanto existem materiais compósitos multiferroicos na forma de filmes que apresentam a polarização magnética controlada sob corrente elétrica aplicada, via o efeito da carga elétrica modulada ou por efeito de modulação das valências eletrônicas dos íons e as ligações da composição química do material [12]. Além disso, existe a resposta magnetoelétrica do processo de deformação/tensão mecânica transferido na interface ferroelétrica/ferromagnética para ambos tipos de materiais.

---

<sup>2</sup> Os compósitos multiferroicos são os materiais de interesse nessa tese de doutorado.

Dessa forma, o objetivo geral dessa tese de doutorado é investigar os efeitos que a polarização elétrica da fase ferroelétrica exerce sobre as propriedades magnéticas e térmicas da fase magnética dos compósitos multiferroicos particulados.

Os principais objetivos são:

- A caracterização sistemática das propriedades magnéticas sob a polarização elétrica remanescente, utilizando a técnica de magnetometria.
- Analisar o calor específico em função do campo magnético em baixas temperaturas, a contribuição dos elétrons, os fônons e os magnons no corpo cerâmico de PMN-PT/CFO<sup>3</sup> e as fases independentes para diferentes estados de polarização elétrica remanescente.
- A caracterização da resposta magnetoelétrica em função da temperatura e diferentes processos da polarização elétrica remanescente.

A tese está estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica dos materiais multiferroicos e magnetoelétricos, quanto a sua classificação. Há também uma revisão dos fundamentos teóricos sobre as propriedades dos materiais ferroelétricos e magnéticos, para subsidiar a discussão da origem da resposta magnetoelétrica e o acoplamento entre as fases constituintes do compósito multiferroico. Também foi realizada uma revisão das contribuições que correspondem ao calor específico dos materiais sólidos, para maior entendimento das propriedades térmicas.

O Capítulo 3 apresenta uma breve descrição das amostras utilizadas ao longo deste trabalho, sendo compósito multiferroico e as fases constituintes.

O Capítulo 4 refere-se as técnicas e procedimentos experimentais utilizadas, tais como magnetometria, calorimetria e técnica da medida magnetoelétrica.

O Capítulo 5 apresenta-se as propriedades magnéticas do compósito multiferroico sob as condições da polarização elétrica. As caracterizações da amostra de ferrita de cobalto (CFO) foram realizadas com o propósito de comparar com os grãos magnéticos imersos na matriz ferroelétrica.

O capítulo 6 apresenta-se os resultados de calor específico a pressão constante das amostras de PMN-PT, CFO e o compósito de PMN-PT/CFO em função

---

<sup>3</sup> No capítulo 3 está esclarecido com maior detalhe a escolha do material para responder a cada um dos objetivos desta tese.



da temperatura e campo magnético, considerando as condições da polarização elétrica remanente sobre os corpos cerâmicos ferroelétrico e multiferroico.

No Capítulo 7 mostra-se os resultados da resposta magnetoelétrica em função da frequência do campo magnético ac e da temperatura para o compósito multiferroico particulado em diferentes processos da polarizado elétrica remanescente.

Finalmente, no Capítulo 8, apresenta-se as conclusões, considerações finais e sugestões para a continuidade desse trabalho.

# Capítulo 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

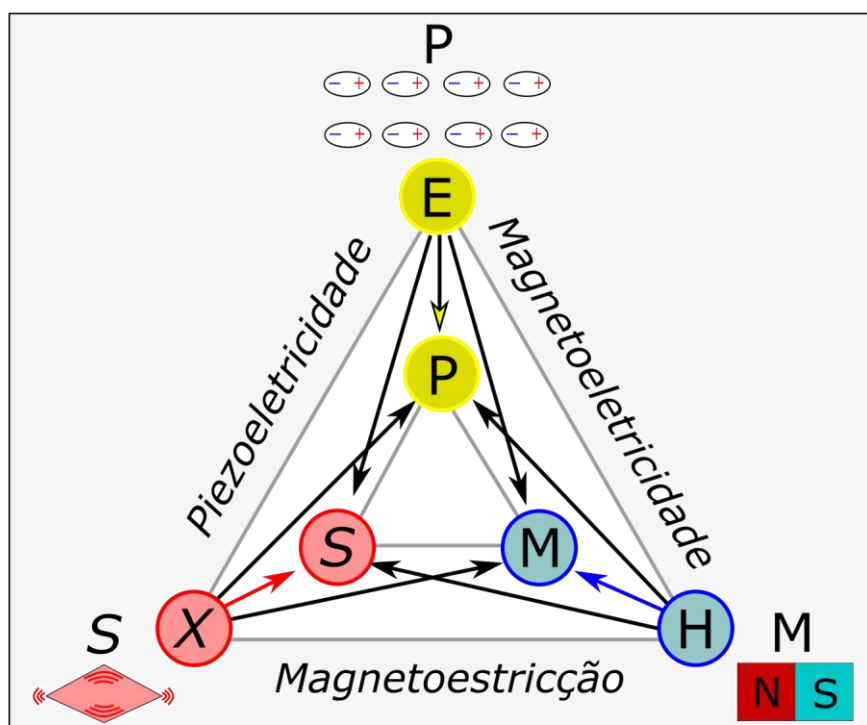
*Em este capítulo apresentamos uma breve resenha histórica do desenvolvimento dos materiais multiferroicos e sua classificação, como também o tipo de resposta magnetoelétrica. Além disso, são abordados os fundamentos teóricos que foram utilizados para analisar nossos resultados, que serão discutidos nos capítulos 5, 6, e 7 desta tese.*

### **2.1 Materiais multiferroicos e sua classificação:**

Os materiais multiferroicos são os que exibem duas ou mais ordens ferróicas, tais como a ferroelétrica, (anti-)ferromagnetismo e ferroelástica simultaneamente [18], [19]. Os multiferroicos magnetoelétricos (ME) apresentam uma diferença de potencial induzida sob aplicação de um campo magnético externo (designado como resposta ME direta) ou magnetização induzida sob aplicação de um campo elétrico (designado como resposta ME indireta). Os materiais multiferroicos podem ser classificados como materiais monofásicos e multifásicos (ou compósitos).

A [Figura 2.1](#) representa o esquema dos possíveis estados de ordenamento primário em conjunto com as possibilidades de interação entre si, levando a estados multiferroicos. Entre os estados possíveis pode ser observado o estado ferroelétrico-ferromagnético, também conhecido como magnetoelétrico, que apresenta propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas acopladas para um mesmo intervalo de temperatura [20]. Nesse caso, podem ocorrer coeficientes ME com altos valores acima

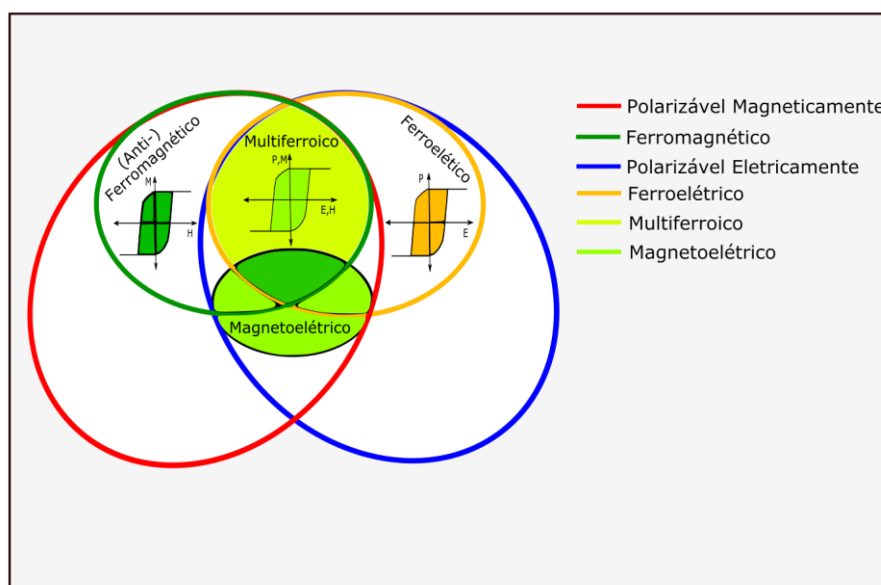
da temperatura ambiente permitindo que eles sejam utilizados para aplicações tecnológicas [7], [8], [21].



**Figura 2.1** – Representação esquemática das possíveis interações elétricas, magnéticas e mecânicas para um sistema monofásico e multifásico multiférrico, para o controle da polarização (P), magnetização (M) e strain (S) sob aplicação dos campos elétrico (E), magnético (H) e stress (X), via os efeitos piezoelétrico, magnetoestritivo e magnetoelétrico. (Fonte: adaptada de [20])

### 2.1.1 Materiais monofásicos

Os materiais monofásicos apresentam acoplamento magnetoelétrico intrínseco que ocorre, geralmente, em baixas temperaturas com desempenho inferior ao necessário às aplicações tecnológicas [19]. Eles podem ser magneticamente ou eletricamente polarizados, mostrando efeitos como piezoeletricidade, eletroestricção, piezomagnetismo e magnetoestricção. Há somente um pequeno grupo (ou sub-grupo) que apresenta acoplamento magnetoelétrico (ver Figura 2.2). Exemplos dos materiais monofásicos multiférricos, temos o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\alpha_{zz}=4,13\text{psm}^{-1}$ ),  $\text{LiCoPO}_4$  ( $\alpha_{yx}=30,6\text{psm}^{-1}$ ),  $\text{TbPO}_4$  ( $\alpha_{aa}=36,7\text{psm}^{-1}$ ) [6], [22]–[24]. **Discutir um pouco do BiFeO3.**



**Figura 2.2** – Diagrama esquemático da relação entre os materiais multiferroicos e magnetoelétricos, que representa as repostas direta e indireta do efeito magnetoelétrico intrínseco nos monofásicos. (Fonte: adaptada de [19])

## 2.1.2 Materiais multifásicos

Na busca por novos materiais que apresentassem efeito magnetoelétrico, Van Suchtelen [25], propôs em 1972, a utilização de materiais multifásicos ou compósitos para obtenção da resposta magnetoelétrica. Os coeficientes magnetoelétricos superiores são esperados para os compósitos que apresentarem, simultaneamente, parâmetros como a boa qualidade microestrutural, estequiometria, fases constituintes de alta concentração da fase ferromagnética (ou magnetostrictiva) e altos valores de resistividade elétrica para otimização da resposta magnetoelétrica.

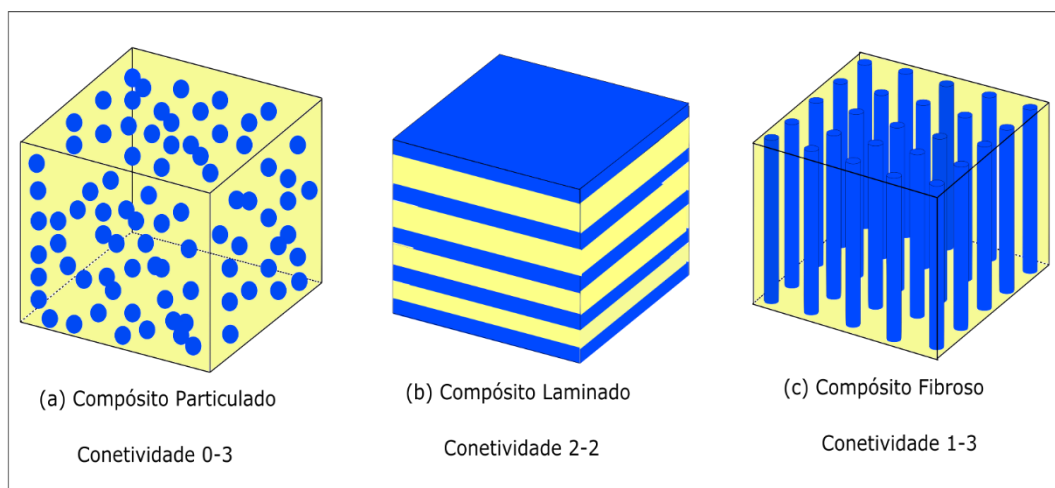
Os compósitos multiferroicos magnetoelétricos mais bem estudados na literatura são os constituídos por uma fase ferroelétrica/piezoelétrica que corresponde às composições próximas ao contorno de fase morfotrópico (CFM), tais como  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  {PZT},  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  {PMN-PT},  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  {PZN} e Polyvinylidene fluoride {PVDF} combinadas com fase magnética/magnetostrictiva  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  {CFO},  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  {NFO}, Terfenol-D  $\{\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2\}$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_3$  {CuFO} [6]. Na [Tabela 2.1.1](#) são apresentados alguns exemplos destes materiais e os coeficientes magnetoelétricos à temperatura ambiente. Como o acoplamento ME em compósitos se dá pela mediação mecânica entre as fases, a resposta magnetoelétrica depende

das performances individuais da fase piezoelétrica e magnética. Ao se aplicar campo magnético, a fase magnetoestrictiva se deforma, criando tensões mecânicas sobre os a fase piezoelétrica, que responde com sinal de voltagem elétrica. Em condições quase-estáticas os valores encontrados variam, tipicamente, entre ~ 0.3 – 425 mV/cm-Oe [6]. Na condição de ressonância eletromecânica, o coeficiente ME pode chegar na ordem de alguns V/cm-Oe, viabilizando-os para o uso como dispositivos sensores e atuadores [7], [26]–[28].

**Tabela 2.1.1** - Lista de alguns materiais compósitos multiferroicos mais comuns e seus coeficientes magnetoelétricos (ME) a temperatura ambiente respetivos.

<b>Material multifásico</b>	<b>Coeficiente ME</b> [mV cm <sup>-1</sup> Oe <sup>-1</sup> ]	<b>Ref.</b>
BaTiO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,4	[29]
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	226	[30]
0,675Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -0,325PbTiO <sub>3</sub> / CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,7	[31]
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )NbO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,6	[32]
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	[33]
0,675Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -0,325PbTiO <sub>3</sub> / NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	[34]
Ba <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,13</sub> (Zr <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> )O <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	[35]

Os coeficientes magnetoelétricos nos compósitos multiferroicos também dependem da conectividade estrutural entre as fases. As três fases mais estudadas são: a particulada (0-3), laminar (2-2) e fibrosa (1-3) [6], [7], [21]. O compósito 0-3 particulado, que é formado por pequenos grãos ferromagnéticos imersos em uma matriz ferroelétrica; compósito 2-2 laminado, que é a combinação de camadas ferromagnéticas e ferroelétricas formando um sanduíche e o compósito 1-3 que são pequenos fios de uma fase ferromagnética (ferroelétrica) imerso em uma matriz ferroelétrica (ferromagnética), como podemos observar na [Figura 2.3](#). Os índices referem-se às dimensões associadas a cada fase.



**Figura 2.3** – Tipos de conectividades mais comuns para os compósitos multiferroicos, combinando as fases ferroelétricas e magnéticas, seja particulado (0-3), laminado (2-2) e fibroso (1-3). (Fonte: adaptado de [21])

Em nosso trabalho estudamos compósitos multiferroicos magnetoelétricos particulados (0-3) tipo volumétrico, no qual a ferrita de cobalto está embebida em uma matriz piezoelétrica, isto é, um sistema de grãos ferrimagnéticos policristalinos (CFO), em um meio não magnético (fase piezoelétrica que é o material PMN-PT).

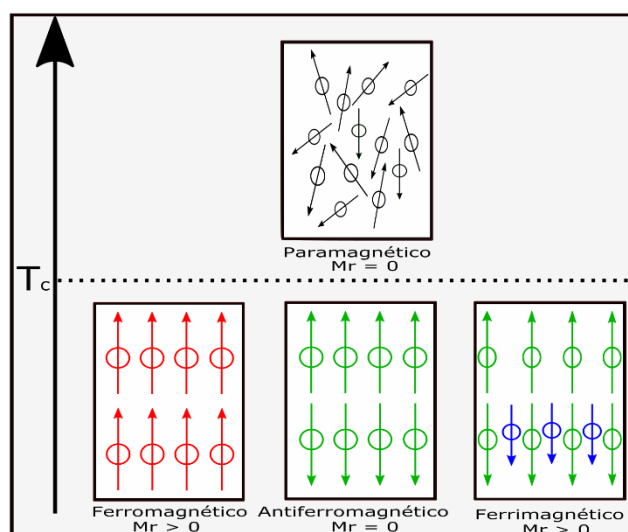
## 2.2 Fundamentos teóricos

Para um maior entendimento dos materiais multifásicos e suas multifuncionalidades, nas seções seguintes deste capítulo são abordados brevemente os conceitos do magnetismo, ferroeletricidade e o mecanismo do acoplamento magnetoelétrico nos compósitos.

### 2.2.1 Materiais magnéticos

As propriedades magnéticas da matéria se originam essencialmente nos momentos magnéticos dos elétrons localizados nas camadas incompletas nos átomos (que em geral pertencem a camada 3d no caso dos elementos do grupo dos metais de transição e 4f nas terras-raras) e dos elétrons desemparelhados na banda de

condução. De acordo com a interação entre estes momentos, os materiais podem ser classificados, de modo geral, como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e/ou ferrimagnéticos. Na Figura 2.4 apresenta-se o ordenamento magnético de alguns desses materiais. Os materiais que apresentam magnetização espontânea abaixo de uma certa temperatura denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ) tem uma rede ordenada dos spins, podendo ser ferromagnética (ou ferrimagnética) [36]. Acima de  $T_c$  ocorre uma transição de fase representando uma quebra de simetria da rede, fazendo com que não se observe mais uma magnetização espontânea, passando uma fase desordenada paramagnética. Para os materiais que apresentam ordenamento antiferromagnético, os momentos magnéticos se dispõem antiparalelos, o que leva a uma magnetização espontânea nula abaixo de uma temperatura denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ) [36]. Acima desta temperatura o sistema passa a uma fase desordenada paramagnética.

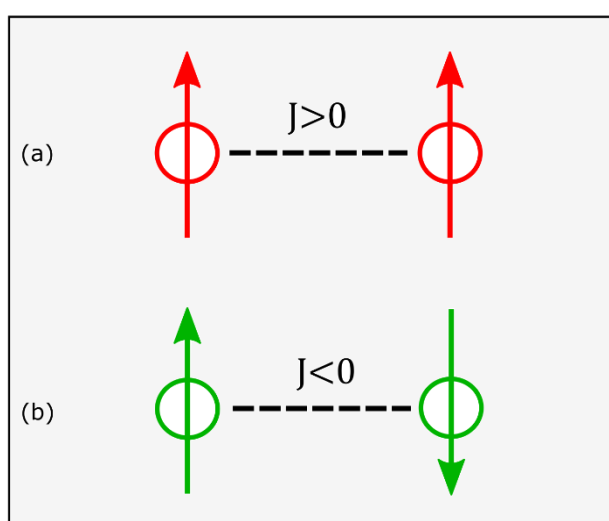


**Figura 2.4** – Ordenamentos magnéticos típicos na matéria.  $T_c$  corresponde a temperatura da quebra de simetria do ordenamento magnético nos sólidos. (Fonte: Figura elaborada pelo autor)

As interações entre os momentos magnéticos que levam ao estabelecimento de ordenamento para cada material, dependem da estrutura cristalina, das bandas eletrônicas e os íons de elementos que constituem a substância [36]. Uma das mais importantes é a interação de troca (“Exchange”), definido pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \text{Eq.(2.2.1.1),}$$

na qual  $S_i, S_j$  são os momentos magnéticos dos íons nas sub-redes nas posições  $i$  e  $j$  dos vizinhos mais próximos.  $J$  é a integral de troca que determina a energia e tipo de interação magnética. Se  $J$  for positivo,  $J > 0$ , descreve o ordenamento ferromagnético e se  $J$  for negativo,  $J < 0$ , o acoplamento é antiferromagnético [36], [37], como mostrado na [Figura 2.5](#).



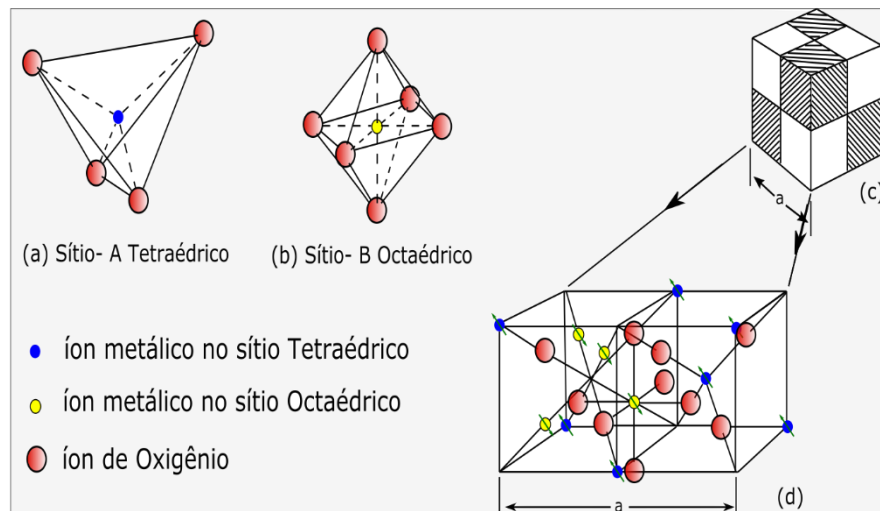
**Figura 2.5** – Representação das interações de troca dos momentos magnéticos para o sistema ferromagnético ( $J > 0$ ) e antiferromagnético ( $J < 0$ ). (Fonte: adaptado de Skomski, R., pg#8 [37])

No caso de materiais ferrimagnéticos ocorre um acoplamento antiferromagnético, no entanto, as configurações eletrônicas nos sítios das sub-redes são distintas, possuindo momentos magnéticos diferentes de forma que o material apresenta uma magnetização espontânea a campo magnético nulo. Isto deve-se ao fato que as interações de troca intersítios,  $J_{AB} < 0$ , são menores comparadas com as interações intrasítios, sendo  $J_{BB} > J_{AA} > 0$  [36]–[39]. Exemplos de materiais ferrimagnéticos são as magnetitas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) e ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (NFO), sendo estas as mais conhecidas.

Os materiais ferrimagnéticos têm a estrutura do tipo espinélio com fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , na qual A denota os sítios tetraédricos e B, os octaédricos, os quais estão contornados por ânions de  $\text{O}^{2-}$ , como mostrado na [Figura 2.6](#). Os sítios A contém os cátions trivalentes e, os B divalentes e trivalentes.



A ferrita de cobalto do tipo espinélio possui a formula  $[\text{Co}_\delta \text{Fe}_{1-\delta}]^A[\text{Co}_{1-\delta} \text{Fe}_{1+\delta}]^B\text{O}_4$ , onde  $\delta$  é o grau de inversão dos cátions que ocupam os sítios nas sub-redes. Se  $\delta = 0$ , a estrutura é espinel invertida, e se  $\delta = 1$  é espinel normal, para outros casos correspondem a uma estrutura espinel mista.

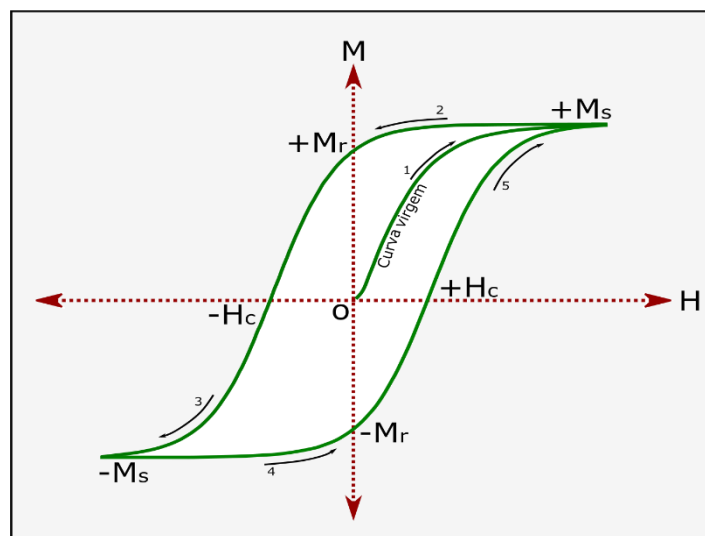


**Figura 2.6** – Distribuição dos íons metálicos e de oxigênio nos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura cristalina espinel invertida da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), grupo espacial  $\text{Fd-3m}$  cúbico (c e d). (Fonte: adaptada de B. D. Cullity, pg.# 179 [39])

Neste trabalho, admitimos o caso da ferrita de cobalto para  $\delta = 0$ , ou seja,  $[\text{Fe}^{3+}]^A[\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}]^B\text{O}_4$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), na qual os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  estão distribuídos de forma igualmente provável nos sítios A e B nas sub-redes, enquanto os cátions de  $\text{Co}^{2+}$  ocupam a outra proporção dos sítios B. As propriedades magnéticas dependem de como estão sujeitas as distribuições desses cátions. Os  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) não contribuem para a magnetização total da célula. Assim, o momento magnético total do CFO, como a anisotropia magnética e a magnetoestricção dependem em proporção dos  $\text{Co}^{2+}$  ( $3 \mu_B$ ) localizados nos sítios-B [39]–[43]. Portanto,  $M_s = M_B - M_A$ , a magnetização total é a diferença entre magnetização dos sítios A ( $M_A$ ) e B ( $M_B$ ), respectivamente.

A principal característica dos materiais magnéticos, tais como os ferromagnéticos e ferrimagnéticos, é a existência de uma curva de histerese magnética que está associada à orientação de domínios magnéticos. Ao se aplicar um campo magnético externo ( $H$ ) nesses materiais, os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção do campo magnético [36]. A [Figura 2.7](#) mostra o comportamento da magnetização ( $M$ ) como uma função do campo magnético

aplicado,  $M \times H$ . Quando se aplica um campo magnético no material inicialmente desmagnetizado, a magnetização aumenta (curva virgem) até atingir a um valor máximo denominado magnetização de saturação ( $+M_s$ ). Diminuindo o valor do campo  $H$  nesse patamar de saturação,  $M$  decresce mais lentamente até o valor residual da magnetização, no qual, o campo magnético é nulo, denominado magnetização remanente ( $+M_r$ ). Neste estado o material permanece magnetizado sem aplicação do campo  $H$ . Invertendo o sentido do campo magnético segue o mesmo sentido da curva para valores de  $M$  menores até que  $M_r$  se anule para um determinado valor do campo, denominado campo magnético coercivo ( $-H_c$ ). Se continuarmos a variar o módulo do campo magnético, este chegará novamente a uma região de saturação ( $-M_s$ ) e repetindo o ciclo no sentido inverso obtemos uma curva fechada, que é a curva de histerese magnética.

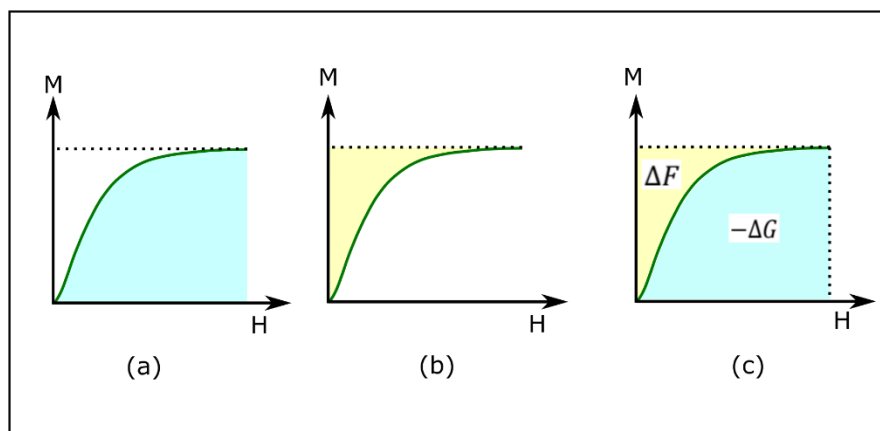


**Figura 2.7** – Curva de histerese magnética ( $M \times H$ ) típica para um material ferromagnético e/ou ferrimagnético e as propriedades  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  respectivas. As setas numeradas indicam a evolução da magnetização na direção do campo magnético aplicado. (Fonte: Copiado e adaptado de Cullity B. D. pg.# 18-19 [39])

Deste processo, podemos avaliar o trabalho realizado sob corpo magnetizado, produzido pelo campo magnético. O trabalho magnético ( $E_{mag}$ ) é expresso em termos da integral do campo magnético externo ( $H_{ext}$ ) estimado no intervalo dos valores da magnetização ( $M$ ):

$$E_{mag} = \int_0^M \mu_0 H_{ext} dM \quad \text{Eq.(2.2.1.2),}$$

O trabalho magnético está associado com os processos e perdas na curva de histerese magnética, como mostrado na [Figura 2.8](#), na qual a área sombreada abaixo da curva representa as perdas magnéticas do ciclo fechado da histerese, e área acima da curva representa o trabalho necessário para orientar os domínios magnéticos na direção do campo magnético, fazendo com que o corpo permaneça magnetizado [36].



**Figura 2.8** – (a) Área sombreada de baixo da curva MxH associada as perdas magnéticas. (b) Área sombreada de baixo da curva MxH associada ao trabalho do processo de magnetização. (c) Termodinâmica associada às mudanças das energias livres Helmholtz ( $F$ ) e Gibbs ( $G$ ) do processo reversível da curva de magnetização. (Fonte: adaptado de Coey, J. M. D., pg# 57-58 [36])

A partir da primeira lei da termodinâmica temos que a quantidade de calor cedida ou retirada de um sistema  $dQ$  é proporcional ao trabalho magnético realizado  $dE_{mag}$  pelo mesmo, acrescentando a variação de energia interna do sistema  $dU$ . Portanto, nos processos da orientação dos domínios magnéticos, para que uma substância esteja magnetizada, obedecem às leis do equilíbrio termodinâmico [36]. Assim, a energia livre de Helmholtz  $F(M,T)$  está associada ao processo da magnetização do trabalho necessário para mudar o estado magnético. Por outro lado, a energia livre de Gibbs  $G(H,T)$  está relacionada ao processo dissipativo das perdas magnéticas ao mudar cada estado da magnetização, uma vez que a agitação térmica aumenta a desordem do sistema quando os momentos se alinham com o campo magnético externo [36]. Estas energias estão associadas ao processo de

transformação reversível da magnetização das áreas representadas na Figura 2.8. Além disso, a temperatura constante, a entropia ( $S$ ) para qualquer ordenamento magnético diminui quando se aplica um campo magnético que gera uma maior ordem do sistema. Nas vizinhanças de  $T_c$ , a entropia aumenta rapidamente devido à desordem dos momentos magnéticos. Podemos representar cada um desses processos resumidos nas seguintes equações termodinâmicas [36]:

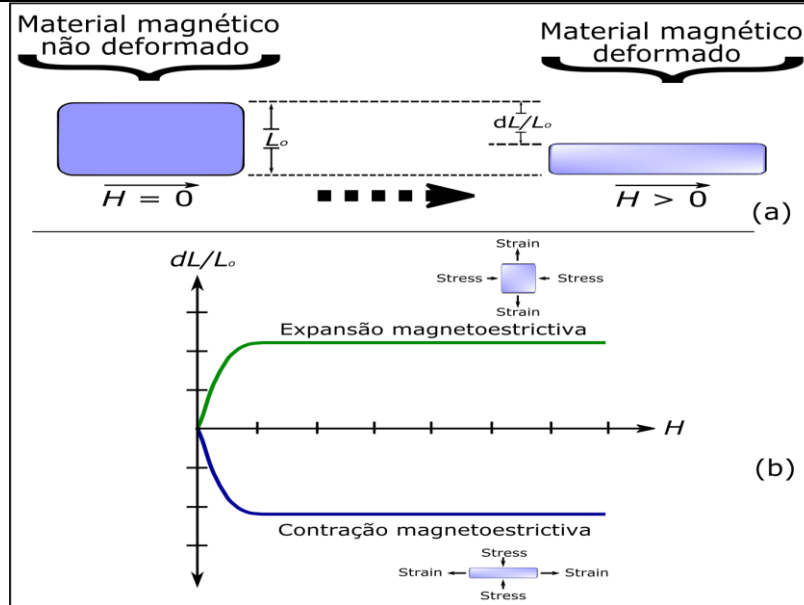
$$dU = dQ - dE_{mag} \quad \text{Eq.(2.2.1.4a),}$$

$$dF = \mu_0 HdM - SdT \quad \text{Eq.(2.2.1.4b),}$$

$$dG = -\mu_0 MdH - SdT \quad \text{Eq.(2.2.1.4c).}$$

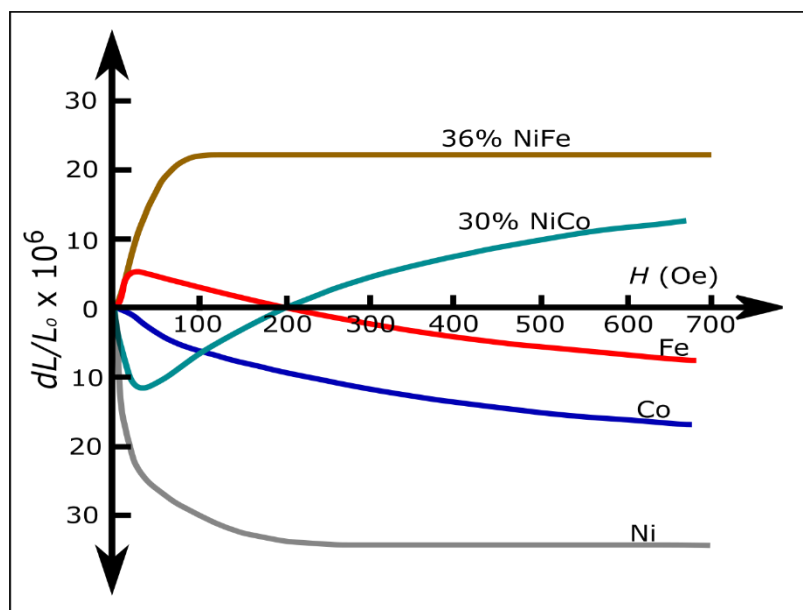
Em uma substância ferrimagnética, a energia total consiste da soma de três contribuições principais: troca, anisotropia e magnetostática. No caso de uma deformação causada por estresse, a energia total do sistema diminui e o material se deforma espontaneamente. Se o material é deformado pela presença de um campo magnético aplicado, a energia total do sistema diminui e o material chegará ter uma deformação espontânea, aumentando ou diminuindo seu tamanho dependendo do tipo de material [44]. Este fenômeno é conhecido como magnetoestricção, o qual foi primeiramente observado por Joule em 1842 [36]. Ele observou que as substâncias ferromagnéticas têm seu tamanho alterado quando são magnetizadas.

A magnetoestricção é uma propriedade presente nos materiais ferrimagnéticos. A resposta de como cada material se deforma devido ao campo magnético depende do coeficiente magnetoestritivo  $dL/L_0$  (*strain induzido magneticamente*), como mostrado na Figura 2.9, e do tipo da estrutura cristalina da rede e direção preferencial da magnetização, porque as deformação mecânicas podem ser uma contração ou expansão do material. Também é possível ter o efeito inverso, no qual uma deformação do material induz magnetização.



**Figura 2.9** – (a) Representação esquemática da deformação mecânica de uma substância magnética sob campo magnético. (b) Curva da variação relativa típica em função do campo magnético que mostra o comportamento esperado da expansão ou contração magnetostrictiva dependendo do material magnético. (Fonte: Figura elabora pelo autor)

Na [Figura 2.10](#) apresenta-se a resposta magnetostrictiva para algumas substâncias, mostrando uma resposta da deformação devida a uma contração ou expansão do material respectivo.



**Figura 2.10** – Curva da magnetostricção em função do campo magnético para algumas substâncias ferromagnéticas, tais como, Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) e, as ligas de NiFe e NiCo. (Fonte: adaptada de Lee, E. W. [44])

Em nosso grupo foi desenvolvido um modelo que relaciona a magnetoestricção com as curvas de magnetização [45], considerando o fato que nos compósitos, a fase ferromagnética da amostra, sofre um estresse adicional devido ao ambiente externo que circunda as partículas de ferrita, ou seja, a porção ferroelétrica da amostra.

