

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Leonardo José Dalla Costa

**Propriedades magnéticas e magnetoelétricas de compósitos multiferroicos de
 $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}]\text{O}_3/\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Coorientador: Prof Dr. Alexandre José Gualdi

São Carlos
2023

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Leonardo José Dalla Costa

**Propriedades magnéticas e magnetoelétricas de compósitos multiferroicos de
 $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}]\text{O}_3/\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal São Carlos
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências pela UFSCar

Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de
Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre José Gualdi

São Carlos

2023

Dalla Costa, Leonardo José

Propriedades magnéticas e magnetoelétricas de
compósitos multiferroicos de
Pb[Zr_{0,53}Ti_{0,47}]O₃/Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ / Leonardo José
Dalla Costa -- 2023.
140f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Banca Examinadora: Adilson Jesus Aparecido de Oliveira,
Lilian Menezes de Jesus, Fabio Luis Zabotto, Pedro Schio
de Noronha Muniz, José Varalda

Bibliografia

1. Magnetismo. 2. Magnetoelétricidade. 3.
Multiferroicos. I. Dalla Costa, Leonardo José. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Leonardo José Dalla Costa, realizada em 27/10/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFSCar)

Prof. Dr. Lilian Menezes de Jesus (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz (CNPEM)

Prof. Dr. José Varalda (UFPR)

DEDICATÓRIA

Mesmo sabendo de todo meu esforço empregado na jornada pra chegar à conclusão desta tese, este trabalho, só foi possível, graças a luta de décadas e contribuição contínua dos que batalham por uma vida mais digna e inclusiva para todo e qualquer ser humano, por isso primeiramente dedico esta tese a classe trabalhadora deste país. Também dedico este trabalho a todos que enfrentaram e se arriscaram durante a pandemia do COVID19 que a partir de 2020 assolou o planeta e ceifou milhões de vidas que poderiam ter sido evitadas se a vida tivesse sido priorizada ao invés do produtivismo.

E sem dúvidas e não menos importante, dedico esta pesquisa a minha família, minha mãe Cidália, meu pai Lazaro (em memoriam), meu irmão Lazaro Jr, minha companheira Jéssica e meus parceiros do mundo digital, Lambda e Ômega.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Professor Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, por ter sempre me dado “segundas” chances e oportunidade desde a época da minha graduação, e mesmo com minhas falhas sempre escolheu confiar em mim. Agradeço pela infraestrutura que me foi fornecida e criada para que um dia eu realizasse esse trabalho. Agradeço também por sempre ser um ótimo amigo nos momentos difíceis ao longo deste e de tantos outros trabalhos já realizados.

Ao Professor Alexandre José Gualdi, pela disposição e pela coragem de aceitar coorientar esse desafio, mesmo com todos os reveses impostos durante a realização deste projeto. Agradeço também pela amizade que já era de longa data e foi fortalecida com esse trabalho.

Ao professor Paulo Camargo por sempre nos brindar com alguma experiência passada que nos faz pensar em nossa maneira de fazer pesquisa.

Aos meus amigos de origem, Jayme Barreto, Jorge Eduardo, Hugo Cabral, Caio Vulpi e Wellington Fernandes, por me apoiarem desde a época em que pensávamos ser invencíveis e sabermos de tudo. Mas quando percebíamos o contrário, nos apoiávamos uns nos outros.

Aos meus amigos e orientadores de vida Tércio Fabricio e Mariana Pezzo, pela confiança depositada em mim em diversos momentos, paciência, ensinamentos, reconhecimento e motivação desde os tempos em que os conheci.

Ao Aloadir Oliveira, por sempre ser um ótimo amigo presente e disposto a me ajudar em todos os momentos, mesmo quando não precisava e por qualquer necessidade, sempre.

Aos meus grandes amigos Guilherme Tomishiyo, Davi Chaves, Tiago Lobo, Felipe Hindi e Tiago Santiago, Vinicius Pascotto Gastaldo, por sempre estarem disposto a uma boa conversa ou desabafos e com o apoio que sempre me deram quando precisei de ajuda, o que possibilitou a esse trabalho acontecer.

Aos meus amigos de laboratório e de vida Ricardo, Helena, Raphael e Alberto, Aruã, Mariana, José Otávio, Lincoln, Maycon, Marlon e Danusa pelas conversas e reflexões do trabalho na hora do café, no dia-a-dia e nas horas difíceis desde que nos tornamos amigos

Aos meus novos camaradas de causa e ideais que presenciaram toda essa hepopéia do ultimo anos Matheus Rocha, Matheus “Padá”, Milena Mirela, Vinicius Tafure e Julia.

À minha mãe Cidália das Dores Dalla Costa e meu pai Lazaro José Dalla Costa (in memoriam), por sempre ter acreditado em nós e na mudança que a educação faria em nossas vidas,

Ao meu irmão Lázaro José Dalla Costa Junior, por sempre ter me acompanhado lado a lado nessa jornada Shōnen em que vivemos e me ajudado a vencer todas os arcos dela, desde sempre.

À minha companheira Jéssica Hilário Bonomo que torna minha vida melhor e mais feliz todos os dias. Além de sempre ter acreditado em mim até nos momentos das minhas maiores falhas e garantiu que eu chegasse aqui.

A todos que se sacrificaram um pouco e acreditaram em mim e no meu esforço, mas que sabem que não foi só isso que me trouxe aqui.

E por fim gostaria de agradecer a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior), A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo financiamento dessa pesquisa, via bolsa de estudos, equipamentos, infraestrutura e apoio a congressos.

“Depois de um sonho quase sem fim

Estava preso num mundo vazio

Sem esperança em mim

Até pensei que tudo estivesse perdido

mas percebi que não é assim

Mesmo com asas meio ruins

Sei que podemos voar com amor.”

(Butter-Fly, Hidenori Chiwata e Cher Watanabe, 1999)

RESUMO

As novas tecnologias advindas do estudo e desenvolvimento do magnetismo principalmente as relacionadas com processamento, armazenamento de informações e sensores se tornam cada vez mais importantes, Nesse sentido, materiais multiferróicos magnetoelétricos tem sido muito estudados para aplicações tecnológica. Materiais multiferróicos compósitos, são a combinação de dois materiais com diferentes ordenamentos ferróicos, como a ferroeletricidade e o ferrimagnetismo. Nos compósitos magnetoelétricos, a magnetoelasticidade observa-se devido ao acoplamento mecânico entre um material piezoelétrico (fase ferroelétrica), com um material magnetostrictivos, como as ferritas. As ferritas podem ser de diversos elementos, como de cobalto (CFO) e de níquel (NFO), estes dois exemplos apresentam um comportamento oposto em seus campos coercivos e diferem em seus valores de magnetização remanente e magnetização de saturação. O que resulta em respostas magnetostrictivas diferentes. Nesta tese de doutorado nos propomos estudar compósitos de de $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT) com ferritas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (N/CFO) com $0 \leq x \leq 1$, na proporção molar de 80% de PZT e 20% de N/CFO com objetivo de variar o comportamento magnetoelétrico desses compósitos por meio da variação da influência do Níquel substituindo o cobalto. Os resultados obtidos mostraram que ao se sintetizar as ferritas N/CFO foi possível variar a anisotropia efetiva e, como consequência o comportamento magnetostrictivo dessas ferritas. Observou-se também que a magnetização de saturação dos compósitos depende da polarização elétrica, sendo reduzida até 15%, mas sem modificação da coercividade, indicando que ocorre a presença de um alto campo elétrico no interior do compósito possa levar a alteração na valência dos íons de Fe. As medidas magnetoelétricas em função da frequência do campo magnético mostraram uma mudança na frequência de ressonância em função da concentração de Ni da ferrita. Os resultados obtidos indicam que a substituição de Co^{2+} por Ni^{2+} na estrutura das ferritas alteram significativamente as propriedades magnetoelétricas dos compósitos investigados.

Palavras-chave: Magnetismo; Magnetoelasticidade; Multiferróicos.

ABSTRACT

New technologies are arising from the research and development of magnetism, especially those related to processing, information storage and sensors, are becoming increasingly important. In this regard, magnetoelectric multiferroic materials have been extensively tested for technological applications. Composite multiferroic materials are a combination of two materials with different ferroic orders, such as ferroelectricity and ferrimagnetism. In magnetoelectric compounds, magnetoelectricity is observed due to the mechanics between a piezoelectric material (ferroelectric phase), with a magnetostrictive material, such as ferrites. Ferrites can be made of different elements, like cobalt (CFO) and nickel (NFO), these two examples present opposite behavior in their coercive fields and decreasing values of remanent magnetization and saturation magnetization. Which results in different magnetostrictive responses. In this Ph.D. thesis we propose to study compounds of $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT) with $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites (N/CFO) with $0 \leq x \leq 1$, in the molar proportion of 80% PZT and 20% N/CFO with the aim of varying the magnetoelectric behavior of these compounds by varying the influence of modified Nickel or cobalt. The results obtained demonstrated that when synthesizing N/CFO ferrites it was possible to vary the effective anisotropy and, as a consequence, the magnetostrictive behavior of these ferrites. It should also be noted that the saturation magnetization of the compounds depends on the electrical polarization, being reduced by up to 15%, but without changing the coercivity, a drop that occurs due to the presence of a high electric field inside the composite can lead to a change in the valence of the ions of Faith. Magnetoelectric measurements as a function of the magnetic field frequency showed a change in the resonance frequency as a function of the Ni concentration of the ferrite. The results obtained indicate that the replacement of Co^{2+} by Ni^{2+} in ferrites structure have significantly alters the magnetoelectric properties of the investigated compounds.

INDICIE DE FIGURAS

Figura 1 Ilustração esquemática dos acoplamentos magnético-elástico-elétrico[3].	2
Figura 2 Comparação do coeficiente magnetoelétrico (α) e do coeficiente magnetostrictivo (λ). A linha indica que a posição dos picos equivalentes a cada efeito é igual, em torno de 500 Oe, indicando a correlação entre a magnetoelétricidade com a magnetostrictão	3
Figura 3 (a.1) Magnetização do compósito multiferrítico PMN-PT/CFO em 5 K, (a.2) magnetização do compósito multiferroico PMN-PT/NFO (b.1) dependência da resposta magnetoelétrica do compósito PMN-PT/CFO com a frequência do campo magnético, (b.2) dependência da re	4
Figura 4 Configuração de um sistema paramagnético sem um campo magnético externo aplicado (a) e depois de um campo externo aplicado (b).	10
Figura 5 Representação gráfica da função de Langevin	11
Figura 6 esquema de uma rede tridimensional ferromagnética no estado de magnetização de saturação.	12
Figura 7 Magnetização espontânea do níquel (pontos) e curva teórica para $J= 1/2$ pela teoria do campo molecular[11].	14
Figura 8 Ilustração do ordenamento antiferromagnético, com duas subredes acopladas com spins antiparalelos, com os átomos em azuis orientados para cima e átomos vermelhos para baixo.	18
Figura 9 suscetibilidade magnética paralela e perpendicular de antiferromagneto.	19
Figura 10 Ilustração de um ordenamento ferrimagnético, composto por duas subredes, a sub rede A(em vermelho) e B (em azul) magnéticas antiparalelas porém com intensidades diferentes.	19
Figura 11 Magnetização resultante da interação da subrede A (MA) e subrede B(MB), onde T_c é a temperatura de Néel ferrimagnética. À esquerda caso quando a interação entre as subredes é maior que a interação entre as subredes A e B com elas mesmas.	22
Figura 12 Representação do acoplamento spin-orbita . Momento angular total em roxo, momento angular orbital em azul e momento angular intrínseco do elétron (spin) em verde	23
Figura 13 Ciclo ilustrativo de histerese de uma curva de magnetização de um material com diferentes ângulos entre o eixo fácil da amostra e o campo magnético aplicado.	26
Figura 14 esquema ilustrativo das direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X [31].	27
Figura 15 Monodomínio magnético sob um campo externo aplicado H fazendo um ângulo α com o eixo de fácil magnetização.	28
Figura 16 Compensação do torque da anisotropia contra o torque da magnetização [31].	30
Figura 17 Esquema ilustrativo de como funciona a divisão de domínios magnéticos[20].	35
Figura 18 Esquema ilustrativo dos momentos magnéticos de uma parede de Bloch[20].	37
Figura 19 Processo de magnetização de um material multidomínio adaptado de Materials science and engineering: an introduction [44].	38
Figura 20 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais magnéticos moles e duros. (Soft and Hard Magnetic Materials)[44]	39

Figura 21 Foto de ferrita de cobalto em pó e sinterizadas e moldadas para aplicação em transformadores e blindagem magnética. _____	40
Figura 22 Ilustração esquemática de uma estrutura do tipo espinélio adaptado de [10]. _____	41
Figura 23 a) Magnetização em função do campo aplicado de ferrita de cobalto. (B) Magnetização em função do campo magnético de ferrita de níquel [48]. _____	42
Figura 24 Estabilização dos orbitais dá a) ferrita de cobalto e b) ferrita de níquel. Ambos os casos, os íons estão o sítio octaédrico . _____	43
Figura 25 Exemplos de curvas de magnetoestricção dependentes do campo magnético, para diversos materiais [10]. _____	44
Figura 26 a) Estrutura ideal da cela unitária cúbica perovsqita b) Desenho da estrutura perovsqita mostrando os octaedros de oxigênio [51] e [52] _____	46
Figura 27 Eixos polares ferroelétricos das fases cristalinas: (a) tetragonal, (b) ortorrômbica, (c) romboédrica e (d) monoclinica. _____	47
Figura 28 Foto de um difratograma de raios Shimadzu 6100. _____	54
Figura 29 Foto do MPMS3-VSM _____	56
Figura 30 Foto do V.S.M. da marca EG&G Princeton Applied Research _____	57
Figura 31 Padrões de DRX das amostras $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com concentrações de 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1, indicando a formação de uma única fase sem impurezas e com uma estrutura espinélio cúbica. _____	59
Figura 32 Variação do parâmetro de rede em função da concentração de Níquel de $Ni_xC_{1-x}Fe_eO_4$ _____	60
Figura 33 microscopia eletrônica de varredura da amostra 1(x=0) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c). _____	62
Figura 34 microscopia eletrônica de varredura da amostra 2(x=0,25) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c). _____	63
Figura 35 microscopia eletrônica de varredura da amostra 3(x=0,5) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c). _____	64
Figura 36 microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 (x=0,75) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c). _____	65
Figura 37 microscopia eletrônica de varredura da amostra 1 (x=1) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c). _____	66
Figura 38 dependencia do tamanho médio de grão com a concentração de Ni em de cada amostra _____	67
Figura 39 Imagem do mapeamento elemental colorido, obtidos a partir da espectroscopia de energia dispersiva, das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com x entre 0 e 1, a imagem das amostra 1 e 5 mostram a formação de ferrita de cobalto e ferrita de níquel, respectivamente, nas amostras de 2 a 4 mostra as imagens mostram que a detecção de níquel e cobalto se dá na mesma região, mas com intensidades diferentes. _____	69
Figura 40 Magnetização m função do campo magnético das amostras de 1 a 5 realizadas nas temperaturas de 5 K (a), 300 k (b,) 600 k (c,) e 900 k (d). _____	70
Figura 41 Magnetização de saturação em função da temperatura de 5 a 900 K (painel superior) e dependência do campo coercivo com a temperatura de 5 a 900 K das amostras de 1 a 5 (painel inferior) _____	71

Figura 42 Ajuste do modelo da lei da aproximação da saturação (L.A.S.) nas curvas de histerese magnética das amostras de 1 a 5 em 5 K (a) 300 K (b) 600 K (c) e 900 (K)	73
Figura 43 Constante de anisotropia efetiva(K_{eff}) em função da temperatura de 5 a 800 K das amostras de 1 a 5 (a) e constante de anisotropia efetiva(K_{eff}) em função da concentração de Ni nas temperaturas de 5 a 800 K (b).	74
Figura 44 Padrões de DRX das amostras PZT/ $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com valores de x de 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1 indicando respectivamente amostras 1 até 5	77
Figura 45 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 1, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 1 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 1	79
Figura 46 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 2, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 2 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 2.	80
Figura 47 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 3, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 3 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 3	81
Figura 48 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 4, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 4 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 4.	82
Figura 49 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 5, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 4 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 5.	83
Figura 50 Tamanho de grão da fase ferrimagnética (preto) em função da concentração e da fase ferro elétrica (azul) em função da concentração de níquel nas ferritas	84
Figura 51 Mapeamento elementar por colorização do EDS das amostras dos compósitos 80PZT/20 $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com todos os elementos detectados (a x=0, (b x=0,25, (c x=0,50 (d x=0,75 e (e x=1 (f código de cores para cada elemento.	86
Figura 52 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm das amostras 1 e 2.	88
Figura 53 54 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm das amostras 3 e 4.	89
Figura 55 56 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm da amostra 5.	90
Figura 57 dependência da densidade com a concentração de níquel dos compósitos PZT/80PZT/20 $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ no eixo da direita. No eixo da esquerda, dependência da polarização remanente com a concentração de níquel.	91
Figura 58 Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 1, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente	92

<i>Figura 59</i> Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 2, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente. ____	94
<i>Figura 60</i> Curvas de magnetização em função do campo magnético o da amostra 3, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente ____	95
<i>Figura 61</i> Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 4, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente ____	97
<i>Figura 62</i> Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 5, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente. ____	98
<i>Figura 63</i> variações relativas da magnetização de saturação dependente da polarização remanente relativa das amostras, medidas com o campo paralelo a polarização e perpendicular a polarização. _____	101
<i>Figura 64</i> modulo do sinal magnetoelétrico em função da frequência de oscilação do campo magnético AC de todas os compósitos, com campo DC de 2 kOe aplicado. _____	103
<i>Figura 65</i> dependência da resposta magneto-elétrica com frequência do campo magnético. _____	104
<i>Figura 66</i> dependência do pico da frequência de ressonância com a concentração de níquel _____	105
<i>Figura 67</i> Curvas de magnetoelétricidade em função do campo magnética com frequência fixada em 1 kHz quadros a esquerda e na frequência de ressonância (quadros a direita) _____	109
<i>Figura 68</i> Gráfico do campo magnético em que acontece o pico do sinal magneto elétrico em função da concentração níquel, com a medida realizada na frequência de 1kHz e na frequência de ressonância. ____	110
<i>Figura 69</i> Pico do sinal magnetoelétrico em função da concentração de níquel, na frequência de ressonância (vermelho) e não na frequência fixa da em 1 kHz _____	111

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>FUNDAMENTOS.....</u>	<u>6</u>
2.1	MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	9
2.1.2	PARAMAGNETISMO	9
2.1.3	FERROMAGNETISMO.	12
2.1.4	A INTERAÇÃO DE TROCA.....	16
2.1.5	ANTIFERROMAGNETISMO.....	18
2.1.6	FERRIMAGNETISMO.....	19
2.1.7	ACOPLAMENTO SPIN-ORBITA	23
2.2	ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	25
2.2.1	ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA.....	26
2.2.2	ANISOTROPIA EFETIVA.....	28
2.2.3	MODELOS PARA ANISOTROPIA EFETIVA.....	29
2.2.4	APROXIMAÇÃO DA SATURAÇÃO (L.A.S).....	29
2.2.5	CALCULO ANISOTROPIA.....	33
2.3	MAGNETIZAÇÃO.....	34
2.3.1	DOMÍNIOS MAGNÉTICOS	34
2.3.2	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	38
2.4	FERRITAS	40
2.5	FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL	42
2.6	MAGNETOESTRIÇÃO	44
2.7	PIEZELETRICIDADE, FERROELETRICIDADE E PEROVSKITAS	45
2.8	MAGNETOELETRICIDADE.....	48
2.8.1	FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA MAGNETOESTRICTIVA	50
<u>3</u>	<u>METODOLOGIA.....</u>	<u>53</u>
3.1	SÍNTESE DAS FERRITAS E COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS	53
3.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	54

3.3	MAGNETOMETRIA	55
3.3.1	MAGNETOMETRIA DOS COMPÓSITOS POLARIZADAS.....	56
3.4	MAGNETOELETRICIDADE.....	58
3.4.1	MAGNETOELETRICIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO CAMPO MAGNÉTICO	58
<u>4</u>	<u>RESULTADOS</u>	<u>59</u>
4.2	FERRITAS	59
4.2.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	59
4.2.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	70
4.2.2.1	Magnetização em função do campo magnético.....	70
4.3	COMPÓSITOS MULTIFERROICOS DE TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT) COM FERRITAS DE NÍQUEL COBALTO.	76
4.3.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	76
4.3.1.1	Difração de raios X	76
4.3.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DOS COMPÓSITOS	87
4.3.2.1	Polarização dos compósitos	87
4.3.2.2	Magnetização dos compósitos.....	91
4.3.3	MAGNEOELETRICIDADE	102
4.3.3.1	Dependência da magnetoeletricidade com a alta frequência e com o campo magnético.	102
4.3.3.2	Dependência da magnetoeletricidade com o campo magnético. 107	
<u>5</u>	<u>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</u>	<u>113</u>
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	114
<u>6</u>	<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>116</u>

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias principalmente as relacionadas com processamento, estocagem de informações e sensores se tornam cada vez mais importantes, principalmente no processo de transição energética que vem ocorrendo nas últimas décadas, no qual a utilização de eletricidade advinda de fontes renováveis de energia requer dispositivos que possam atuar simultaneamente com aplicações de campos elétricos e magnéticos. O mercado de materiais magnéticos é dividido em tipos de aplicações e regiões. Os materiais magnéticos semirrígidos têm papel fundamental no crescimento do mercado global, devido às suas propriedades coercivas e sua remanência, tornando-o adequado para uso na indústria automotiva, eletrônica, energética, entre outras.

Além das aplicações em gravação magnética, produção de energia e o desenvolvimento de sensores que combinam materiais com diferentes propriedades ferríticas (ferromagnética, ferroelétrica, entre outras) amplia as possibilidades de aplicações.

A principal característica dos multiferríticos magnetoelétricos é que eles apresentam múltiplas ordens ferríticas, como por exemplo a ferromagnética e a ferroelétrica, assim, quando estimuladas magneticamente, fornecem uma resposta elétrica e vice e versa [1], [2] como é ilustrado na Figura 1 [3].

Exemplos desses materiais são perovskitas BiFeO_3 , YMnO_3 e BiMnO_3 que apresentam o acoplamento magnetolétrico devido as características intrínsecas da sua estrutura cristalina e dos elementos que as compõem[4]. Entretanto, é muito difícil de se obter ou encontrar materiais com esse tipo de comportamento na forma monofásica que apresentem esse comportamento de maneira robusta em temperatura ambiente.

Para contornar esse problema, estuda-se os materiais multiferríticos compósitos, que são a combinação de dois materiais com diferentes ordenamentos ferríticos, a ferroeletricidade e o ferrimagnetismo, que sozinhos não apresentam o efeito magnetoelétrico (ME).