Como o strain é uma resposta que se manifesta em um material devido à deformação mecânica de suas dimensões e a partir da formulação de energia livre de Gibbs ( $G$ ), o strain total de um material ferromagnético é expresso por [45]:

$$x_{ij} = S_{ijkl}X_{kl} + Q_{ijk}H_k + N_{ijkl}M_kM_l \quad \text{Eq. (2.2.1.5),}$$

no qual  $S_{ijkl}$  é a componente do tensor elástico de quarta ordem,  $N_{ijkl}$  tensor magnetoestritivo de quarta ordem e  $Q_{ijk}$  tensor do coeficiente piezomagnético de terceira ordem.  $X_{kl}$ ,  $H_k$  e  $M_k$  são, respectivamente, o tensor de stress ou tensor de deformação de segunda ordem, campo magnético e a magnetização de primeira ordem. A equação 2.2.1.5 é o modelo de stress para a magnetoestricção ( $SMM = Stress Magnetization Model$ ) [45], que permite obter o coeficiente da magnetoestricção diretamente da medida de magnetização. Por simplicidade, a solução para o strain total ao longo da direção do campo magnético externo aplicado sobre o material pode ser encontrada considerando a magnetização na direção  $\hat{Z}$  (fora do plano,  $M_{fora}$ ). A expressão para o strain total ( $x_{ij}$ ) na direção  $\hat{Z}$  pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} x_{ij} = & \left( -\frac{7}{8}N_{31} + \frac{7}{8}N_{33} + \frac{1}{8}N_{11} - \frac{1}{4}N_{31} + \frac{1}{8}N_{66} + \frac{1}{8}N_{12} \right) M_{fora}^2 \\ & + \left( -\frac{1}{4}Q_{31} + \frac{1}{4}Q_{15} + \frac{7}{8}Q_{33} \right) \frac{M_{fora}^2}{\chi_{fora}} \\ & + \left( \frac{7}{8}N_{31} - \frac{1}{8}N_{11} - \frac{1}{8}N_{66} - \frac{1}{8}N_{12} \right) M_s^2 - \frac{1}{4}N_{44}M_{fora}\sqrt{(2M_s^2 - 2M_{fora}^2)} \\ & - \frac{1}{4}\frac{Q_{15}}{\chi_{fora}}M_s^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. (2.2.1.6),}$$

no qual  $\chi_{fora}$  é a suscetibilidade magnética fora do plano e  $M_s$  é a magnetização de saturação. Os termos  $N_{ij}$  e  $Q_{ij}$  são os elementos matriciais que representam os

tensores da magnetoestricção ( $N$ ) e é piezomagnético ( $Q$ ) para um material de estrutura policristalina do grupo de Curie  $\infty/m$ . Por tanto, a equação 2.2.1.6 do strain total é proporcional aos termos piezomagnético e magnetoestritivo, o qual é um resultado importante para qualquer material ferromagnético e/ou ferrimagnético tipo volumétrico. Da equação do strain total, conseguimos o valor final para a magnetoestricção,  $SMM$ , expresso por [45]:

$$\begin{aligned} \lambda &= x_{33}(M_{fora}, \chi_{fora}) - x_{33}(M_r, \chi_r) \\ &= \lambda_1(M_{fora}^2 - M_r^2) + \lambda_2 \left( \frac{M_{fora}^2}{\chi_{fora}} - \frac{M_r^2}{\chi_r} \right) + \lambda_3 \left( \frac{1}{\chi_r} - \frac{1}{\chi_{fora}} \right) M_s^2 \\ &\quad - \lambda_4 \left( M_{fora} \sqrt{(2M_s^2 - 2M_{fora}^2)} - M_r \sqrt{(2M_s^2 - 2M_r^2)} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq.(2.2.1.7),}$$

sendo uma equação geral para um material ferromagnético, levando em conta as simetrias cristalinas do material, sendo válidas para qualquer tipo de configuração da rede. No qual  $M_r$  e  $\chi_r$ , são a magnetização remanente e suscetibilidade remanente (fora do plano), os termos  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  e  $\lambda_4$  são as constantes relacionadas com os elementos matriciais dos tensores ( $Q$ ) e ( $N$ ) [45].

Para o caso de um material ferromagnético ou ferrimagnético não imerso em uma matriz dielétrica,  $UnSMM$ , é expresso por:

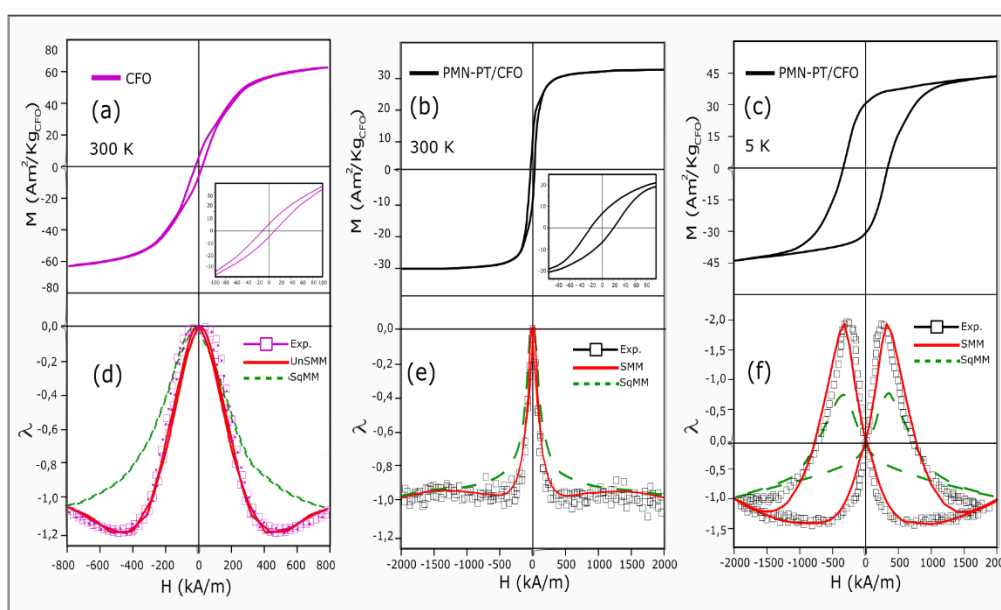
$$\begin{aligned} \lambda &= x_{33}(M_{fora}, \chi_{fora}) - x_{33}(M_r, \chi_r) \\ &= \lambda_1(M_{fora}^2 - M_r^2) + \lambda_2 \left( \frac{M_{fora}^2}{\chi_{fora}} - \frac{M_r^2}{\chi_r} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. (2.2.1.8),}^4$$

Resumindo, a magnetoestricção para um sistema particulado, de ordenamento magnético imerso ou não em uma matriz dielétrica, pode ser descrito de três formas distintas: (1) Proporcional ao quadrado da magnetização, para um material sem estresse e sem contribuição piezomagnética ( $SqMM$ ); (2) Material sem estresse mas

<sup>4</sup>  $\lambda = (dL/L_0)_{ij}$  é o tensor de deformação da variação relativa das dimensões da amostra.

com contribuição piezomagnética (*UnSMM*) e (3) Material estressado e com resposta piezomagnética (*SMM*) [45].

A Figura 2.2.1.8 apresenta-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de ferrita de cobalto (CFO) a 300 K em (a) e o compósito multiferroico particulado de PMN-PT/CFO a 300 K em (b) e 5,0 K em (c)<sup>5</sup>. As curvas de magnetoestricção em função do campo magnético (símbolo aberto) e a aplicação do modelo de stress, para o CFO e PMN-PT/CFO, apresentam-se em (d), (e) e (f). A linha contínua (em vermelho) representa o modelo *UnSMM* e a linha tracejada (em verde) o modelo *SqMM*.



**Figura 2.11** – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado do CFO a 300 K (a), do compósito PMN-PT/CFO a 300 K (b) e a 5 K (c). Curvas de magnetoestricção em função do campo magnético para o CFO a 300 K (d), do compósito PMN-PT/CFO a 300 K (e) e a 5 K (f), ambas de símbolo aberto. A linha contínua refere-se ao modelo da magnetoestricção *SMM* e linha tracejada para o modelo *SqMM* (Fonte: adaptado de Gualdi et al. [45]).

Na tabela 2.2.1 apresenta-se os coeficientes magnetoestritivos encontrados pelas 3 simulações *UnSMM*, *SqMM* e *SMM*, para a o CFO a 300 K e para o PMN-PT/CFO a 300 K e 5 K.

<sup>5</sup> As amostras de CFO e PMN-PT/CFO (80/20) particuladas foram preparadas pelo método de reação de estado sólido convencional e densificadas à 1050 °C, por 0,5 h, por prensagem a quente uniaxial (com 6 MPa e atmosfera de O<sub>2</sub>). Para maior informação dos processos ver tese de doutorado de F.L. Zabotto [96].



**Tabela 2.2.1** – Comparação entre os coeficientes obtidos pelos ajustes dos modelos UnSMM e SMM das amostras CFO e PMN-PT/CFO [45].<sup>6</sup>

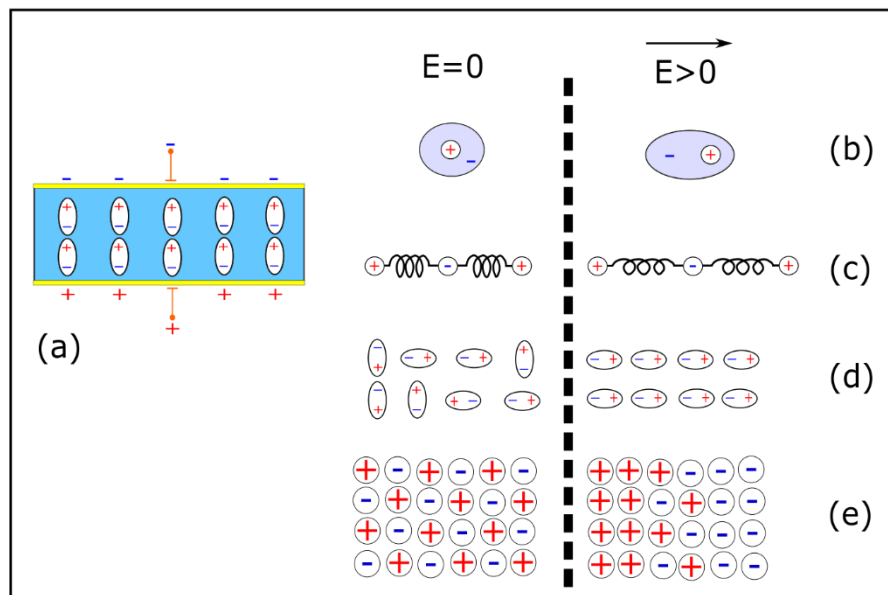
Material	CFO	PMN-PT/CFO	
Coeficiente\Temperatura ↓ \ →	300 K	300 K	5,0 K
$\lambda_1$	$-7,15 \times 10^{-8}$	$-9,55 \times 10^{-8}$	$-1,66 \times 10^{-7}$
$\lambda_2$	$4,0 \times 10^{-13}$	$-1,65 \times 10^{-13}$	$1,09 \times 10^{-12}$
$\lambda_3$	-	$-1,7 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-12}$
$\lambda_4$	-	$1257 \times 10^{-8}$	$1,87 \times 10^{-8}$

## 2.2.2 Materiais Dielétricos

Os materiais dielétricos são isolantes que, na presença de um campo elétrico externo as suas cargas são reorganizadas de modo a neutralizar a presença do campo no seu interior [46]. Nesses materiais, a aplicação de um campo elétrico externo gera deslocamento de cargas resultando em uma polarização elétrica. Este processo ocorre devido as interações de Coulombianas, que produzem uma deformação da nuvem eletrônica gerando a polarização elétrica no material, reorientando os domínios elétricos na direção do campo elétrico aplicado.

A quebra na simetria de distribuição de carga, pela aplicação de um campo elétrico externo ocorre devido a diversos fatores e cada um deles responde a uma certa frequência de oscilação do campo elétrico: deslocamento da nuvem eletrônica (ou polarização eletrônica, para o intervalo de frequências de observação entre THz e PHz); deslocamento de íons na rede cristalina (ou polarização iônica, entre GHz e THz); orientação dos dipolos já existentes (ou polarização dipolar, entre MHz e GHz); e ordenamento e redistribuição de cargas espaciais que podem estar presentes em defeitos (ou polarização de cargas espaciais, entre as frequências próximas de KHz), como mostrado na [Figura 2.2.2.1](#).

<sup>6</sup>  $[\lambda_1] = [g/emu]^2$  e  $[\lambda_3] = [g/emu]^2$ , e,  $[\lambda_2] = [1/Oe]$  e  $[\lambda_4] = [1/Oe]$



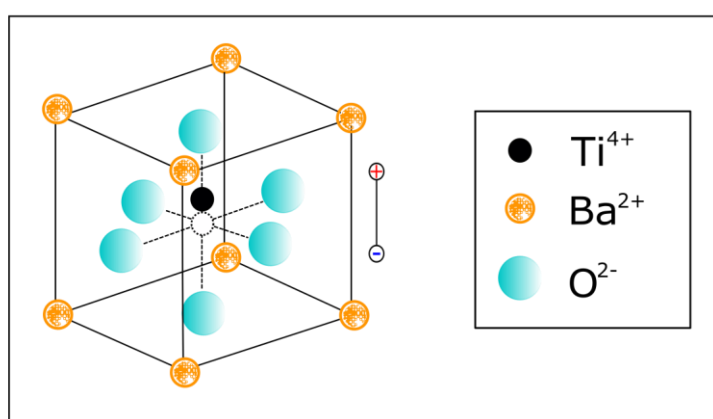
**Figura 2.12** – Processos de polarização elétrica sob os materiais ferroelétricos: (a) – Acumulação de cargas em um capacitor dielétrico. (b) – Polarização eletrônica. (c) – Polarização iônica. (d) – Reorientação dos dipolos elétricos. (e) – Polarização de cargas espaciais (Fonte: adaptado de Uchino, K. pg#2-4 [46])

De ponto de vista da simetria cristalina, os materiais podem ser classificados em 32 grupos de simetria, que se subdividem em: 21 grupos não-centrossimétricos (ou polares) e 11 centrossimétricos (ou não polares). Dos materiais não-centrossimétricos, 20 grupos são piezoelétricos (polarizáveis sob ação de tensão mecânica). Desses 20, 10 grupos são classificados como materiais piroelétricos entre os quais, por sua vez, se encontra o subgrupo dos materiais ferroelétricos. Assim, materiais ferroelétricos diferem-se dos materiais polares devido à existência de polarização espontânea reversível em um intervalo de temperatura e que é reversível. Os materiais ferroelétricos podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio-bronze e de camadas de bismuto, com distintas simetrias [46].

Os materiais ferroelétricos exibem a chamada histerese ferroelétrica, que é similar à exibida pelos materiais ferromagnéticos. A histerese ferroelétrica é uma curva não-linear que evidencia a inversão da direção dos dipolos elétricos orientados com a aplicação de um campo elétrico alternado [46]. Assim, as principais informações provenientes dela são: a polarização elétrica de saturação, polarização elétrica remanente e campo elétrico coercivo.

Esses materiais devidos as suas propriedades, tais como piezoelétricas (polarização induzida por tensão mecânica), eletrostrictivas (deformação mecânica induzida por uma diferença de potencial aplicada) e piroelétricas (polarização espontânea por variação da temperatura), tornam-se interessantes para diferentes aplicações tecnológicas.

A ferroeletricidade ocorre nas estruturas do tipo perovskita e a tungstênio-bronze, sendo estas as mais típicas. A estrutura cristalina perovskita está representada pela fórmula  $ABO_3$ , na qual A e B são os íons metálicos, e O são oxigênios, cuja distribuição forma um octaedro (Figura 2.13). Esta estrutura apresenta diferentes simetrias, tais como tetragonal, romboédrica ou cúbica simples que depende da temperatura. O deslocamento de cargas entre os íons do sítio B e o octaedro de oxigênio são os responsáveis de gerar os dipolos elétricos, produzindo assim a polarização elétrica espontânea. Exemplos de materiais como este tipo de estrutura são  $BaTiO_3$  (titanato de bário), as composições de  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (titanato zirconato de chumbo), e  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (niobato de sódio e potássio), as concentrações são de  $0 \leq x \leq 1$ . Por outro lado, há as estruturas perovskitas complexas, representadas como  $A(B'_x B''_y)O_3$  e  $(AA')BO_3$ , onde B', B'' e A, A' são dois elementos diferentes, e em estados de oxidação distintos, com concentração  $x + y = 1$ , que disputam a ocupação do sítio B. Exemplos,  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (niobato de magnésio e chumbo),  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (niobato de zinco e chumbo).



**Figura 2.13** – Estrutura cristalina tetragonal tipo perovskita de fórmula  $ABO_3$  para o ferroelétrico  $BaTiO_3$  (titanato de bário) não-centrossimétrico. (Fonte: adaptado de Uchino, K. pg#17 [46])

### 2.2.3 Magneto-eletricidade: Acoplamento magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico nos materiais monocristalinos multiferroicos, surge devido aos ordenamentos elétricos e magnéticos quando estes ocorrem simultaneamente. Do ponto de vista fenomenológico esse efeito pode ser expressado do ponto de vista da expansão linear da energia livre de Helmholtz ( $F$ ) em função dos campos elétricos e magnéticos [18], [19], na forma:

$$\begin{aligned} F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \chi_{ij}^E E_i E_j - \frac{1}{2} \chi_{ij}^M H_i H_j \\ & - 2Q_{ijk}^E E_i X_{jk} - 2Q_{ijk}^M H_i X_{jk} - 2\alpha_{ij} E_i H_j \\ & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \end{aligned} \quad \text{Eq.(2.2.3.1),}$$

na qual,  $F_0$ ,  $X_{jk}$ ,  $P_i^S$ , e  $M_i^S$  são a energia livre em ausência dos campos elétricos e magnéticos, a deformação mecânica, a polarização elétrica e a magnetização espontâneas;  $\chi_{ij}^E$  e  $\chi_{ij}^M$  são os tensores da suscetibilidade elétrica e magnética ( $E$  denota a fase ferroelétrica e  $M$  a fase magnética);  $Q_{ijk}^E$  e  $Q_{ijk}^M$  são os tensores piezoelétrico e piezomagnético;  $\alpha_{ij}$  e  $\alpha_{ji}$  são os tensores do acoplamento magnetoelétrico linear<sup>7</sup>;  $\gamma_{ijk}$  e  $\beta_{ijk}$  são os tensores quadráticos do acoplamento magnetoelétrico intrínseco, associados aos materiais monofásicos multiferroicos;  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  são os campos elétrico e magnético respectivamente.

Ao calcularmos a derivada parcial sobre a energia livre,  $F(E, H)$ , em relação ao campo elétrico  $E_i$  e o campo magnético  $H_i$ , obtemos as seguintes equações:

---

<sup>7</sup> Grandeza de maior interesse nessa tese, pois representa a resposta extrínseca induzida nos compósitos.

$$P_i(E, H) = - \frac{\partial F(\vec{E}, \vec{H})}{\partial E_i} \quad \text{Eq.(2.2.3.2a),}$$

$$= P_i^S + \frac{1}{2} \chi_{ij}^E E_j + 2\alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k$$

$$+ \dots$$

$$M_i(E, H) = - \frac{\partial F(\vec{E}, \vec{H})}{\partial H_i} \quad \text{Eq.(2.2.3.2b),}$$

$$= M_i^S + \frac{1}{2} \chi_{ij}^M H_j + 2Q_{ijk}^M X_{jk} + 2\alpha_{ij} E_i + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j$$

$$+ \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots$$

Estas equações representam a polarização elétrica induzida sob aplicação do campo magnético e magnetização induzida sob aplicação do campo elétrico, respectivamente, mostrando que os termos do acoplamento linear dos materiais multifásicos e do acoplamento quadrático magnetoelétrico dos materiais monofásicos.

Geralmente, o termo do acoplamento linear está associado aos materiais que possuem altas suscetibilidades elétricas e magnéticas combinadas e obedecem a relação:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \chi_{ij}^E \chi_{ij}^M \quad \text{Eq.(2.2.3.3)}$$

A equação 2.2.3.3, expressa que o efeito magnetoelétrico será maior no material no qual coexistam os ordenamentos ferroelétricos e ferromagnéticos simultaneamente, sendo candidatos para possíveis aplicações em dispositivos tecnológicos, no entanto, como discutido anteriormente, existem poucos materiais monofásicos que apresentam multiferroísmo [18], [19].

Uma alternativa para atingir altos valores de coeficiente magnetoelétrico é por meio dos compósitos multiferroicos (ou materiais multifásicos). Nestes materiais, o acoplamento magnetoelétrico está associado ao efeito-produto entre as propriedades eletromecânicas (piezoelétricas) e magnetomecânicas (magnetoestrictivas) [19], [21], [47], e está definido como:

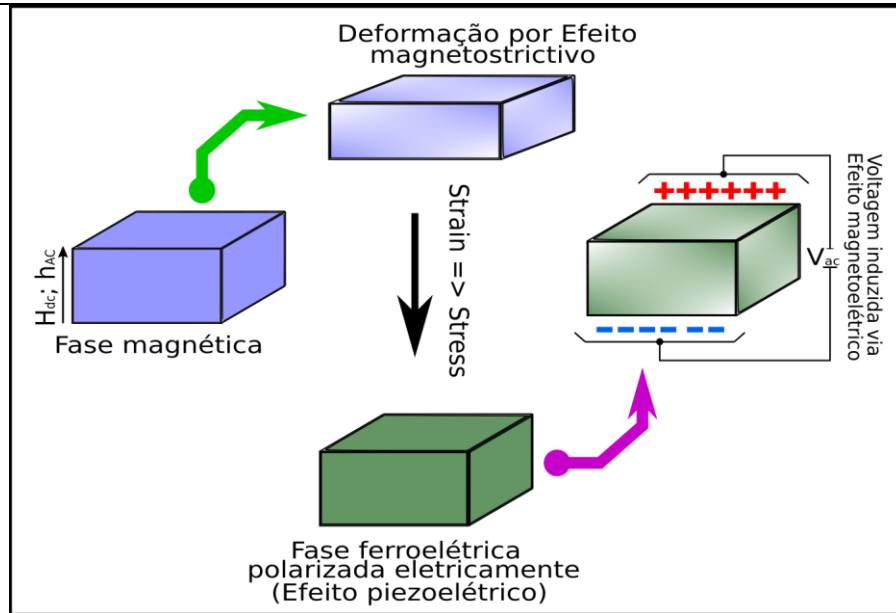
$$ME_1 = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad \text{Eq.(2.2.3.4a),}$$

$$ME_2 = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad \text{Eq.(2.2.3.4b),}$$

Essa resposta ME nos compósitos está associada ao termo linear da Eq.2.2.3.1. Portanto, o acoplamento magnetoelétrico no compósito depende das propriedades elétricas, magnéticas, parâmetros microestruturais e as interações mecânicas interfaciais entre as fases constituintes.

O acoplamento magnetoelétrico extrínseco em materiais multifásicos, devido a interação mecânica de um processo de strain/stress para a conversão da energia magnética a elétrica induzida, está representado no esquema da [Figura 2.14](#). Nem a fase ferroelétrica nem a magnética possuem este efeito cruzado que dê como resultado este tipo de resposta por fases separadas.

Para a detecção do acoplamento linear (ou extrínseco), precisa-se de um campo magnético AC de prova sobreposto ao campo magnético DC aplicados no material. No caso dos compósitos magnetoelétricos, a resposta da deformação magnetoestrictiva alternada, no entorno da máxima deformação da fase magnética, por interação mecânica-elástica, causará deformação da fase ferroelétrica devido ao efeito piezoelétrico (devidamente polarizada eletricamente), induzindo uma voltagem alternada na superfície do corpo de prova [48].



**Figura 2.14** – Representação esquemática do processo mecânico da conversão de energia magnética e elétrica nos materiais compostos multiferroicos via acoplamento magnetoelétrico pelo efeito magnetoestrutivo e piezoelétrico das fases constituintes respectivas. (Fonte: Figura elaborada pelo autor)

Das equações 2.2.3.4, podem ser derivadas as expressões para a magnetização ou a polarização induzidas no composto. Estimando que a polarização  $P$  da fase ferroelétrica pode ser expressada como uma função da deformação  $X$  e da temperatura  $T$ , a derivada total de  $P(X, T)$  será:

$$\frac{\partial P(X, T)}{\partial H} = \frac{\partial P}{\partial X} \bigg|_T \frac{\partial X}{\partial H} + \frac{\partial P}{\partial T} \bigg|_X \frac{\partial T}{\partial H} \quad \text{Eq.(2.2.3.5),}$$

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

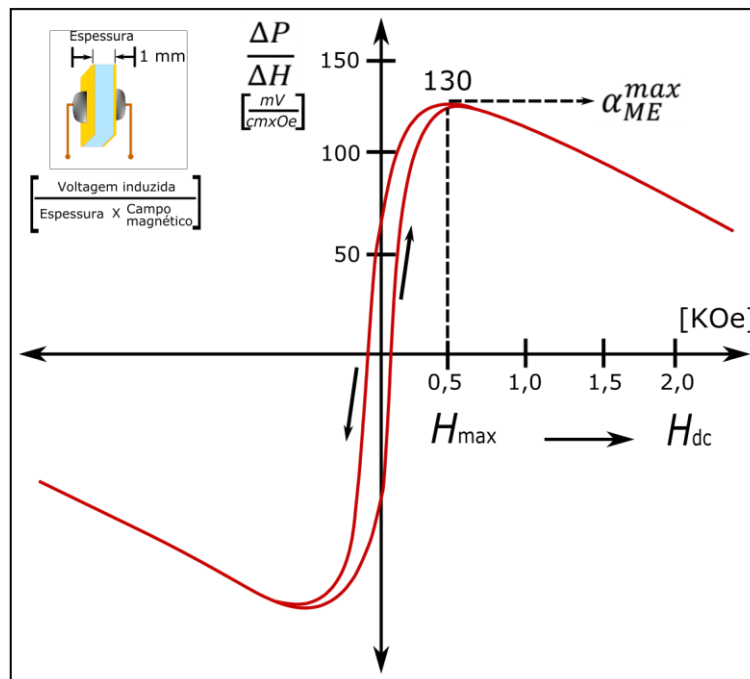
$$\frac{\partial P(X, T)}{\partial H} = \frac{\partial P}{\partial X} \bigg|_T \frac{\partial X}{\partial H} + \frac{\partial P}{\partial T} \bigg|_S \frac{\partial T}{\partial H} \quad \text{Eq.(2.2.3.6),}$$

Os termos  $\frac{\partial P}{\partial X} \bigg|_T = \epsilon_p$  e  $\frac{\partial P}{\partial T} \bigg|_X = P_e$  são os coeficientes piezoelétrico e piroelétricos respectivamente [47],[49]. O termo  $\frac{\partial X}{\partial H} = \epsilon^m$  está relacionado com o estresse produzido na fase ferroelétrica devido à magnetoestricção da fase ferromagnética.

Justamente, a variação da polarização provocada pelo campo magnético (assumindo que  $\frac{\partial T}{\partial H} = 0$ ) será [47], [50]:

$$\alpha^{ME} = \frac{\partial P}{\partial H} = k_c \epsilon_p \epsilon^m \quad \text{Eq.(2.2.3.7),}$$

no qual  $\alpha^{ME}$  é coeficiente da resposta ME, e,  $k_c$  é o fator de acoplamento mecânico entre as duas fases e pode variar entre 0 e 1 ( $0 \leq k_c \leq 1$ ). A Figura 2.15 apresenta o resultado da resposta magnetoelétrica  $\alpha_{ME}$  em função do campo  $H_{dc}$  a temperatura ambiente, para o compósito de BTO/CFO, o valor máximo do coeficiente ME é de 130  $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$  para o campo magnético máximo de 0,5 KOe, para uma frequência de 1000 Hz com campo AC de 1 Oe [46].



**Figura 2.15** – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o compósito  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente. (Fonte: adaptada de K. Uchino, pg.# 277 [46])



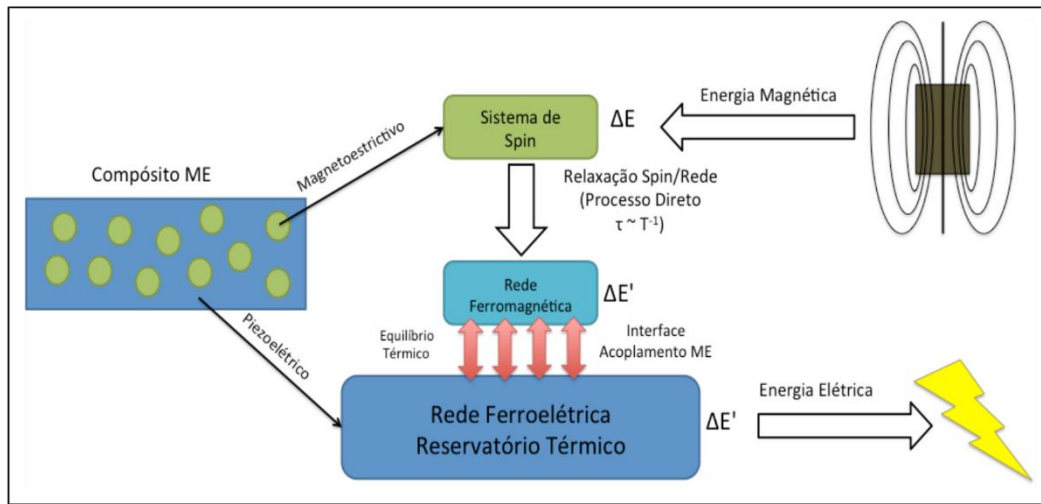
Da discussão anterior, sabemos que o efeito piezoelétrico ( $\varepsilon_p$ ), da fase ferroelétrica, não apresenta dependência como campo magnético aplicado, entretanto, a resposta  $\alpha^{ME}$  está em função do campo magnético, cuja dependência está associada aos efeitos sobre o coeficiente magnetoestrutivo ( $\varepsilon^m$ ) da fase ferromagnética.

Recentemente em nosso grupo foi desenvolvido um modelo por Gualdi et al. [51] que relaciona as curvas de magnetização, magnetoestricção, a suscetibilidade magnética dc e a suscetibilidade magnética ac na resposta magnetoelétrica para os compósitos multiferroicos volumétricos particulados. A partir da equação 2.2.3.6, o coeficiente  $\varepsilon^m$  está definido como a derivada da deformação em relação do campo magnético. Utilizado a equação 2.2.1.7, modelo da magnetoestricção SMM dos compósitos multiferroicos, o  $\varepsilon^m$  pode ser expresso como:

$$\begin{aligned}\varepsilon^m &= \frac{dX(M)}{dH} = \frac{dX}{dM} \frac{dM}{dH} && \text{Eq.(2.2.3.8),} \\ &= \left( 2\lambda_1 M + 2\lambda_2 \left( \frac{M}{dM/dH} \right) - \lambda_4 \sqrt{(2M_s^2 - 2M^2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\lambda_4 M^2}{2(\sqrt{2M_s^2 - 2M^2})} \right) \frac{dM}{dH}\end{aligned}$$

Nesta equação, o termo  $dM/dH$  é a suscetibilidade magnética  $\chi$ . Contudo, para ajustar a resposta ME, na equação 2.2.3.7, é necessário os valores dos termos da magnetização e suscetibilidade magnética dc, ambas em função do campo magnético aplicado, e, a resposta dinâmica da magnetoestricção da fase ferromagnética do compósito [51].

Para os efeitos dinâmicos da magnetização no processo magnetoestrutivo, podemos tratar de forma separada os fônons e spins através do acoplamento da relaxação spin/rede. No qual, o espectro de fônons, nos compósitos multiferroicos, é uma combinação dos fônons da fase ferromagnética e a fase ferroelétrica [51]–[53]. Assim, todas as modificações na configuração de fônons da fase ferromagnética, devida ao acoplamento spin/rede, induzem a uma renormalização das frequências dos fônons do compósito, como mostrado na [Figura 2.16](#).



**Figura 2.16** – Resposta esquemática do efeito magnetoelétrico em compósito multiferroico particulado. (Fonte: figura copiada de Gualdi et al. [51])

Como mencionamos na seção 2.2.2,<sup>8</sup> a polarização elétrica depende dos modos de vibração da estrutura cristalina não centrossimétrica, que durante o processo de reorientação dos momentos elétricos, os íons deslocam-se para estabilizar a estrutura da rede até diminuir a energia cristalina. Isto sugere que é possível alterar os modos de vibração da estrutura cristalina, mudando a condição do equilíbrio de mínima energia da polarização elétrica através do ordenamento dos spins da fase ferromagnética, os quais alteram as frequências dos fônons do compósito, que dependem do campo magnético. Isto tem como consequência um novo espectro de frequência de fônons da fase ferroelétrica. Portanto, a fase ferroelétrica pode ser considerada como um reservatório térmico para os fônons da fase ferromagnética, tanto que o efeito ME pode ser relacionado através de um acoplamento direto entre os spins da fase ferromagnética e os fônons do compósito, semelhante ao efeito ME nos materiais monofásicos [51].

A magnetização apresenta dois tipos de contribuições, uma devido ao acoplamento spin/rede ( $M_{SL}$ ) e outra aos spins que não interagem com a rede ( $M_{NLS}$ ). Em termos da suscetibilidade magnética total  $\chi_m$ , podemos ter a soma das contribuições da suscetibilidade magnética spin/rede ( $\chi_{SL}$ )<sup>9</sup> e a suscetibilidade magnética não spin/rede ( $\chi_{NSL}$ ):

<sup>8</sup> Seção 2.2.2 – Materiais dielétricos.

<sup>9</sup> A suscetibilidade magnética spin/rede, pode ser expressa como a derivada da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado:  $\chi_{SL} = dM_{SL}/dH$ .

$$\chi_m = \chi_{SL} + \chi_{NSL} \quad \text{Eq.(2.2.3.9),}$$

Da qual, a porção que contribui no acoplamento spin/rede pode ser expressa como:

$$\chi_{SL} = \chi_m - \chi_{NSL} \quad \text{Eq.(2.2.3.10),}$$

Esta equação representa a suscetibilidade magnética responsável da resposta da magnetoestricção dinâmica. Para estimar o valor de  $\chi_{NSL}$ , podemos utilizar o modelo da suscetibilidade magnética adiabática, relacionada aos spins que não trocam energia com a rede, expressada como [51], [54]:

$$\chi_{NSL} = \frac{\chi'(1 + w^2\tau^2)}{w^2\tau^2} - \frac{\chi_T}{w^2\tau^2} \quad \text{Eq.(2.2.3.11),}^{10}$$

Substituindo a equação 2.2.3.11 na equação 2.2.3.10, e considerando a suscetibilidade magnética experimental  $\chi_m$  como a suscetibilidade isotérmica, temos a suscetibilidade magnética devida a relaxação spin/rede ( $\chi_{SL}$ ), que contribui ao efeito da magnetoestricção dinâmica, sendo expresso como:

$$\chi_{SL} = \frac{2\chi_T - \chi'(1 + w^2\tau^2)}{1 + w^2\tau^2} \quad \text{Eq.(2.2.3.12).}$$

Desta equação, podemos analisar o seguinte: para  $w\tau \rightarrow 0$ , o segundo termo ( $\chi'(1 + w^2\tau^2)$ ) tende a  $\chi_T$ , sendo o limite  $\chi' \rightarrow \chi_T$ . Portanto, o valor total de  $\chi_{SL}$  será proporcional à suscetibilidade isotérmica ( $\chi_{SL} = \chi_T$ ). Por outro lado, para  $w\tau \rightarrow \infty$ , o valor de  $\chi_{SL}$  será proporcional à suscetibilidade dinâmica  $\chi'$  ( $\chi_{SL} = -\chi'$ ).

Substituindo a equação 2.2.3.8 na equação 2.2.3.7, temos que:

---

<sup>10</sup>  $\tau$  – Tempo de relaxação spin/rede do material.  $w$  – frequência de oscilação do campo magnético AC.

$$\alpha^{ME} = k_c \varepsilon_p \left( 2\lambda_1 M + 2\lambda_2 \left( \frac{M}{dM/dH} \right) - \lambda_4 \sqrt{(2M_s^2 - 2M^2)} + \frac{\lambda_4 M^2}{2(\sqrt{2M_s^2 - 2M^2})} \right) \frac{dM}{dH} \quad \text{Eq.(2.2.3.13)}^{11},$$

E usando a equação 2.2.3.12, podemos expressar a equação 2.2.3.11 do efeito ME como:

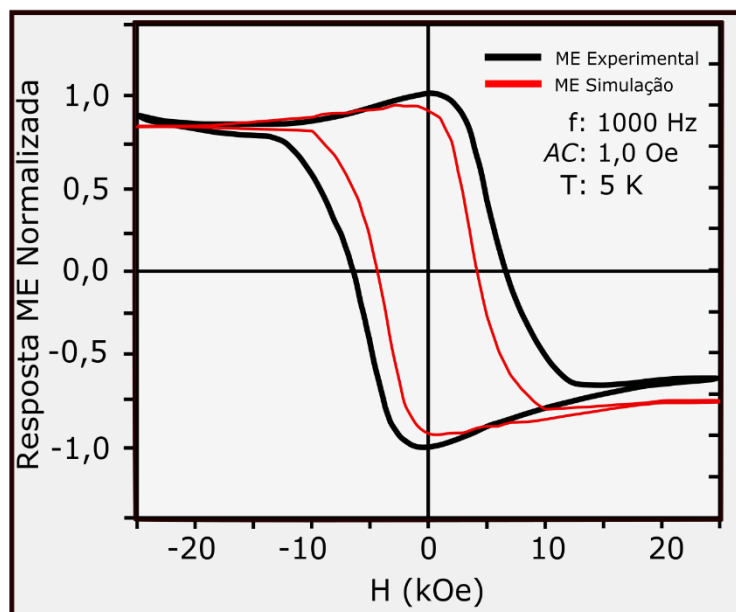
$$\alpha^{ME} = k_c \varepsilon_p \left( 2\lambda_1 M + \frac{2\lambda_2 M}{\left( \frac{2\chi_T - \chi'(1 + w^2 \tau^2)}{w^2 \tau^2} \right)} - \lambda_4 \sqrt{(2M_s^2 - 2M^2)} + \frac{\lambda_4 M^2}{2(\sqrt{2M_s^2 - 2M^2})} \right) \left( \frac{2\chi_T - \chi'(1 + w^2 \tau^2)}{w^2 \tau^2} \right) \quad \text{Eq.(2.2.3.14),}$$

Esta equação considera os efeitos dinâmicos da magnetoestricção devido à relaxação magnética que ocorre nos sistemas ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Na [Figura 2.17](#) apresenta-se a simulação da equação 2.2.3.14, com a resposta ME normalizada por  $k_c \varepsilon_p$  à frequência de 1000 Hz a campo magnético ac de 1 Oe à 5 K, para o compósito particulado de PMN-PT/CFO. As constantes  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_4$  estão na tabela 2.2.1.1.<sup>12</sup> O parâmetro de ajuste é o tempo de relaxação  $\tau \sim 30$  ms, para a condição de  $w\tau \gg 1$ , no qual o termo  $\chi_T$  (susceptibilidade isotérmica) é proporcional à  $\chi'$  (susceptibilidade magnética ac), sendo os valores do experimento a mesma frequência do campo excitação ac [51]. Para valores  $w\tau \ll 1$ , o termo proporcional a  $\chi_T$  será o dominante na susceptibilidade para simulações do efeito ME para baixas frequências em torno de  $\sim 10$  Hz [51].

<sup>11</sup>  $dM/dH \rightarrow dM_{SL}/dH = \chi_{SL}$

<sup>12</sup> Ver seção 2.2.1 – Parâmetros de ajuste do modelo magnetoestritivo SMM.



**Figura 2.17** – Resposta magnetoelétrica em função da frequência 1000 Hz com campo magnético AC de 1,0 Oe sobreposto ao campo magnético dc para o compósito PMN-PT/CFO à 5 K. A amostra polarizada eletricamente a 25 kV/cm à temperatura ambiente (300 K). A curva vermelha representa a simulação do modelo da resposta ME (Fonte: adaptada de Gualdi et al.[51])

## 2.2.4 Calor específico dos sólidos: Contribuição eletrônica, vibracional e Magnética

No estudo dos materiais magnéticos além das medidas diretas das propriedades magnéticas, uma das formas é por meio de medidas calor específico. Esta grandeza física não somente oferece informações acerca do comportamento e as contribuições eletrônicas e da rede nos sólidos cristalinos, mas também é possível observar as anomalias e/ou as transições magnéticas, como por exemplo a temperatura de Curie e o mecanismo compreendido no processo do ordenamento magnético.

Contudo, o estudo das propriedades magnetoelétricas em compósitos multiferroicos ainda é pouco explorado, em particular sob as condições de polarização elétrica das fases ferroelétricas.

### 2.2.4.1 Calor específico

A capacidade térmica definida como a variação da quantidade de calor ( $dQ$ ) devida ao incremento de temperatura ( $dT$ ) sobre uma substância. Essa grandeza é medida a pressão ( $p$ ), volume ( $v$ ) e campo magnético ( $H$ ) constante. Assim, a capacidade térmica ( $C_i$ ), sendo a derivada de quantidade de calor fornecida a um material e sua variação de temperatura, é expressa como [55]:

$$C_i = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_i, \quad i = P, V, H \quad \text{Eq. (2.2.4.1),}$$

A partir da primeira lei da termodinâmica (Eq.2.2.1.4), se mantivermos o volume constante, a variação de trabalho é nula, com isso o calor fornecido ao sistema é destinado à variação de sua energia interna. Portanto, o calor específico é definido como:

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Eq. (2.2.4.2),}$$

Com  $U$  sendo a energia interna do sistema.

Entretanto, se durante o processo de transferência de calor sobre o sistema a pressão  $p$  for mantida constante, parte da energia transferida ao material executará trabalho e parte dela aumentará a energia interna. Portanto, as quantidades físicas  $C_v$  e  $C_p$  estão relacionadas através de:

$$C_p - C_v = \left( \frac{9\alpha_L^2 V}{k_T} \right) T \quad \text{Eq. (2.2.4.3),}$$

na qual,  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear,  $k_T$  é a compressibilidade isotérmica e  $V$  é o volume da amostra<sup>13</sup>. Podemos analisar da eq. 2.2.4.3 que ao compararmos os dois processos, o volume e a pressão constante, com a mesma quantidade de calor adicionada, a calor específico a pressão constante ( $C_p$ ) é maior que o  $C_v$ , devido que a variação de temperatura é menor a pressão constante.

Sabemos que a quantidade de calor  $dQ$  necessária para mudar o estado de um sistema na temperatura  $dT$ , é proporcional à massa contida nele [55], que depende da natureza de cada amostra. Portanto, o calor específico é expresso como a razão da capacidade térmica e a quantidade de massa, como:

$$c_i = \frac{C_i}{m} = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_i, \quad i = P, V, H \quad \text{Eq. (2.2.4.4),}$$

Para todos os cálculos a capacidade térmica está normalizada pela massa e o peso molecular do respectivo sistema, como está apresentado no capítulo 6.

### 2.2.4.2 Calor específico da rede

A lei Dulong-Petit prevê que o calor específico molar dos sólidos é aproximadamente uma constante,  $\sim 3Nk_B$  perto da temperatura ambiente. Esta lei clássica não explica o comportamento do calor específico das vibrações da rede em um material quando a temperatura tende ao zero absoluto ( $T \rightarrow 0 K$ ). Para explicar essa discrepância, utiliza-se a teoria de Debye, a qual considera a energia térmica dos modos acústicos (ou fônons) de comprimento de onda maior a baixas temperaturas. Portanto, o calor específico da rede ( $C_{lat}$ ), segundo o modelo de Debye pode ser expresso como [55]:

---

<sup>13</sup>  $\alpha_L = \left( \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \right)_P$ ;  $k_T = - \left( \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \right)_T$

$$C_{lat} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{Eq. (2.2.4.5),}$$

na qual  $x = \hbar\omega/k_B T$ ,  $\hbar$  é a constante de Planck,  $\omega$  é a frequência,  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Para temperaturas maiores a temperatura de Debye ( $T \gg \theta_D$ )<sup>14</sup>, o calor específico aproxima-se ao valor clássico de  $3Nk_B$ , que corresponde a lei de Dulong-Petit (ver figura 2.18).

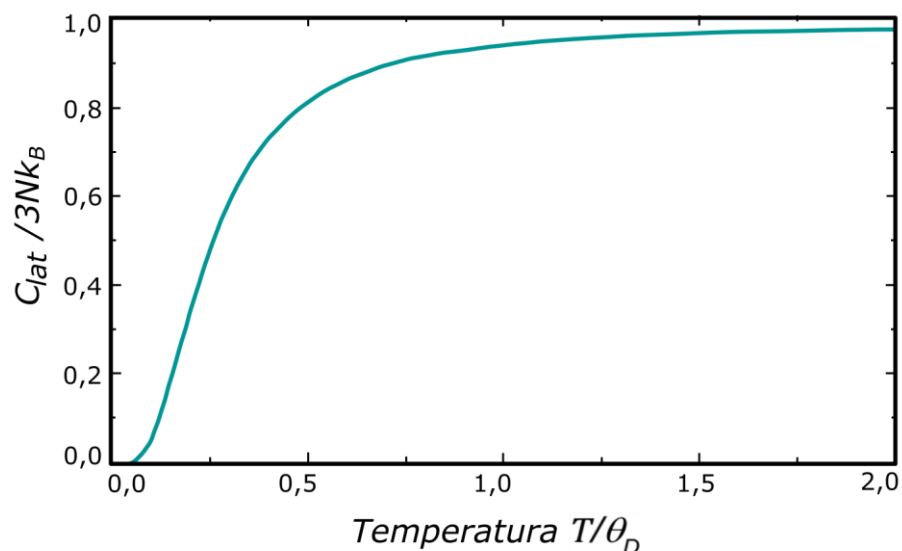
Para baixas temperaturas muito menos que a de Debye ( $T \ll \theta_D$ ), a integral da eq. 2.2.4.5, tomando o limite superior ao infinito, pode-se aproximar como:

$$C_{lat} \cong \frac{12\pi^4}{5} n N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 234 n N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.6),}$$

na qual,

$$\beta = 234 n N_A k_B \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.7),}$$

$n$  é o número de elementos por fórmula química da substância,  $N_A$  número Avogadro e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.



**Figura 2.18** – Calor específico da rede ( $C_{lat}$ ) para altas temperaturas na aproximação de Debye, que ilustra o comportamento aproximado Dulong-Petit. (Fonte: adaptada de Marder, M. P., pg# 320 [56])

<sup>14</sup>  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ .  $\theta_D$  e  $\omega_D$  referem-se a temperatura e a frequência de Debye, respectivamente.



### 2.2.4.3 Calor específico eletrônico

Em um metal ideal, os elétrons livres de condução podem ser vistos como um gás de Fermi, considerando-os como partículas não interagentes e que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Quando um material é aquecido desde zero absoluto, somente ficam excitados termicamente os elétrons dos orbitais dentro do intervalo de energias  $k_B T$  do nível de Fermi ( $k_B T \ll \varepsilon_F$ ).<sup>15</sup>

O calor específico eletrônico para baixas temperaturas ( $k_B T \ll \varepsilon_F$ ) é determinado a partir do aumento da energia térmica total de um sistema de  $N$  elétrons aquecidos de  $0$  a  $T$ , sendo expressado como:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} N(\varepsilon_F) k_B^2 T = \gamma T \quad \text{Eq. (2.2.4.8),}$$

no qual  $N(\varepsilon_F)$  é a densidade de estados dos elétrons por unidade de intervalo energia do nível de Fermi e  $\gamma$  é o parâmetro de Sommerfeld<sup>16</sup> [55], sendo que este último está relacionado à presença de elétrons nos materiais condutores.

Para temperaturas inferiores à temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) e à temperatura de Fermi ( $T_F$ ), o calor específico a pressão constante para baixas temperaturas de uma substância metálica ou um isolante, pode ser expresso como a soma dos calores específicos eletrônicos ( $C_{el}$ ) e das vibrações da rede ( $C_{lat}$ ), como:

$$C_p = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.9),}$$

na qual  $\gamma$  corresponde a contribuição eletrônica a baixas temperaturas e  $\beta$  é a contribuição das vibrações da rede, os quais são constantes características do material [55].

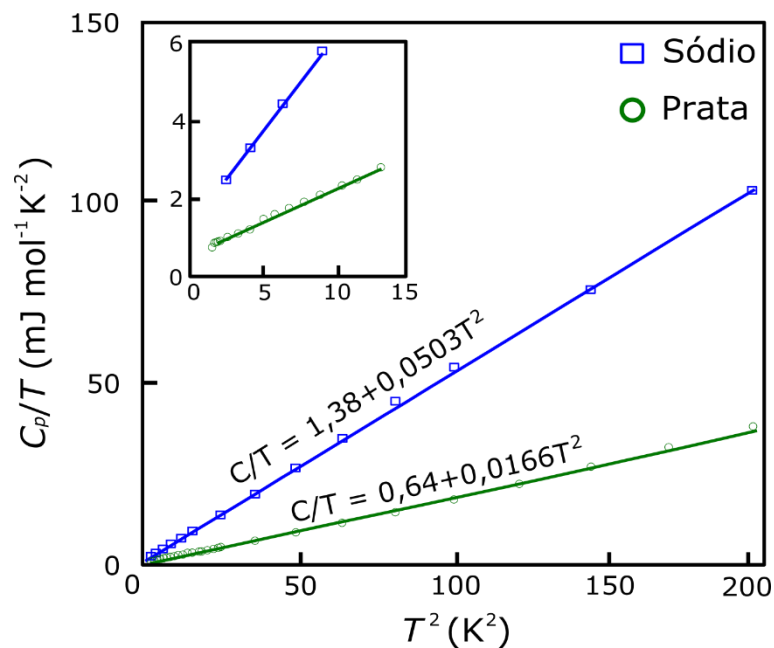
<sup>15</sup>  $T$  = valor de temperatura,  $\varepsilon_F$  = energia de Fermi.

<sup>16</sup>  $[\gamma] = [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}]$ ;  $[\beta] = [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-4}]$ .

Os valores experimentais de  $C_p$ , em geral, são expressos como  $C_p/T$  vs.  $T^2$ , que é equação de uma reta, para poder encontrar as contribuições respectivas, sendo como:

$$C_p/T = \gamma + \beta T^2 \quad \text{Eq. (2.2.4.10),}$$

Na Figura 2.19 apresenta-se os valores das contribuições eletrônica e da rede para os materiais metálicos do Sódio (Na) e Prata (Ag), obtidos pela equação 2.2.4.10 que mostra o comportamento linear do  $C_p$  a baixas temperaturas. Substituindo os valores de  $\beta$  na equação 2.2.4.7 são obtidos dos valores da temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) para Na (~157 K) e Ag (~227 K).



**Figura 2.19** – Calor específico dividido pela temperatura, para o sódio ( $\theta_D \sim 157 \text{ K}$ ) e a prata ( $\theta_D \sim 227 \text{ K}$ ), ilustrando o comportamento linear que valida a equação 2.2.4.10 (Fonte: adaptada de Marder, M. P., pg# 359 [56])

#### 2.2.4.4 Calor específico magnético

Um material com ordenamento ferromagnético apresenta todos seus momentos magnéticos dos spins orientados paralelos no estado fundamental<sup>17</sup>. Se consideramos um estado excitado em particular, no qual o momento magnético do spin está invertido, e essa inversão forma um certo ângulo, pode-se formar uma excitação magnética que descreveria uma forma ondulatória que recebe o nome de onda de spin ou magnons [55], [57]–[59].

Essas excitações são oscilações das orientações relativas dos momentos magnéticos na rede dos spins na estrutura do sólido cristalino, que são análogas aos fônons.

Os estados dos magnons estão limitados a um determinado intervalo de frequências. Para temperaturas suficientemente baixas o intervalo pode estender-se de zero a infinito, pois no equilíbrio termodinâmico a energia térmica dos magnons tendem a zero exponencialmente quando as frequências tendem ao infinito. Portanto, o mesmo tratamento estatístico utilizado para os fônons pela teoria de Debye, que obedece a distribuição estatística de Planck, pode ser utilizado para o calor específico magnético [49], [57]–[59]:

$$C_m = \alpha_M T^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. (2.2.4.11),}$$

no qual,  $\alpha_M$  é o parâmetro relacionado com as oscilações das ondas de spins ou magnons, em um sistema ferromagnético ( $T \ll T_c$ ).

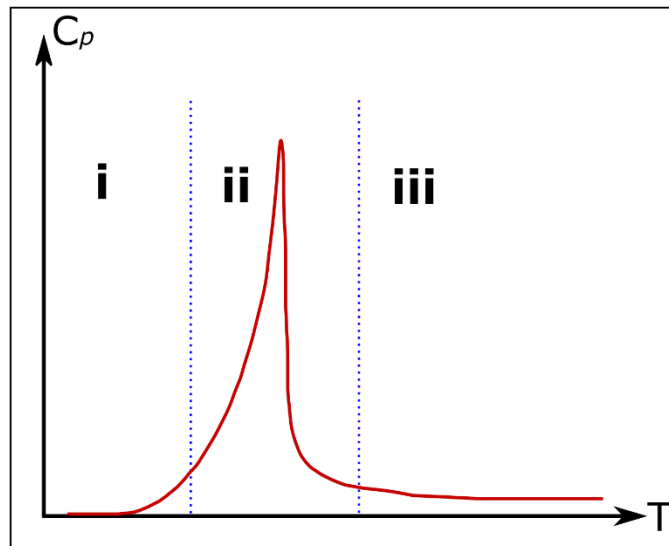
No caso de um material com ordenamento antiferromagnético, temos que:

$$C_m = \alpha_M T^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.12),}$$

---

<sup>17</sup> Ver Figura 2.2.1.1: Ordenamentos magnéticos.  
[ $\alpha_M$ ] = [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-5/2</sup>]

Consideremos um sistema que mostre o ordenamento magnético a baixas temperaturas da transição de quebra de simetria ( $T_c$ ). A [Figura 2.20](#) apresenta uma curva típica na qual está o pico máximo de uma transição de uma fase ordenada a uma fase desordenada.



**Figura 2.20** Curva típica da transição magnética do ponto de vista do calor específico em função da temperatura. (Fonte: adaptado de Gopal, E. S. R. [55])

Podemos indicar três regiões desse sistema, que são:

- i. Região ordenada: o estudo é realizado em termos das oscilações dos magnons (ondas de spins), e corresponde a sistemas magneticamente ordenados bem definidos para  $T < T_c$ .
- ii. Região crítica: está em torno da anomalia e é estudada em termos dos expoentes críticos.
- iii. Região não ordenada: Está dominada pelas fortes flutuações, no qual os efeitos de ordem são de curto alcance.

A região (i) corresponde ao comportamento das oscilações ondas de spins, compreendida para um sistema ordenado. Ao variar a temperatura em sistemas ferromagnético ou antiferromagnético ocorre uma agitação térmica que atua de forma a destruir a ordem magnética. Nessas temperaturas (diferentes de zero Kelvin) os spins são excitados em estados de energia mais elevados, de forma que os momentos

magnéticos nos sítios da rede podem não estar mais alinhados na direção preferencial. Todas essas direções podem ser analisadas através de séries de Fourier. Isto pode ser feito ao entendermos uma onda de spin como uma perturbação senoidal do sistema dos spins magnéticos. Portanto, podem ser calculadas as relações de dispersão do sistema de interesse.

Nesta tese, a região (i) é de nosso interesse para o  $C_p$ , que corresponde a estabilidade do ordenamento magnético ( $T \ll T_c$ ), mas não é objetivo realizar os cálculos respectivos das relações de dispersão para nosso sistema magnético das amostras descritas no capítulo 3. Somente nos restringiremos a apresentar as contribuições de  $C_{el}$ ,  $C_{lat}$  e  $C_m$  para o  $C_p$ .

Se o sistema contiver condução eletrônica e um ordenamento magnético, para as baixas temperaturas, as três contribuições do calor específico total a pressão constante pode ser dado por [55]:

$$C_p = C_{el} + C_{lat} + C_m \quad \text{Eq. (2.2.4.13),}$$

ou seja,

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 + \alpha_M T^{3/2} \quad \text{Eq. (2.2.4.14),}$$

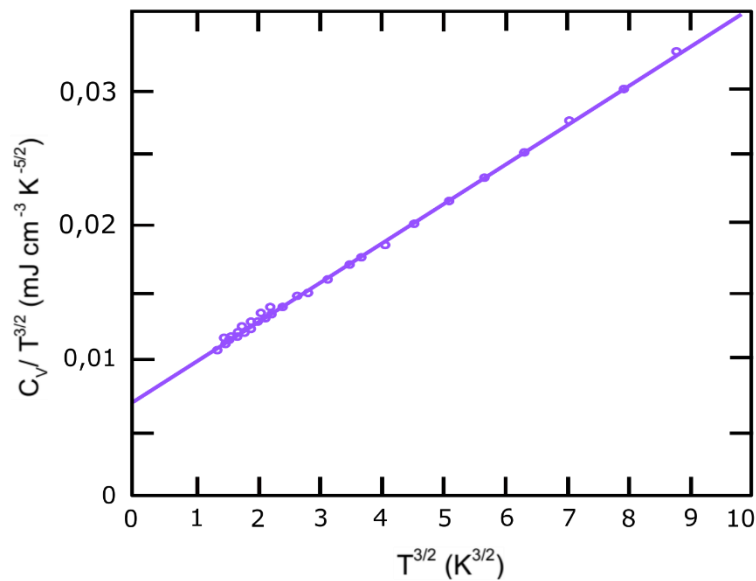
Para altas temperaturas o calor específico é dominado pelo termo de menor potência da temperatura ( $T$ ), no caso a contribuição eletrônica. Há, porém, diferentes cálculos teóricos para prever a contribuição do  $T^{3/2}$  do termo magnético no calor específico para metais ferromagnéticos, mas sem uma predição que seja exata. Isto é devido que, os efeitos de ondas de spin não são facilmente observados nos resultados experimentais no calor específico [58], [59]. A situação do calor específico para baixas temperaturas de um sistema ferrimagnético, geralmente, é bem distinta, porque um material com um ordenamento desse tipo normalmente é um isolante elétrico com magnetismo localizado, em ausência de elétrons livres. Portanto, o  $C_p$  é expresso como:

$$C_p = \alpha_M T^{3/2} + \beta T^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.15)}$$

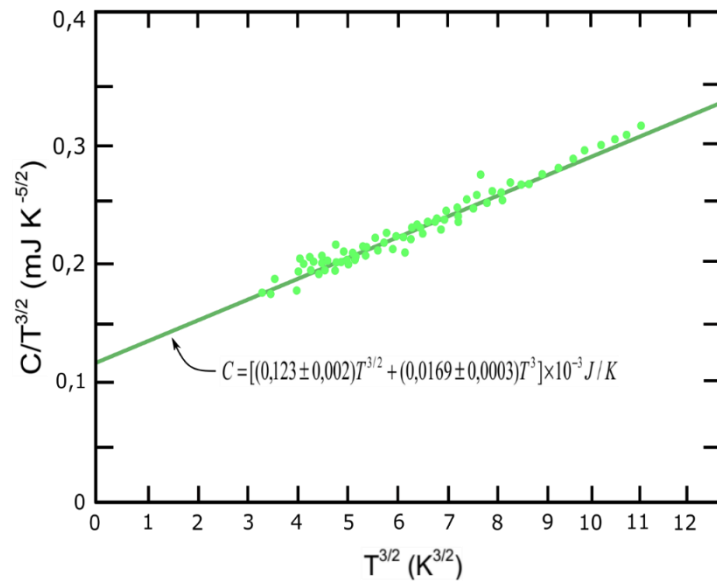
Para encontrarmos as contribuições calculadas pela de Eq.(2.2.4.15), pode ser expressa pelo ajuste linear:

$$\frac{C_p}{T^{3/2}} = \alpha_M + \beta T^{3/2} \quad \text{Eq. (2.2.4.16)}$$

Na Figura 2.21 apresentamos o calor específico ( $C_p$ ) para a amostra Garnet de ferro e ítrio (YIG), e na figura 2.2.4.4.3 para a ferrita de níquel (NFO), cujos resultados do  $C_p$  estão ajustados pela Eq.(2.2.4.16). Nesses resultados não foram observados nenhuma anomalia e/ou transição magnética em baixas temperaturas. E mostram o comportamento linear típico de um sistema ondas de spins livres ( $T \ll T_c$ ) do tipo  $T^{3/2}$ .



**Figura 2.21** – Calor específico a baixas temperaturas do YIG – Garnet de ferro de ítrio. A qual mostra a contribuição onda-spin de  $T^{3/2}$  (Fonte: adaptada de Gopal, E. S. R. pg. 100 [55])



**Figura 2.22** – Calor específico  $C_p$  por  $T^{3/2}$ , para NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ferrita de níquel. (Fonte: adaptada de [57])

### 2.2.4.5 Calor específico Schottky

Uma anomalia do tipo Schottky pode ocorrer durante o processo de absorção da energia térmica no material, modificando a ocupação dos níveis de energia, produzidas pelas distorções da rede, alterando a forma da curva do calor específico, apresentando um pico largo de difícil identificação e facilmente confundido com uma transição magnética. Portanto, devemos subtrair o efeito da seguinte forma:

$$C_p = \frac{A_s}{T^2} + \gamma T + \beta T^3 \quad \text{Eq. (2.2.4.17),}$$

$$A_s = \delta^2 / 4k_B^2$$

no qual  $A_s$  é a contribuição Schottky e  $\delta$  é a energia de separação dos níveis de energia,  $\gamma$  – contribuição eletrônica e  $\beta$  – contribuição da rede.

Para obter a contribuição  $A_s$ , deve-se primeiramente subtrair a contribuição  $\gamma$ , através do ajuste linear:

---

$$\Delta C \times T^2 = A_s + \beta T^5 \quad \text{Eq. (2.2.4.18),}$$

no qual,

$$\Delta C = C_p - \gamma T$$

Uma vez obtido o coeficiente  $A_s$  pela equação 2.2.4.18, subtraímos esse valor do calor específico total ( $C_p$ ), e recalculamos as contribuições  $\gamma$  e  $\beta$  por:

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad \text{Eq. (2.2.4.19),}$$

no qual,

$$\frac{C}{T} = \frac{C_p}{T} - \frac{A_s}{T^3}$$



# Capítulo 3

## AMOSTRAS: COMPÓSITOS MULTIFERROICOS E AS FASES CONSTITUINTES

---

As amostras estudadas nesta tese são os compósitos multiferroicos com fase ferroelétrica de niobato de chumbo e magnésio com titanato de chumbo (PMN-PT) com fase magnética de ferrita de cobalto (CFO). As amostras foram produzidas pelo Prof. Dr. Fabio L. Zabotto e pela Profa. Dra. Ducinei Garcia (do Departamento de Física, DF, Grupo de Materiais Ferroicos, GMF, UFSCar).

A fase ferroelétrica  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0,325\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), de estrutura cristalina tipo perovskita complexa, foi escolhida por apresentar excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, principalmente por pertencerem a composições próximas ao contorno de fase morfotrópico (CFM).

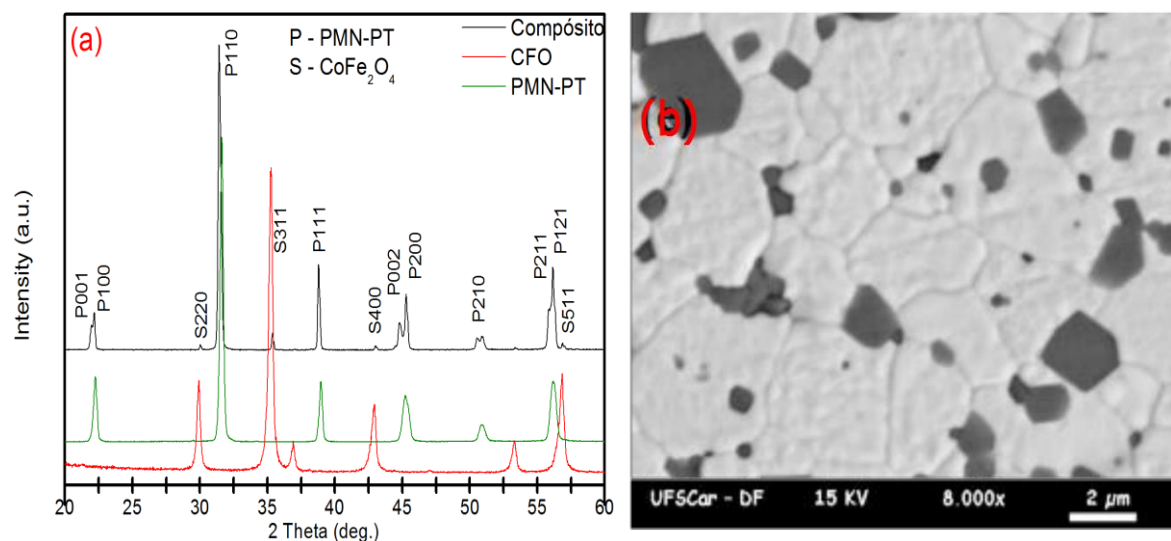
A fase magnética utilizada, a ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) que apresenta estrutura cristalina tipo espinélio, apresenta altos valores de magnetização e altos coeficientes magnetoestrictivos.

Esta tese está inserida em uma colaboração científica de caráter multidisciplinar entre os pesquisadores dos dois grupos (GMF e GSM) do Departamento de Física da UFSCar, e faz parte da formação de outros trabalhos como foi explicado na introdução.

O compósito multiferroico de  $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (ou PMN-PT/CFO) foi obtido pelo método de reação de estado sólido. Os pós de cada fase constituinte foram misturados proporcionalmente nas proporções molares de 80/20, prensados uniaxial e isostaticamente a frio na forma de pastilhas (~10 mm de diâmetro e ~2 mm de espessura) e sinterizados pelo método convencional na condição de 1050°C / 10 horas. As fases constituintes foram preparadas e sinterizadas pelas mesmas condições. Mais detalhes da síntese e processamento podem ser obtidos na referência [60].

A amostra escolhida pertence ao estudo, previamente, realizado sobre os efeitos do engrossamento dos grãos nas propriedades estrutural, dielétrica, magnética e o acoplamento magnetoelétrico de um compósito multiferroico particulado e as fases constituintes [60]. Para esse estudo, as amostras foram sinterizadas nos tempos de 1 hora até 15 horas. Desse conjunto, a amostra que apresentou os melhores coeficientes piezoelétrico, magnetostrictivo e magnetoelétrico foi para a 10 horas.

Na Figura 3.1.1 (a) apresenta-se os perfis de difração de raios X, para os materiais de PMN-PT, CFO e o compósito que correspondem ao tempo de sinterização de 10 horas. Verifica-se que não há traços de picos de fases secundárias detectadas, o que possivelmente indica que não ocorreu difusão entre as fases constituintes durante o processo de sinterização do compósito, mantendo a integridade entre as fases, e, na Figura 3.1.1 (b) apresenta-se a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do compósito multiferroico, somente com 2 regiões distintas que, de acordo com a perfil de DRX, corresponde a fase PMN-PT e a fase CFO. Além disso, podemos observar o contraste entre as regiões identificadas no MEV. As regiões escuras são os grãos de CFO e as regiões claras são do PMN-PT, não apresentando uma grande aglomeração das partículas e uma distribuição das fases, mostrando a conectividade 0-3. Além disso, exibindo uma microestrutura uniforme com uma alta densidade relativa de ~97%, com tamanho de grão do PMN-PT de ~4,4  $\mu\text{m}$  e para o CFO ~2,0  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.1.1 – (a)** Perfis DRX, a temperatura ambiente, para o compósito particulado de PMN-PT/CFO, a fase de CFO e a fase PMN-PT<sup>18</sup>. **(b)** – Imagem de MEV<sup>19</sup> do compósito PMN-PT/CFO sinterizado pelo método convencional a 1050 °C/ 10 horas. Regiões escuras representam a distribuição da ferrita de cobalto dentro da matriz ferroelétrica. (Fonte: Cortesia do professor Fabio L. Zabotto (GMF-UFSCar) [60])

A tabela 3.1.1 resume as condições do processamento e as características principais do compósito PMN-PT/CFO investigado neste trabalho. Na qual, o valor de  $c/a$  corresponde a razão dos parâmetros de rede do PMN-PT com a matriz e CFO aproximado a 8,41 Å, mostrando uma invariância do volume da célula unitária com o tempo de sinterização e sem mudanças na estequiometria da composição química. Isto sugere como evidencia, que não ocorreu uma reação química entre as fases constituintes do compósito multiferroico durante o processo de sinterização.

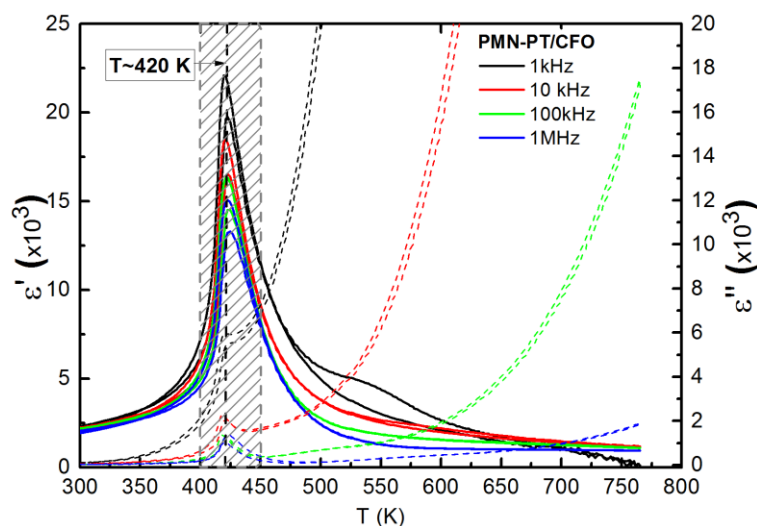
<sup>18</sup> Difratômetro Rigaku, nas condições: radiação  $\text{CuK}\alpha$  2theta de 20° a 60°, 2°/min.

<sup>19</sup> Microscópio eletrônico de varredura, JEOL (Modelo JSM 5800 LV).

**Tabela 3.1.1** – Valores de temperatura de sinterização, razão tetragonal c/a, parâmetros de rede, densidade relativa, resistividade elétrica e tamanho médio dos grãos das fases constituintes do compósito PMN-PT/CFO. Cortesia do professor Fabio L. Zabotto (GMF-UFSCar) [60].

Temperatura de sinterização	c/a <sub>Matriz</sub>	a <sub>CFO</sub> (Å)	Densidade relativa (%)	Tamanho médio do grão de		Resistividade elétrica (10 <sup>9</sup> Ω·cm)	Volume da rede (Å <sup>3</sup> )
				PMN-PT (μm)	CFO (μm)		
1050 °C/ 10 horas	1,010	8,41 ± 0,02	97,2 ± 0,1	4,40 ± 0,03	2,00 ± 0,03	0,93 ± 0,07	65,2

A [Figura 3.1.2](#) mostra o comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, para frequências entre 1kHz e 1MHz, do compósito PMN-PT/CFO, exibindo a temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica de ~ 420 K (~147 °C). Os valores de  $\epsilon'$  (parte real) e  $\epsilon''$  (parte imaginária) sofrem uma queda com o aumento da frequência. Este fato pode estar relacionado à contribuição de polarização interfacial gerada pela diferença dos valores de permissividade e condutividade elétrica entre a fase ferroelétrica e ferrita, este comportamento é geralmente observado em materiais compósitos [32], [60], [61].