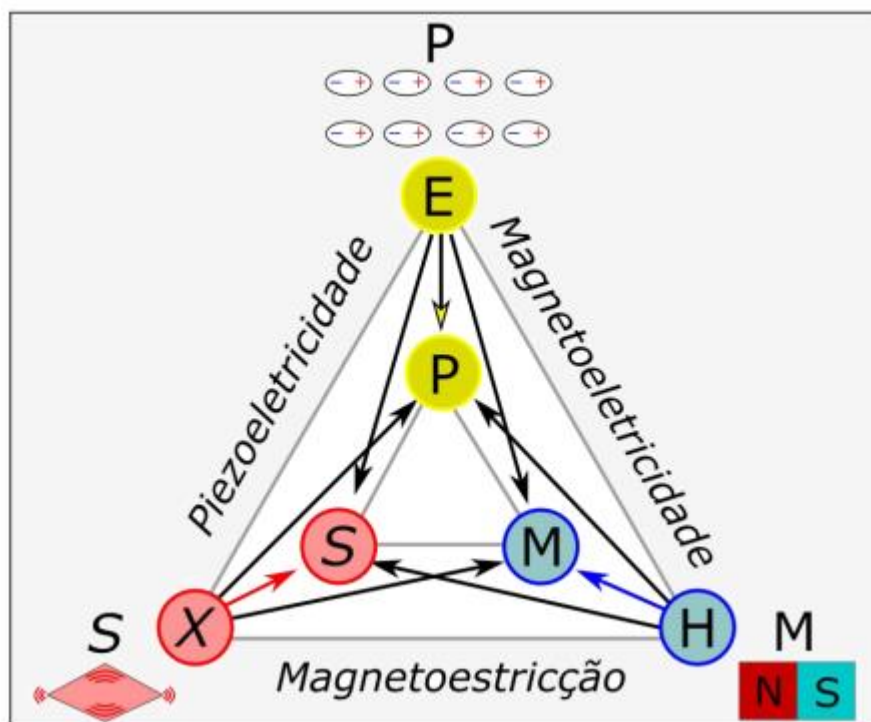


Figura 1 Ilustração esquemática dos acoplamentos magnético-elástico-elétrico[3].

Alguns exemplos compósitos multiferróicos são as combinações de materiais ferroelétricos como o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), o $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT) e o $\text{K}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), com ferritas de níquel ou cobalto CoFe_2O_4 (CFO) e NiFe_2O_4 (NFO), formando assim os (PMNPT/CFO), (PMN-PT/NFO) e o (KNN/CFO) [5].

Nos compósitos magnetoelétricos, a magnetoelasticidade surge devido ao acoplamento mecânico entre um material piezoelétrico (fase ferroelétrica), com um material magnetoelétricos (fase ferrimagnética)[5], [6]. Nesse caso, a aplicação de um campo magnético altera a magnetização da fase ferrimagnética acoplada ao material de fase ferroelétrica, alterando as suas dimensões e, com isso, aplicando uma tensão mecânica na rede piezoelétrica gerando assim um sinal elétrico. É possível ver na figura 2 [7] que a magnetoelasticidade em um compósito depende da intensidade da magnetoestricção

Em geral, materiais ferromagnéticos de fácil obtenção apresentam alta condutividade elétrica, que quando dispersos em uma matriz ferroelétrica, que por essência são dielétricos, acabam dificultando sua polarização, o que resulta na minimização ou aniquilação do efeito magnetoelétrico

Por esse motivo, uma alternativa para minimizar os efeitos de condutividade, utilizamos os ferrimagnetos, que tem uma condutividade muito menor

comparado aos metais magnetostrictivos como o cobalto, o ferro e o níquel em suas formas puras. A classe de ferrimagnetos mais utilizada nesses estudos são as ferritas, cuja sua síntese fácil é conhecida desde a década de 1920 e a sua utilização desde a década de 1940[8].

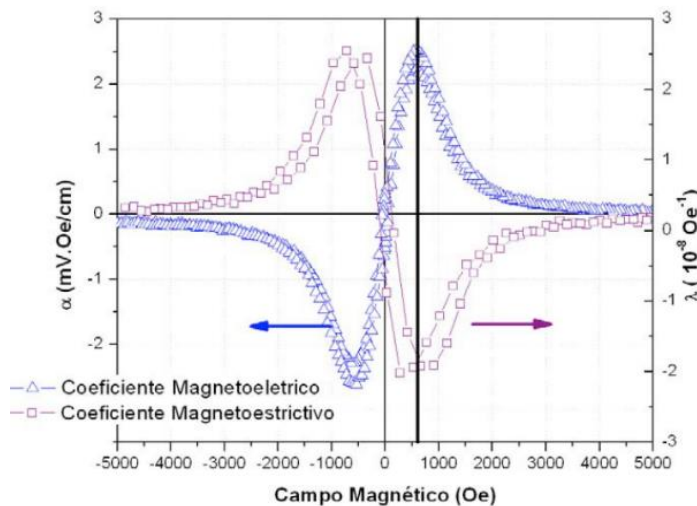


Figura 2 Comparação do coeficiente magnetoelétrico (α) e do coeficiente magnetostrictivo (λ). A linha indica que a posição dos picos equivalentes a cada efeito é igual, em torno de 500 Oe, indicando a correlação entre a magnetoelétricidade com a magnetostrictão[7].

As ferritas podem ser de diversos elementos, como de cobalto (CFO) e de níquel (NFO), esses dois exemplos apresentam um comportamento oposto em seu campo coercivo como podemos ver na figura 3, a CFO é um material magnético duro enquanto a NFO apresenta um ferrimagnetismo mole[9], [10], essa diferença de comportamento magnético entre elas influencia diretamente sua magnetostrictão.

A principal característica do efeito ME é a presença de um pico no coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético DC. E este pico está relacionado com a magnetostrictão do material.

Em estudos recentes tem mostrado que a magnetostrictão está ligada a frequência de um campo magnético AC de prova e a temperatura que o fenômeno ME [11], [12]. Até o momento acredita-se que a dependência com a frequência está intimamente ligada ao efeito magnetostrictivos do material[12].

Devido a frequência do campo magnético, através de uma interação via os fônons e spins da fase magnética, os domínios magnéticos oscilam rapidamente,

produzindo efeitos dissipativos no comportamento magnetoelétrico devido ao tempo de relaxação desses domínios.

Como a magnetoestricção é um fenômeno que só depende da fase ferrimagnética do composto magnetoelétrico a fase ferroelétrica não terá influência nesse comportamento além de suas propriedades ferroelétricas já conhecidas[13]. A dependência do acoplamento ME com a frequência em compostos magnetoelétricos é conhecida para ferritas de níquel e ferritas de cobalto, porém é muito escasso o estudo e entendimento desse comportamento em ferritas feitas pelas combinações de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (CFO e NFO) ou a mistura molar dessas mesmas ferritas. A influência da frequência na magnetoestricção da ferrita de cobalto é bem diferente da dependência com a frequência na magnetoestricção da ferrita de níquel como mostra a [14]:

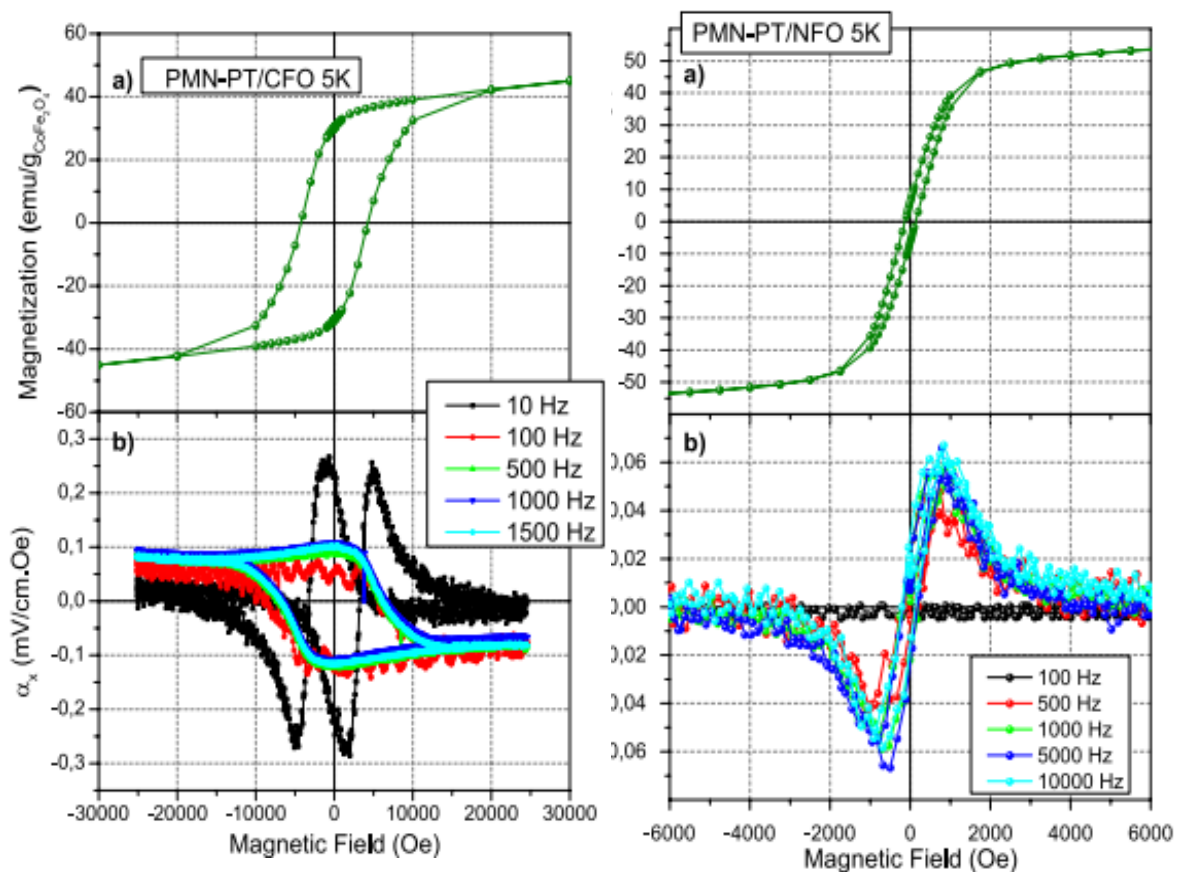


Figura 3 (a.1) Magnetização do composto multiferrítico PMN-PT/CFO em 5 K, (a.2) magnetização do composto multiferrítico PMN-PT/NFO (b.1) dependência da resposta magnetoelétrica do composto PMN-PT/CFO com a frequência do campo magnético, (b.2) dependência da resposta magnetoelétrica do composto PMN-PT/CNO com a frequência do campo magnético[7]

A diferença de comportamento magnético das ferritas de CFO e NFO é atribuída ao acoplamento spin-orbita[15], [16], e por esse motivo, esta tese tem como objetivo apresentar os resultados do estudo da modulação do acoplamento magnetoelétrico de materiais multiferroicos, através da substituição de Co pelo Ni nas ferritas que formam um compósito magnetoelétrico. Para alcançar esse objetivo foram realizadas a síntese e sinterização de fases ferritas de um sistema de cinco amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 < x < 1$, apresentando seus resultados estruturais, e suas propriedades magnéticas em função da concentração de Ni.

No Capítulo 2 apresentamos os fundamentos teóricos do magnetismo, dos materiais magnéticos, ferroelétricos e multiferróicos. No Capítulo 3 descrevemos a metodologia experimental utilizada para realização da síntese e sinterização de fases ferritas de um sistema de cinco amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 1$, apresentando seus resultados estruturais, e suas propriedades magnéticas em função da concentração de Ni.

Essas diferentes ferritas foram introduzidas em uma matriz ferroelétrica de PZT a fim de sinterizar 5 amostras de compósitos multiferroicos de concentração 80% PZT e 20% $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Suas propriedades estruturais e morfológicas foram caracterizadas através de difração de Raios X, Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

No Capítulo 4 apresentamos a caracterização magnética e estrutural das ferritas puras e inseridas no compósito que foi realizada medindo sua dependência com o campo magnético em diferentes condições de polarização, com o campo magnético paralelo e perpendicular a polarização.

A resposta magnetoelétrica foi estudada a partir da dependência da resposta magneto elétrica com a frequência fixando diferentes valores de campo magnético, a fim de encontrar a frequência de ressonância dos compósitos, além da resposta magnetoelétrica em função do campo magnético com frequência fixa de 1 kHz e na frequência de ressonância de cada amostra.

No Capítulo 5 desta tese apresentamos as considerações e conclusões finais sobre a influência do Co pelo Ni no comportamento magnetoelétrico, de forma que ele possa ser regulado através da introdução ou redução da concentração de níquel nas ferritas do compósito.