**Figura 3.2.2** – Parte real (linhas contínuas) e imaginária (linha pontilhada) da permissividade elétrica,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , respectivamente, em função da temperatura e da frequência, para o compósito PMN-PT/CFO. (Fonte: Cortesia do Prof. Fabio L. Zabotto<sup>20</sup> [60])

<sup>20</sup> O resultado da permissividade elétrica em função da temperatura foi fornecido pelo Prof. Dr. Fabio L. Zabotto do GMF – UFSCar. A medida foi realizada no intervalo de frequências de campo de excitação de 1kHz a 1 MHz, entre 300 K a 750 K, com a taxa de 2 K/min. Para isso foi utilizado um

# Capítulo 4

## MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

---

---

*Nesta seção apresentamos as técnicas experimentais empregadas ao longo deste trabalho, como também, os protocolos utilizados pelas técnicas de magnetometria, calorimetria e de efeito magnetoelétrico.*

### 4.1 Magnetometria

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro desenvolvido pela Quantum Design: MPMS3 (Magnetic Property Measurement System), da UFSCar, que utiliza o sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), combinado com a técnica de amostra vibrante (VSM).

O princípio da magnetometria de amostra vibrante (VSM) é medir a força eletromotriz induzida por uma amostra magnetizada quando está vibrando a uma determinada frequência, no nosso caso é de 40 Hz, na presença de um campo magnético homogêneo.

A aquisição das medidas dos momentos magnéticos é devida à movimentação da amostra que produz uma tensão alternada nas bobinas de detecção com a mesma frequência. Essa tensão induzida é detectada pelo sensor de leitura do sistema

---

sistema de aquecimento construído no próprio GMF, e um analisador de impedâncias interfaceados a um computador para aquisição dos dados, cálculo de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  e o controle da temperatura do sistema.

SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferência Quântica). Usa-se um lock-in, que tem a função de amplificar o sinal além de selecionar somente sinais com frequência e fase específicas, fornecendo um aumento da sensibilidade na medida. A plataforma do equipamento está mostrada na [Figura 4.1.1](#).



**Figura 4.1.1** – Sistema geral do magnetômetro MPMS3 VSM SQUID para realização das medidas magnéticas. A remanência da bobina é  $\sim 30$  Oe ( $\sim 0,003$  T). (Fonte: Imagem copiada do manual da Quantum Design [62])

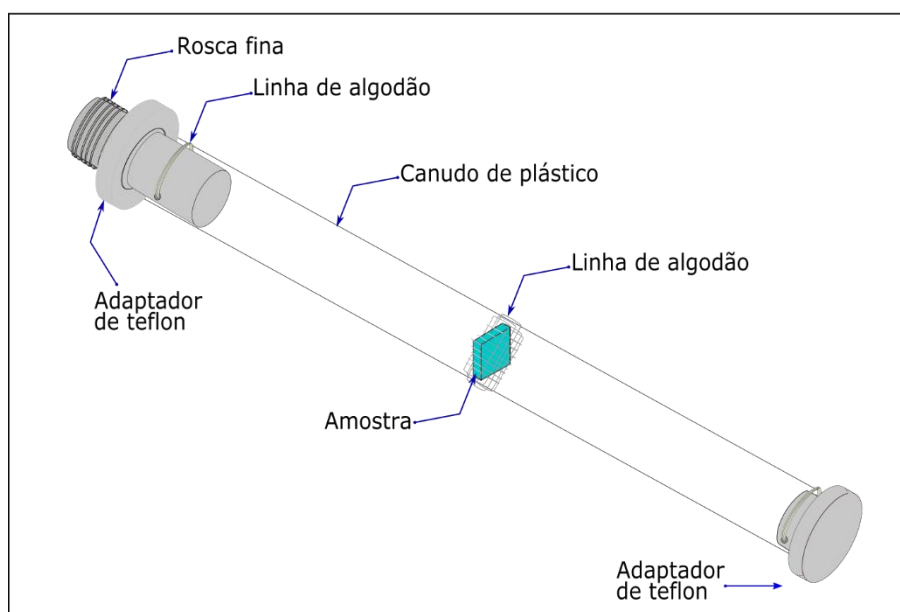
O MPMS-3-SQUID/VSM oferece uma sensibilidade magnética ou resolução entre  $\sim 10^{-9}$  a  $\sim 10^{-8}$  emu e possui a capacidade de combinar a rapidez de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com a sensibilidade de um magnetômetro SQUID, operando na faixa 1,8 K até 1000 K, com campo magnético aplicado de -7 T até 7 T.

Os protocolos utilizados para os experimentos foram: Magnetização em função do campo magnético DC  $M(H)$ , em diferentes temperaturas, e a suscetibilidade magnética DC em função da temperatura,  $\chi_{dc}(T) = M/H$ , com campo magnético fixo. Além disso, foi utilizado a opção do forno para obter o resultado da suscetibilidade DC no intervalo de temperaturas de 300 K a 800 K, e atingir a temperatura Curie-Weiss

da fase magnética. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos por esses protocolos.

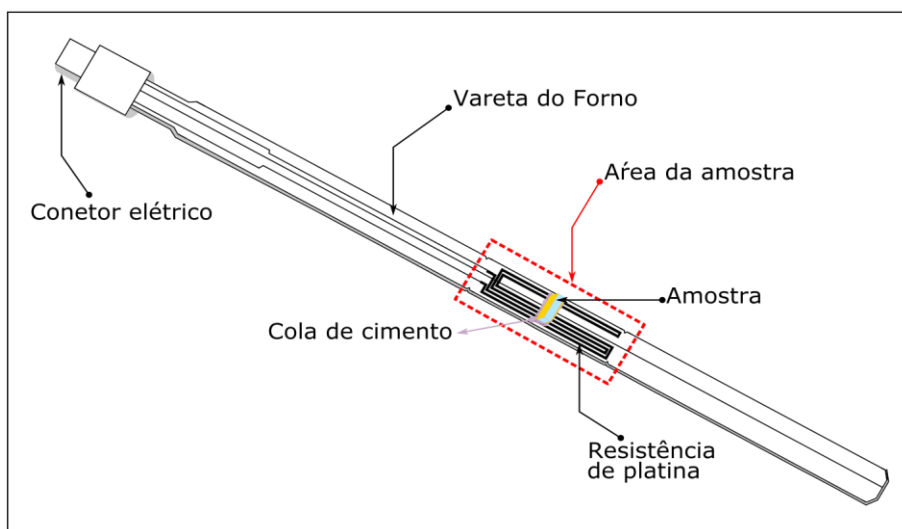
Para realizar as medidas de magnetização, primeiramente, a amostra é colocada dentro de um canudo plástico e presa com linha de algodão (ver [Figura 4.1.2](#)). O canudo é fixado em uma peça de teflon adaptada, a qual fica parafusada a uma vareta (ou haste) de fibra de carbono do próprio equipamento. Essa montagem é introduzida na câmara da região da amostra, na temperatura de 300 K, onde fica isolada termicamente.

Para realizar as medidas de magnetização a altas temperaturas, usa-se a vareta do forno, com porta amostra desenvolvido pela Quantum Design. A amostra é colada com um cimento especial sobre a área da resistência de platina, sendo os cabos da junção termopar localizados no meio do forno, onde o calor é transferido por condução ao material (ver [Figura 4.1.3](#)). O forno é ligado a vareta de fibra de carbono e o conjunto todo é colocado dentro do magnetômetro. O sistema fica isolado termicamente e a pressão constante (~115 mTorr) para poder executar as medidas no modo VSM.



**Figura 4.2.2** – Detalhe da fixação da amostra no canudo plástico, para realização de medidas de magnetização no MPMS3 VSM-SQUID para o intervalo de temperaturas de 1,8 a 300 K.

(Fonte: Figura elaborada pelo auto)



**Figura 4.3.3** – Detalhe da fixação da amostra na vareta do forno para realização de medidas de magnetização no MPMS3 VSM-SQUID para as temperaturas de 300 a 1000 K. (Fonte: Figura adaptada do manual da Quantum Design)

## 4.2 Calorimetria – Calor específico

A determinação do calor específico podem fornecer as informações referentes as contribuições das vibrações na rede, estrutura eletrônica e propriedades magnéticas dos materiais. Particularmente, podem ser explorados os níveis eletrônicos e magnéticos de um material e, portanto, permitindo as comparações teóricas e experimentais com outros sistemas.

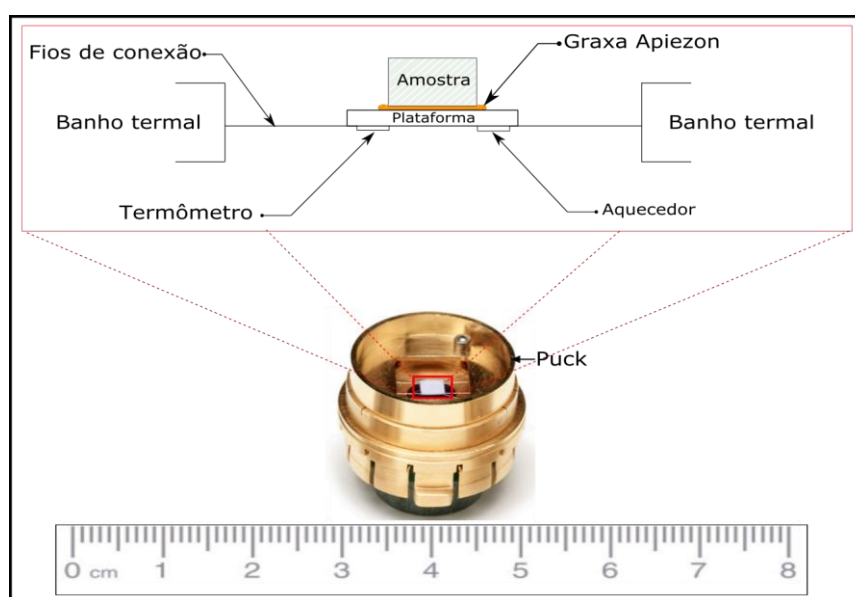
As medidas de calor específico foram realizadas a pressão constante ( $C_p$ ), pelo método de relaxamento, utilizando um calorímetro desenvolvido pela Quantum Design, o qual está adaptado a plataforma PPMS (Physical Property Measurement System)<sup>21</sup>.

Para realizar as medidas se aplica uma certa quantidade de calor com uma determinada potência a um tempo fixado na chapa aquecedora. Os pequenos arames

<sup>21</sup> Como parte do projeto de doutorado, as medidas de calor específico foram realizadas no Instituto de Minéralogie de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC), Université Pierre et Marie Curie (UPMC), Paris, França, em colaboração com o Professor Andrea Gauzzi. Projeto financiado pela CAPES-Cofecub, nº 88887.145425/2017-00



ou fios fornecem as conexões elétricas e térmicas da plataforma do puck como mostra a [Figura 4.2.1](#). A amostra é colocada na região do porta amostra tipo filme fino (área delimitada em vermelho) fixada com graxa Apiezon, a qual fornece o contato térmico requerido para baixas temperaturas. O puck é colocado dentro do criostato em alto vácuo a uma pressão  $\sim 0,01$  mTorr no PPMS, no meio das bobinas magnéticas para aplicar o campo magnético externo sobre a amostra e a temperatura variada entre 1,9 K a 300 K. Nesse sistema é possível realizar as medidas com campos magnéticos de até 9 T.

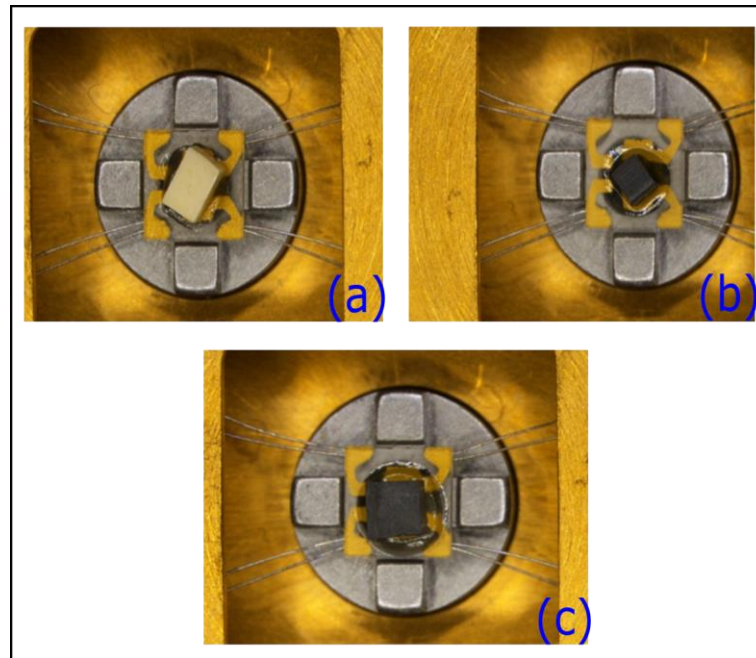


**Figura 4.4.1** – Montagem experimental das conexões térmicas e, local da amostra, no puck do sistema de calor específico no PPMS [63]. (Fonte: Figura elaborada pelo autor e adaptada do manual do PPMS)

O procedimento para obter o resultado final de calor específico em baixas temperaturas, consiste em realizar como primeira medida a capacidade calorífica do puck mais a graxa apiezon colocada na área central. O propósito é a calibração do sistema antes de cada medida para a amostra de interesse obter um valor de base. Depois disso, o puck com a amostra é colocado dentro do criostato para obter a medida da capacidade calorífica total. Deste resultado é subtraído o valor do puck, para assim conseguir a capacidade calorífica da amostra. Antes de cada medida, o software permite introduzir os valores do peso molecular e a massa total da substância

para a normalização dos valores, e, assim, é obtido o resultado final de calor específico em função da temperatura e campo magnético aplicado.

A Figura 4.2.2 mostra como as amostras foram fixadas na plataforma do porta amostra puck, sendo (a) a fase ferroelétrica PMN-PT, (b) a fase magnética CFO e (c) o compósito multiferroico PMN-PT/CFO.



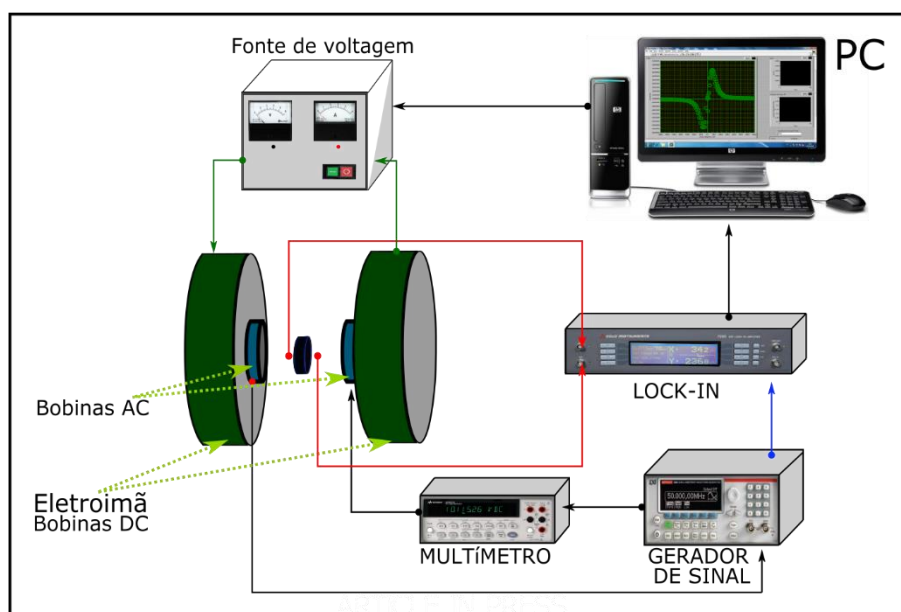
**Figura 4.5.2** – Amostras localizadas na região de porta-amostra Puck. PMN-PT (a), CFO (b) e, PMN-PT/CFO (c). (Fonte: Figura elaborada pelo autor)

### **4.3 Técnica Magnetoelétrica: Medida AC da voltagem induzida**

#### **4.3.1 Funcionamento da técnica**

A medida do efeito magnetoelétrico consiste em aplicar um campo magnético AC e variar o campo magnético DC enquanto mede-se diretamente a tensão induzida na amostra. Para tal, um gerador de sinal de voltagem AC produz o sinal que vai para o par de bobinas que serão as responsáveis por gerar um campo magnético AC. A amostra é colocada no meio das bobinas AC e das bobinas DC de um eletroímã. A

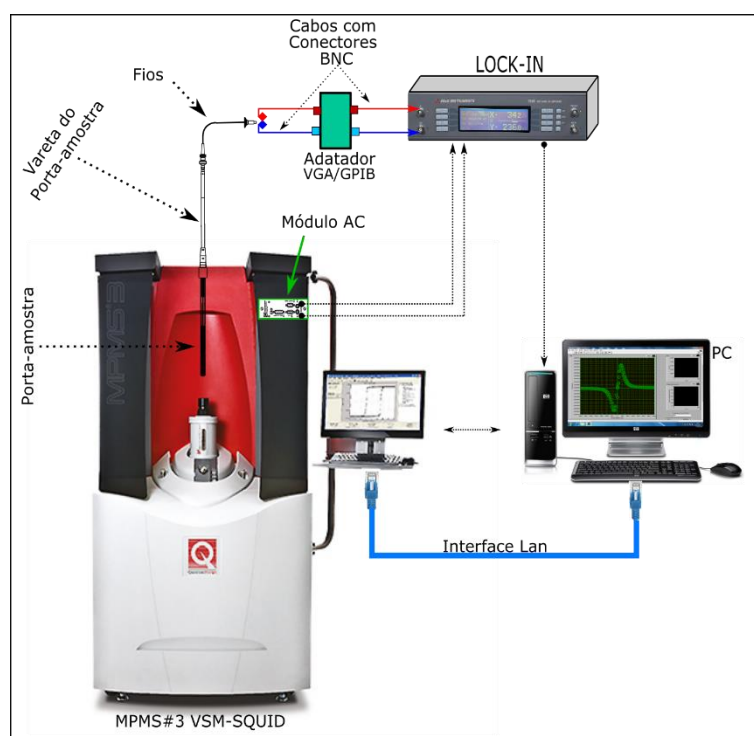
tensão induzida na amostra ocorre via efeito piezelétrico/magnetoestrutivo, sendo medida diretamente pelo lock-in. O controle e aquisição de dados é feito por um computador como está esquematizado na [Figura 4.3.1](#). A bobina AC gera frequências de 1 até 3000 Hz para um campo máximo de 10 Oe e as bobinas do eletroímã possui uma rampa de campo máxima de 10 kOe. Neste sistema, construído em nosso laboratório, as medidas do efeito magnetoelétrico são realizadas a temperatura ambiente.



**Figura 4.3.1** – Representação esquema da montagem experimental para a medida AC da tensão induzida pelo acoplamento magnetoelétrico (ME) do material composto multiferroico 0-3 volumétrico, utilizando um eletroímã adaptado para realizar as medidas a temperatura ambiente. (Fonte: Figura elaborada pelo autor)

As medidas magnetoelétricas foram também realizadas em um segundo sistema semelhante da [Figura 4.3.2](#), que foi desenvolvido especificamente para ser acoplado ao MPMS3 VSM-SQUID que utiliza uma bobina supercondutora para gerar o campo magnético DC. Com isso, é possível realizar medidas varrendo o campo DC desde 0 à 7 T e variar a temperatura de 1,8 K à 300 K. Neste sistema o campo DC e a temperatura são controlados automaticamente pelo MPMS3 através de comandos de ajuste. O sistema é monitorado e comandado por meio de um computador externo, que está conectada por meio da interface Lan ao PC do MPMS3, e por GPIB/USB ao Lock-in para aquisição dos dados do experimento.

O lock-in está conectado aos fios internos de uma vareta de fibra de carbono que suporta o porta-amostra, e vinculado ao módulo AC do magnetômetro. As bobinas para gerar o campo magnético AC, do sistema MPMS3, permitem a opção do espectro de frequências de 1 - 1000 Hz, para as amplitudes de campo magnético AC de 1 – 10 Oe. Esse sinal sobreposto ao campo magnético DC permite produzir a voltagem induzida via efeito ME, sendo o sinal coletado pelo lock-in, como mostrado na [Figura 4.3.2](#). A amostra é introduzida dentro do MPMS3 e permanece isolada termicamente do meio externo. A tensão induzida na amostra é medida diretamente pelo Lock-in externo no qual, e todo o sistema, são controlados por um PC exterior.<sup>22</sup>



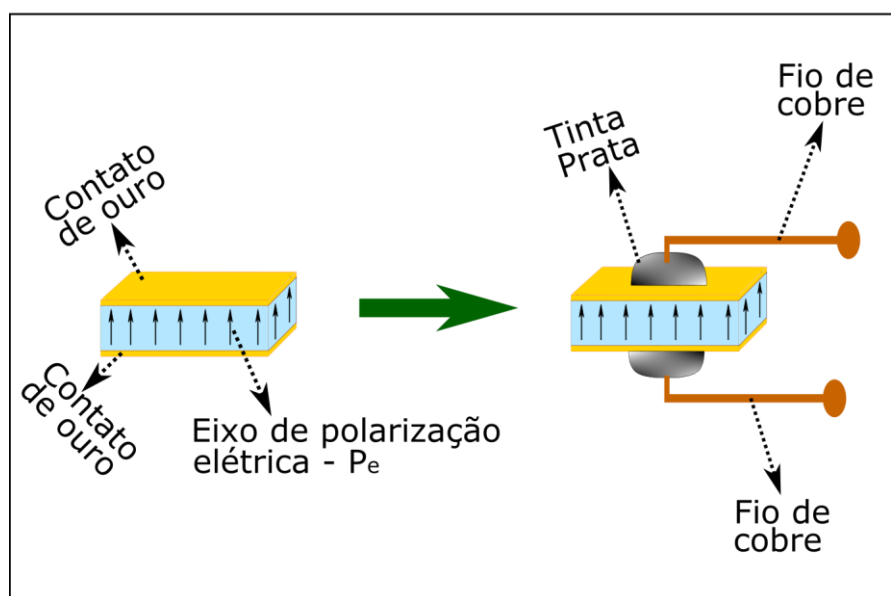
**Figura 4.3.2** – Representação esquemática para a realização da medida do voltagem induzido AC via efeito magnetoelétrico, utilizando o MPMS#3 VSM-SQUID. O Lock-in está conectado ao módulo AC do MPMS3 e a um computador externo para aquisição dos dados. (Fonte: Figura elaborada pelo autor)

<sup>22</sup> Nosso experimento do efeito ME foi realizado à frequência máxima de 1000 Hz para o campo de excitação de ~1 Oe, sendo o valor permitido por uma limitação de instrumentação do fabricante.

### 4.3.2 Procedimento de experimental

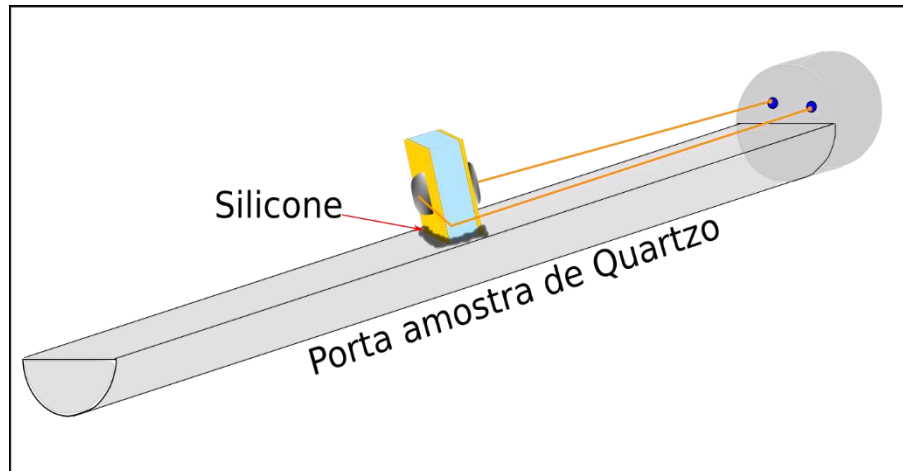
Primeiramente, antes de realizar os experimentos desta tese, foi depositado sobre a amostra uma fina camada de ouro (ou pode ser utilizado tinta prata de secagem à temperatura ambiente) sobre as superfícies paralelas da amostra para as quais o eixo de polarização é perpendicular.<sup>23</sup> Depois disso, a amostra é polarizada eletricamente e são colados os fios de cobre com tinta epóxi prata sobre cada superfície onde foram depositas as camadas de ouro, como mostrado na [Figura 4.3.3](#).

Após a colagem dos contatos, a amostra é colocada no suporte de medida que depende do tipo de equipamento a ser empregado. Para o MPMS3, a base da amostra é colada com silicone sobre um porta-amostra de quartzo, que por sua vez vai adaptado a uma vareta de fibra de carbono desenvolvida pela Quantum Design, como mostrado na [Figura 4.3.4](#).



**Figura 4.3.3** – Preparação da amostra para efetuar as medidas da resposta magnetoelétrica. Em (a) mostra os contatos metálicos de ouro depositados sobre as superfícies da amostra, com o propósito de exercer o processo de polarização elétrica. Em (b) mostra os fios colados nas superfícies de ouro utilizado tinta epox prata. (Fonte: figura elaborada pelo autor)

<sup>23</sup> O processo de polarização elétrica DC (a temperatura ambiente e/ou a alta temperatura) foi realizado no GMF, o qual conta com um sistema adaptado a uma fonte BERTRAN, série 105, de alta potência de 1 kW, com potenciômetros de passo fino para o controle da voltagem aplicada (kV) e a corrente permitida (mA).



**Figura 4.3.4** – Detalhe da fixação da amostra polarizada eletricamente sobre o porta-amostra de quartzo para a realização da medida do efeito magnetoelétrico no MPMS3 VSM-SQUID. (Fonte: figura elaborada pelo autor)

O resultado final do procedimento foi a obtenção de uma curva de tensão induzida em função do campo magnético aplicado. Para obter o valor do coeficiente magnetoelétrico, divide-se o valor da voltagem induzida pelo produto da espessura da amostra e a amplitude do campo magnético AC aplicado:

$$\alpha_{33}^{ME} = \frac{V_{induzido}}{h_{AC}d} \quad \text{Eq. (4.3.2.1),}$$

no qual  $d$  é a espessura da amostra,  $h_{AC}$  – campo magnético AC,  $V_{induzido}$  – voltagem induzida e  $\alpha_{33}^{ME}$  - coeficiente magnetoelétrico <sup>24</sup>. Essa expressão é deduzida a partir da derivada do campo elétrico com relação ao campo magnético ac superposto ao campo magnético dc aplicado [64].<sup>25</sup>

<sup>24</sup> Os índices 33 refere-se a orientações dos eixos de polarização elétrica remanescente e dos campos magnéticos ac e dc na mesma direção.

<sup>25</sup> Ver capítulo 2 – Seção 2.2.3 Acoplamento ME.

# Capítulo 5

## PROPRIEDADES MAGNÉTICAS: CURVAS $M \times H$ E $\chi_{DC} \times T$

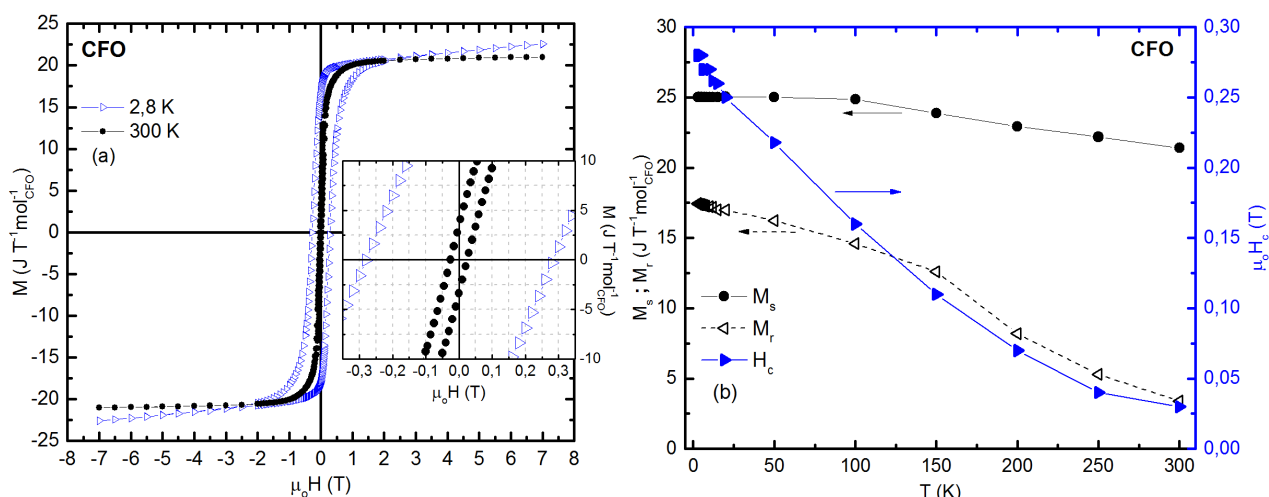
---

*Neste capítulo apresenta-se as caracterizações magnéticas realizadas pelos protocolos  $M \times H$  e  $\chi_{dc} \times T$ , em função do campo magnético e temperatura, para as amostras de ferrita de cobalto (CFO) e do compósito de PMN-PT/CFO na condição não-polarizado (Unpoled) e polarizado (Poled) eletricamente.*

### 5.1 Curvas de magnetização em função do campo magnético: Histerese $M \times H$

A [Figura 5.1.1 \(a\)](#) apresenta-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) para a ferrita de cobalto (CFO), normalizadas pela quantidade da substância. Essas medidas foram realizadas no magnetômetro MPMS3 VSM SQUID nas temperaturas 2,8 K e 300 K e com campos magnéticos de até 7 T. O comportamento magnético, do ciclo de histerese nessas duas temperaturas, é o esperado de um sistema ferrimagnético mole (“Soft”) [39], [65], porque alcança altos valores da magnetização de saturação, relativamente, com baixos valores do campo magnético coercivo, apresentando baixas perdas magnéticas no processo de magnetização. Na [Figura 5.1.1 \(b\)](#) mostra-se os parâmetros magnéticos,

magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e o campo magnético coercivo ( $H_c$ ) obtidos em diferentes temperaturas. Observamos que os valores de  $M_s$  variam muito pouco nessas temperaturas, pois está muito abaixo da temperatura de Curie do CFO ( $T \sim 773$  K)<sup>26</sup>. Por outro lado,  $M_r$  apresenta uma variação mais expressiva, pois se trata da magnetização dos domínios magnéticos remanentes da amostra policristalina, que devido a energia de anisotropia efetiva, também associada aos domínios magnéticos, sofre uma variação em cada temperatura, e para cada uma existe uma configuração dos domínios magnéticos. Esse fato pode ser observado nos valores de  $H_c$  que é uma medida indireta da anisotropia efetiva da amostra e que varia rapidamente com a temperatura, que apresentam tipicamente o comportamento esperado para o CFO mole [66].



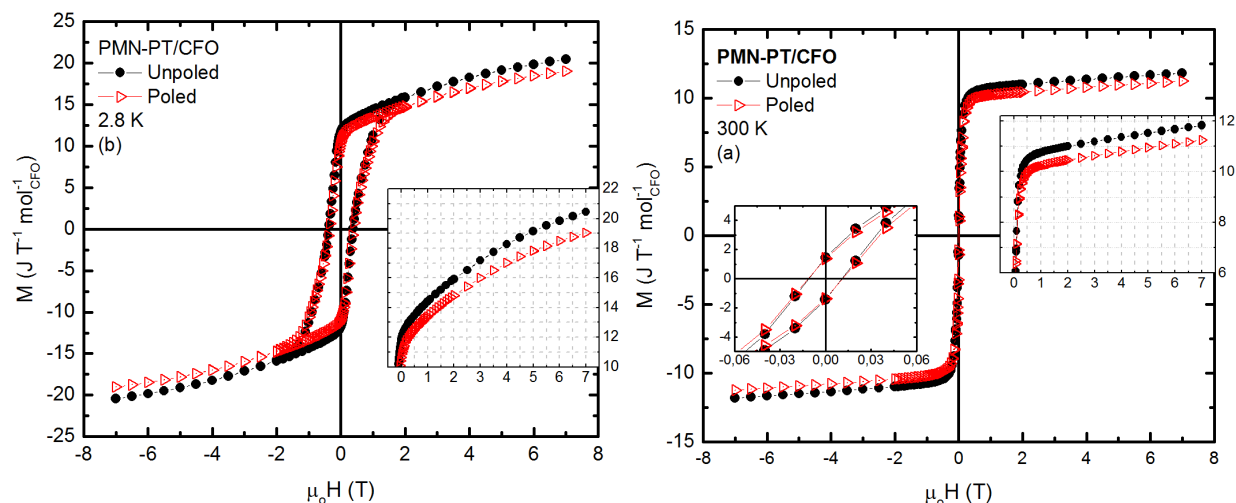
**Figura 5.1.1** – Curva de histerese magnética M-H à temperatura 2,8 K (símbolo aberto) – e a 300 K (símbolo fechado) para o CFO (a). Curvas de saturação-  $M_s$ , remanência-  $M_r$  e coercividade -  $H_c$  em função da temperatura (b).

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) do compósito PMN-PT/CFO foram realizadas nas condições de polarização elétrica Unpoled (0 KV/cm) e Poled (20 KV/cm) a temperatura ambiente, por 30 minutos o processo de polarização elétrica DC. A [Figura 5.1.2 \(a\)](#), mostra os valores  $M_s$ , à temperatura de 300 K, a qual apresenta uma diminuição porcentual  $\sim 5\%$ , e na [Figura 5.1.2 \(b\)](#), à temperatura de 2,8 K, entorno a  $\sim 7\%$ , ambas para as curvas  $M \times H$  - Poled. Além disso, pode-se observar que para ambas temperaturas as histereses  $M \times H$  apresentam um processo de saturação magnética diferente para estados polarizado

<sup>26</sup> Ver Figura 5.2.1 Transição da quebra de simetria do CFO. Seção 5.2 deste capítulo 5.



e não polarizado eletricamente. Contudo, não foi observado nenhuma variação nos valores de  $H_c$ , como está apresentado na Tabela 5.1.1.

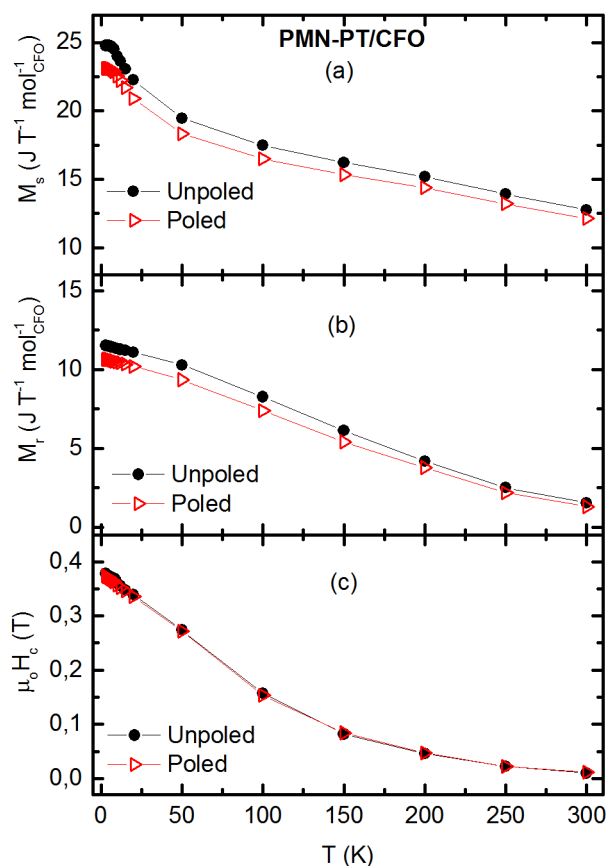


**Figura 5.2.2** – Curva de histerese magnética  $M \times H$ . Compósito PMN-PT/CFO Unpoled (símbolo fechado) – Poled (símbolo aberto) nas temperaturas 300 K (a) e 2,8 K (b).

**Tabela 5.1.1** – Propriedades magnéticas  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  às temperaturas 2,8 – 300 K, para o compósito PMN-PT/CFO na condição elétrica Unpoled e Poled.

Temperatura	Condição de polarização	$M_s$ ( $J T^{-1} mol^{-1}$ )	$M_r$ ( $J T^{-1} mol^{-1}$ )	$\mu_0 H_c$ (T)
2,8 K	Unpoled	$24,74 \pm 0,09$	$11,68 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,003$
	Poled	$23,08 \pm 0,08$	$10,64 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,003$
300 K	Unpoled	$12,74 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,04$	$0,011 \pm 0,003$
	Poled	$11,14 \pm 0,06$	$1,38 \pm 0,03$	$0,011 \pm 0,003$

Na Figura 5.1.3 (a) – (c) pode-se observar o comportamento dos valores de  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$ , respectivamente, obtidos em cada temperatura. Nota-se que em todo o intervalo de temperatura que  $M_s$  e  $M_r$  apresentam o mesmo comportamento, independente do estado de polarização elétrica remanente, mas com uma diferença significativa entre os seus valores absolutos. Por outro lado, em todo o intervalo de temperatura, não foi observado qualquer diferença em relação aos valores de  $H_c$ .



**Figura 5.3.3** – Curvas das propriedades de (a) magnetização de saturação –  $M_s$ , (b) magnetização remanente –  $M_r$ , e (c) campo magnético coercivo –  $H_c$  em função da temperatura. PMN-PT/CFO Unpoled (símbolo fechado) – Poled (símbolo aberto).

No processo de sinterização para qualquer ferrita tipo espinélio, normalmente ocorre a formação de defeitos estruturais, tais como as vacâncias de oxigênio ou vacâncias dos mesmos elementos da composição química do material [39], [42], [43], levando a formação do par  $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ , em sítios cristalográficos equivalentes. A criação desse par ferros pode gerar uma condução eletrônica (ou condução via “hopping”) [40], [41], [67]. Essa formação depende diretamente do aumento da temperatura de sinterização. No entanto, para a ferrita de cobalto, o  $Co^{2+}$  pode inibir o aumento da condutividade elétrica, aumentando a resistividade elétrica no material,

devido ao fato de bloquear parcialmente os elétrons transferidos nos sítios octaédricos desse par.

Por outro lado, no compósito multiferroico particulado, o processo de polarização elétrica (incluindo o efeito da condução eletrônica de ambas fases) reorienta os domínios ferroelétricos.<sup>27</sup> Em um primeiro momento, esse arranjo dos domínios ferroelétricos poderia gerar um processo de deformação mecânica entre as fases ferroelétrica e ferrimagnética, levando, como consequência, a uma alteração nos domínios ferrimagnéticos e alterando os valores de  $H_c$ . Contudo, os resultados apresentados nas Figuras 5.1.2 e 5.1.3 mostram que o processo do campo elétrico aplicado exerce uma mudança nas propriedades magnéticas do CFO, especificamente diminuindo os valores da magnetização e não alterando coercividade.

A partir da energia livre de Helmholtz, como foi discutido no capítulo 2, pode-se deduzir as equações das interações eletro-magnética e magneto-elétrica (Eq. 2.2.3.1 e Eq. 2.2.3.14)<sup>28</sup> para um material compósito multiferroico, as quais expressam o controle da magnetização sob campo elétrico aplicado e vice-versa. Além da magnetização, existem outras propriedades, tais como, a ordem magnética, a anisotropia magnética efetiva, a propagação das paredes dos domínios magnéticos e a polarização do spin magnético, que podem ser afetadas pelo campo elétrico aplicado. Os possíveis mecanismos para que o campo elétrico mude essas propriedades magnéticas são o efeito magneto-elástico, o efeito da modulação de carga elétrica, e, os efeitos da ligação e modulação iônica, todas nas interfaces dos compósitos multiferroicos [12].

O controle da magnetização sob campo elétrico aplicado, via o efeito magneto-elástico, é gerado pelo strain interfacial entre as fases ferroelétrica(FE)/ferromagnética(FM), induzindo um strain adicional transferido sobre o material magnético, o qual é produzido pelo efeito piezelétrico do material ferroelétrico e o chaveamento da polarização elétrica. Isso indica que, o strain induzido pode gerar mudanças na anisotropia magnética efetiva modulada eletricamente [12], o qual do ponto de vista tecnológico é fundamental para a armazenagem de informação e dispositivos de memória magnética.

---

<sup>27</sup> Ver capítulo 2 – Seção 2.2.2 Fundamentos teóricos.

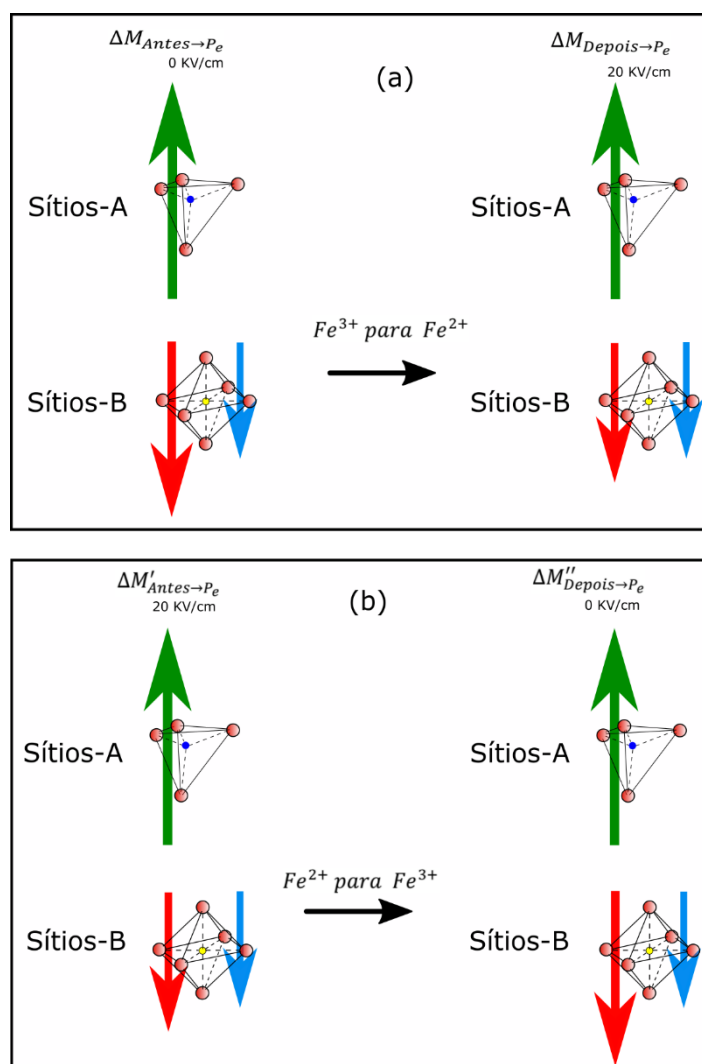
<sup>28</sup> Ver capítulo 2 – Seção 2.2.3 Acoplamento magnetoelétrico.

A magnetização controlada sob carga elétrica modulada, pelo campo elétrico aplicado, está associada as interfaces dos sistemas metal(FM)/dielétrico ou semicondutor(FM)/dielétrico. Neste tipo de mecanismo a carga superficial do dielétrico é bloqueada pelos portadores de carga do metal ou semicondutor nas proximidades da interface dentro da aproximação Thomas-Fermi [12], [68]. Portanto, a magnetização e interação de troca são sensíveis às mudanças pela densidade do portador de carga do material ferromagnético, assim, a carga superficial bloqueada depende de uma maioria e minoria da densidade de estados dos spins magnéticos na interface.

Para o caso da magnetização controlada sob os efeitos da ligação e modulação iônica, o campo elétrico aplicado sobre o sistema FE/FM, além de gerar o chaveamento da polarização elétrica, este produz uma mudança dos íons magnéticos, mas depende da direção de deslocamento do momento de dipolo ferroelétrico. Como exemplo, temos que a heteroestrutura do filme de Fe/BaTiO<sub>3</sub>/Fe (001), pelo análise estrutural de DRX combinado com os cálculos por primeiros princípios por TDF evidenciam as propriedades magnetoelétricas na interface e, mostram que a direção da polarização elétrica gera mudanças do momento magnético de 0,03  $\mu_B$  a -0,35  $\mu_B$ , cuja variação está associada as valências do ferro na interface, sendo uma reação redox pelas vacâncias de O<sup>2-</sup>.

Para nosso caso, sabemos que, a magnetização total no CFO depende da diferença de magnetização das sub-redes magnéticas, tal que  $M_S = M_B - M_A$ . Os nossos resultados mostram que podemos ter duas possíveis situações: o campo elétrico está favorecendo a redução dos íons afetando a magnetização (i) no sítio “A” ou (ii) sítio “B”. A primeira possibilidade da redução no sítio “A” pelo campo elétrico pode ser descartada, pois diminuiria o valor em  $M_A$ , incrementando os valores de  $M_B$ , resultando em um aumento na magnetização total, ao contrário que mostram os nossos resultados. No segundo caso, a diminuição da magnetização total é esperada, pois a magnetização no sítio B diminui com o aumento do campo elétrico, em acordo com os nossos resultados.

Embora as diferenças observadas no caso Poled e Unpoled sejam pequenas, sugerimos que ocorre uma reação redox dominada pelo campo elétrico devido à polarização elétrica da fase ferroelétrica da amostra [41],[69], que leva a um processo redução química de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  nos sítios B (octaédricos). Essa redução levaria a migração desses íons dos sítios B para os sítios A, conforme mostrado na Figura 5.1.4.



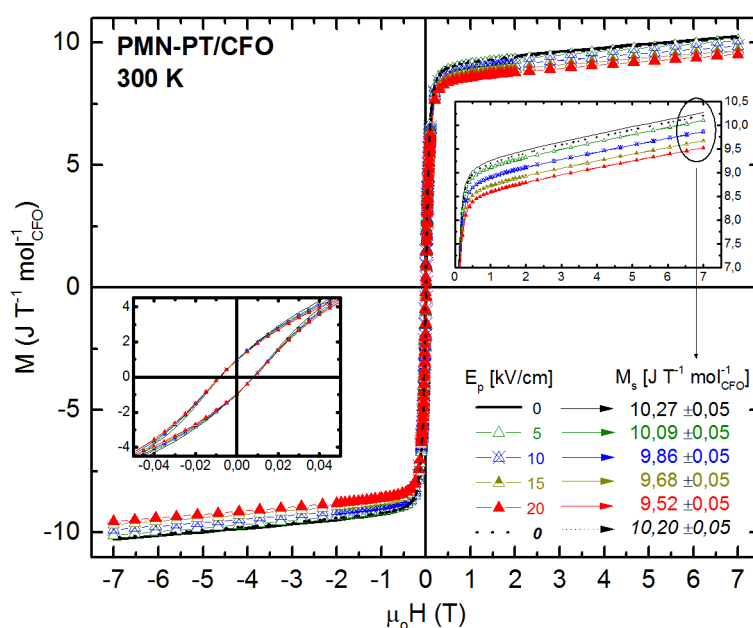
**Figura 5.4.4** – Representação esquemática do processo de (a) redução e (b) oxidação dos íons de  $Fe^{3+}$  (verde) para  $Fe^{2+}$  (vermelho). Esse processo ocorre devido ao campo elétrico oriundo da polarização elétrica da matriz ferroelétrica fazendo com que ocorra uma diminuindo a magnetização em B. Esse processo aumenta as interações de troca A-A, repercutindo na diminuição da magnetização total do CFO. Os íons de  $Co^{2+}$  permanecem na mesma posição (azul). (Fonte: Figura elabora pelo autor)

As reações no processo de redução química para um íon metálico com multivalente para um estado de valência menor:  $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M^{(n-1)+}$ .

As semi-reações dependem dos potenciais elétricos para formar as reduções das valências eletrônicas, tais como,  $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$ , com um potencial de -0,440 V; e  $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ , com um potencial de 0,771 V.

Para compreender melhor o porquê do processo de redução dos íons de  $Fe^{3+}$  diminuiu o valor em  $M_B$  e aumentar  $M_A$ , e como consequência, reduzir a magnetização total  $M_s$ , foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético com a amostra em diferentes condições de polarização elétrica em 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 KV/cm, a 300 K, como apresentado na Figura 5.1.5 as curvas  $M \times H$ .

Podemos observar que com o aumento do campo de polarização elétrica a magnetização de saturação diminui. Após esse procedimento, retornarmos a condição de polarização nula e observamos que a magnetização volta praticamente para a condição inicial e os valores da coercividade não muda.

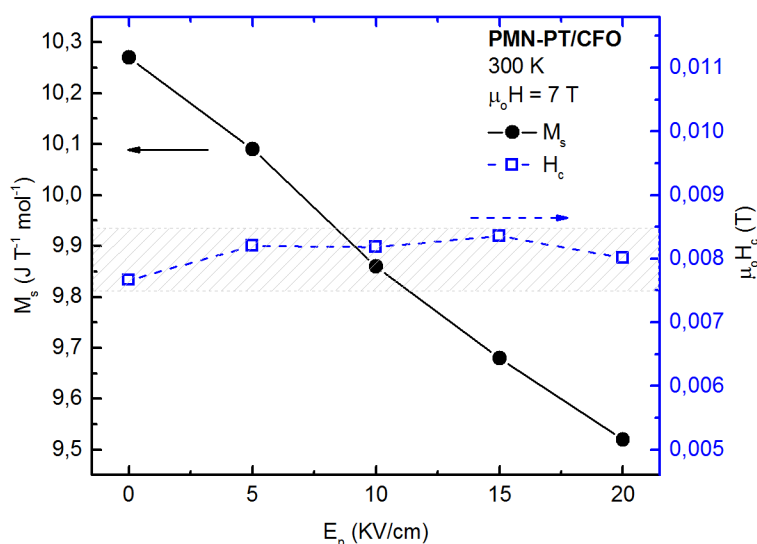


**Figura 5.5.5** – Curvas da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função do campo magnético à temperatura 300 K, para diferentes condições da polarização elétrica.

Do ponto de vista nas sub-redes do CFO, como a magnetização no sítio B é menor que no sítio A, podemos sugerir que o efeito da diminuição da magnetização total pelo campo elétrico, aumentou substancialmente a interação de super-troca intra-

sítios A-A. Assim diminuiu as interações intra-sítios B-B, e, como consequência, reduziria as interações de super-troca inter-sítios A-B.

A Figura 5.1.6 apresenta o comportamento da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e o campo magnético coercivo ( $H_c$ ) em função do processo de polarização elétrica ( $E_p$ ). Observamos a diminuição dos valores de  $M_s$  em função de  $E_p$ , que atribuímos à redução do momento magnético dos íons de  $Fe^{3+}$  dos sítios octaédricos da estrutura espinélio da ferrita de cobalto. O valores de  $H_c$  em função de  $E_p$  no compósito não experimentou mudanças significativas, diferente do ocorrido com  $M_s$ , pois observamos pequenas variações associadas a precisão experimental.

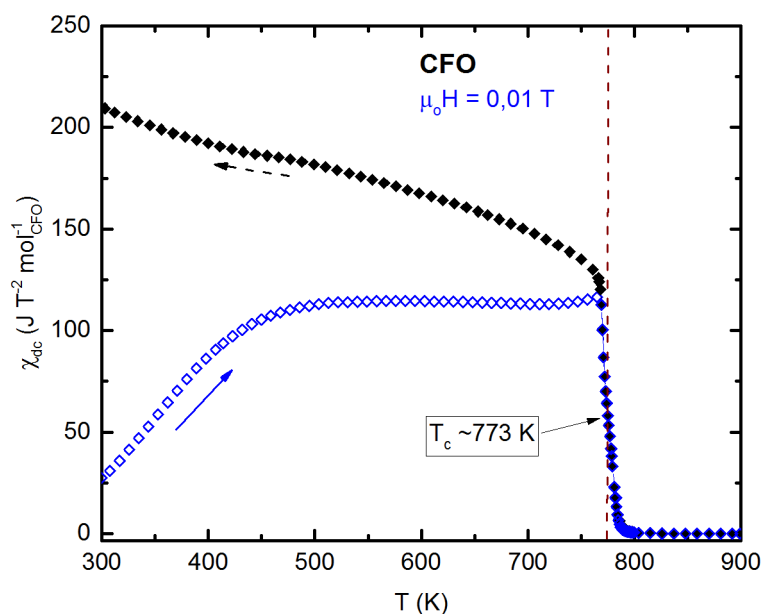


**Figura 5.6.6** – Magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo magnético coercivo em função do campo elétrico do processo de polarização, do PMN-PT/CFO. Processo de polarização foi realizado a temperatura ambiente.

Como foi mencionado anteriormente, a anisotropia magnética e a magnetoestricção dependem em proporção dos íons  $Co^{2+}$  nos sítios B. Se o campo elétrico do “poling” influenciasse as mudanças das valências do  $Co^{2+}(3\mu_B)$  para  $Co^{3+}(4\mu_B)$ , através de um processo de oxidação química (redox) [36],[69],[66], isto introduziria distorções na rede, favorecendo a uma expansão ou compressão da componente tetragonal dos sítios octaédricos, modificando o campo cristalino da estrutura cúbica, levando a mudanças na coercividade da fase magnética do compósito.

## 5.2 Curva de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura: $\chi_{dc} \times T$

A Figura 5.2.1 apresenta a medida da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura para o CFO, no intervalo de temperaturas de 300 K a 900 K, com campo magnético DC  $\sim 0,01$  T. No intervalo de temperatura de 750 K a 800 K, ocorre a quebra de simetria do ordenamento ferrimagnético, com a temperatura de Curie no entorno de  $\sim 773$  K, sendo o esperado para as ferritas de cobalto [70].

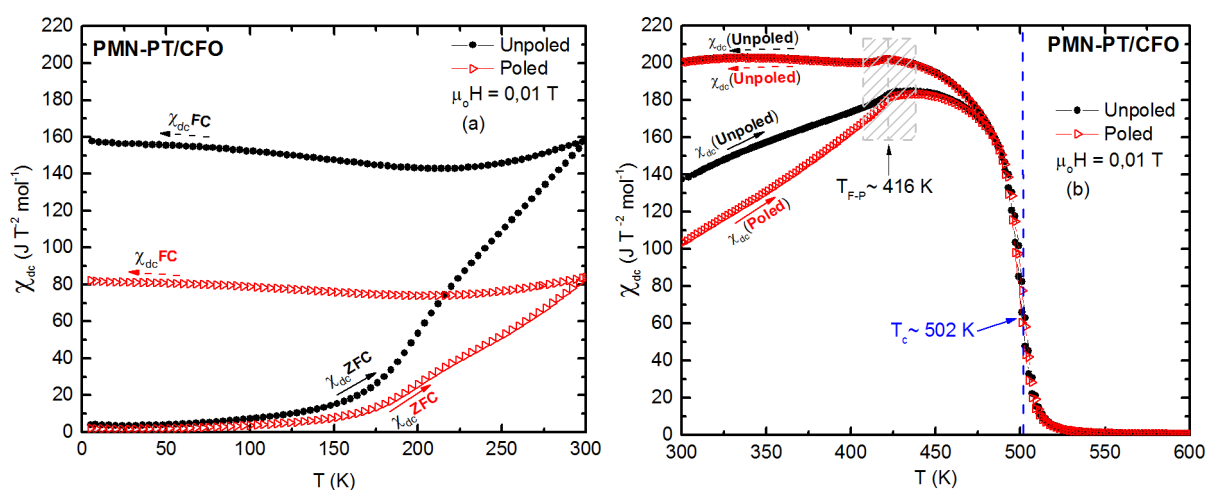


**Figura 5.2.7** – Curvas da suscetibilidade magnética dc em função da temperatura ( $\chi_{dc} - T$ ) com campo magnético a 0,01 T para a ferrita de cobalto.

As propriedades magnéticas das histereses MxH em função da temperatura, ver Figura 5.1.2 (a) e (b), mostraram uma dependência com os diferentes estados de polarização elétrica remanente, que foram atribuídas as mudanças das valências eletrônicas dos íons metálicos de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  por redução química devido ao processo de polarização elétrica, diminuindo assim a magnetização de saturação total



na fase ferrimagnética do compósito. Para melhor compreender esse comportamento, realizamos medidas de suscetibilidade magnética DC ( $\chi_{dc} = M/H$ ), utilizando os protocolos ZFC-FC (Zero Field Cooling - Field Cooling), para a amostra de PMN-PT/CFO nas condições Poled e Unpoled, como mostrado na [Figura 5.2.2 \(a\)](#). As curvas  $\chi_{ZFC} - \chi_{FC}$  (Poled) apresentam uma diminuição da suscetibilidade DC em toda a faixa da temperatura, de igual forma como observamos nas curvas de MxH(Poled). Além disso, podemos observar que as curvas, tanto as ZFC como as FC, sob as condições da polarização elétrica remanente, estão longe da região de magnetização de saturação, e mostra um processo de ativação térmica que permite a rotação mais fácil dos domínios magnéticos com o baixo valor de 0,01 T.



**Figura 5.8.2** – Curvas da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura ( $\chi_{dc}(T)$ ) com campo magnético a 0,01 T, para o compósito PMN-PT/CFO Unpoled e Poled.  $\chi_{dc} \times T$  a baixas temperaturas de 5 K a 300 K (a), e a altas temperaturas de 300 K a 600 K (b).

O mesmo procedimento foi adotado às medidas em altas temperaturas (ver [Figura 5.2.2 \(b\)](#)), mas com a diferença que durante o processo de aquecimento da amostra, o campo magnético foi aplicado em todos os intervalos de temperatura, desde a temperatura inicial de 300 K até atingir a máxima temperatura de 600 K. Nessa temperatura o campo magnético DC foi zerado e a amostra ficou por trinta (30) minutos despolarizando termicamente, ou seja, remover a polarização elétrica remanente. Depois disso, o campo magnético DC foi ligado novamente e prosseguiu-se com a medida da suscetibilidade magnética diminuindo a temperatura apenas até 300 K.

Na [Figura 5.2.2](#) (b) pode-se observar que a suscetibilidade magnética, com a amostra inicialmente polarizada eletricamente,  $\chi_{dc}$  (**Poled**), apresenta uma anomalia em entorno de ~416 K, na faixa de temperaturas 405 K a 430 K. Acima desse valor a suscetibilidade magnética começa a diminuir e na temperatura de Curie ( $T_c$ ) ~502 K apresenta uma inflexão, passando para a fase paramagnética. Ao resfriar a amostra observa-se novamente o mesmo pico na temperatura de ~416 K, mas com a amostra sem a polarização elétrica remanente,  $\chi_{dc}$  (**Unpoled**).

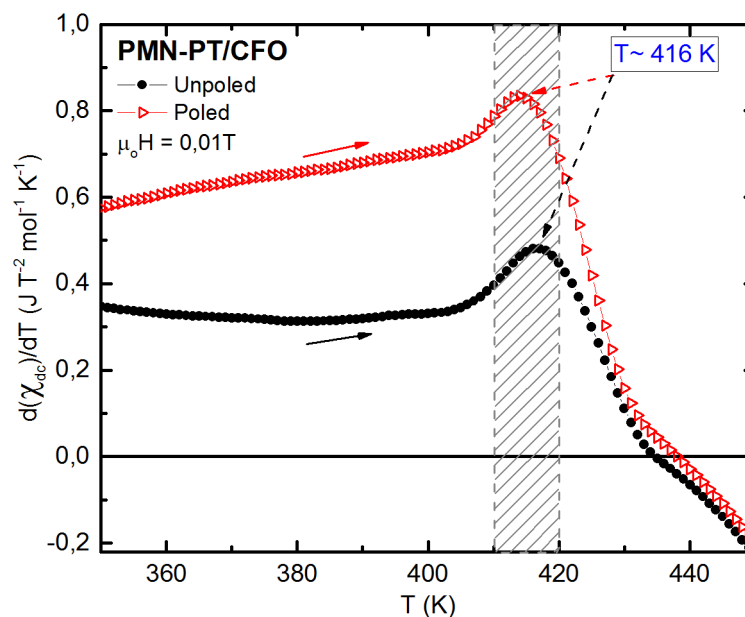
Quando comparados os valores da temperatura de Curie da ferrita de cobalto,  $T_c$  ~773 K, com do compósito multiferroico,  $T_c$  ~502 K, este representa uma variação de 65%. O valor de  $T_c$  do compósito para ambas condições elétricas ficou inalterado. Essa diminuição do  $T_c$  pode estar associada ao fato que o CFO presente no interior da matriz de PMN-PT sofra um processo de deformação mecânica (“strain”) e modifique as suas características. Conforme ao observado nas curvas de  $M \times H$  da amostra de CFO (ver [Figura 5.2.1](#)) e da amostra de PMN-PT/CFO, há uma importante diferença entre os campos coercivos, indicando esse processo.

O procedimento da medida em altas temperaturas foi realizado por uma segunda vez, com a amostra despolarizada eletricamente, o qual mostrou uma curva de suscetibilidade magnética não-polarizada,  $\chi_{dc}$  (**Unpoled**), com valores maiores que  $\chi_{dc}$  (**Poled**), no intervalo de temperatura de 300 K a 475 K. A temperatura continua aumentando, passa pela temperatura de Curie até chegar no máximo de 600 K. Diminuindo a temperatura, a curva de  $\chi_{dc}$  (**Unpoled**) retorna de forma que sobrepõe a curva de  $\chi_{dc}$  (**Unpoled**), durante todo o recorrido dos intervalos de temperatura, apresentando a mesma transição no valor ~416 K.

Portanto, esse resultado demonstra que a memória magnética e elétrica do material foi removida termicamente. Isto indica que o processo térmico rearranjou as valências dos  $Fe^{3+}$  nos sítios correspondentes da ferrita de cobalto, reconfigurando o sistema no seu estado inicial antes de qualquer tipo de medida.

Aplicando a primeira derivada da suscetibilidade magnética em altas temperaturas (ver [Figura 5.2.3](#)), pode-se determinar o valor máximo da derivada dessa resposta nas condições Poled e Unpoled,  $\frac{\partial \chi_{dc}}{\partial T}$  (**Poled**) ~ 0,824 J T<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, e  $\frac{\partial \chi_{dc}}{\partial T}$  (**Unpoled**) ~ 0,480 J T<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, cujos valores máximos estão entorno de ~416 K. Este valor de temperatura é aproximado à temperatura da transição ferroelétrica-paraelétrica do compósito que é de ~420 K, o qual foi obtido através da permissividade

elétrica em função da temperatura<sup>29</sup>. Isto indica que, além da possibilidade de modular as propriedades da magnetização através dos campos elétricos, e apreciar os efeitos dos mesmos nas curvas da suscetibilidade magnética DC nas condições de polarização elétrica em baixas temperaturas, é possível observar as mudanças estruturais correspondentes as transições ferroelétricas-paraelétricas do ponto de vista magnético em altas temperaturas.



**Figura 5.9.3** – Derivada da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura do composto PMN-PT, nas condições Unpoled e Poled.

<sup>29</sup> Ver capítulo 3, [Figura 3.1.2](#). Resultado da permissividade elétrica em função da temperatura do composto PMN-PT/CFO.

# Capítulo 6

## PROPRIEDADES TÉRMICAS: CALOR ESPECÍFICO $C_{pXT}$ E $C_{pXH}$

---

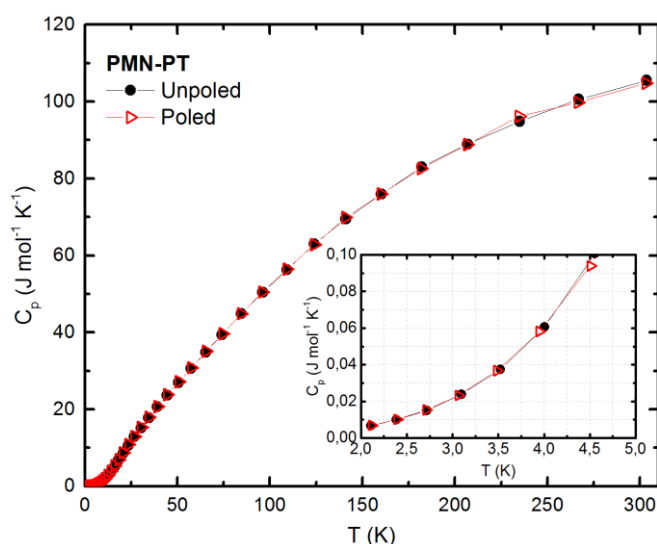
*Neste capítulo apresenta-se os resultados do calor específico a pressão constante em função da temperatura ( $C_{pXT}$ ) e em função do campo magnético ( $C_{pXH}$ ) para as amostras de PMN-PT, CFO e o compósito de PMN-PT/CFO. Todas as medidas foram realizadas sob as condições elétricas Poled e Unpoled nos sistemas de PMN-PT e PMN-PT/CFO.*

### 6.1 Calor específico da fase ferroelétrica PMN-PT

As propriedades magnéticas das amostras de PMN-PT/CFO medidas nas condições elétricas Poled e Unpoled apresentaram mudanças na magnetização e suscetibilidade magnética em função da temperatura. Conforme foi discutido no capítulo 5, essas variações de comportamento foram atribuídas as mudanças íons metálicos de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  nos sítios octaédricos na ferrita de cobalto do compósito. Com objetivo de compreender a influência da polarização elétrica, realizamos medidas de calor específico a pressão constante em função da temperatura e campo magnético aplicado nas condições elétricas Poled e Unpoled com objetivo de compreender se esse efeito também afetaria as propriedades térmicas, modificando as contribuições eletrônica, rede e magnética.

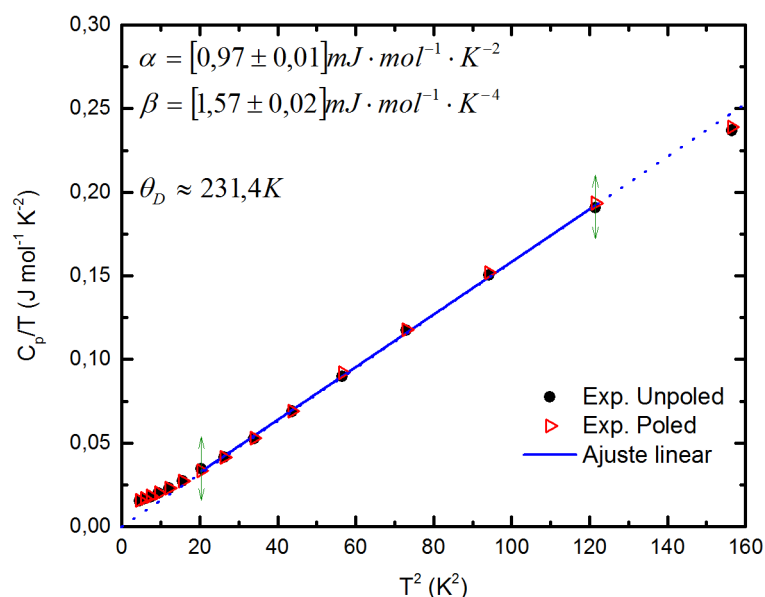
A Figura 6.1.1 apresenta o resultado do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) para o ferroelétrico PMN-PT na condição elétrica Unpoled (0 kV/cm) e Poled (20 kV/cm). A medida foi realizada no calorímetro do PPMS variando a temperatura entre 2,0 K a 300 K. Os resultados mostram que os valores do calor específico, para toda a faixa de temperatura, não se alteram devido á polarização elétrica, portanto, não modificando as propriedades térmicas do sistema ferroelétrico.

Embora o campo elétrico reorienta os domínios ferroelétricos gerando deslocamentos na estrutura cristalina [52], [71], não foi observado aumento no calor específico ou alguma anomalia em resposta ao processo elétrico a baixas temperaturas, como mostra o inset da Figura 6.1.1.



**Figura 6.1.1** – Calor específico em função da temperatura da amostra ferroelétrica PMN-PT, na condição elétrica Poled e Unpoled.

A Figura 6.1.2 apresenta o ajuste linear de  $C_p/T$  vs.  $T^2$  do calor específico na faixa de temperatura  $\sim 4,0 \text{ K}^2$  a  $\sim 30 \text{ K}^2$  ( $\sim 2,0 \text{ K}$  a  $\sim 5,5 \text{ K}$ ) para a amostra de PMN-PT. Pode-se observar que os parâmetros eletrônico ( $\gamma \sim 0,97 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) e da rede ( $\beta \sim 1,57 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-4}$ ) não mudaram sob condição Poled e Unpoled, bem como a temperatura de Debye ( $\theta_D \sim 231,4 \text{ K}$ ) e a densidade do nível de Fermi ( $N(\epsilon_F) \sim 0,41 \text{ eV}^{-1} \text{átomos}^{-1}$ ), sendo que os valores obtidos são aproximadamente aos observados para um material com imperfeições amorfas, tal como o  $\text{SiO}_2$ , que apresenta o mesmo comportamento [72], [73]. Tais valores também foram reportados previamente por Tachibana e Takayama-Muromachi [74], para o sistema  $0,675 \text{ PMN} - 0,325 \text{ PT}$ .



**Figura 6.1.2** – Ajuste linear do calor específico a baixas temperaturas da forma  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ , onde  $\alpha$  é contribuição eletrônica e  $\beta$  contribuição vibracional da rede para o PMN-PT na condição elétrica Poled e Unpoled.

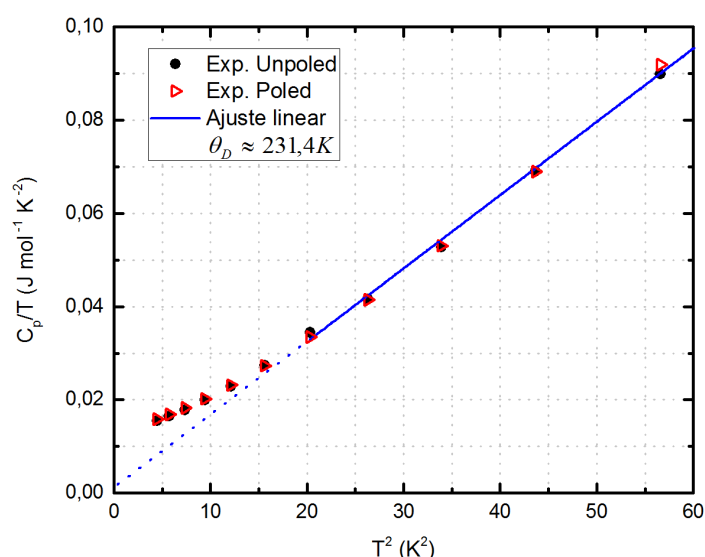
O processo de sinterização das cerâmicas ferroelétricas é um tratamento térmico que permite aumentar a rigidez mecânica da amostra. Este processo sujeita o material a temperaturas relativamente elevadas, em que ocorrem mudanças na forma-volume dos poros e dos grãos [46], [75]. A porosidade é um defeito que deve ser minimizado para maximizar o estado de polarização elétrica da amostra, como também as propriedades dielétricas e piezoelétricas [65], [76]–[78]. No entanto, a altas temperaturas não significa a redução total da porosidade, ao contrário, podem produzir-se fraturas e degradação do corpo cerâmico.

Quando a cerâmica ferroelétrica está sob campo elétrico amplifica-se o estresse próximo aos poros, levando a um aumento nas tensões microscópicas. Isto sugere um aumento do estresse devido a uma maior fração volumétrica de poros na cerâmica de PMN-PT [77], [78]. O aumento do estresse pode inibir a dinâmica das paredes do domínio e diminuir a polarização elétrica remanente nos grãos ferroelétricos durante o processo de poling. Para nosso caso observamos que amostra sofreu uma despolarização ou uma maior resistência as correntes elétricas devida à porosidade presente no material.

Os materiais ferroelétricos, tanto monocristais como cerâmicas densificadas, dividem-se em duas classes que dependem do comportamento térmico em baixas

temperaturas. A primeira classe correspondem a materiais que apresentam defeitos estruturais como um vidro-cerâmico ou “glass-like”, sendo imperfeições amorfas intrínsecas mesmo após do processamento. Estas imperfeições geram anomalias na resposta do calor específico que se devem a uma contribuição de fônons nanoacústicos de baixas frequências, no qual coexistem nanoregiões polares com os domínios ferroelétricos [66], [74], [72]. A segunda classe exibe uma estrutura cristalina bem definida sem anomalias [79]–[81]. Exemplos desses materiais com as imperfeições tipo vidro são:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  {**PMN**},  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  {**PMT**},  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$  {**PLZT**} e o sistema ferroelétrico binário de  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  para  $0 \leq x \leq 0,325$ , [79]–[81]. Entretanto as composições de **PMN-PT** para  $0,56 \leq x \leq 1$  apresentam o comportamento do segundo caso, sendo estruturas cristalinas sem imperfeições amorfas detectadas [74].