2 FUNDAMENTOS

A observação do comportamento magnético da matéria remonta a um passado longínquo, quando gregos e chineses descobriram as destones (a magnetita - Fe_3O_4), um mineral naturalmente magnetizado. Na ocasião eles observaram que ela era atraída por ferro e, dependendo da posição de outra destone, poderia ser repelido ou atraída por ela. Além das propriedades de atração e repulsão, eles descobriram que a magnetita se alinhava em uma direção preferencial, se pudesse rodar livremente, o que permitiu a invenção do primeiro dispositivo magnético, a bússola, que teve grande contribuição para as navegações.

A compreensão dos fenômenos magnéticos de forma sistemática teve seus primeiros registros em 1600 com William Gilbert percebendo empiricamente que as magnetitas se alinhavam com um campo magnético que ele atribuiu ser o campo do planeta Terra. No século 19 houve um grande avanço na compreensão dos fenômenos magnéticos por cientistas como Michael Faraday, Hans Christian Orsted e André-Marie Ampère.

Em 1822, Ampère propôs um modelo que explicasse o magnetismo dos materiais análogo ao modelo que explica a polarização elétrica baseada em momentos de dipolo elétrico. Baseado nesse modelo, ele propôs que micro correntes elétricas dentro de regiões do material produziram um campo magnético em uma direção, chamados de momento de dipolo magnético. Como consequência, o material poderia ser magnetizado se fosse possível alinhar todos os momentos de dipolo magnético em uma única direção.

O estudo das propriedades magnéticas dos sólidos começa pela definição das grandezas magnéticas que utilizamos, primeiramente vamos definir o momento magnético que é a primeira grandeza que precisamos compreender.

O momento magnético eletrônico total é o resultado de duas contribuições, a contribuição do spin e a contribuição orbital. O termo orbital surge pelo movimento do elétron na nuvem eletrônica do orbital que ele pertence.

A componente do momento angular orbital do elétron é quantizada, e pode assumir valores de $\hbar, 2\hbar, 3\hbar \dots$ até $n\hbar$. Assumindo a direção J_z como a do momento

angular, então o menor valor possível de J_z é $J_z = \hbar$ e o momento magnético orbital será de:

$$\mu_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.1)$$

Onde m_e é a massa do elétron. μ_z é chamado de magnéton de Bohr (μ_B). O momento angular orbital \mathbf{J} é em função de \hbar , sendo assim:

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m_e} \hbar \mathbf{J} \quad (2.2)$$

Agora caracterizaremos a contribuição do spin, também chamado de momento angular intrínseco. Ao spin existe, assim como no momento magnético orbital, um momento magnético associado, mas desta vez com uma constante de proporcionalidade com o dobro da magnitude, podendo então escrever os momentos magnéticos como:

$$\mathbf{m} = \gamma \hbar \mathbf{J} \left\{ \begin{array}{l} \gamma = -\frac{e}{2m_e}, \text{ momento magnético exclusivo do orbital} \\ \gamma = -\frac{e}{m_e}, \text{ momento magnético exclusivo do spin} \end{array} \right\} \quad (2.3)$$

Onde γ é o fator giromagnético. Podemos escrever o momento magnético em função do fator g , tomando $g = 2m_e\gamma$ e escrevendo (2.16) como:

$$\mathbf{m} = -g\mu_B \mathbf{J} \left\{ \begin{array}{l} g = 1, \text{ momento orbital puro} \\ g = 2, \text{ momento de spin puro} \end{array} \right\} \quad (2.4)$$

Podemos agora começar a descrever o magnetismo dos elétrons nos átomos, note que nesse caso os níveis de energia atômicos vão ser calculados a partir da equação de Schroedinger:

$$\mathcal{H}\psi = E_n\psi \quad (2.3)$$

Onde \mathcal{H} é a hamiltoniana do sistema, saída da equação clássica:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m_e} + V \quad (2.4)$$

Onde V é o potencial em que o elétron se move, trocando por $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$, obtendo assim os operadores de cada direção, utilizando a massa reduzida do sistema próton-elétron como

$$m_r = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (2.5)$$

Reescrevemos a equação de Schroedinger na forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0 \quad (2.6)$$

E ainda a reescrevemos em coordenadas esféricas, assumindo que a função de onda é o produto de uma função radial e duas funções angulares:

$$\psi = R(r)\theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.7)$$

Agora podendo obter três equações diferenciais distintas, com solução das partes angulares e radial. A parte radial fornece decaimento exponencial que segue o comportamento do tipo $e^{(-\frac{zr}{a})}$, que é modulado por uma função de zeros, para $l \neq 0$. E as angulares tem como solução os polinômios de Legendre $P_l^m(\cos\theta)$.

Dessa forma a soluções para a parte radial e angulares, resultam na expressão para a energia:

$$E_n = -\frac{e^2 m_r^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.8)$$

Sendo n um número inteiro e destacando que elétrons com o mesmo N constituem uma camada.

Essa solução leva em consideração o número quântico principal n , o número quântico orbital l , o número quântico magnético m_l e o número quântico de spin m_s .

O número quântico principal n , Determina a energia da camada que são convencionadas como K, L, M, N,... para $n = 1, 2, 3, 4...$

O número quântico orbital l . Fornece o momento angular orbital do elétron e tem seu valor calculado por:

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.9)$$

O número l também é inteiro e pode tomar valores de 0 até $n-1$; convencionou-se chamar esses elétrons de s, p, d, f, e assim por diante.

O número quântico magnético m_l fornece as componentes do momento orbital e pode assumir valores de l até $-l$. O número quântico de spin m_s , é o spin e fornece valores de $-\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}$.

Ou seja, o estado do elétron é caracterizado por quatro números quânticos n , l , m_l e m_s . Os elétrons terão momentos magnéticos associados as suas componentes de momento angular l e s e suas magnitudes serão:

$$|\mu^l| = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (2.10)$$

Que corresponde a contribuição do momento magnético do momento orbital μ^l . E em uma direção definida, escolhendo o eixo Z temos

$$|\mu_z^l| = \frac{e}{2m_e} m_l \hbar \quad (2.11)$$

E o momento magnético do spin na mesma direção fica

$$|\mu_z^s| = \frac{e}{2m_e} m_s \hbar \quad (2.12)$$

O momento magnético tanto orbital quanto de spin, de um elétron, interagem com seus vizinhos no mesmo átomo, na forma de um produto vetorial, gerando um acoplamento dos momentos orbitais formando um momento orbital total L e um acoplamento de spins gerando um spin total S .

2.1 Materiais magnéticos

2.1.2 Paramagnetismo

No paramagnetismo, quando não há campo magnético externo aplicado, os momentos magnéticos estão desordenados, gerando uma magnetização espontânea nula. Porém, quando se aplica um campo magnético, os momentos começam a se alinhar com a direção do campo magnético, alterando a magnetização de zero para uma função do campo Figura 4.

A suscetibilidade magnética de um material paramagnético é constante e positiva, e dependente inversamente da temperatura, seguindo a lei de Curie [17]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.1.1)$$

A equação 2.1.1 mostra que a suscetibilidade magnética χ de um paramagneto se aproxima de zero com o aumento da temperatura T, onde C é a constante de Curie

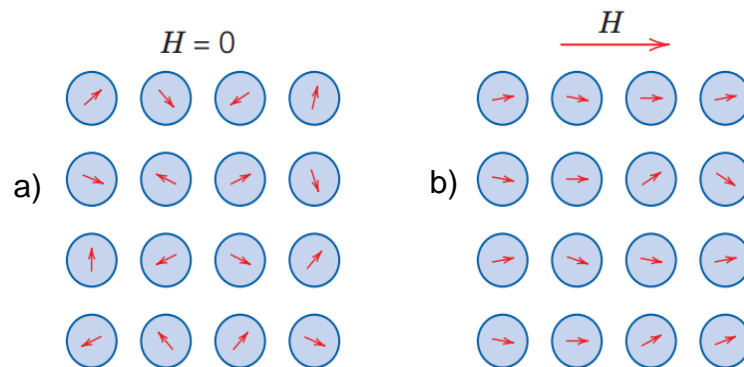


Figura 4 Configuração de um sistema paramagnético sem um campo magnético externo aplicado (a) e depois de um campo externo aplicado (b).

A dependência da magnetização com a temperatura, pode ser descrita de um ponto de vista clássico, pela função de Langevin. Considerando um material contendo um número de n átomos, onde cada um possui um momento magnético \mathbf{m} , proveniente dos momentos orbitais e de spin [13, 14].

$$\frac{M}{M_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a). \quad (2.1.2)$$

A equação (2.1.2) é a equação de Langevin [9], [10], [17], [18] onde a é a variável que no caso é uma expressão dependente de H. Para entendermos o

comportamento de $L(a)$ para altos valores de T , faremos uma expansão por série de Taylor:

$$\coth(a) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (2.1.3)$$

Dessa forma a função de Langevin fica:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (2.1.4)$$

O comportamento da função de Langevin é mostrado na Figura 5. De acordo com a Figura 5, $L(a)$ tende a 1 para valores grandes de a , ou conforme H aumente ou T diminui, o sistema tende a saturação. Já quando $L(a)$ é menor que aproximadamente 0,5, $L(a)$ é linear com o campo, e é uma reta com coeficiente linear $1/3$. Para a muito menor que 1. $L(a)=a/3$. Assim:

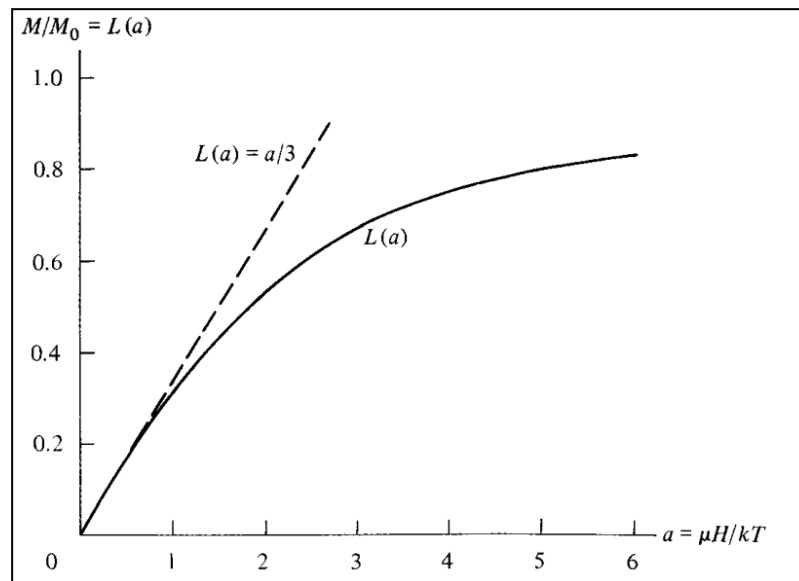


Figura 5 Representação gráfica da função de Langevin[11].

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.1.5)$$

Onde μ é o momento magnético.

E a suscetibilidade se reduz a Lei de Curie:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

$$\frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.1.6)$$

Onde, C é a constante de Curie:

$$C = \frac{n\mu^2}{3k_B}. \quad (2.1.7)$$

2.1.3 Ferromagnetismo.

O ferromagnetismo é definido pela existência de um momento magnético não nulo na ausência de um campo externo mostrado na Figura 6.

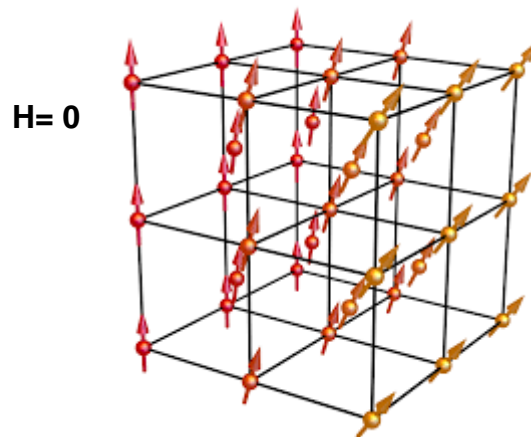


Figura 6 esquema de uma rede tridimensional ferromagnética no estado de magnetização de saturação.