A [Figura 6.1.3](#) mostra uma anomalia no calor específico de  $C_p/T$  em baixas temperaturas entre  $5 \text{ K}^2$  a  $20 \text{ K}^2$  ( $\sim 2,0 \text{ K}$  a  $\sim 5 \text{ K}$ ) do PMN-PT nas condições Poled e Unpoled. Esse defeito sugere que a nossa amostra apresenta imperfeições amorfas na microestrutura, o qual não se evidenciou através do DRX<sup>30</sup> a temperatura ambiente. Essa resposta foi reportada para a mesma composição de PMN-PT [74], cuja imperfeição presente no material corresponderia a fase de PMN [79]–[81].



**Figura 6.1.3** – Anomalia exibida através do calor específico  $C_p/T$  vs.  $T^2$  em baixas temperaturas, entre  $5 \text{ K}^2$  a  $20 \text{ K}^2$  ( $\sim 2 \text{ K}$  a  $\sim 5 \text{ K}$ ) do PMN-PT na condição elétrica Poled e Unpoled.

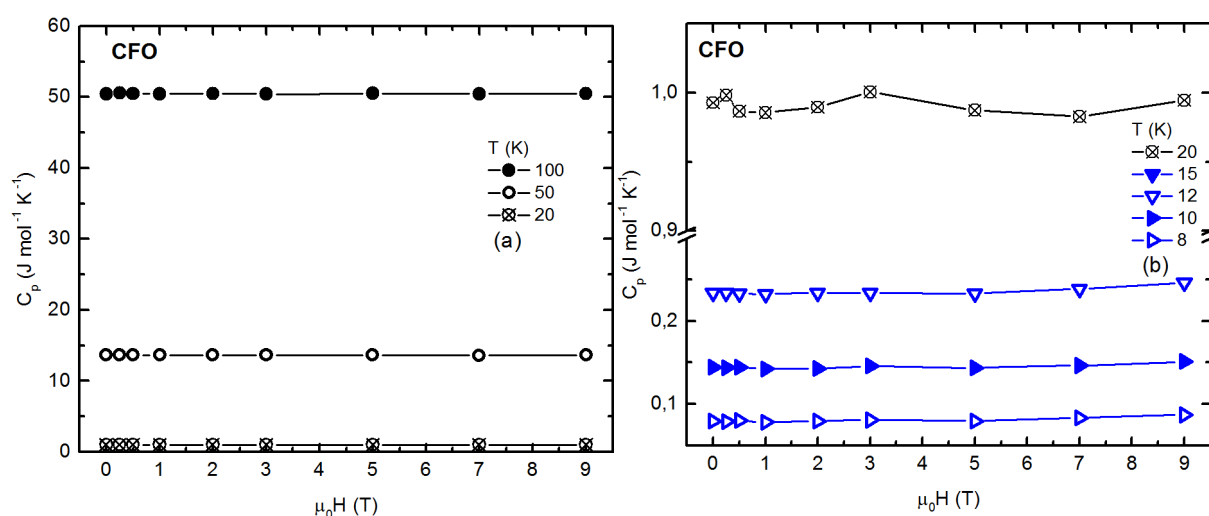
<sup>30</sup> Ver capítulo 3, Figura 3.1.1 – DRX.

Normalmente, o conjunto de todas as composições binárias do PMN-PT que apresenta as maiores propriedades dielétricas, piezoelétricas e ferroelétricas são para a concentração  $x = 0,325$ . Há diferentes estudos teóricos para explicar a origem desse comportamento e a influência e a contribuição dos defeitos amorfos sobre as propriedades dielétricas e piezoelétricas dos sistemas ferroelétricos de PMN, PMN-PT,  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  para cada uma das composições respectivas [82]–[86], mas não é o objetivo de discussão nesta tese.

## 6.2 Calor específico da fase ferrimagnética CFO

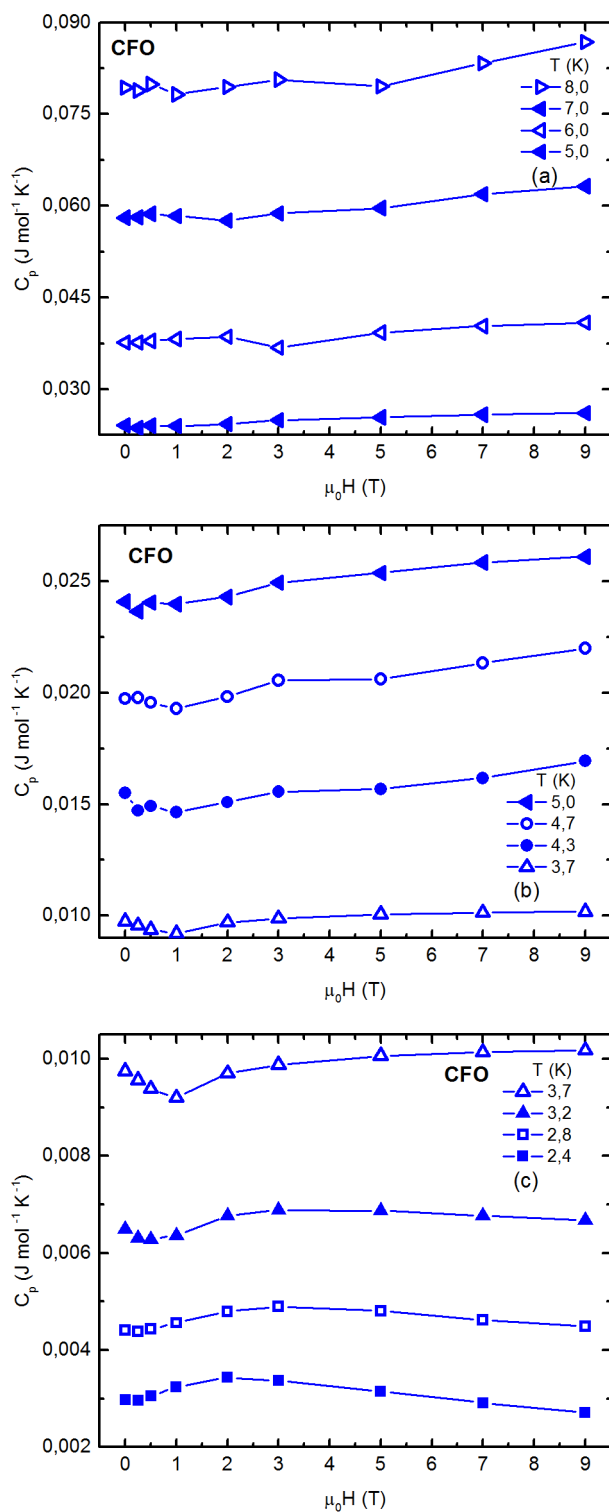
### 6.2.1 Calor específico em função do campo magnético ( $C_p \times H$ )

A [Figura 6.2.1](#) (a) - (b) e a [Figura 6.2.2](#) (a) - (c) apresentam as curvas do calor específico em função do campo magnético ( $C_p \times H$ ) a diferentes valores de temperatura para uma amostra de ferrita de cobalto (CFO). A partir desses resultados pode-se observar que não existem mudanças significativas na faixa de temperatura entre ~20 K a ~100 K. Para a faixa entre ~2,4 K a 5,0 K é observada uma pequena variação dos valores de  $C_p$ , o qual, possivelmente, está associado ao comportamento das deformações mecânicas pelo efeito magnetoestritivo em baixos e altos campos magnéticos [53], [54], [87].



**Figura 6.4.1** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) na faixa de temperatura de 20 à 100 K (a) e de 8 à 20 K (b) para o CFO.

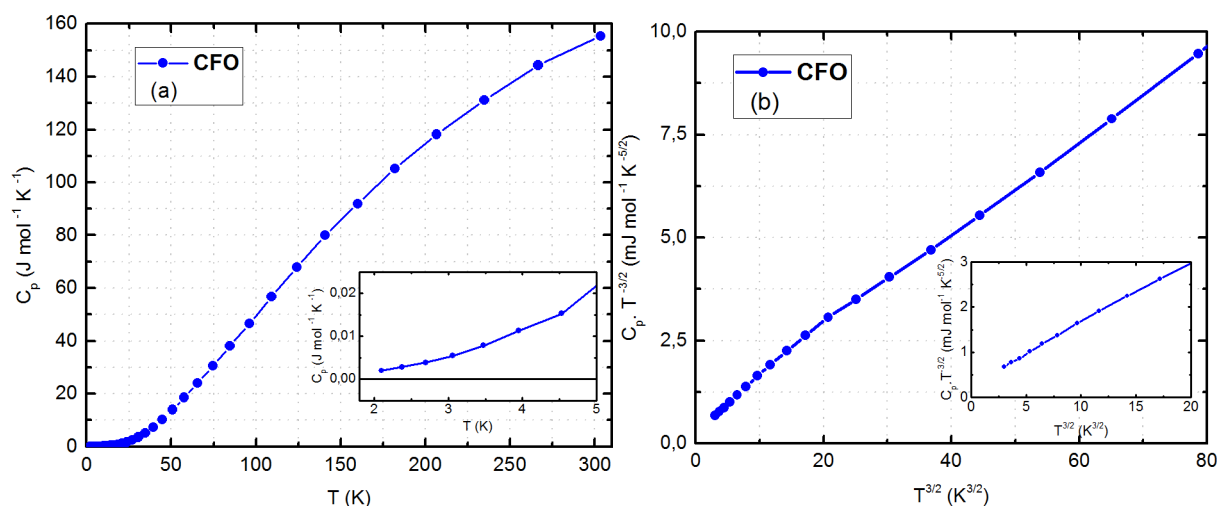




**Figura 6.2.5** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_{p,xH}$ ) às temperaturas de 5 a 8 K (a), 3,7 a 5,0 K (b) e 2,4 a 3,7 K (c) para CFO.

## 6.2.2 Calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ )

A [Figura 6.2.3 \(a\)](#) apresenta os resultados do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) com campo magnético igual a zero para a amostra de ferrita de cobalto (CFO). A medida foi realizada no calorímetro do PPMS variando a temperatura entre 2,0 K a 300 K. A [Figura 6.2.3 \(b\)](#) mostra o comportamento típico de onda de spin de um sistema ferrimagnético para a faixa de temperatura entre  $\sim 3,0 \text{ K}^{3/2}$  a  $\sim 20 \text{ K}^{3/2}$  ( $\sim 2,0 \text{ K}$  a  $\sim 7,5 \text{ K}$ ). Ambos resultados do calor específico, para toda a faixa de temperatura, não mostraram a existência de nenhum tipo de anomalia sobre a amostra.

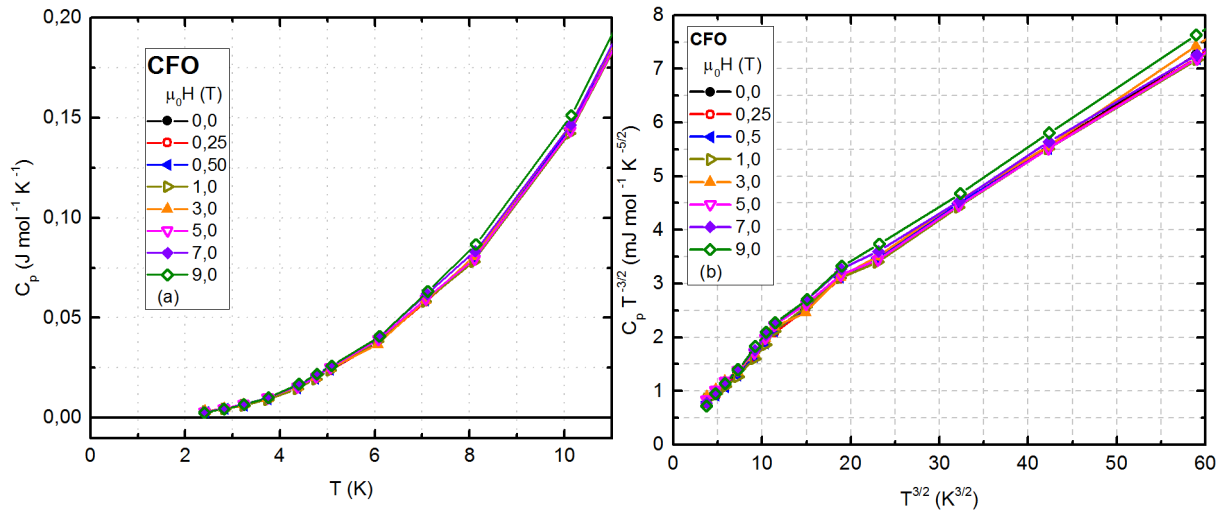


**Figura 6.6.7** – Calor específico em função da temperaturas (a) e comportamento típico de ondas de spin de um ordenamento ferrimagnético a campo magnético nulo para a Ferrita de Cobalto (CFO).

A partir dos resultados da seção 6.2.1, foram construídas as curvas de calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) para cada valor de campo magnético.

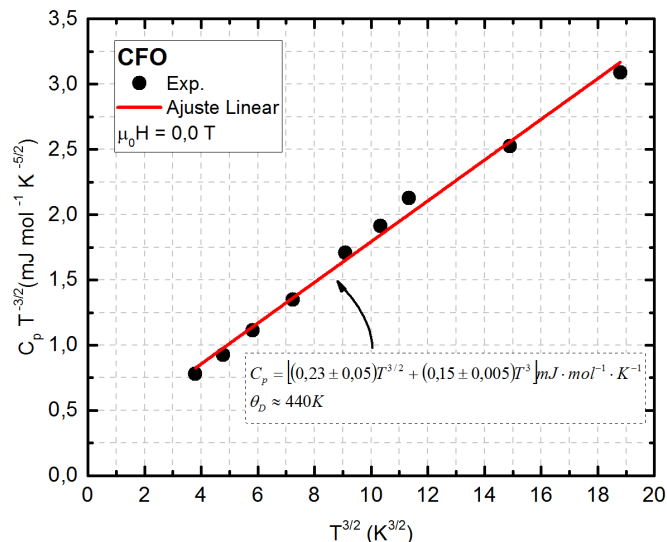
Na figura 6.2.2.2 (a) pode-se observar o comportamento do calor específico ( $C_p \times T$ ) em baixas temperaturas. Nota-se que em todo intervalo de temperatura não foi observado diferenças entre os valores de  $C_p$  a campo magnético constante. A [Figura 6.2.2.2 \(b\)](#) mostra que o comportamento onda de spin da forma  $C_p/T^{3/2}$  vs.  $T^{3/2}$  na faixa de temperatura entre  $\sim 4,0 \text{ K}^2$  a  $\sim 18 \text{ K}^2$  ( $2,0 \leq T \leq 5,0$ ), sem apresentar mudanças

significativas no comportamento onda de spin para cada valor de campo magnético, como o esperado para esse sistema.



**Figura 6.8.4** – Comparação do calor específico em baixas temperaturas ( $C_{pX.T}$ ) para diferentes valores de campo magnético constante na Ferrita de Cobalto (CFO).

A Figura 6.2.2.3 apresenta o ajuste linear do calor específico em função  $T^{3/2}$ , sendo da forma  $C_p/T^{3/2}$  vs.  $T^{3/2}$  na faixa de temperatura entre  $\sim 4,0 \text{ K}^2$  a  $\sim 18 \text{ K}^2$  ( $\sim 2,0 \text{ K}$  a  $\sim 5,0 \text{ K}$ ) a campo magnético igual a zero do CFO. Pode-se observar os parâmetros magnético ( $\alpha_M \sim 0,23 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-5/2}$ ) e da rede ( $\beta \sim 0,15 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ) obtidos pelo ajuste linear, no qual a temperatura de Debye é  $\theta_D \sim 440 \text{ K}$ . Tais valores são esperados para um sistema ferrimagnético de estrutura espinélio como a ferrita de cobalto [57], [59], [88].



**Figura 6.9.5** – Calor específico  $C_p/T^{3/2}$  em função da temperatura  $T^{3/2}$  a campo magnético constante para a Ferrita de Cobalto (CFO).

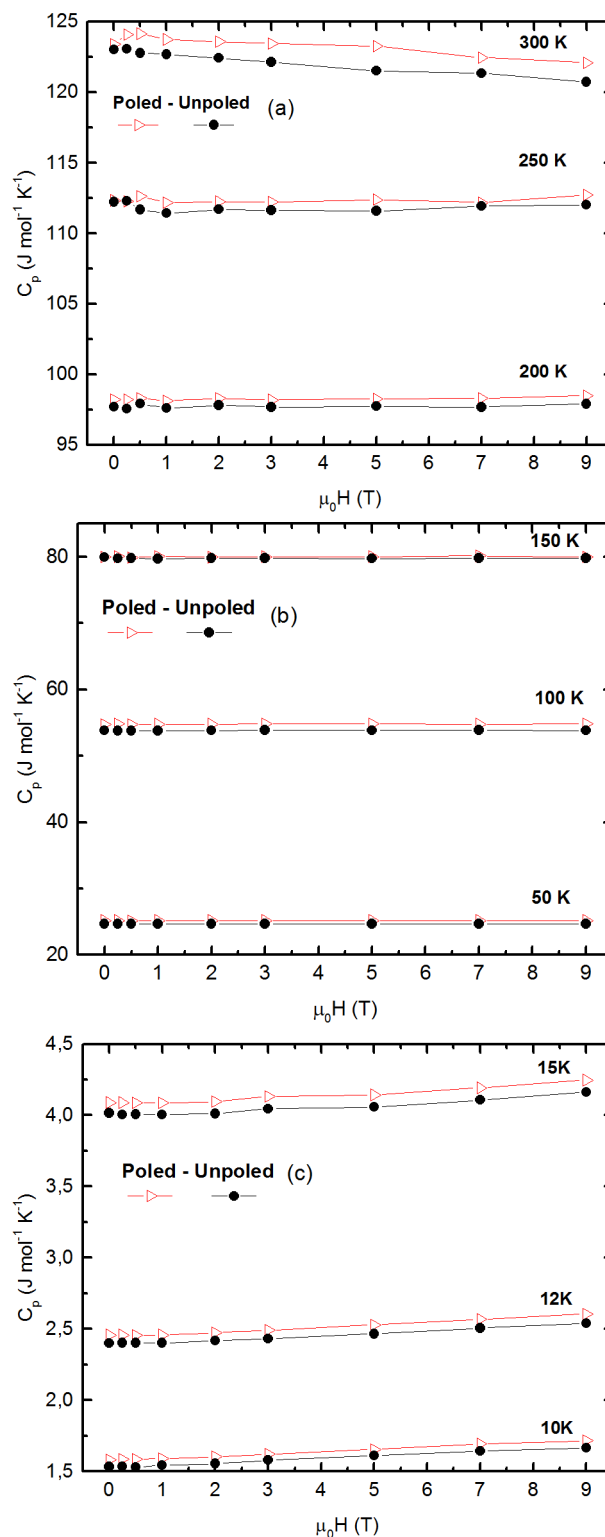
## 6.3 Calor específico do compósito multiferroico PMN-PT/CFO

### 6.3.1 Calor específico em função do campo magnético ( $C_p \times H$ )

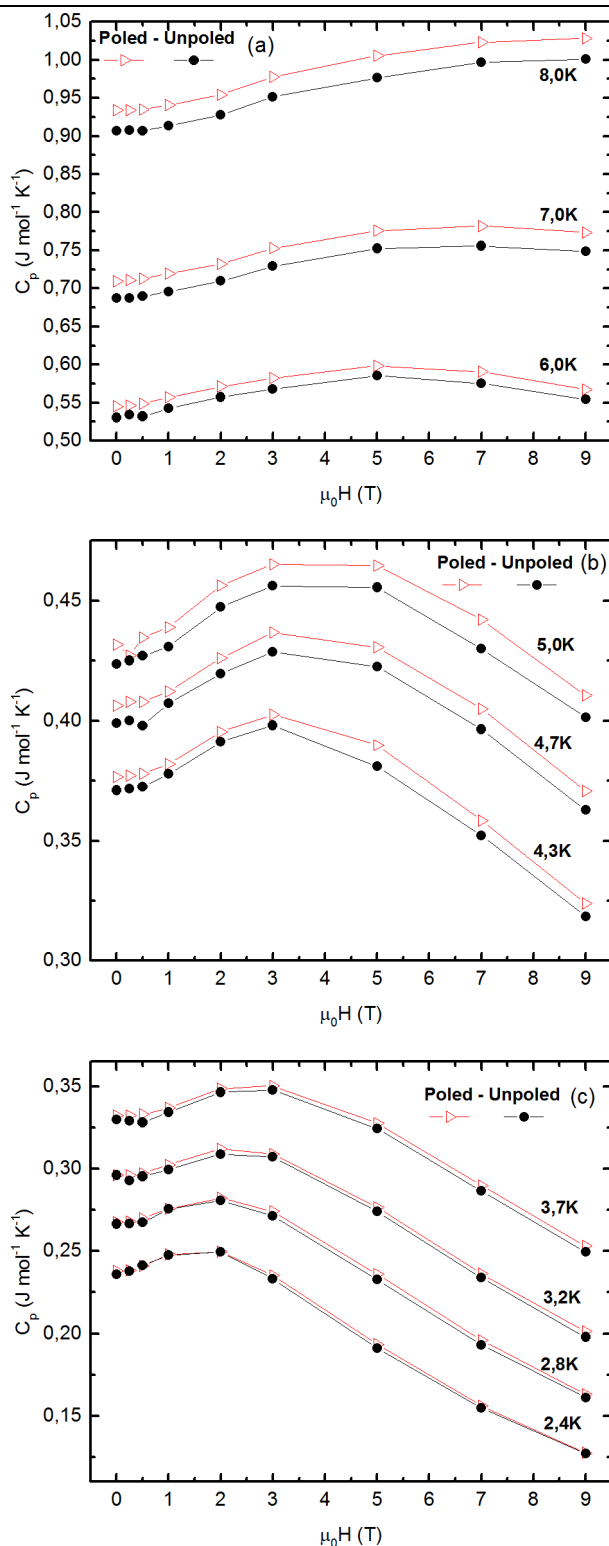
As medidas de calor específico em função do campo magnético aplicado ( $C_p \times H$ ) a temperatura constante do compósito PMN-PT/CFO na condição elétrica Unpoled (0 KV/cm) e Poled (20 KV/cm) são apresentadas nas Figuras 6.3.1 e 6.3.2, realizadas através do calorímetro do PPMS na faixa de temperaturas de 2,4 K a 300 K. Pode-se observar que existem diferenças entre os valores  $C_p$  (**Unpoled**) e  $C_p$  (**Poled**), mostrando um aumento para o calor específico  $C_p$  (**Poled**) no range de temperaturas entre 4,3 K a 300 K, no entanto para o range de temperaturas de 2,4 K a 3,7 K esse efeito não foi apreciável.

Essas diferenças sugerem que o aumento de calor específico na condição **Poled**, pode ser atribuído a uma distorção localizada no sítio octaédrico da ferrita de cobalto, devido a mudança parcial de valência eletrônica de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  do processo redox controlado pelo campo elétrico aplicado, o qual geraria uma deformação por extensão trigonal do sítio octaédrico, apresentando um maior volume na estrutura cristalina por defeito induzido, como mostrado na Figura 6.3.3, no qual os raios iônicos dos  $Fe^{2+}$  (0,78 Å) são maiores que os de  $Fe^{3+}$  (0,64 Å).

A Figura 6.3.1, as curvas de  $C_p \times H$  apresentam um valor máximo em função do campo magnético aplicado, entre 4 a 5 T, para a faixa de temperatura entre ~2,4 K a ~10 K. Acima desses valores de campo magnético, os valores de  $C_p$  começam a diminuir, tanto na condição Poled como Unpoled. Esse comportamento pode ser atribuído a deformação mecânica do CFO, devido a uma expansão magnetoestrictiva reforçada pelo  $Fe^{2+}$  na direção <111> em competição com a deformação do  $Co^{2+}$  nos sítios octaédricos e a diminuição é atribuída a uma contração magnetoestrictiva do  $Co^{2+}$  na direção <100> no mesmo sítio equivalente [45], [53], [66]. No caso de altas temperaturas o comportamento magnetoestrictivo corresponde a uma contração mecânica das dimensões da ferrita de cobalto [45].



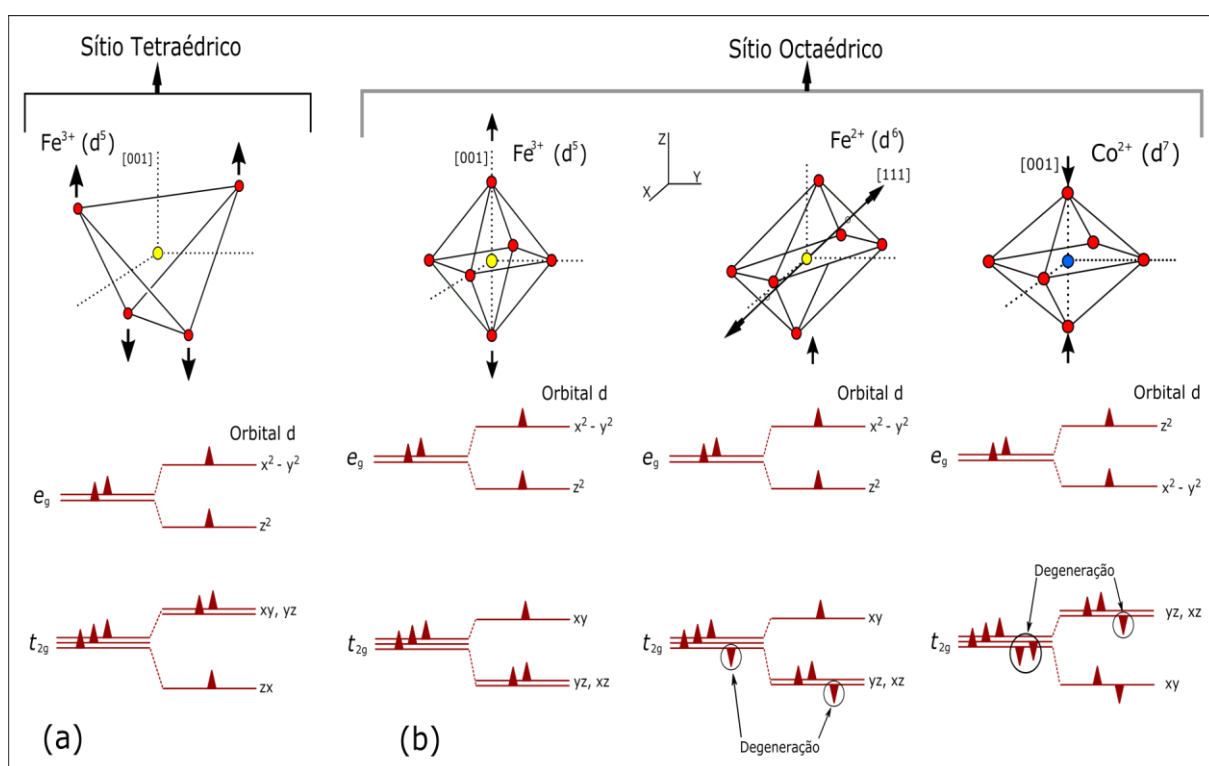
**Figura 6.10.1** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) às temperaturas de 200 a 300 K (a), 50 a 150 K (b) e 10 a 15 K (c) para o PMN-PT/CFO na condição Poled e Unpoled.



**Figura 6.11.2** – Calor específico em função do campos magnético ( $C_p \times H$ ) às temperaturas de 6 a 8 K (a), 4,3 a 5,0 K (b) e 2,7 a 3,7 K (c) para o PMN-PT/CFO na condição Poled e Unpoled.

Na [Figura 6.3.3](#) apresenta-se a comparação das ocupações nos níveis de energia e a direção de contração e extensão da ferrita de cobalto, para íons de  $\text{Fe}^{3+}$ ,

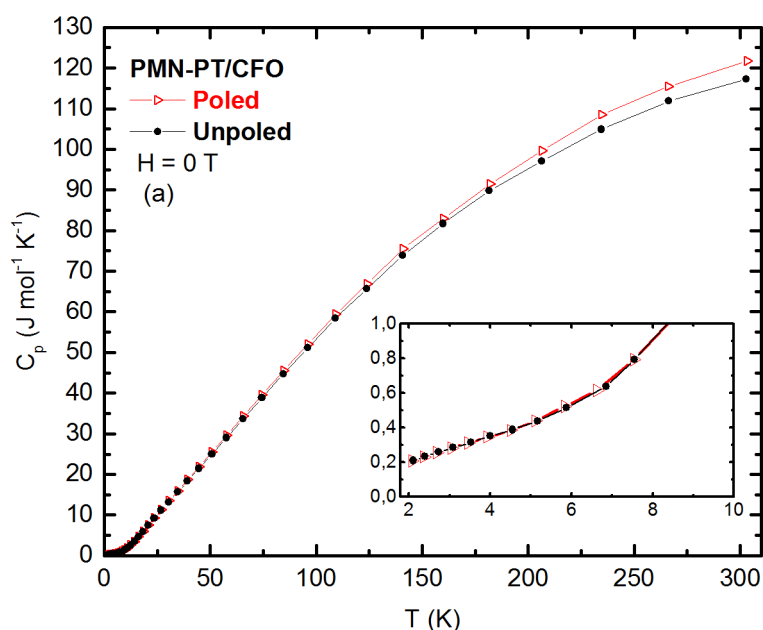
$\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , nos respectivos sítios tetraédrico e octaédrico. Para as ferritas é bem sabido que existe o estado misto no qual ambos sítios podem ser ocupados, mas no sítio tetraédrico é bem menor que no sítio octaédrico. Há uma abertura dos orbitais no  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na banda  $t_{2g}$ , a qual corresponde a uma degenerescência, devida a uma distorção que sofre a estrutura do  $\text{Co}^{2+}$ , de igual forma no  $\text{Fe}^{2+}$ . O mesmo efeito aparece também nas estruturas de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  enquanto esse efeito não é observado para o sistema de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [53], [57], [59], [88].



**Figura 6.12.3** – Comparação das estabilizações dos orbitais  $\text{Fe}^{3+} (d^5)$ ,  $\text{Fe}^{2+} (d^6)$  e  $\text{Co}^{2+} (d^7)$  nos sítios tetraédrico (a) e octaédrico (b) na Ferrita de Cobalto (CFO) mostrando a direção da contração e extensão. (Fonte: Adaptado de [53])

### 6.3.2 Calor específico em função da temperatura para o compósito multiferroico

As medidas de calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) a campo magnético nulo ( $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ ) para o compósito de PMN-PT/CFO, na condição **Unpoled** (0 KV/cm) e **Poled** (20 KV/cm), são apresentadas na Figura 6.3.4, mostrando uma diferença nas duas condições de polarização elétrica, sendo maior para  $C_p$  (**Poled**). Como foi discutido anteriormente, o aumento de  $C_p$  (**Poled**), deve-se a deformação no sítio octaédrico pelo íon de  $\text{Fe}^{2+}$  da ferrita de cobalto.

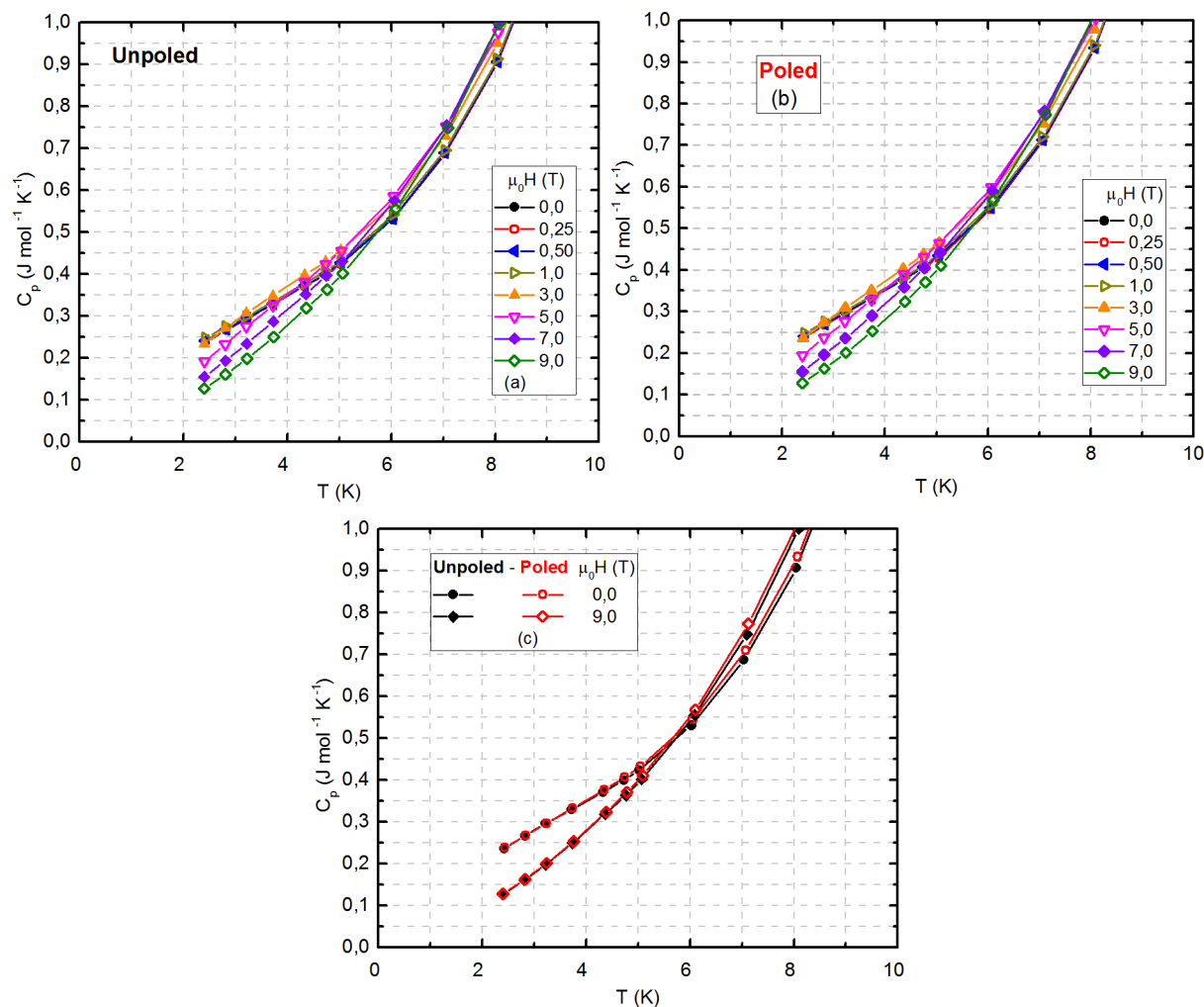


**Figura 6.13.4** – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) a campo magnético nulo, para o PMN-PT/CFO na condição elétrica Poled e Unpoled.