O primeiro modelo que explica esse fenômeno é de P. Weiss e argumenta que o momento de cada átomo é influenciado pelos outros átomos que agem por meio de um campo magnético efetivo, fazendo com que seu momento não nulo.

Nessa abordagem, considera-se que cada íon não experimenta apenas o campo \mathbf{B} aplicado externamente, mas também um campo magnético efetivo \mathbf{B}_m

devido aos momentos magnéticos de outros íons próximos, e a magnetização fica [10], [19]:

$$M_{BT} = n \langle m_j^z \rangle T. \quad (2.1.8)$$

Seguindo a proposta de Weiss, o campo magnético total causado pelos outros átomos, que é chamado de campo molecular, depende da magnetização do material.

Expressando \mathbf{B}_m como:

$$\mathbf{B}_m = \lambda_m \mathbf{M}_{BT} = \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T. \quad (2.1.9)$$

Onde λ_m é a constante de campo molecular. O momento magnético por átomo pode ser descrito como uma função de T:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j(x'). \quad (2.1.10)$$

Onde x' é o momento magnético a um campo externo com a adição do campo molecular \mathbf{B}_m

$$x' = \frac{g \mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT}. \quad (2.1.11)$$

Então o momento magnético por átomo de uma rede ferromagnética fica:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j \left(\frac{g \mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} \right). \quad (2.1.12)$$

Supondo $B=0$

$$x' = \frac{g \mu_B J (\lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT}. \quad (2.1.13)$$

E $\langle m_j^z \rangle_T$ fica:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g \mu_B J B_j \left(\frac{g \mu_B J (\lambda_m n \langle m_j^z \rangle T)}{kT} \right). \quad (2.1.14)$$

Rearranjando as equações (2.1.13) e (2.1.14) temos elas

$$\langle m_j^z \rangle_T = \frac{x'}{\mu_B J \left(\frac{\lambda_m n}{kT} \right)}. \quad (2.1.15)$$

E

$$\langle m_j^z \rangle_T = g\mu_B J B_j(x'). \quad (2.1.10)$$

Podemos utiliza-as para chegarmos na dependência da magnetização com a temperatura podemos utilizar a Figura 7 [10] que contém a magnetização reduzida em função da temperatura reduzida T/T_C .

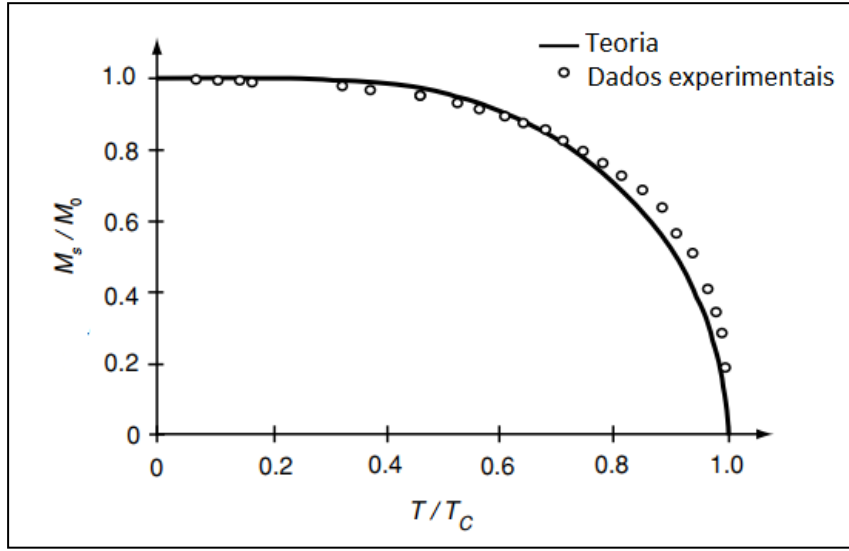


Figura 7 Magnetização espontânea do níquel (pontos) e curva teórica para $J=1/2$ pela teoria do campo molecular[11].

Podemos calcular a magnetização reduzida:

$$\frac{M_s}{M_0} = B_j(x') = \frac{\langle m_j^z \rangle_T}{g\mu_B J} = \frac{x' kT}{(g\mu_B J)^2 n \lambda_m}. \quad (2.1.16)$$

Em regiões perto da T_C , $B_j(x')$ é muito pequena e pode ser expressa como:

$$B_j(x') = \frac{J+1}{3J} x' = \frac{x' kT}{(g\mu_B J)^2 n \lambda_m}. \quad (2.1.17)$$

Que tem validade apenas quando T tende a T_C . A temperatura que permite esta condição é justamente a temperatura de Curie, e ordenando os termos e isolando T temos então:

$$T_C = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J(J+1)}{3k}. \quad (2.1.18)$$

Acima da T_c um ferromagneto não apresenta B_m e responde magneticamente apenas a um B externo. Então podemos mensurar uma interação com $B \neq 0$ com a definição de suscetibilidade $\frac{\delta M}{\delta H}$. Ainda utilizando a magnetização perto da temperatura de Curie e usando:

$$B_j(x') = \frac{J+1}{3J} x'. \quad (2.1.19)$$

O momento magnético então fica:

$$\langle m_j^z \rangle_T = g\mu_B J B_j(x') \approx \frac{1}{3} g\mu_B (J+1)x'. \quad (2.1.20)$$

Utilizando a definição de x' com o campo molecular.

$$x' = \frac{g\mu_B J (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T)}{kT}$$

Juntando as equações.

$$\langle m_j^z \rangle_T = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J (J+1) (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T)}{3kT}. \quad (2.1.21)$$

Chamando a $\frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J (J+1)}{3k} = \frac{C}{\mu_0}$ e reorganizando os termos temos:

$$n \langle m_j^z \rangle_T T = \frac{C}{\mu_0} (B + \lambda_m n \langle m_j^z \rangle_T) \quad (2.1.22)$$

E então temos que a magnetização sob um campo B e uma temperatura T fica:

$$M_{BT} = n \langle m_j^z \rangle_T = \frac{\frac{CB}{\mu_0}}{T - \left(\frac{C\lambda_m}{\mu_0}\right)}. \quad (2.1.23)$$

Usando $H=B/\mu_0$ e aplicando a definição de suscetibilidade magnética temos:

$$\chi = \frac{\partial M_{BT}}{\partial H} = \frac{C}{T - \left(\frac{C\lambda_m}{\mu_0}\right)} = \frac{C}{T - \theta}. \quad (2.1.24)$$

E θ fica:

$$\theta = \frac{g^2 \mu_B^2 J^2 n \lambda_m J(J+1)}{3k}. \quad (2.1.25)$$

Que é a lei de Curie-Weiss, onde θ É a temperatura de Curie paramagnética.

Em resumo, podemos concluir que o comportamento da suscetibilidade de um ferromagneto acima da temperatura de ordem magnética T_C é semelhante ao de um material paramagnético, exceto pelo fato de que θ não é zero para um ferromagneto. Isso significa que, acima de T_C , o ferromagneto não exibe um comportamento magnético ordenado, mas sim um comportamento mais aleatório, como um material paramagnético. Essa diferença é importante para entender as propriedades magnéticas dos ferromagnetos em diferentes temperaturas

2.1.4 A interação de troca

O conceito de campo molecular proposto por Weiss para descrever o ferromagnetismo era intrigante, mas carecia de uma explicação física satisfatória até o advento da mecânica quântica. Os campos magnéticos necessários no modelo de Weiss eram consideravelmente maiores do que aqueles relacionados às interações dipolares magnéticas convencionais. Portanto, essas interações dipolares não eram capazes de explicar a origem da ordem magnética observada nos ferromagnetos. Foi somente com a compreensão trazida pela mecânica quântica que finalmente pudemos explicar de forma adequada esse fenômeno magnético.

O modelo mais atual para explicar o conceito de magnetização tem origem na mecânica quântica e é devido à interação dos spins dos elétrons que ocupam as últimas camadas eletrônicas dos átomos.

Essa interação é uma combinação de origem colombiana e de distribuição fermiônica, conhecida como interação de troca [6, 13, 14]. A distribuição dos elétrons em um orbital tem repulsão colombiana e segue o princípio de exclusão de Pauli, onde a paridade das funções de onda dos elétrons vão definir duas possíveis configurações dos spins, singletos ou tripletos e podem minimizar a energia.

Para uma hamiltoniana de dois elétrons, pode-se mostrar que a energia do singlete é sempre mais baixa que a energia do tripleto. Porém, quando se tem mais elétrons, isso não necessariamente ocorrerá.

Normalmente as diferenças entre a energia do tripleto e singleto podem ser de 0,1 a 1 eV. Essa é a chamada energia de troca [[20]], que é a principal energia responsável pela ordem magnética na maioria dos materiais.

O Hamiltoniano efetivo de spin entre um spin s_1 se escreve:

$$\mathcal{H}_{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.1.27)$$

Redefinindo nossos zero de energia para eliminar o primeiro termo do Hamiltoniano de spin[13, 14]:

$$\mathcal{H}_{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.1.28)$$

onde $J = (E_s - E_t)$ e é a constante de troca.

O hamiltoniano de dois spins pode ser imediatamente generalizado para o caso de um sólido formado por N spins localizados em uma rede. Esta abordagem leva ao Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.1.29)$$

com J_{ij} sendo a integral de troca entre o spin i e o spin j que pode assumir valores positivos, caso o estado de energia mais baixo seja o tripleto, ou negativos, caso o singleto seja o menor estado de energia e seu sinal, que define se os spins dos elétrons serão paralelos ou antiparalelos.

2.1.5 Antiferromagnetismo.

Quando o estado de menor energia da interação de troca é o singlete a integral de troca é negativa ($J < 0$), isso resulta na configuração da rede magnética em que os spins estão orientados de forma antiparalela.

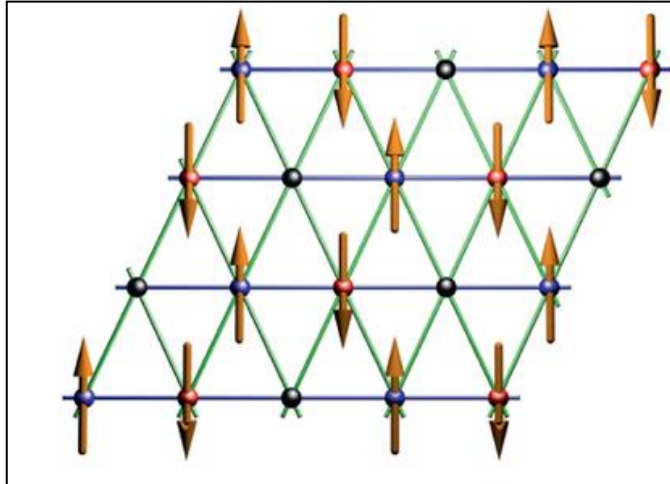


Figura 8 Ilustração do ordenamento antiferromagnético, com duas subredes acopladas com spins antiparalelos, com os átomos em azuis orientados para cima e átomos vermelhos para baixo.

Esse ordenamento é chamado de antiferromagnetismo e tem como principal característica apresentar suscetibilidade magnética negativa. A rede magnética de um antiferromagneto, como mostra a Figura 8, é constituída de duas subredes magnéticas de momentos magnéticos idênticos porém opostos, o que gera uma magnetização espontânea nula.

Em sua fase antiferromagnética a suscetibilidade perpendicular do material é constante, enquanto a suscetibilidade paralela pode ser expressa por:

$$\chi = \frac{c}{T+\theta} = \frac{c}{T-(-\theta)}. \quad (2.1.30)$$

A Figura 9 mostra o comportamento da suscetibilidade magnética de um antiferromagneto, que quando o campo é aplicado paralelamente a orientação dos spins sua resposta magnética cresce com o aumento da temperatura, até atingir uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel.

Acima dessa temperatura, o material se torna paramagnético e sua suscetibilidade diminui conforme a temperatura aumenta.

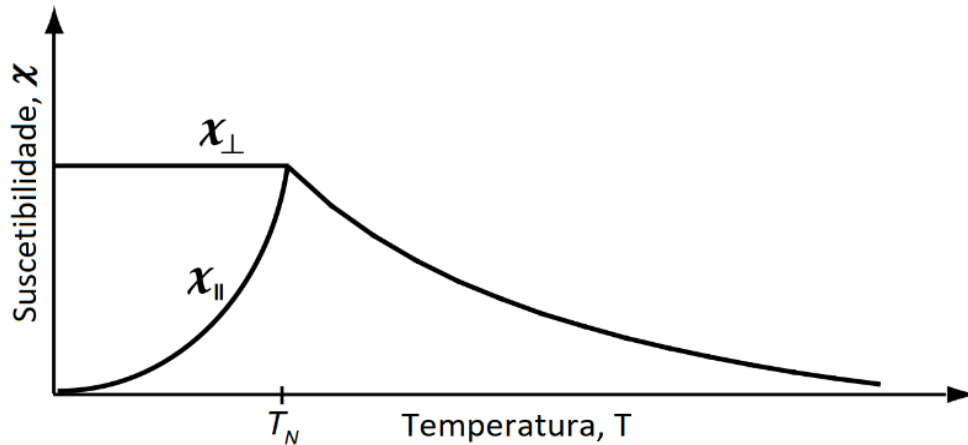


Figura 9 suscetibilidade magnética paralela e perpendicular de antiferromagneto[11].

Quando o campo é aplicado perpendicularmente a orientação dos spins sua resposta magnética se mantém constante com a temperatura, até atingir a temperatura de Néel, em que o material se torna paramagnético.

2.1.6 Ferrimagnetismo.

O ferrimagnetismo apresenta o acoplamento de duas subredes magnéticas A e B com seus momentos magnéticos orientados antiparalela mente, o que caracteriza um antiferromagneto ($J > 0$), mas com $J_{AA} \neq J_{BB}$ [10], [21], ou seja, a intensidades dos momentos magnéticos de cada subrede não são iguais, gerando um momento magnético resultante como mostra a Figura 10.

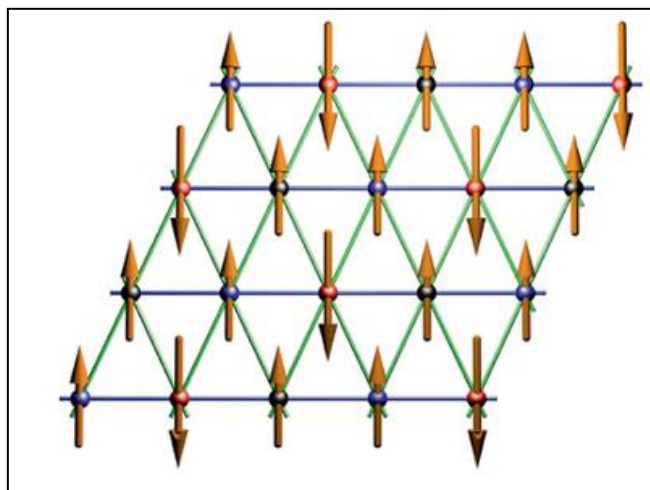


Figura 10 Ilustração de um ordenamento ferrimagnético, composto por duas subredes, a sub rede A (em vermelho) e B (em azul) magnéticas antiparalelas porem com intensidades diferentes.

Essa diferença se dá pois cada subrede magnética A e B do material apresenta diferenças cristalográficas, o que gera três possíveis interações, AA, BB e AB, diferentemente das outras ordens magnéticas cujas subredes e redes eram iguais.

Para entender o comportamento da suscetibilidade magnética desse ordenamento é necessário levar essas interações e diferenças em consideração. Como o momento magnético resultante de um Ferrimagneto é não nulo, pode-se assumir que existem n íons magnéticos por unidade de volume, com uma parte localizada λ na subrede A e uma parte $\nu=1-\lambda$ na sub rede B[14].

O momento magnético na direção do campo de um íon de A é dado por m_A , então a magnetização da subrede A é:

$$M_A = \lambda n m_A \quad (2.1.31)$$

Tomando,

$$M_a = n m_A \quad (2.1.32)$$

A magnetização da subrede A pode ser escrita,

$$M_A = \lambda M_a \quad (2.1.33)$$

E analogamente a magnetização da subrede B pode ser expressa como:

$$M_B = \nu M_b \quad (2.1.34)$$

Então a magnetização total da rede fica:

$$M = M_A + M_B = \nu M_b + \lambda M_a \quad (2.1.35)$$

O campo molecular de cada sub rede depende do campo molecular da própria rede e do campo molecular entre a rede A e a rede B[9]:

$$H_{MA} = -\gamma_{AB} M_b + \gamma_{AA} M_a \quad (2.1.36)$$

$$H_{MB} = -\gamma_{AB} M_a + \gamma_{BB} M_B \quad (2.1.37)$$

Os coeficientes γ_{AA} e γ_{BB} não são iguais e são uma razão de γ_{AB} , os sinais negativos na interação representam a configuração antiparalela de uma rede em relação a outra[10].

$$\alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \quad (2.1.38)$$

$$\beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \quad (2.1.39)$$

Assim o campo molecular pode ser reescrito:

$$H_{MA} = -\gamma_{AB}(\alpha\lambda M_a - \nu M_b) \quad (2.1.40)$$

$$H_{MB} = \gamma_{AB}(\beta\nu M_b - \lambda M_a) \quad (2.1.41)$$

A forma como o campo molecular se comporta, vale para quando o material está na fase ferrimagnética e paramagnética, assumido que cada subrede terá um comportamento do tipo Curie-Weiss. Dessa forma, a magnetização acima da temperatura de Curie em cada subrede fica:

$$M_a T = C(H + H_{MA}) \quad (2.1.42)$$

$$M_b T = C(H + H_{MB}) \quad (2.1.43)$$

A condição para que surja magnetização espontânea em cada subrede é que as equações (2.1.47) e (2.1.48) tenha uma solução diferente de zero quando o campo externo H é zero.

Substituindo na equação na definição da suscetibilidade magnética

$$\frac{M}{H} = \frac{CT - \gamma_{AB}C^2\lambda\nu(2+\alpha+\beta)}{T^2 - \gamma_{AB}Ct(\alpha\lambda + \beta\nu) + \gamma_{AB}^2\gamma^2C^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1)} \quad (2.1.44)$$

A suscetibilidade magnética de um ferrimagneto fica:

$$\chi = \frac{CT - \gamma_{AB}\rho C^2\lambda\nu(2+\alpha+\beta)}{T^2 - \gamma_{AB}Ct(\alpha\lambda + \beta\nu) + \gamma_{AB}^2\gamma^2C^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1)} \quad (2.1.45)$$

Chamando:

$$\begin{aligned}\gamma_{AB}C\lambda v(2 + \alpha + \beta) &= \theta \\ \gamma_{AB}(2\lambda v + \alpha\lambda^2 + \beta v^2) &= \frac{1}{\chi_0} \\ \gamma_{AB}^2 C v \lambda [\lambda(\alpha + 1) - v(\beta + 1)]^2 &\end{aligned}$$

Pode-se reescrever a equação a suscetibilidade da seguinte forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - (C/\chi_0)}{C} \cdot \frac{b}{(T - \theta)} \quad (2.1.46)$$

Essa expressão é uma hipérbole que que corta o eixo da temperatura justamente na Temperatura de Néel ferrimagnética mostrado na Figura 9

O último termo da equação (2.1.46) pode ser desprezado a altas temperaturas torna-se desprezível, podendo ser ignorado, e então a equação da suscetibilidade do sistema ferrimagnético torna-se a lei de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - (C/\chi_0)} \quad (2.1.47)$$

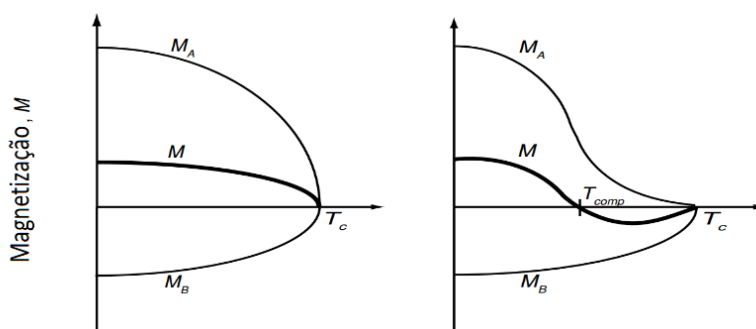


Figura 11 Magnetização resultante da interação da subrede A (MA) e subrede B(MB), onde Tc é a temperatura de Néel ferrimagnética. À esquerda caso quando a interação entre as subredes é maior que a interação entre as subredes A e B com elas mesmas[11].

Já abaixo da temperatura de Néel ferrimagnética, cada subrede é magnetizada espontaneamente, sem um campo externo aplicado e a magnetização resultante é um valor diferente de zero da equação (2.1.47) e dependente da

temperatura, resultado da interação entre as subredes assim como mostra a Figura 11[22].

Em alguns casos a magnetização resultante entre A e B pode ser igual a zero em uma certa temperatura, que é conhecida como temperatura de compensação, T_{COMP} , devida a interação entre as redes A e B ser menor que a interação de uma das redes com ela própria [10] ilustrado na Figura 11

2.1.7 Acoplamento spin-orbita

Materiais que possuem spins desemparelhados com estados excitados de baixa energia e momentos de spin diferentes apresentam diversas propriedades magnéticas interessantes. A descrição dos estados de energia de um sistema magnético é comumente baseada na divisão do campo cristalino, na interação de troca e no acoplamento spin-órbita.

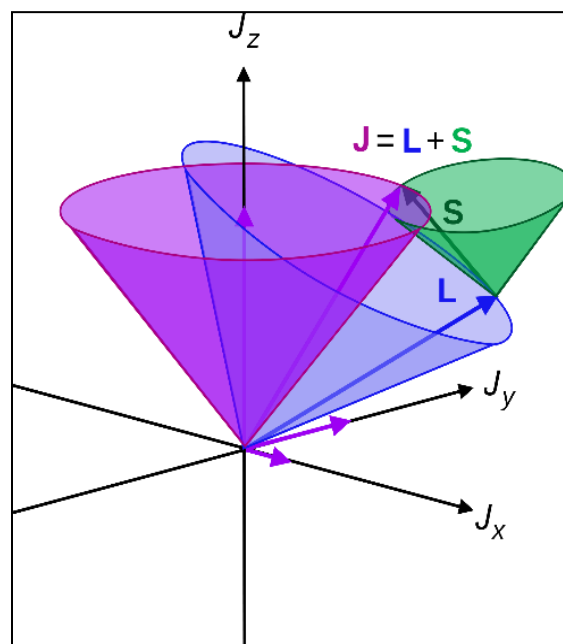


Figura 12 Representação do acoplamento spin-orbita . Momento angular total em roxo, momento angular orbital em azul e momento angular intrínseco do elétron (spin) em verde

Em geral, a divisão do campo cristalino e a interação de troca são mais fortes do que as interações de acoplamento spin-órbita. Por isso, normalmente se investiga como o acoplamento spin-órbita afeta os estados de energia de um sistema magnético já determinado pela divisão do campo cristalino e pela interação de troca.

No entanto, o acoplamento spin-órbita desempenha um papel fundamental na compreensão das propriedades magnéticas de compostos com spins desemparelhados[9], [10], [15], [16], [23], [24].

o spin S que é o momento angular intrínseco do elétron na camada atômica e o momento angular orbital L do elétron com o núcleo, a interação dessas duas grandezas é chamada acoplamento spin orbita e resulta no momento angular total J do sistema E é representado pela equação de acoplamento[9], [10], [18], [25]:

$$J = L + S \quad (2.1.48)$$

J é o número quântico de momento angular orbital total, L representa o número quântico de momento angular orbital podendo assumir valores de $-l$ até $+l$ e S representa o número quântico de spin e pode assumir valores $\pm 1/2$.