A Figura 6.3.5 apresenta as curvas de  $C_p \times T$  para diferentes valores de campo magnético constante do compósito PMN-PT/CFO na condição **Unpoled** (a) e **Poled** (b). Pode-se observar que para o range de temperaturas de  $\sim 2,0 \text{ K}$  a  $\sim 5,0 \text{ K}$ , apresenta uma resposta dinâmica que é acompanhada de uma diminuição nos valores de calor específico para altos campos magnéticos em ambas condições. Além disso, não é



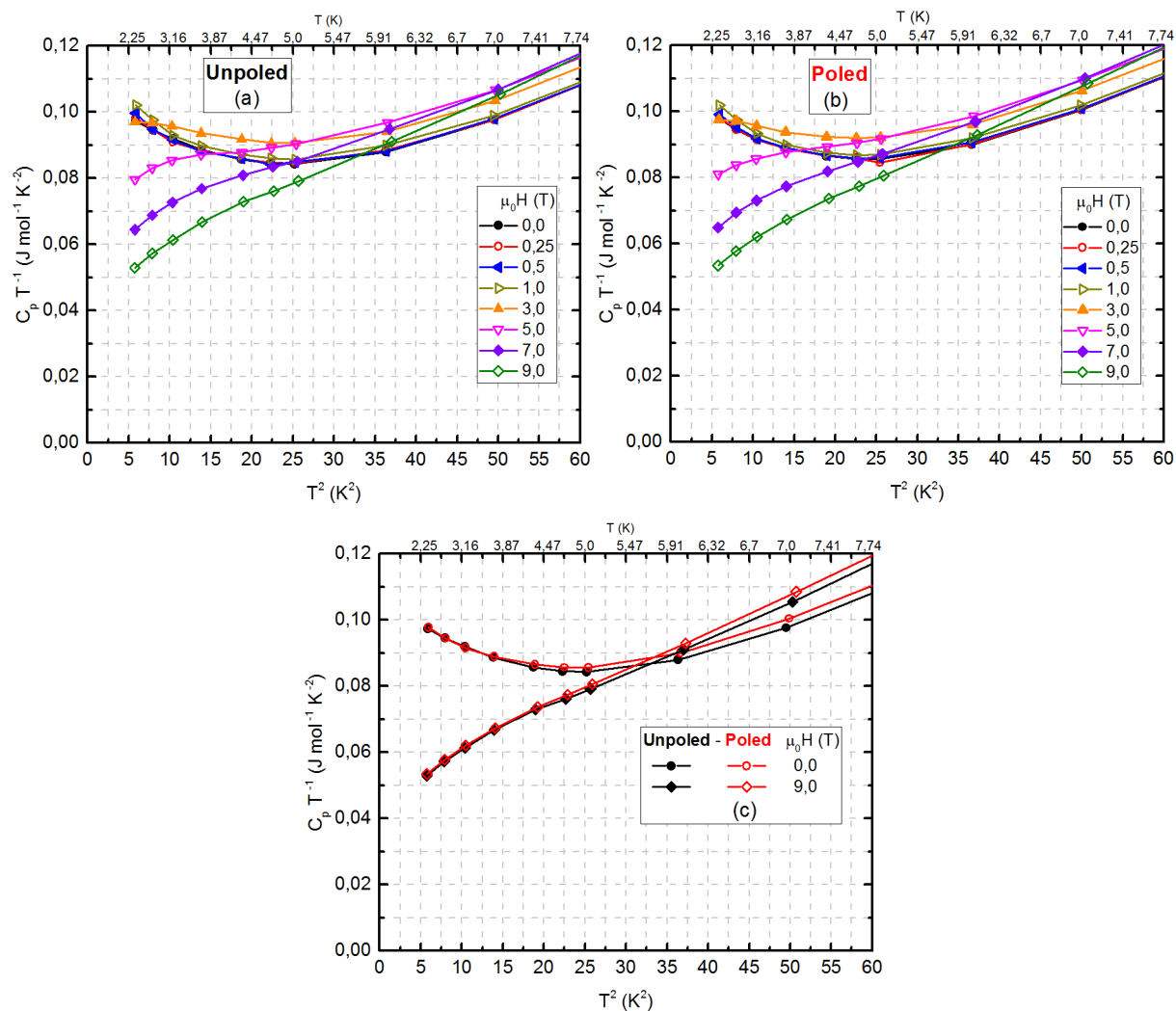
observada a influência da condição de polarização elétrica nessa faixa de temperatura para o calor específico, como mostrado na [Figura 6.3.2.2 \(c\)](#).



**Figura 6.14.5** – Comportamento de  $C_p \times T$  em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a Comparação do  $C_p \times T$  sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO para os valores de campo em 0,0 T e 9,0 T (c).

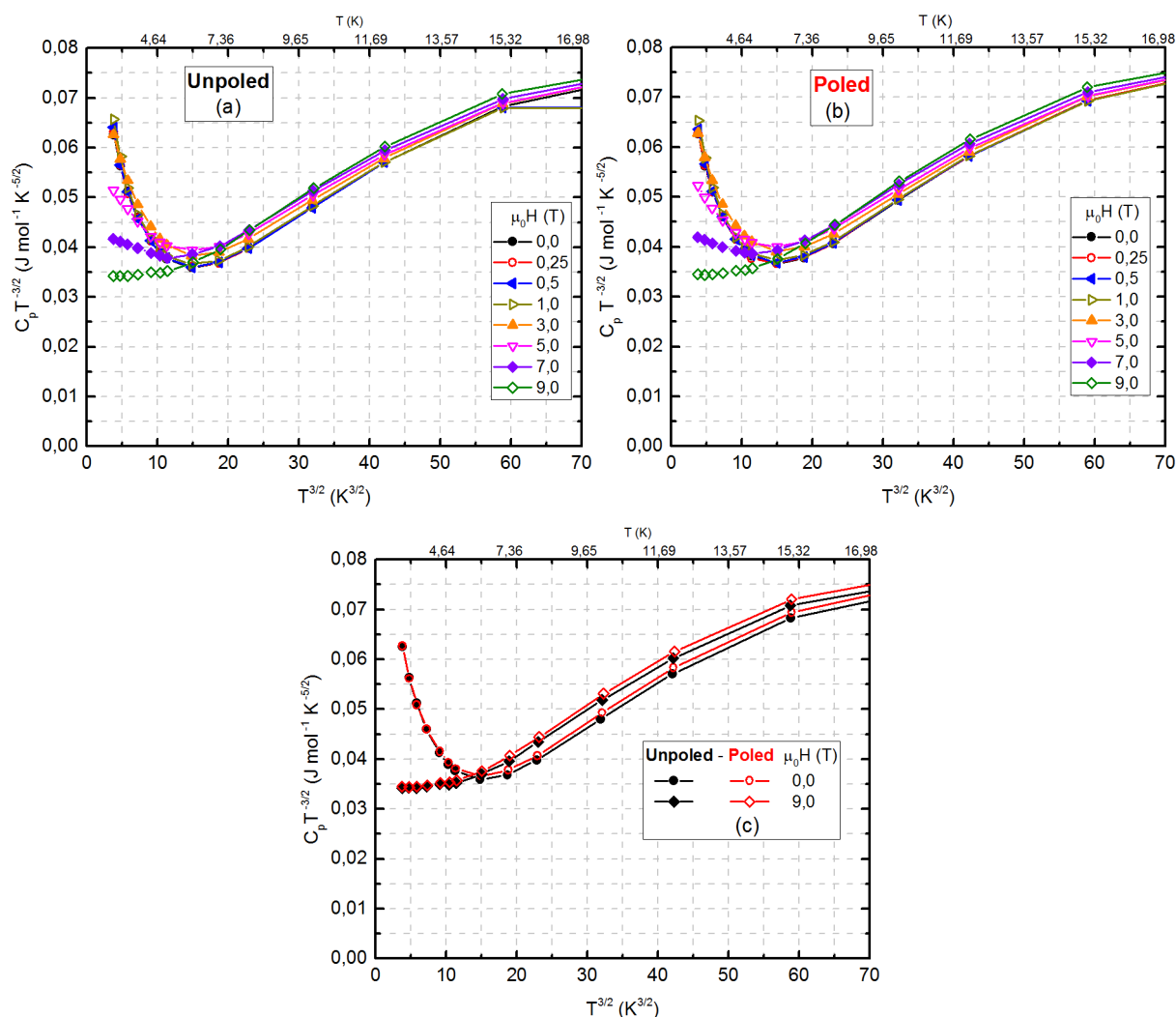
A [Figura 6.3.6](#) apresenta as curvas de  $C_p T^{-1} \times T^2$  para diferentes valores de campo magnético constante do compósito PMN-PT/CFO na condição **Unpoled** (a) e **Poled** (b). Pode-se observar uma anomalia que sofre uma diminuição, mostrando um comportamento quase linear, relativamente para altos campos magnéticos, na faixa de temperaturas entre ~2,0 K a ~5,0 K. Além disso, a resposta anômala não modifica o comportamento sob condição elétrica nesse range de temperaturas, como

aconteceu às temperaturas maiores a ~5,0 K, sendo indistinguível a condição, como mostrado na [Figura 6.3.2.3 \(c\)](#).



**Figura 6.15.6** – Comportamento de  $C_p T^{-1} x T^2$  em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a Comparação do  $C_p T^{-1} x T^2$  sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO (c).

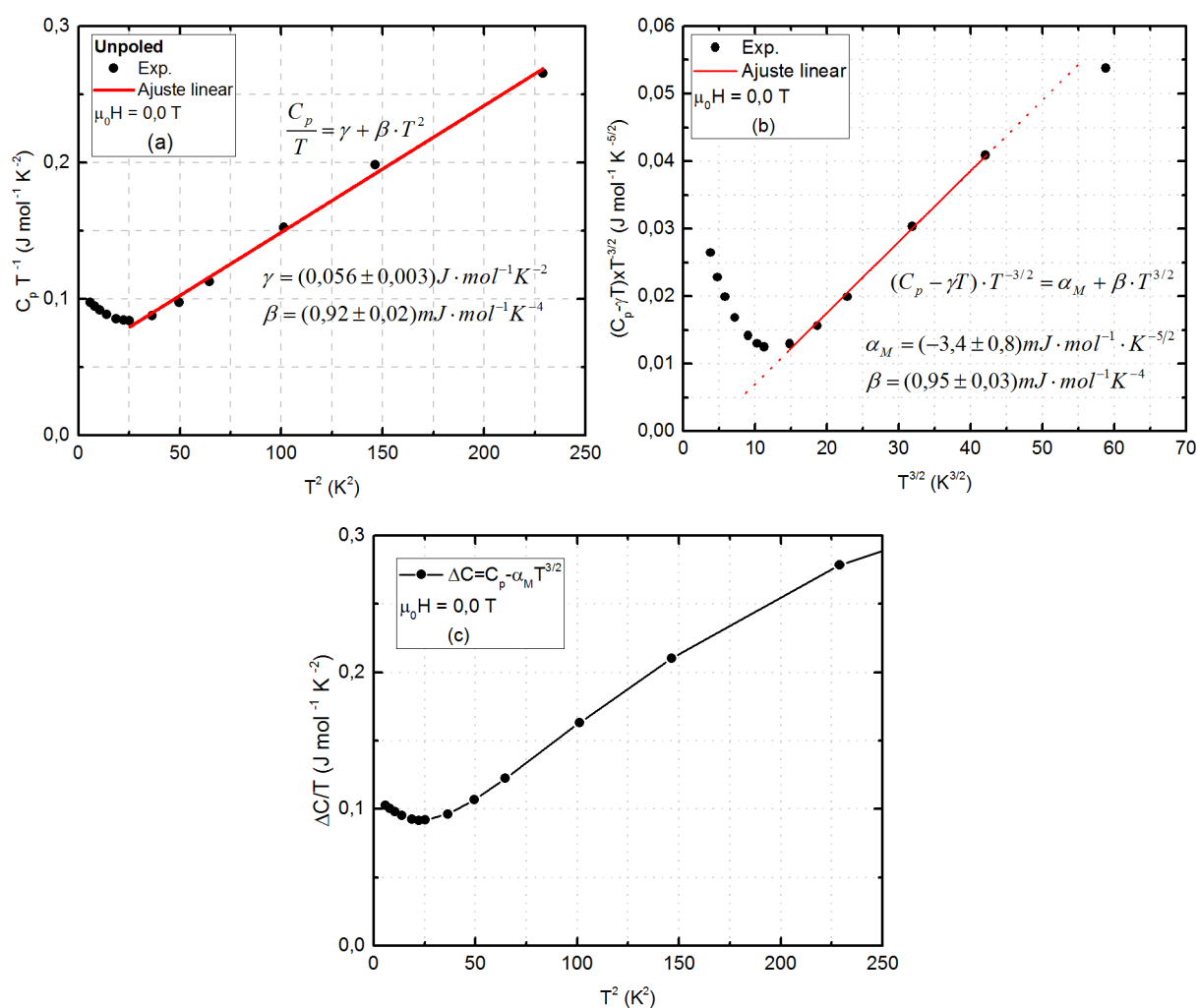
A [Figura 6.3.7](#) apresenta as curvas de  $C_p T^{3/2} x T^{3/2}$  para diferentes valores de campo magnético constante do compósito PMN-PT/CFO na condição **Unpoled** (a) e **Poled** (b) que correspondem aos efeitos da contribuição magnética onda de spin. Pode-se observar que para o range de temperaturas de ~2,0 K a ~5,0 K, apresenta o mesmo efeito anômalo que de igual forma sofre a diminuição para altos campos magnéticos. Essa resposta anômala não se modifica sob condição elétrica **Poled**, como mostrado na [Figura 6.3.2.4 \(c\)](#).



**Figura 6.16.7** – Comportamento de  $C_p T^{-3/2}$  em função campo magnético constante para o compósito multiferroico nas condições Unpoled (a) e Poled (b), e a Comparação do  $C_p T^{-3/2}$  sob as condições Poled e Unpoled do PMN-PT/CFO (c).

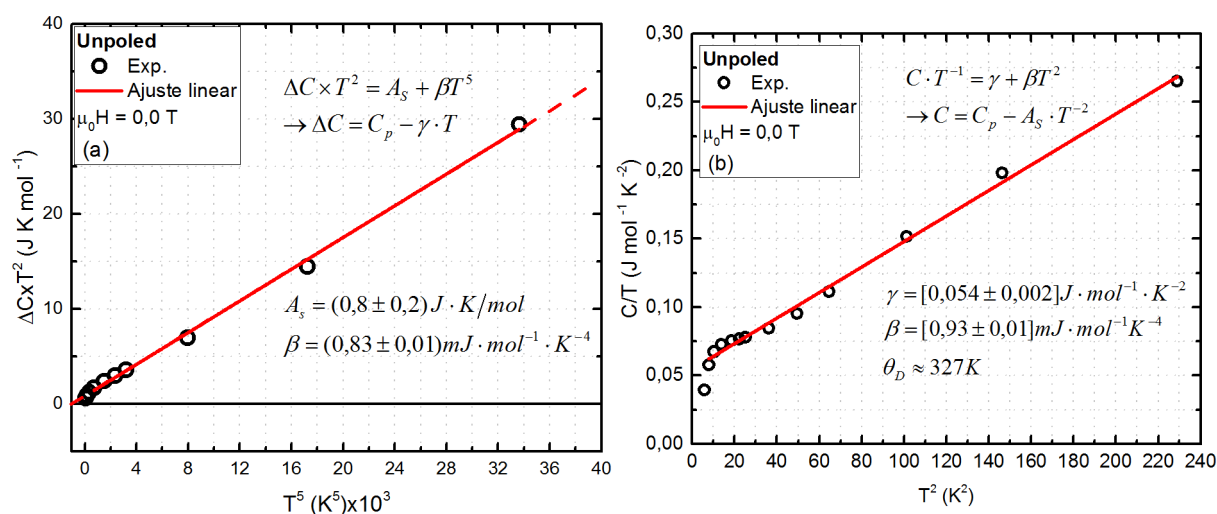
Conforme discutido anteriormente das [Figuras 6.3.6](#) e [6.3.7](#), podemos estabelecer duas possíveis situações para encontrar a origem da anomalia no calor específico total em função da temperatura do PMN-PT/CFO para range de 2,0 K a 5,0 K: A contribuição pode ser uma anomalia magnética pelas interações onda de spin da fase ferrimagnética no compósito (i), ou (ii), uma anomalia tipo Schottky devido a dois ou mais níveis de energia muito próximos na rede dos spins, atribuída as distorções localizadas na estrutura cristalina espinélio [88], [89], para ambas condições elétricas a baixas temperaturas.

**Situação (i):** A **Figura 6.3.8** apresenta o ajuste linear dos valores do calor específico da forma  $C_p/T$  vs.  $T^2$  a campo magnético nulo do compósito multiferroico, para obter as contribuições  $\gamma$  e  $\beta$  (a). Assim, subtraindo a contribuição eletrônica - ( $\gamma$ ) no valor total de  $C_p$ , obtermos a diferença  $\Delta C = C_p - \gamma T$ , para encontrar a contribuição magnética - ( $\alpha_M$ ) pelo ajuste linear  $\Delta C/T^{3/2}$  vs.  $T^{3/2}$  (b). Pode-se observar que o efeito anômalo continua, mesmo subtraindo a contribuição eletrônica e magnética no valor total de  $C_p$ , sendo  $(\Delta C - \alpha_M T^{3/2})/T$  (c), este método não mostra a origem da causa da anomalia. Portanto, isto sugere que, possivelmente, a anomalia do  $C_p$  corresponde a outro tipo de contribuição.



**Figura 6.17.8** – Ajuste linear  $C_p T^{-1} \times T^2$  (a),  $\Delta C/T^{-3/2} \times T^{3/2}$  (b) e comportamento de  $C_p$  sem as contribuições eletrônica e magnética ( $\Delta C - \alpha_M T^{3/2}$ ) (c), para PMN-PT/CFO na condição Unpoled, no range de ~ 5,0 K a ~10 K, a campo magnético nulo.

**Situação (ii):** Substituindo o coeficiente  $\gamma$ , obtido anteriormente da situação (i), na equação (2.2.4.17)<sup>31</sup>, a Figura 6.3.9 apresenta o ajuste linear esperado,  $(\Delta C \times T)$  vs.  $T^5$  na faixa de temperaturas entre ~2,0 K a ~5,0 K para compósito PMN-PT/CFO (a). Subtraindo o valor de  $A_s$  do calor específico total, obtido pelo ajuste linear, podemos observar um melhor ajuste linear de  $C/T$  vs.  $T^2$ , no qual foram obtidos os valores de  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\theta_D$  na faixa de temperaturas entre ~2,0 K a ~15 K. No entanto, ao subtrair essa contribuição do tipo Schottky no valor total de  $C_p$  e obter o ajuste linear, podemos observar que aparece um pequeno desvio, o qual, possivelmente, corresponde aos defeitos da fase ferroelétrica influenciando nas contribuições da rede e a magnética da fase ferrimagnética.



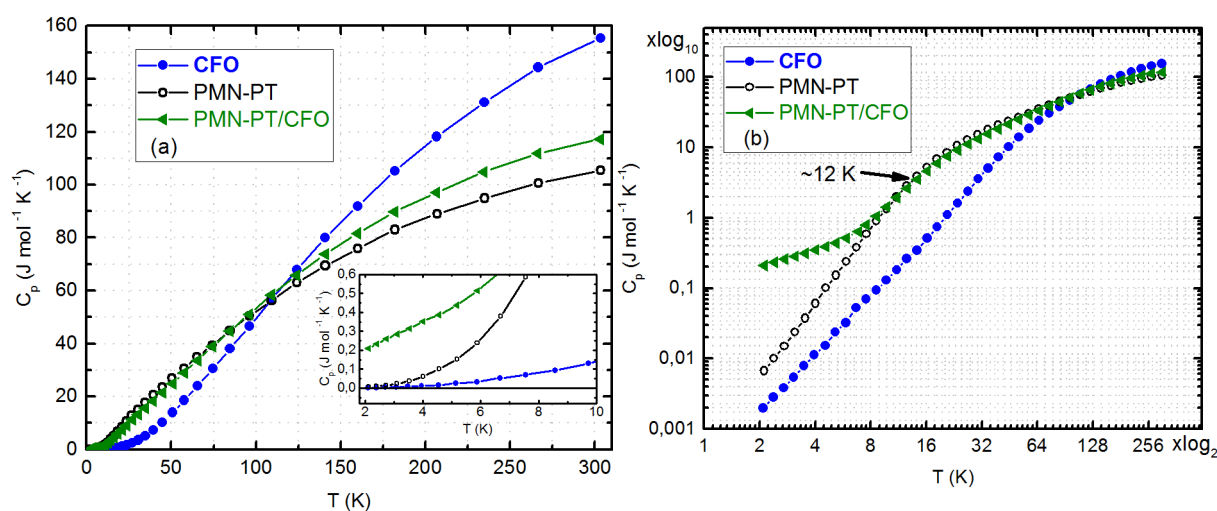
**Figura 6.18.9** – Ajuste linear de  $\Delta C \cdot T^2$  vs.  $T^5$  (a) e  $C/T$  vs.  $T^2$  (b) no range ~ 2,0 K a ~ 15 K para o compósito multiferroico na condição Unpoled a campo magnético nulo.

Em todo processo por deformação térmica (ou strain térmico), a perovskita de PMN-PT apresenta uma contração mecânica de suas dimensões em baixas temperaturas, se transformando em um material mais rígido [90], [91], ao contrário da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), a qual apresenta uma expansão térmica com a diminuição da temperatura [70], [92], [93]. Portanto, a fase ferrimagnética do compósito multiferroico sofre um estresse adicional devido a matriz que envolve os

<sup>31</sup> Equação(2.2.4.17):  $C_p = \frac{A_s}{T^2} + \gamma T + \beta T^3$ . Capítulo 2 – Seção 2.2.4.5: Calor específico Schottky.

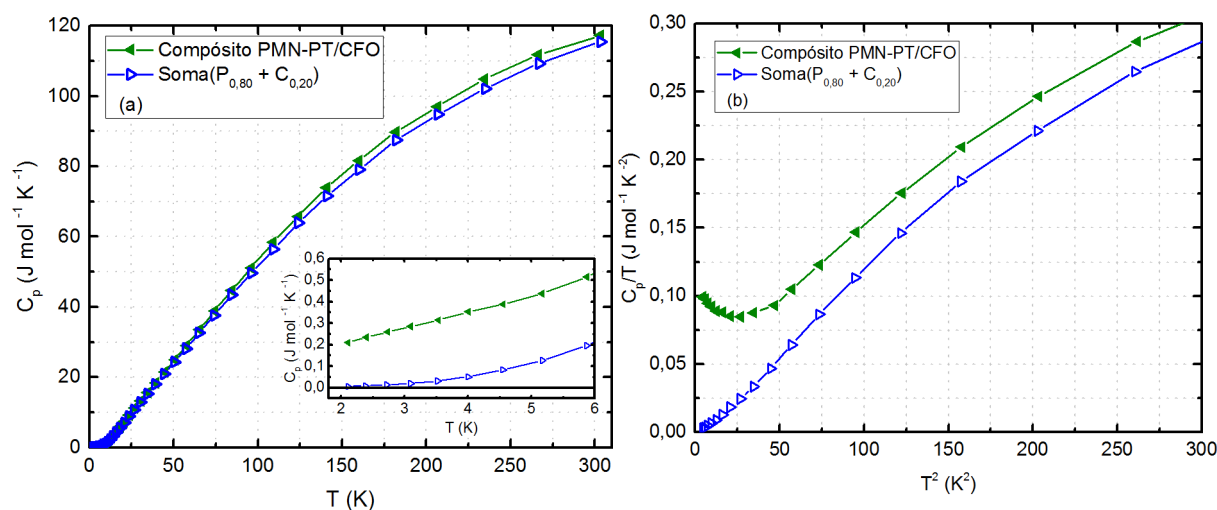
grãos magnéticos. Esse estresse geraria uma deformação mecânica das dimensões que levariam a possíveis distorções da rede para o  $\text{Co}^{2+}$  no sítio octaédrico na ferrita. Essas distorções criam uma degenerescência nos níveis do  $\text{Co}^{2+}$  na banda do orbital  $t_{2g}$  [53], [66]. O mesmo efeito anômalo foi observado para os óxidos de  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  [88], e composto multiferroico particulado de  $(1-x)\text{LaNiO}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , para  $x = 10, 15$  [89]. Essa resposta anômala não é observada para a amostra de ferrita de cobalto, a qual consegue-se expandir livremente sem influências externas sobre ela.

Dessa forma, levando em consideração as discussões anteriores, na Figura 6.3.10 (a) apresenta-se a comparação dos calores específicos em função da temperatura das amostras de PMN-PT, CFO e composto PMN-PT/CFO. Podemos observar que à baixas temperaturas as amostras de PMN-PT e CFO os seus valores de  $C_p$  tendem a zero. Por outro lado, a curva de  $C_p \times T$  para o composto não mostra o mesmo comportamento na mesma faixa de temperatura, como apresentado na figura inserida em (a). Na Figura 6.3.10 (b) apresenta-se a mesma comparação, mas com os valores de  $C_p$  na escala  $\log_{10}$  em função dos valores da temperatura na escala  $\log_2$ . Podemos observar que a curva de  $C_p$  para a amostra composto mostra um comportamento típico de uma material com imperfeições amorfas a baixas temperaturas, como discutimos anteriormente, para o  $\text{SiO}_2$  [72], [73], e, o mesmo comportamento, e similar ao observado no composto multiferroico particulado de  $(1-x)\text{LaNiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $x = 10, 15$  [89].



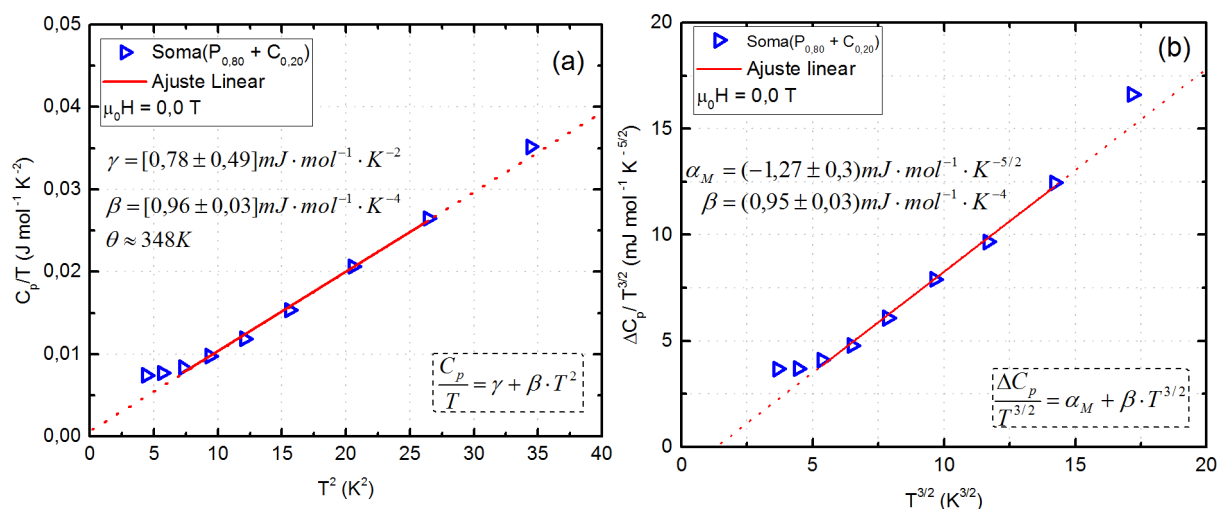
**Figura 6.19.10** – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) a campo magnético nulo, para as amostras de PMN-PT, CFO e PMN-PT/CFO na escala linear (a), e em (b), mesma comparação, mas na escala  $C_p \log_{10}$  vs.  $T \log_2$ . (As fases ferroelétricas na condição Unpoled)

A Figura 6.3.11 apresenta a comparação dos calores específicos em função da temperatura do compósito particulado PMN-PT/CFO e a soma porcentual dos valores de  $C_p$  das amostras de PMN-PT e CFO, sendo a Soma( $P_{0,80}+C_{0,20}$ ). Podemos observar que a baixas temperaturas o sistema Soma( $P_{0,80}+C_{0,20}$ ) apresenta o comportamento esperado, mas que é diferente ao compósito de PMN-PT/CFO (a). Podemos observar também que, da forma  $C_p/T$  vs.  $T^2$  em (b), a anomalia é do compósito e não é devida a soma das fases independentes, mostrando que temos um efeito sinérgico na amostra, indicando que o efeito de strain interfacial, a porosidade e qualquer outros defeitos, as quais estão presentes na amostra do compósito, podem ser a origem do comportamento anômalo observado.



**Figura 6.20.11** – Comparação do calor específico em função da temperatura ( $C_p \times T$ ) a campo magnético nulo, para o PMN-PT/CFO e a soma( $P_{0,80}+C_{0,20}$ ), e, em (b), o comportamento linear da forma  $C_p/T$  vs.  $T^2$ .

A Figura 6.3.12 apresenta o ajuste linear da forma  $C_p/T$  vs.  $T^2$  em (a), e em (b), da forma  $\Delta C/T^{3/2}$  vs.  $T^{3/2}$  para os valores de  $C_p$ -Soma( $P_{0,80}+C_{0,20}$ ). Pode-se observar que o valor  $\gamma$  é aproximado a da fase independente do PMN-PT, e os valores de  $\beta$  e  $\theta_D$  aos do compósito PMN-PT/CFO. No entanto, ao obter a contribuição  $\alpha_M$  não coincide com o da fase independente do CFO. Como discutido anteriormente, os defeitos correspondem as imperfeições amorfas da fase ferroelétrica influenciando nas contribuições da rede e a magnética, tanto no compósito como para o  $C_p$ -Soma( $P_{0,80}+C_{0,20}$ ), o qual dificulta separar corretamente a contribuição magnética no valor total de  $C_p$ .



**Figura 6.21.12** – Ajuste linear da forma  $C_p/T$  vs.  $T^2$  (a) e da forma  $\Delta C_p/T^{3/2}$  vs.  $T^{3/2}$  para os valores do calor de soma(0,80\*P+0,20\*C).

Na Tabela 6.1.1 apresenta-se todos os valores das contribuições eletrônica, da rede, magnética e a temperatura de Debye obtidos através dos ajustes lineares para as amostras de PMN-PT, CFO e PMN-PT/CFO.

**Tabela 6.1.1** – Propriedades térmicas  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\theta_D$  e  $\alpha_M$  das amostras de PMN-PT, CFO e PMN-PT/CFO, como também para a soma dos valores de  $C_p$  das fases independentes soma(P<sub>0,80</sub> + C<sub>0,20</sub>).

Amostra\Propriedade ↓ \ →	$\gamma$ [m] mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	$\beta$ [m] mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>	$\theta_D$ [K]	$\alpha_M$ [m] mol <sup>-1</sup> K <sup>-5/2</sup>
PMN-PT	0,97	1,57	231	-
CFO	-	0,15	440	0,23
PMN-PT/CFO	54,0	0,93	327	- 3,4
Soma(P <sub>0,80</sub> + C <sub>0,20</sub> )	0,78	0,96	348	-1,27



# Capítulo 7

## CARACTERIZAÇÃO MAGNETOELÉTRICA

---

*Neste capítulo, são apresentados os resultados da resposta magnetoelétrica à frequência de 1000 Hz com campo magnético ac de  $\sim 1,0$  Oe do composto de PMN-PT/CFO, polarizado eletricamente a temperatura ambiente ( $P_{TA}$ ) e a alta temperatura de  $\sim 74$  °C ( $P_{AT}$ ) ao campo elétrico  $\sim 20$  kV/cm. Além disso, foram realizadas as medidas magnetoelétricas na faixa de temperaturas de  $\sim 3,2$  K a  $\sim 300$  K.*

### 7.1 Coeficiente magnetoelétrico para dois processos de polarização elétrica

As propriedades magnéticas e térmicas apresentaram mudanças quantitativas e qualitativas sob as condições elétricas Poled e Unpoled. Conforme discutido no capítulo 5, essas mudanças são devidas as transformações das valências eletrônicas de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  nos sítios octaédricos da ferrita de cobalto.

Dessa forma, para se obter uma melhor informação da resposta magnetoelétrica sob efeito de campo elétrico aplicado, e observar o comportamento da interação mecânica-elástica entre as fases piezoelétrica e magnetostrictiva, o composto multiferroico foi polarizado eletricamente em duas condições, a temperatura ambiente ( $P_{TA}$ ) e a alta temperatura de  $\sim 74$  °C ( $P_{AT}$ ) com o campo elétrico de 20 kV/cm por 30 minutos.

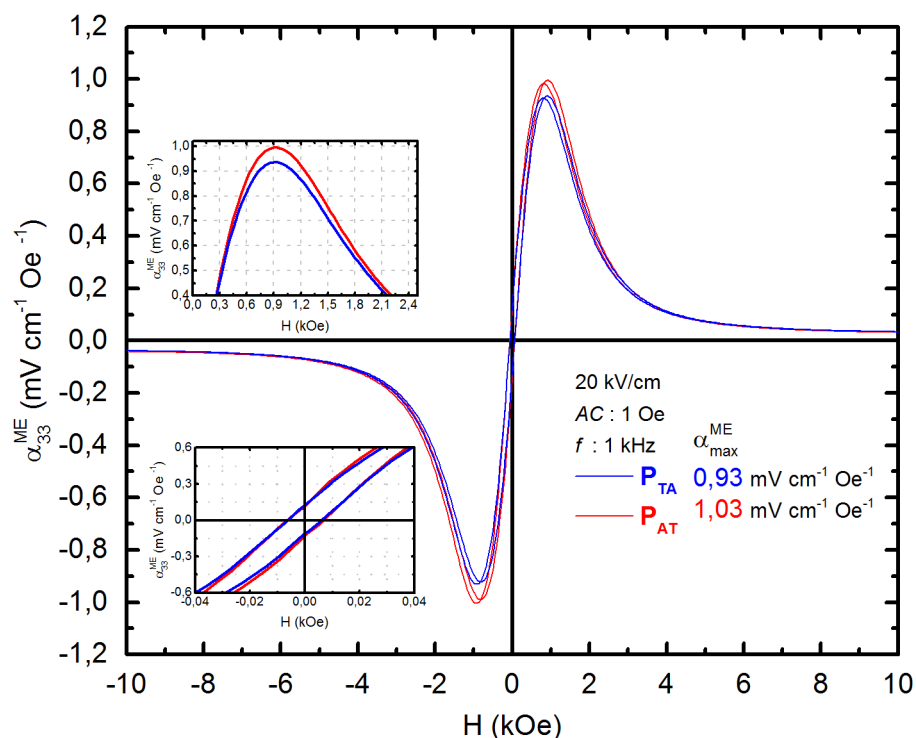
Como apresentamos anteriormente, no capítulo 3, a temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica é  $\sim 147$  °C ( $\sim 420$  K)<sup>32</sup>. O valor para o processo por **P<sub>AT</sub>**,  $\sim 74$  °C ( $\sim 347$  K), é a metade dessa temperatura. Esse valor foi escolhido para fixar uma margem antes da quebra de simetria estrutural, e evitar a ruptura dielétrica sob a alta tensão por efeitos condutivos sobre a amostra.

Na [Figura 7.1.1](#) apresenta-se a resposta magnetoelétrica em função da frequência de 1000 Hz com campo magnético ac de  $\sim 1,0$  Oe sobreposto ao campo magnético DC realizada a temperatura ambiente ( $\sim 300$  K), utilizando-se o arranjo experimental descrito no capítulo 4.<sup>33</sup> Os resultados mostram que a resposta magnetoelétrica apresentou um aumento no valor do coeficiente magnetoelétrico máximo ( $\alpha_{max}$ ) pelo processo de **P<sub>AT</sub>** comparado ao de **P<sub>TA</sub>**, com uma diferença percentual de  $\sim 9\%$ . Além disso, não houve mudança no valor da coercividade, o qual é coerente com nossos resultados das propriedades magnéticas. Isto é devido que, pelas discussões nos capítulos 2 e 5, o processo de polarização elétrica sobre a fase ferroelétrica reorienta os dipolos elétricos, enquanto a fase ferromagnética altera as valências eletrônicas dos íons de Fe<sup>3+</sup>, produzindo uma distorção na rede e diminuindo a magnetização localizada nos sítios octaédricos, entretanto, os íons de Co<sup>2+</sup> localizados também nos sítios octaédricos, responsável do efeito magnetoestrutivo, não sofrem o efeito elétrico, preservando a propriedade da interação magneto-elástica. Como consequência, a fase magnética sob efeito elétrico não muda a resposta ME, mas sim a fase ferroelétrica que depende do processo de poling e altera o efeito piezoelétrico [52].

---

<sup>32</sup> Capítulo 3, Ver [Figura 3.1.2](#). Transição ferroelétrica-paraelétrica.