O acoplamento spin orbita é o responsável pela magnetização espontânea do material e leva a abertura de diferentes níveis de energia que por consequência também pode levar a diferentes energias de transição do elétron para outras camadas.

Classicamente, expressão da energia da interação entre os momentos orbital e spin de um elétron em um átomo específico é escrita como[16], [26]

$$E = \xi(r)\vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.1.49)$$

Onde $\xi(r)$ é uma constante que aumenta com a carga nuclear do átomo e diminui com o raio da orbita do elétron ao redor do núcleo. O valor médio da constante de acoplamento spin-orbita $\langle \xi \rangle$ do átomo é calculada integrando $\xi(r)$ em toda a função de onda radial $R(r)$:

$$\langle \xi \rangle = \int_0^{\infty} \xi(r)[R(r)]^2 r^2 dr \quad (2.1.50)$$

Se o valor médio da constante $\langle \xi \rangle$ é positiva, quando a superfície da nuvem eletrônica é preenchida por menos da metade de elétrons desemparelhados. neste caso o estado de menor energia do acoplamento spin-orbita é obtido quando L e S são antiparalelas com

$$J = L - S \quad (2.1.51)$$

Quando $\langle \xi \rangle$ é negativa a superfície da nuvem eletrônica esta preenchida por mais da metade de elétrons desemparelhados, como na ferrita de cobalto[27], o estado de menor energia do acoplamento spin-orbita se dá por

$$J = L + S \quad (2.1.52)$$

Se a superfície da nuvem eletrônica estiver meio preenchida, então não existe o acoplamento spin-orbita porque L é zero, como por exemplo na ferrita de níquel[27].

Os valores de $\langle \xi \rangle$ para íons de metais de transição 3d e 4d são uma função de seu estado oxidação. A natureza dos estados de magnetização de certos materiais depende justamente do estudo de seus níveis fundamentais e estados excitados, que podem justamente estarem fortemente afetados pelo acoplamento spin-orbita como veremos mais à frente.

2.2 Anisotropia magnética.

A anisotropia magnética é a dependência que a magnetização de um material possui com a direção do campo magnético aplicado, ou seja, dependendo da direção em que o campo magnético penetra a amostra, a magnetização de saturação ocorrerá com magnitudes diferentes de campo magnético, como mostra Figura 13 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**[9].

A direção em que a amostra se magnetiza facilmente é chamada de eixo de fácil magnetização, ou eixo fácil, e a direção em que a magnetização se dá de forma mais demorada é a direção do eixo difícil.

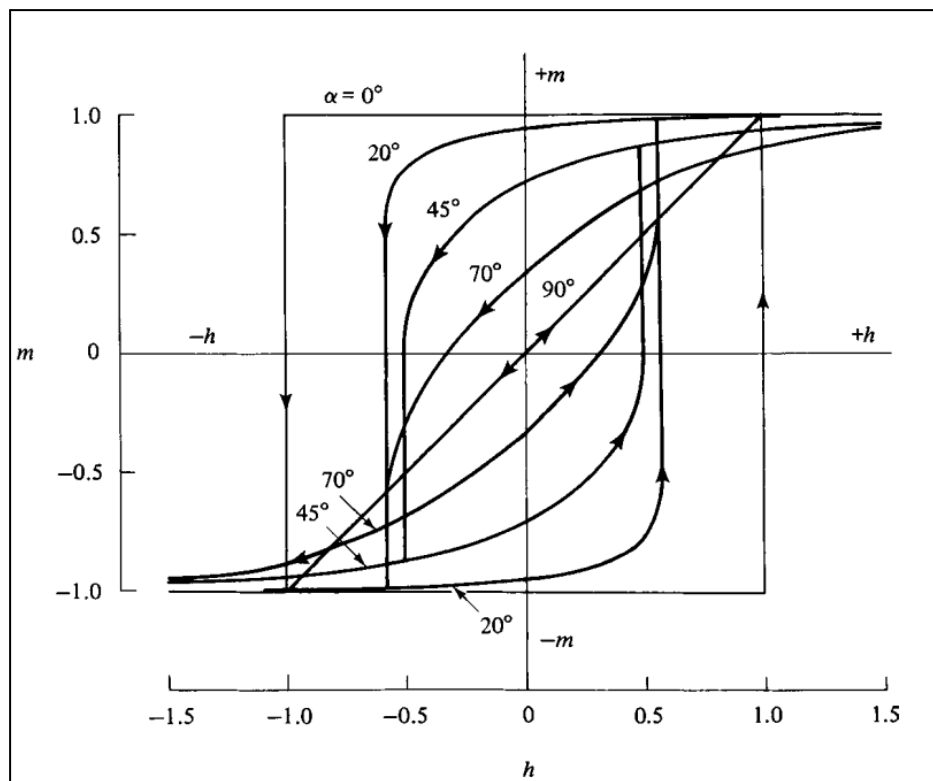


Figura 13 Ciclo ilustrativo de histerese de uma curva de magnetização de um material com diferentes ângulos entre o eixo fácil da amostra e o campo magnético aplicado[9].

A anisotropia magnética de um material tem origem de diferentes contribuições: a anisotropia de forma, anisotropia magnetocristalina, anisotropia devido ao stress, anisotropia induzida, entre outras; mas a relevância de cada contribuição depende de fatores como dimensões (se a amostra é filme ou bulk), formato e se a amostra é um monocristal ou um policristal[28]

Em policristais, os grãos, que são os constituintes do cristal, estão orientados aleatoriamente no espaço, então a anisotropia de um grão em particular será a média de todas as orientações possíveis e, caso os cristais não tenham uma orientação preferencial, não haverá contribuição magnetocristalina, caso contrário teremos uma anisotropia ditada por uma média ponderada de cada cristal que compõe a amostra[9].

2.2.1 Anisotropia Magnetocristalina.

A anisotropia magnetocristalina é a componente da anisotropia mais importante pois sua contribuição sempre está presente. Caso o material apresente anisotropia magnética, ela tem sua origem dada pela interação spin-orbita dos elétrons da rede, ou seja, se um material é ferromagnético ou ferrimagnético, sempre haverá um termo ligado a ela.

A energia magnetocristalina é pequena quando comparada com a energia de troca, também responsável pelo ferrimagnetismo e ferromagnetismo. Porém, a direção da magnetização só pode ser determinada pela anisotropia, já que a interação de troca tenta se alinhar apenas com os momentos magnéticos paralelos, não importando em qual direção eles estejam[21].

A estrutura do sistema é essencial para determinarmos a anisotropia magnetocristalina de um material, mas o exemplo mais simples de anisotropia magnetocristalina é a uniaxial que é dada pela equação [9]:

$$E^{uni} = K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + K_3 \text{sen}^4(\theta) \cos^4(\phi) \quad (2.2.1)$$

Onde K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de anisotropia, θ e ϕ são as direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X como mostra a Figura 14 [29].

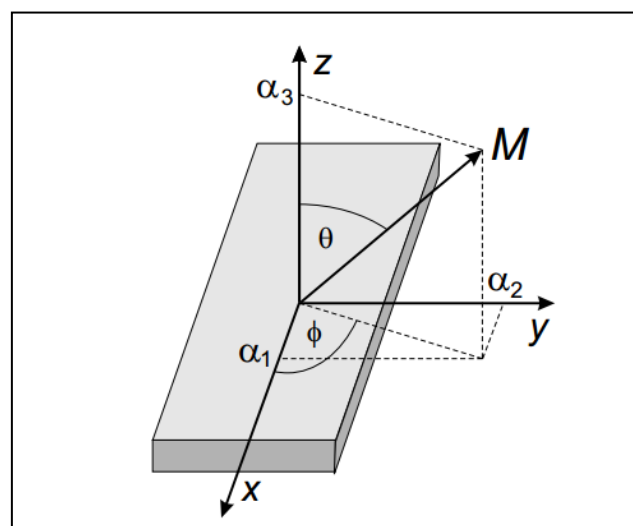


Figura 14 esquema ilustrativo das direções relativas da magnetização em relação aos eixos Z e X [29].

Usualmente leva-se em conta os termos K_1 e K_2 para materiais com estrutura tetragonal e hexagonal, e em materiais de estrutura cúbica $K_1 = K_{eff}$ [33], onde K_{eff} é a constante de anisotropia efetiva de um material.

A anisotropia pode ser determinada através das medidas de magnetização de um material, quando realizamos essa medida mudando a direção relativa da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização.

Porém, esse caso se aplica aos materiais monocristalinos. Caso tenhamos um pó policristalino, assumimos que a magnetização uniaxial de cada grão está orientada aleatoriamente e K_{eff} será uma combinação das energias de anisotropia K_1 e magnetostrictivas[30], [31] .

2.2.2 Anisotropia Efetiva.

Stoner e Wolfarth fazem parte do grupo dos primeiros cientistas a contribuir com o estudo das propriedades de magnetização em função de um campo externo [32]. Eles desenvolveram um modelo para estudar a coercividade e magnetização de saturação de um sistema nanoparticulado, considerando cada partícula como um monodomínio elíptico uniaxial alongado em que a magnetização ocorre uniformemente.

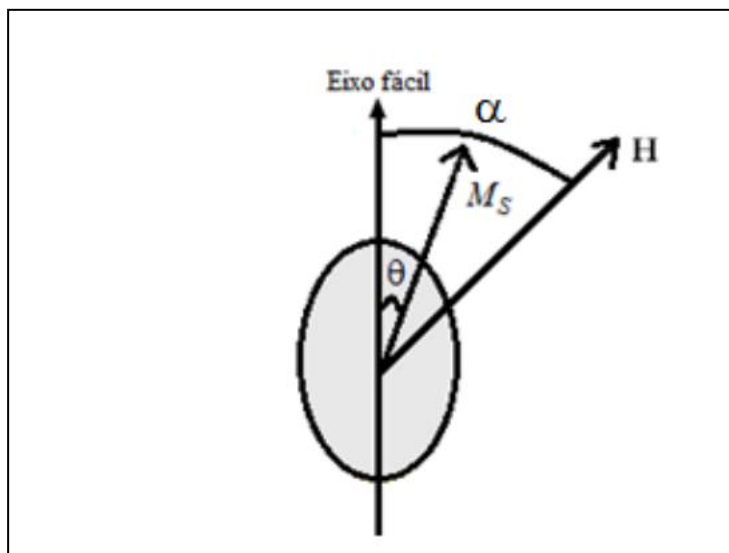


Figura 15 Monodomínio magnético sob um campo externo aplicado H fazendo um ângulo α com o eixo de fácil magnetização.

Nesse modelo, as partículas permanecem bloqueadas de forma que sua magnetização não dependesse da temperatura e, na presença de um campo H

formando um ângulo α com a direção fácil de magnetização da partícula, a qual forma um ângulo θ com o momento magnético como mostra a Figura 15

Com as medidas de magnetização eles concluíram que o campo necessário para que um monodomínio inverta sua magnetização é proporcional a anisotropia efetiva, ou seja, a anisotropia efetiva é a densidade de energia para que um sistema policristalino com eixos fáceis aleatoriamente distribuídos inverta sua magnetização até a saturação de forma homogênea[29].

2.2.3 Modelos para anisotropia efetiva.

Quando se trata de um sistema policristalino em pó, os eixos fáceis de cada grão estão orientados aleatoriamente. Dessa forma, não é possível realizar medidas magnéticas em função da direção[13]. Por isso, ao longo dos anos de estudos sobre as propriedades magnéticas desses materiais, foram desenvolvidos diversos modelos e abordagens em que a anisotropia efetiva possa ser extraída das curvas de magnetização, dependendo do tipo de material estudado.

2.2.4 Aproximação da Saturação (L.A.S)

Para materiais policristalinos que não são superparamagnéticos, também se desenvolveu modelos capazes de se extrair anisotropia efetiva, baseados na teoria de monocristais. No início do século XX, Becker e Döring[33] contribuíram com uma lei empírica para a calcular a magnetização de saturação de materiais ferromagnéticos monocristalinos. Em meados do século XX, o mesmo resultado foi obtido por Chikazumi[29] levando em consideração que a rotação da magnetização sob ação de um campo magnético forte é uma função do angulo entre a magnetização e a magnetização de saturação. Depois de desenvolvido esse modelo para aproximação de saturação, Chikazumi extrapola essa ideia para policristais.