<sup>33</sup> Capítulo 4, Seção 4.3, ver a [Figura 4.3.1.1](#), montagem experimental do eletroímã adaptado para medidas magnetoelétricas a temperatura ambiente.



**Figura 7.1.1** – Comparação da resposta magnetoelétrica por  $P_{TA}$  e  $P_{AT}$ , à frequência de 1000 Hz com campo magnético ac de 1 Oe do composto PMN-PT/CFO na temperatura de 300 K.

Os resultados indicam que o aumento no coeficiente ME devido ao processo por  $P_{AT}$ , é atribuído ao aumento do coeficiente piezoelétrico. A otimização desse coeficiente, quando a amostra é polarizada em mais alta temperatura, é devida a metaestabilidade da estrutura cristalina próxima à temperatura romboédrica-tetragonal do PMN-PT.<sup>34</sup> Nessa temperatura, os domínios ferroelétricos estão com maior dinâmica de movimentação e são mais propensos às reorientações [60], [71], [94].

Um outro efeito importante a ser considerado é que, como discutido no capítulo 5, as condições de polarização elétrica alteram o momento magnético da amostra, o que influencia diretamente outras propriedades, como a dependência da magnetoestricção como campo magnético. Uma vez que a suscetibilidade magnetoelétrica em compostos depende diretamente desse efeito, a polarização elétrica remanente da amostra afetará diretamente essa resposta.

<sup>34</sup> Nessa tese não foram realizados os estudos do comportamento piezoelétrico em função da temperatura do processo de polarização elétrica dc, tanto para o PMN-PT como para o composto multiferroico.

## 7.2 Resposta magnetoelétrica em diferentes temperaturas

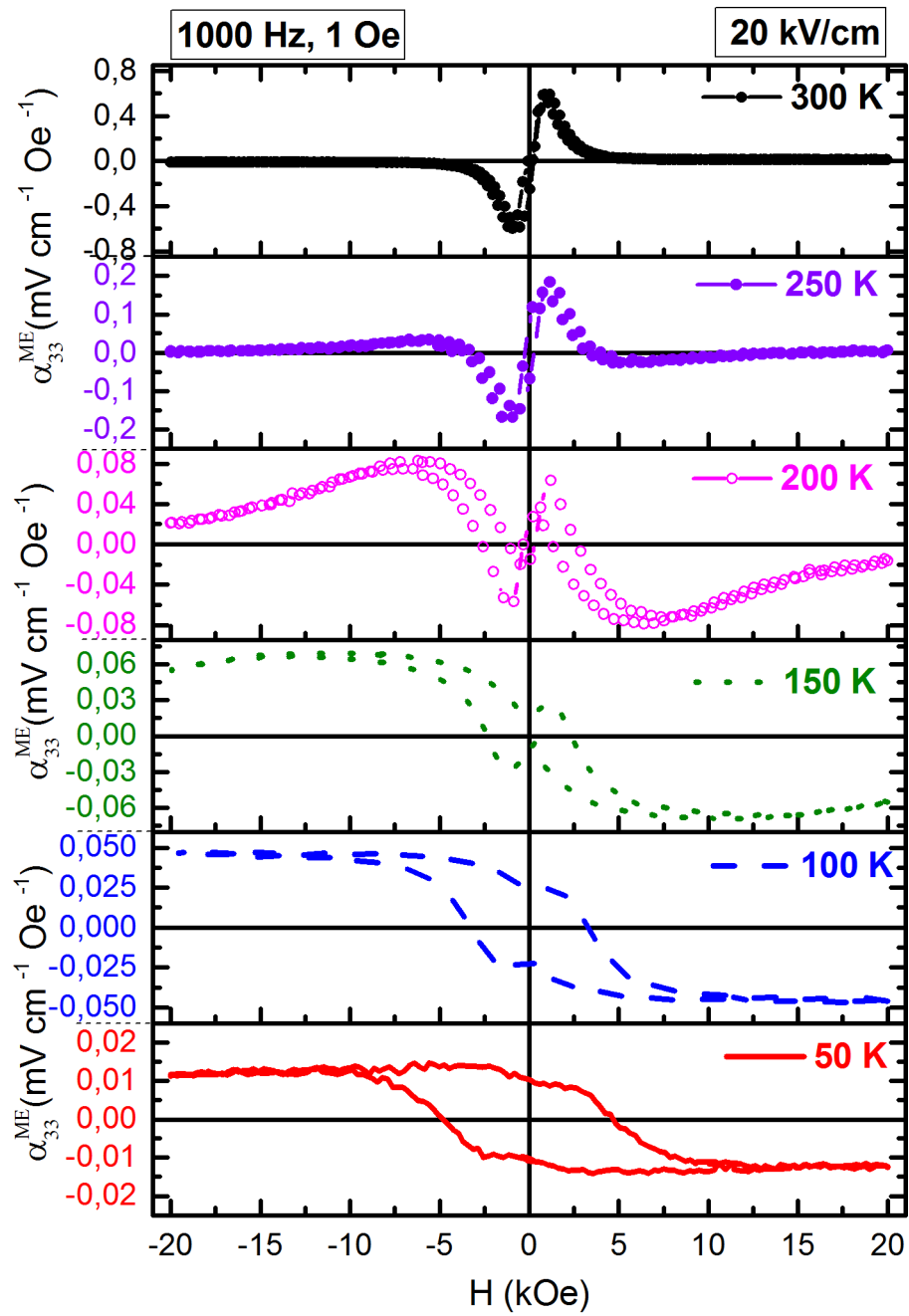
Os resultados de calor específico apresentados no capítulo 6, não mostraram mudanças devido aos efeitos da polarização elétrica na condição Poled e Unpoled, a baixas temperaturas ( $T < \sim 5,0$  K). Nessa região de temperatura, observou-se uma anomalia do tipo Schottky independente do efeito elétrico.

Nesta seção, apresenta-se a fase da resposta magnetoelétrica a frequência de 1000 Hz com campo de excitação de 1,0 Oe, na condição  $P_{TA}$ , para a faixa de temperaturas de  $\sim 3,2$  K a  $\sim 300$  K do composto PMN-PT/CFO, como mostrado nas Figuras 7.2.1, 7.2.2 e 7.2.3. Os resultados foram obtidos através do arranjo experimental descrito na seção 4.3<sup>35</sup>. Os resultados mostram que durante o processo de resfriamento, os picos associados a máxima resposta do efeito ME ( $\alpha_{max}^{ME}$ ) desaparecem gradualmente até  $\sim 50$  K, apresentando um comportamento linear, similar a uma curva de magnetização. No entanto, abaixo dessa temperatura os picos ME aparecem de novo, para o range de  $\sim 7,0$  K a  $\sim 20$  K, mas para  $\sim 3,2$  K a  $\sim 6,0$  K essa resposta desaparece novamente, exceto para a temperatura de  $\sim 4,3$  K.

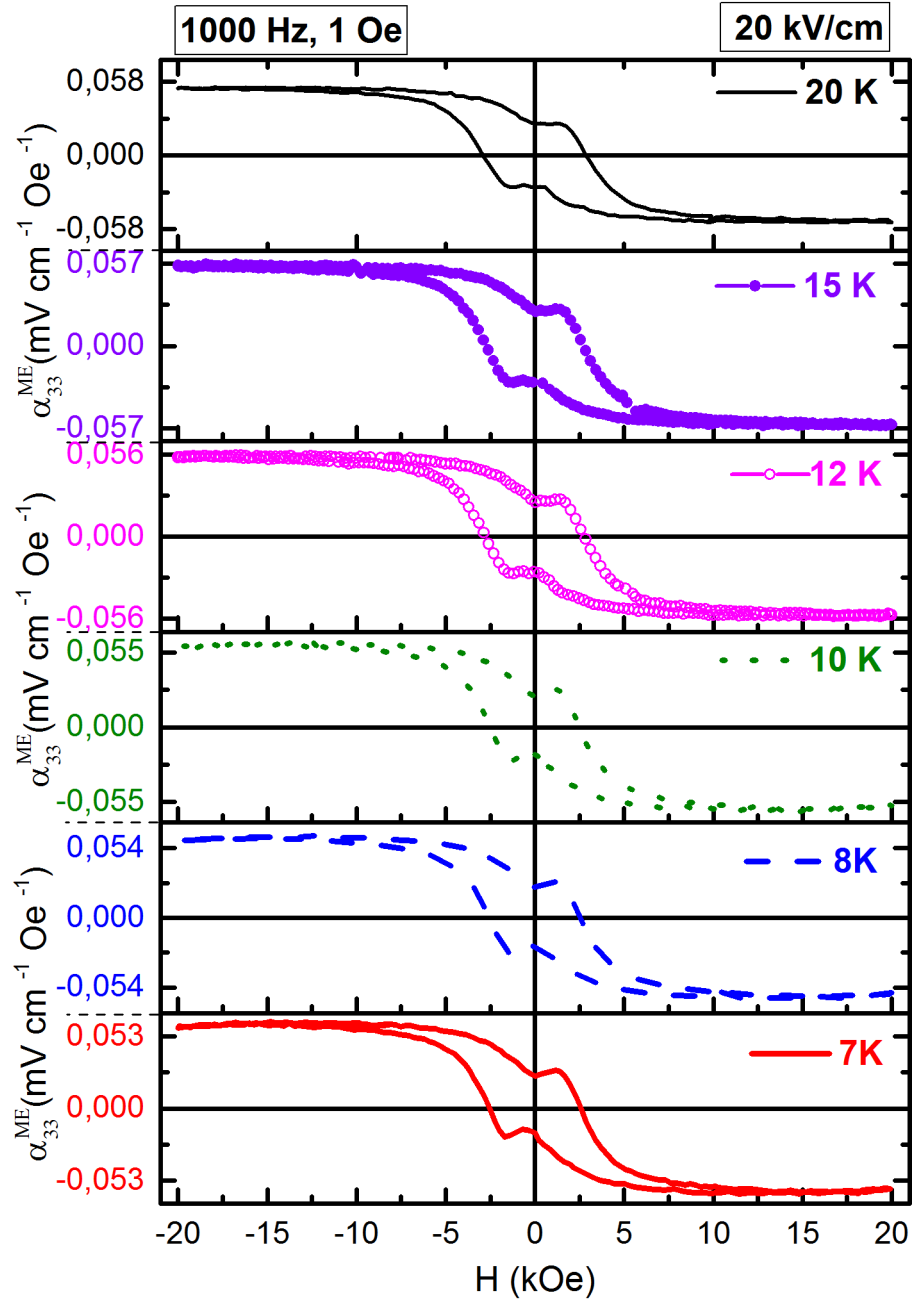
Como discutimos na seção 2.2.3, a resposta magnetoelétrica depende da magnetização dinâmica do processo da magnetoestricção. Essa resposta magnetostrictiva depende tanto da anisotropia cristalina como intensidade do acoplamento spin/rede do íon magnético, a qual está relacionada com o acoplamento spin/órbita do momento orbital e o momento angular do spin [53], [66]. Portanto, os íons do  $Co^{2+}$  no sítio octaédrico do CFO apresentam uma abertura no nível de energia que corresponde a uma degenerescência, na qual os elétrons desse nível não contribui para o acoplamento spin/orbita por ter momento orbital nulo, mas com momento de spin não nulo que contribui a magnetização total, as ferritas de níquel não apresentam a mesma abertura no seu nível de energia [53]. Isto sugere uma contribuição não spin/rede relacionada com a condição adiabática [95].

---

<sup>35</sup> Capítulo 4, Seção 4.3, ver a Figura 4.3.1.2, montagem experimental adaptado para o sistema MPMS-3 para medidas a baixas temperaturas de 300 K.



**Figura 7.2.1** – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético, ente ~50 K e ~300 K do PMN-PT/CFO.



**Figura 7.3.2** – Resposta magnetoelétrica em função do campo magnético, entre ~7,0 K e ~20 K do PMN-PT/CFO.



campo AC. Se aplicarmos uma taxa de velocidade do campo magnético DC, independente da temperatura, podemos observar mudanças na resposta magnetoelétrica devida a uma magnetização dinâmica como foi na faixa de temperaturas entre ~7,0 K a ~20 K, que para outras temperaturas não foi observado, por exemplo em 3,2 K e 3,7 K.

Se há um estado adiabático na resposta da magnetização dinâmica no processo da magnetoestricção, isto indica que uma parte do sistema de spin não perde a energia durante o processo de magnetização, ou seja, sugere que não existe transferência de energia do sistema de spin ao sistema de fônons da rede, que como consequência não mudaria a polarização elétrica da fase ferroelétrica, não gerando a resposta magnetoelétrica [95].

Contudo, existe a condição de uma magnetização dinâmica e uma magnetização em equilíbrio para o sistema de spin. Para a taxa de variação lenta do campo magnético o sistema de spin atingirá o estado de equilíbrio, permitindo a troca de energia com os fônons em uma condição não adiabática [95]. No entanto, para um processo de tempo relaxação spin/rede muito longos, mesmo considerando o período da frequência AC com o tempo de medida, apenas uma parte dos spins contribuirá com a resposta ME.

Portanto, nossos resultados para uma taxa de variação muito rápida do campo magnético (250 Oe/s) apresentam a resposta do coeficiente  $\alpha_{max}^{ME}$ , mas não para a taxa de 150 Oe/s. Isto sugere que a resposta ME, para 250 Oe/s, possivelmente, encontra-se em uma região de transição metaestável entre a suscetibilidade isotérmica e a suscetibilidade adiabática [95]. Na qual uma parte do sistema de spin consegue interagir com os fônons da fase ferrimagnética, provocando mudanças no espectro dos fônons na rede da fase ferroelétrica, polarizada eletricamente, produzindo a resposta ME. Isto, possivelmente, deve-se aos elétrons que não contribuíam ao acoplamento spin/rede foram excitados seja pela energia térmica ou pelo presença do campo magnético AC. Para o caso com taxa de 150 Oe/s, o sistema de spin encontra-se em um processo adiabático, não contribuindo a resposta ME.<sup>37</sup>

---

<sup>37</sup> O método experimental não foi possível aplicar as velocidades opostas em cada temperatura, devido a que o MPMS3 apresentou problemas no controle de temperatura do criostato.



# Capítulo 8

## CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

### 8.1 Conclusões

Nesta tese estudamos as propriedades magnéticas, térmicas e magnetoelétricas para os compósitos multiferroicos particulados e suas respectivas fases independentes, com objetivo de entender os efeitos da polarização elétrica remanente sobre essas propriedades, verificando a dependência com o campo magnético aplicado e com a temperatura.

Em primeiro lugar, as medidas de magnetização na amostra de PMN-PT/CFO apresentaram uma diminuição nas magnetizações de saturação e remanente. Atribuímos esse comportamento aos efeitos do campo elétrico gerados pela polarização elétrica da amostra mudarem as valências eletrônicas e reduzirem o momento magnético dos  $\text{Fe}^{3+}$  localizados nos sítios octaédricos da fase magnética espinélio do CFO, mas não encontramos evidência do efeito elétrico sobre a coercividade e a resposta magnetoestrictiva, especificamente nas valências dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  no sítio equivalente. A resposta da magnetização de saturação foi controlada sob diferentes estados de polarização elétrica do campo elétrico aplicado DC sobre o compósito PMN-PT/CFO. Além disso, durante o processo de despolarização elétrica através da medida suscetibilidade magnética DC a altas temperaturas, foram

observadas as transições elétricas e magnéticas das fases respectivas do compósito, sendo efeitos reproduzíveis do comportamento sob a condição elétrica.

Nas medidas de calor específico para amostra ferroelétrica de PMN-PT não foram verificadas mudanças de suas propriedades térmicas sob o efeito da polarização elétrica. Para a região de baixas temperaturas foram observadas as imperfeições amorfas atribuídas aos fônons acústicos de baixas frequências.

Para a amostra CFO nas medidas de calor específico em função do campo magnético e a temperatura não foram observadas anomalias magnética e/ou de outro tipo, apresentando o comportamento esperado de onda de spin de um sistema ferrimagnético a baixas temperaturas.

As medidas de calor específico em função do campo magnético, para a amostra de PMN-PT/CFO, apresentam diferenças sob o efeito da condição elétrica polarizado e não polarizado eletricamente, mostrando um aumento nos valores quando está polarizado eletricamente. Essa mudança foi atribuída a uma distorção estrutural da componente tetragonal do sítio octaédrico, aumento de volume, da fase ferrimagnética do compósito através da redução das valências eletrônicas do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , tal qual foi também atribuída para os resultados de magnetização.

Os resultados do calor específico em função da temperatura para essa amostra também não mostrou dependência dos efeitos elétricos a baixas temperaturas, a partir de  $\sim 5$  K. Nessa região de temperatura foi observada uma resposta anômala tipo Schottky do calor específico independente dos efeitos da polarização elétrica remanente, a qual foi atribuída às distorções que sofreu o sítio octaédrico do  $\text{Co}^{2+}$ . Isto ocorre devido ao fato que os grãos da ferrita de cobalto ficaram estressados dentro da matriz ferroelétrica do PMN-PT em baixas temperaturas, gerando uma degenerescência nos níveis de energia mais próximos dos íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Além disso, as imperfeições da fase ferroelétrica influenciaram no valor líquido dos parâmetros eletrônico e da rede do compósito, impedindo separar a contribuição magnética da fase ferrimagnética, mesmo subtraindo a contribuição tipo Schottky do valor total do calor específico.

As medidas magnetoelétricas do compósito multiferroico de PMN-PT/CFO apresentaram um aumento do coeficiente máximo ME, para o processo de polarização elétrica a alta temperatura. O efeito foi atribuído ao aumento do coeficiente piezoelétrico pela reorientação dos domínios elétricos devida à agitação térmica, mas

o processo não alterou as propriedades magnetostrictivas, devido que as valências eletrônicas dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  não sofreram influência do efeito elétrico.

As medidas magnetoelétricas em diferentes temperaturas mostraram sua dependência com a frequência do campo magnético AC, evidenciando que a resposta ME depende das interações dos spins com os fônons pelo efeito da relaxação spin/rede, da fase ferrimagnética, que altera o espectro dos fônons do compósito, mudando a polarização elétrica da fase ferroelétrica.

O conjunto das evidências experimentais que apresentamos nos leva a afirmar que no caso de amostras de compósitos ferroelétricos/ferrimagnéticos é necessário considerar que o acoplamento entre as fases constituintes não é puramente mecânico, como normalmente é atribuído<sup>38</sup>, mas que a polarização elétrica pode modificar o momento magnético total da amostra e, como consequência, alterar as propriedades magnéticas como saturação, magnetoestricção e a suscetibilidade magnetoelétrica de forma acentuada.

Dessa maneira, a principal contribuição dessa tese de doutorado foi demonstrar a influência e o efeito da polarização elétrica sobre as propriedades magnéticas, térmicas e magnetoelétricas nos compósitos multiferroicos particulados. Isto também mostra que é necessário considerar esses efeitos quando se analisa as propriedades magnéticas associadas as respostas magnetoelétricas, como também para outras conectividades dos compósitos multiferroicos.

## **8.2 Perspectivas**

Como continuação deste trabalho, pode-se explorar outros compósitos multiferroicos magnetoelétricos com fases magnéticas distinta à de ferrita de cobalto, procurando observar os mesmos efeitos e controlar outras propriedades magnéticas, considerando as outras conectividades dos compósitos.

Além disso, os modelos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa [45], [51], para simulações das medidas experimentais magnetostrictiva e magnetoelétrica que

---

<sup>38</sup> Veja pg. 50, efeito-produto entre as propriedades eletromecânicas e magnetomecânicas.

admitiram os processos dinâmicos e de equilíbrio da magnetização, sugere-se considerar os efeitos das condições de polarização elétrica que reduzem a magnetização total, e, as imperfeições amorfas da fase ferroelétrica que afeta a resposta magnética nos processos térmicos. Isto permitiria, possivelmente, uma simulação mais aproximada ao resultado experimental.

Como técnica complementar, sugere-se que medidas por espectroscopia Mössbauer permitiram estudar as possíveis migrações dos elétrons de  $\text{Fe}^{2+}$ , dos sítios B aos sítios A nas sub-redes da ferrita de cobalto, no composto multiferroico sob a condição do efeito da polarização elétrica.

# REFERÊNCIAS

---

- [1] G. Karady, "High-Power Electronic Devices," in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol.41., Elsevier, 1976, pp. 311–370.
- [2] S. G. and Ø. G. Martinsen, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*, 2nd Editio., vol. 39. Elsevier, 2008.
- [3] S. K. Islam and M. R. Haider, "Wireless Telemetry and Low-Power Sensor Applications," in *Sensors and Low Power Signal Processing*, vol. 34, no. 11, Boston, MA: Springer US, 2010, pp. 45–59.
- [4] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthélémy, and M. Bibes, "Magnetoelectric Devices for Spintronics," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no. 1, 2014.
- [5] S. Tiwari, M. Ho, A. Marotto, and R. N. Candler, "Frequency Doubling in Wirelessly Actuated Multiferroic MEMS Cantilevers," *2018 IEEE Int. Freq. Control Symp.*, pp. 1–3, 2018.
- [6] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, "Multifunctional magnetoelectric materials for device applications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 50, 2015.
- [7] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, and J. Ryu, "Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications," *Actuators*, vol. 5, no. 1, p. 9, 2016.
- [8] V. Annapureddy *et al.*, "Magnetic energy harvesting with magnetoelectrics: an emerging technology for self-powered autonomous systems," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 10, pp. 2039–2052, 2017.
- [9] Y. Wang, J. Li, and D. Viehland, "Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: Status, challenges and perspectives," *Materials Today*, vol. 17, no. 6. 2014.
- [10] M. Bichurin, R. Petrov, V. Leontiev, G. Semenov, and O. Sokolov, "Magnetoelectric current sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 6, 2017.
- [11] S. M. Wu, S. A. Cybart, D. Yi, J. M. Parker, R. Ramesh, and R. C. Dynes, "Full Electric Control of Exchange Bias," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, p. 067202, Feb. 2013.

- 
- [12] T. Taniyama, "Electric-field control of magnetism via strain transfer across ferromagnetic/ferroelectric interfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 50, 2015.
- [13] P. V. Pyshkin and A. V. Yanovsky, "Strong spintronic magnetoelectric effect in layered magnetic metamaterial," *Thin Solid Films*, vol. 583, no. 1, pp. 91–94, 2015.
- [14] M. Bibes and A. Barthélémy, "Towards a magnetoelectric memory," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 425–426, Jun. 2008.
- [15] Z. Li, J. Wang, Y. Lin, and C. W. Nan, "A magnetoelectric memory cell with coercivity state as writing data bit," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 16, pp. 94–97, 2010.
- [16] Z. Zhou *et al.*, "The memory effect of magnetoelectric coupling in FeGaB/NiTi/PMN-PT multiferroic heterostructure," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, pp. 1–6, 2016.
- [17] A. Klimov *et al.*, "Magnetoelectric write and read operations in a stress-mediated multiferroic memory cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 22, pp. 0–4, 2017.
- [18] M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 8, 2005.
- [19] J. F. S. W. Eerenstein, N. D. Mathur, "Multiferroic and magnetoelectric heterostructures," *Nature*, vol. 442, p. 759, 2006.
- [20] N. A. Spaldin, "MATERIALS SCIENCE: The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics," *Science (80-. )*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, Jul. 2005.
- [21] S. A. Meguid, *Advances in Nanocomposites*. Springer, 2016.
- [22] H. Wiegmann, A. G. M. Jansen, P. Wyder, J. P. Rivera, and H. Schmid, "Magnetoelectric effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in strong static magnetic fields," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 141–146, 1994.
- [23] G. T. Rado, J. M. Ferrari, and W. G. Maisch, "Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO<sub>4</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 7, pp. 4041–4048, 1984.
- [24] J. P. Rivera, "The linear magnetoelectric effect in LiCoPO<sub>4</sub> revisited," *Ferroelectrics*, vol. 161, no. 1, pp. 147–164, 1994.
- [25] J. Van Suchtelen, "Product Properties: a New Application of composite materials," *Philips Res. Reports*, vol. 27, pp. 28–37, 1972.
- [26] L. Y. Fetisov *et al.*, "A magnetoelectric sensor of threshold DC magnetic fields,"

- J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 15, 2017.
- [27] S. DONG, "Review on Piezoelectric, Ultrasonic, and Magnetolectric Actuators," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 02, no. 01, p. 1230001, 2012.
- [28] Y. Cheng, B. Peng, Z. Hu, Z. Zhou, and M. Liu, "Recent development and status of magnetolectric materials and devices," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 382, no. 41, pp. 3018–3025, 2018.
- [29] A. Manjeera, M. Vittal, V. R. Reddy, G. Prasad, and G. S. Kumar, "Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>composites," *Ferroelectrics*, vol. 519, no. 1, pp. 15–22, 2017.
- [30] J. H. Peng *et al.*, "Electrical, magnetic, and direct and converse magnetolectric properties of(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-(x)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PZT-CFO) magnetolectric composites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, pp. 298–305, 2015.
- [31] A. D. Sheikh and V. L. Mathe, "Dielectric, ferroelectric, magnetic and magnetolectric properties of PMN-PT based ME composites," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 12, pp. 1423–1429, 2011.
- [32] W. S. Rosa, M. Venet, J.-C. M'Peko, H. Amorín, and M. Algueró, "Processing issues and their influence in the magnetolectric performance of (K,Na)NbO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based layered composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 744, pp. 691–700, May 2018.
- [33] J. Zhai, N. Cai, Z. Shi, Y. Lin, and C. W. Nan, "Magnetic-dielectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PZT particulate composites," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 6, pp. 823–827, 2004.
- [34] C. L. M. Nogueira, F. L. Zabotto, J. A. Eiras, and D. Garcia, "Influence of densification method on microstructural, electric and magnetolectric properties of the PMN-PT/NFO Composites," *Ferroelectrics*, vol. 448, no. 1, pp. 106–113, 2013.
- [35] J. Paul Praveen *et al.*, "Enhanced magnetolectric coupling in Ti and Ce substituted lead free CFO-BCZT laminate composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 750, pp. 392–400, 2018.
- [36] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [37] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press, 2008.
- [38] Seung Wha Lee *et al.*, "Atomic migration in CoGa/sub x/Fe/sub 2-x/O/sub 4/," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 35, no. 5, pp. 3418–3420, 1999.

- 
- [39] B. D. Cullity; C. D. And Graham, *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*, Second Edi. Wiley-IEEE Press, 2009.
- [40] F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, A. J. A. de Oliveira, and D. Garcia, "Influence of the sintering temperature on the magnetic and electric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites," *Mater. Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 428–433, 2012.
- [41] S. Dasgupta *et al.*, "Intercalation-driven reversible control of magnetism in bulk ferromagnets," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 27, pp. 4639–4644, 2014.
- [42] X. Chen *et al.*, "Nanoscale magnetization reversal caused by electric field-induced ion migration and redistribution in cobalt ferrite thin films," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4210–4218, 2015.
- [43] S. Munjal and N. Khare, "Valence Change Bipolar Resistive Switching Accompanied With Magnetization Switching in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 12427, 2017.
- [44] E. W. Lee, "Magnetostriction and magnetomechanical effects," *Reports Prog. Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 184–229, 1955.
- [45] A. J. Gualdi, F. L. Zabotto, D. Garcia, and A. J. A. De Oliveira, "Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 5, pp. 1–6, 2013.
- [46] U. Kenji, *Ferroelectric devices*, 2nd. Editi., no. April 2013. Taylor & Francis Group, 2010.
- [47] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, 2008.
- [48] F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, A. J. A. De Oliveira, and D. Garcia, "Angular dependence of the magnetoelectric effect on PMN-PT/CFO particulate composites," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 131, no. 1, pp. 127–133, 2011.
- [49] R. E. Newnham, *Properties of Materials\_ Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 2005.
- [50] R. Gao *et al.*, "Strong magnetoelectric coupling effect in BaTiO<sub>3</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>magnetoelectric multiferroic fluids," *Nanoscale*, vol. 10, no. 25, pp. 11750–11759, 2018.
- [51] A. J. Gualdi *et al.*, "Understanding the dynamic magnetization process for the magnetoelectric effect in multiferroic composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 12, p. 124110, 2016.



- 
- [52] K. W. Kwok, S. T. Lau, C. K. Wong, and F. G. Shin, "Effects of electrical conductivity on poling of ferroelectric composites," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, pp. 6818–6823, 2007.
- [53] G. F. Dionne, *Magnetic Oxides*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [54] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, vol. 187, no. 3. IEEE, 2001.
- [55] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*. Boston, MA: Springer US, 1966.
- [56] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*, 2nd. Editi. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [57] S. R. Pollack and K. R. Atkins, "Specific Heat of Ferrites at Liquid Helium Temperatures," *Phys. Rev.*, vol. 125, no. 4, pp. 1248–1254, Feb. 1962.
- [58] Y. Hamida, D. Danilović, T. Yuen, K. Li, and J. Li, "Magnetic specific heat studies of two Ising spin 12 chain systems  $M(N_3)_2(\text{bpy})$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, pp. 17–20, 2012.
- [59] R. Nepal, Q. Zhang, S. Dai, W. Tian, S. E. Nagler, and R. Jin, "Structural and magnetic transitions in spinel  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 2, p. 024410, Jan. 2018.
- [60] F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, P. C. De Camargo, A. J. A. De Oliveira, J. A. Eiras, and D. Garcia, "Grain coarsening and its effects on the properties of magnetoelectric  $0.675(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-0.325\text{PbTiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particulate composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 80–85, 2016.
- [61] M. Naveed-Ul-Haq *et al.*, "A new (Ba, Ca) (Ti, Zr)O<sub>3</sub> based multiferroic composite with large magnetoelectric effect," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, pp. 1–10, 2016.
- [62] Q. Design, "Magnetic Property Measurement System SQUID VSM EverCool Option User ' s Manual," *Design*, no. 1507, p. 42, 2007.
- [63] Q. Design, "Physical Property Measurement System, Heat Capacity Option User's Manual, Part Number 1085-150, H-1," .
- [64] E. Jartych, T. Pikula, K. Kowal, J. Dzik, P. Guzdek, and D. Czekaj, "Magnetoelectric Effect in Ceramics Based on Bismuth Ferrite," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 234, Dec. 2016.
- [65] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, vol. 136, no. 1. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [66] K. V. Chandekar and K. M. Kant, "Strain induced magnetic anisotropy and 3d 7

- ions effect in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 111, pp. 610–627, Nov. 2017.
- [67] S. H. Oh *et al.*, “Incorporation of cobalt ions into magnetoelectric gallium ferrite epitaxial films: tuning of conductivity and magnetization,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 43, pp. 34265–34271, 2015.
- [68] R. Wang, W. Zhu, H. Ding, S. Gong, and C. Duan, “Ferroelectric control of in-plane to out-of-plane magnetization switching at poly ( vinylidene fluoride )/ iron interface,” vol. 043909, 2014.
- [69] T. Hirai, T. Koyama, and D. Chiba, “Control of magnetism by electrical charge doping or redox reactions in a surface-oxidized Co thin film with a solid-state capacitor structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 12, 2018.
- [70] S. E. Ziemniak, L. M. Anovitz, R. A. Castelli, and W. D. Porter, “Magnetic contribution to heat capacity and entropy of nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 1, pp. 10–21, 2007.
- [71] W. Yuhui, L. Zhenrong, F. Shiji, X. Zhuo, and Y. Xi, “The Effects of the Poling Conditions on Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb(In<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Single Crystals with Morphotropic Phase B,” *Ferroelectrics*, vol. 456, no. 1, pp. 8–13, 2013.
- [72] W. A. Phillips, *Amorphous solids: Low-temperature properties (Springer, Berlin)*. 1981.
- [73] T. Nakayama, “Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 65, no. 8, pp. 1195–1242, 2002.
- [74] M. Tachibana and E. Takayama-Muromachi, “Thermal conductivity and heat capacity of the relaxor ferroelectric [PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>] <sub>1-x</sub> [PbTiO<sub>3</sub>] <sub>x</sub>,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 1–4, 2009.
- [75] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Editio., vol. 344, no. 11. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [76] T. Zeng, X. Dong, C. Mao, Z. Zhou, and H. Yang, “Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 4, pp. 2025–2029, Jan. 2007.
- [77] J. I. Roscow, J. Taylor, and C. R. Bowen, “Manufacture and characterization of porous ferroelectrics for piezoelectric energy harvesting applications,” *Ferroelectrics*, vol. 498, no. 1, pp. 40–46, Aug. 2016.
- [78] R. Khachatryan *et al.*, “Polarization-switching dynamics in bulk ferroelectrics

- with isometric and oriented anisometric pores,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 4, p. 045303, Feb. 2017.
- [79] Y. Moriya, H. Kawaji, T. Tojo, and T. Atake, “Specific-Heat Anomaly Caused by Ferroelectric Nanoregions in [Formula presented] and [Formula presented] Relaxors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 20, p. 4, 2003.
- [80] J. J. De Yoreo, R. O. Pohl, and G. Burns, “Low-temperature thermal properties of ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 9, pp. 5780–5784, Nov. 1985.
- [81] I. Henning and E. Hegenbarth, “Specific heat capacity of polycrystalline substances with perovskite structure in the temperature range of 0,5k ... 100k,” *Ferroelectrics*, vol. 79, no. 1, pp. 319–322, Mar. 1988.
- [82] J. MacUtkevic, J. Banys, A. Bussmann-Holder, and A. R. Bishop, “Origin of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics: Nonlinearity, discrete breather formation, and charge transfer,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 18, pp. 1–6, 2011.
- [83] M. E. Manley *et al.*, “Phonon localization drives polar nanoregions in a relaxor ferroelectric,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3683, 2014.
- [84] M. A. Helal, M. Aftabuzzaman, S. Tsukada, and S. Kojima, “Role of polar nanoregions with weak random fields in Pb-based perovskite ferroelectrics,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. February, pp. 1–11, 2017.
- [85] A. Pramanick *et al.*, “Stabilization of Polar Nanoregions in Pb-free Ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, no. 20, p. 207603, 2018.
- [86] L. Cai, R. Pattnaik, J. Lundeen, and J. Toulouse, “Piezoelectric polar nanoregions and relaxation-coupled resonances in relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 13, p. 134113, 2018.
- [87] K. Matsumoto *et al.*, “Magnetocaloric effect, thermal conductivity, and magnetostriction of epoxy-bonded La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>hydrides,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 897, no. 1, pp. 0–6, 2017.
- [88] M. Shizuya, M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi, “Structure and properties of the CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type cobalt oxide CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 9, pp. 2550–2557, 2007.
- [89] A. Patra, K. P. Maity, R. B. Kamble, and V. Prasad, “Tuning spin one channel to exotic orbital two-channel Kondo effect in ferrimagnetic composites of LaNiO<sub>3</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 37, p. 375701, 2018.
- [90] P. M. Gehring, W. Chen, Z.-G. Ye, and G. Shirane, “The non-rhombohedral low-

- 
- temperature structure of PMN–10% PT,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 39, pp. 7113–7121, Oct. 2004.
- [91] R. Wongmaneeung, R. Guo, A. Bhalla, R. Yimnirun, and S. Ananta, “Thermal expansion properties of PMN-PT ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 461, no. 1–2, pp. 565–569, 2008.
- [92] B. P. N. Reddy and P. J. Reddy, “Thermal expansion of some ferrites at low temperatures,” *Phys. Status Solidi*, vol. 17, no. 2, pp. 589–592, 1973.
- [93] S. R. Murthy and T. S. Rao, “Effect of magnetic field and temperature on the elastic behaviour of cobalt-zinc ferrites,” *J. Less Common Met.*, vol. 65, no. 1, pp. 19–26, May 1979.
- [94] S. Qian, K. Zhu, X. Pang, J. Wang, J. Liu, and J. Qiu, “Influence of sintering temperature on electrical properties of  $(K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.8825}Sb_{0.07}Ta_{0.0475})O_3$  ceramics without phase transition induced by sintering temperature,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 4, pp. 353–359, 2013.
- [95] A. J. Gualdi *et al.*, “Dynamic magnetization on the low temperature magnetoelectric effect in multiferroic composites,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 32, p. 325803, Aug. 2018.
- [96] F. Zabetto, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E FERROELÉTRICOS NO CFM,” UFSCar, 2010.