Assumindo que θ é o angulo entre a magnetização M e o campo magnético externo H , a componente da magnetização na direção do campo é [45]:

$$M = M_S \cos \theta = M_S \left(\theta - \frac{\theta^2}{2} + \dots \right) \quad (2.2.2)$$

O torque exercido pelo campo magnético é contrabalanceado pelo torque resultante da anisotropia magnética, como mostra a Figura 16[29]

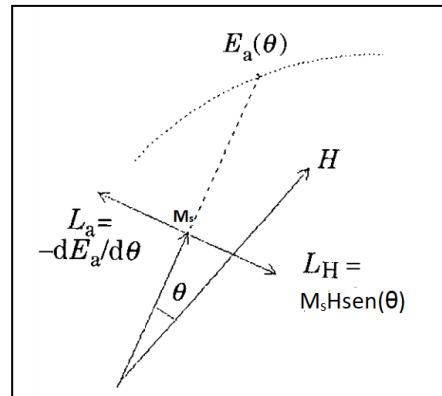


Figura 16 Compensação do torque da anisotropia contra o torque da magnetização [29].

E podemos escreve-lo como:

$$M_S H \cos(\theta) = -\frac{dE_a}{d\theta} \quad (2.2.3)$$

onde E_a é a energia de anisotropia. Para valores muito pequenos de θ a equação (2.2.3) pode ser reescrita como[45]:

$$\theta = \frac{\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta}\right)_{\theta=0}}{M_S H} = \frac{C}{M_S H} \quad (2.2.4)$$

onde

$$C = -\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta}\right)_{\theta=0} \quad (2.2.5)$$

Substituindo (2.2.4) em (2.2.5)

$$M = M_S \cos \theta = M_S \left(\frac{a}{h} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) \quad (2.2.6)$$

Sendo

$$b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_s^2} \quad (2.2.7)$$

Como os momentos magnéticos vão se alinhando ao longo do gradiente da energia de anisotropia nas vizinhanças de H[45]:

$$C^2 = |\nabla E_a|^2 = \left(\frac{dE_a}{d\theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{dE_a}{d\varphi} \right)^2 \quad (2.2.8)$$

Onde θ e φ são as coordenadas polares da magnetização. Como E_a normalmente é escrita como uma função dos cossenos diretores da magnetização ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Que são relacionados a θ e φ por

$$\alpha_1 = \text{sen}(\theta)\cos(\varphi)$$

$$\alpha_2 = \text{sen}(\theta)\text{sen}(\varphi)$$

$$\alpha_3 = \cos(\theta)$$

Então o primeiro termo do ∇E_a fica escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_a}{\partial \theta} &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right) \frac{\partial \alpha_1}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right) \frac{\partial \alpha_2}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} \right) \frac{\partial \alpha_3}{\partial \theta} \\ &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right) \cos \theta \cos \varphi + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right) \cos \theta \text{sen} \varphi - \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} \right) \text{sen} \theta \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

E o segundo termo pode ser expressado como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{sen} \theta} \left(\frac{dE_a}{d\varphi} \right) &= \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right) \frac{\partial \alpha_1}{\text{sen} \theta \partial \varphi} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right) \frac{\partial \alpha_2}{\text{sen} \theta \partial \varphi} + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} \right) \frac{\partial \alpha_3}{\text{sen} \theta \partial \varphi} \\ &= - \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right) \text{sen} \varphi + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right) \cos \varphi \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Então (2.2.8) se torna:

$$C^2 = \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} \right)^2 - \left\{ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} \right) \alpha_1 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} \right) \alpha_2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} \right) \alpha_3 \right\}^2 \quad (2.2.11)$$

Podemos considerar apenas o primeiro termo da equação (2.2.10) e expressá-lo em função dos cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 , então suas derivadas serão

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1}\right) &= 2K_1\alpha_1(1 - \alpha_1^2), \\ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2}\right) &= 2K_1\alpha_2(1 - \alpha_2^2), \\ \left(\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3}\right) &= 2K_1\alpha_3(1 - \alpha_3^2)\end{aligned}\tag{2.2.12}$$

E então (2.2.8) poderá ser escrito como uma função da constante K_1

$$\begin{aligned}C^2 &= 4K_1\{1 - 2(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + (\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6)\} - 4K_1^2\{1 - (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4)\}^2 \\ &= 4K_1^2\{(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) - (\alpha_1^8 + \alpha_2^8 + \alpha_3^8) - 2(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_3^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4)\}.\end{aligned}\tag{2.2.13}$$

Para um policristal, consideramos uma média de todas as possíveis orientações de cada cristalito individualmente através dos cossenos diretores ao eixo de fácil magnetização e teremos[29]

$$\begin{aligned}\overline{\alpha_i^6} &= \frac{1}{7} \\ \overline{\alpha_i^8} &= \frac{1}{9} \\ \overline{\alpha_i^4\alpha_j^4} &= \frac{1}{105}.\end{aligned}\tag{2.2.14}$$

Então

$$C^2 = 4K_1\left\{\frac{3}{7} - \frac{3}{9} - \frac{6}{105}\right\} = \frac{16}{105}K_1^2.\tag{2.2.15}$$

E voltando para (2.11.6) teremos

$$b = \frac{1}{2} \frac{16}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_S^2} = \frac{8}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_S^2}.\tag{2.2.16}$$

E poderemos escrever a magnetização como uma função da anisotropia

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) = M_S \left(\frac{a}{H} - \frac{8}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_S^2 H^2} \right). \quad (2.2.17)$$

Sendo que par um sistema cubico, K_1 é tratado como k_{eff} , [31], [34], [35] (2.11.15) fica

$$M = M_S \left(\frac{a}{H} - \frac{8}{105} \frac{K_{E_{ff}}^2}{M_S^2 H^2} \right). \quad (2.2.18)$$

O resultado de (2.2.8) permite que o valor da anisotropia efetiva seja calculado através da curva de magnetização em função do campo magnético [29].

2.2.5 Calculo anisotropia

A dependência da anisotropia efetiva com a temperatura, é determinada através do modelo da aproximação da saturação (Law Of Approach of Saturation L.A.S.) descrito na seção 2.2.4 [36], [37]. Este modelo descreve como a magnetização do material, depende do campo magnético aplicado, e tem sua validade na região de altos campos do ciclo de histerese [29], [34], [38], [39].

Utilizando a expressão que determina a magnetização segundo o apresentado na seção 2.2.4

$$M = M_S \left(\frac{a}{H} - \frac{8}{105} \frac{K_{E_{ff}}^2}{M_S^2 H^2} \right).$$

Dessa forma realiza-se o ajuste utilizando um software de tratamento de dados para que seja encontrado os parâmetros b e o valor M_s , uma vez que

$$b = - \frac{8K_{eff}^2}{105M_S}$$

Assim é possível determinar o valor de K_{eff} , para cada temperatura em que são realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético, para todas as amostras de sinal magnéticas que estejam próximas ou em sua saturação.

Assim é possível determinar o valor de K_{eff} :

$$K_{eff} = \sqrt{\frac{105}{8} bM_s}$$

Que depende da temperatura em que são realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético que estejam próximas ou em sua saturação.

2.3 Magnetização.

2.3.1 Domínios magnéticos

É bastante comum que amostras de materiais magnéticos não apresentem um momento magnético total não nulo, ou seja, elas não se comportam como ímãs. Isso inclui, por exemplo, um objeto de ferro comum em temperatura ambiente. Mas por que nem todos os materiais ferromagnéticos se tornam ímãs?

A resposta reside no fato de que as amostras ferromagnéticas são compostas por pequenas regiões chamadas de domínios, onde cada uma delas tem sua própria magnetização apontando em direções diferentes.

Essa configuração faz com que o momento magnético resultante (e a magnetização média) permaneçam praticamente nulos. No entanto, dentro de cada domínio, a magnetização atinge seu valor máximo, conhecido como saturação.

Os domínios são formados porque sua presença ajuda a reduzir a energia magnetoestática do sistema. Isso pode ser visualizado em uma amostra com seção retangular, ilustrado na Figura 17 [19], onde à medida que o domínio original se divide, a energia magnética do sistema diminui.

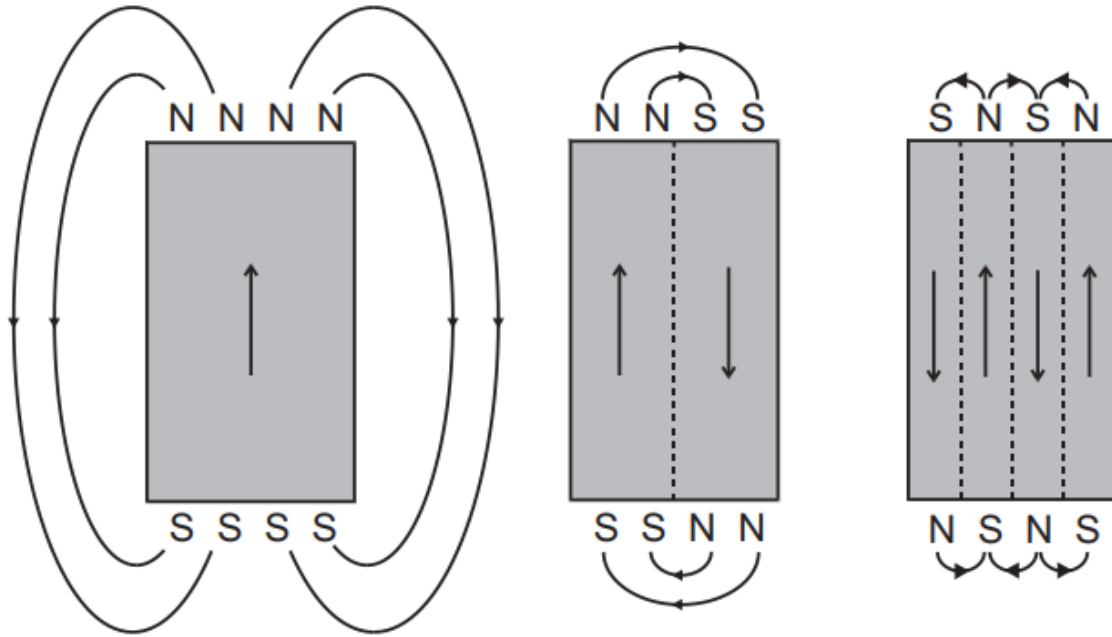


Figura 17 Esquema ilustrativo de como funciona a divisão de domínios magnéticos[19].

Essa redução de energia é ainda mais acentuada quando ocorre a formação de domínios de fechamento, que não estão representados, e possuem uma magnetização perpendicular à dos outros domínios.

Entre dois domínios adjacentes com direções de magnetização que diferem por um ângulo θ , existe uma região intermediária chamada parede de domínio, que possui uma largura finita. Se considerarmos a média do ângulo entre os spins vizinhos na parede de domínio como $\frac{\pi}{N}$, e a energia por par de spins é representada por [19]

$$E_{tr}^{par} = \mathcal{J}S^2 \left(\frac{\pi}{N}\right)^2. \quad (2.3.1)$$

Uma linha de átomos com $N + 1$ vizinhos, perpendicular à parede de domínios, tem uma energia dependente de uma largura de N átomos, sendo que cada um deles possui um spin S na forma de:

$$E_{tr} = NE_{tr}^{par} = \frac{\mathcal{J}S^2\pi^2}{N}. \quad (2.3.2)$$

A fim de minimizar a energia E_{tr} , é necessário que N aumente indefinidamente. No entanto, à medida que N cresce, a energia de anisotropia também aumenta, devido ao aumento do número de spins que não estão alinhados com a direção de

magnetização preferencial. Se considerarmos a distância entre os átomos como a , então um comprimento unitário da parede de domínio atravessa $1/a$ linhas de átomos, enquanto uma área unitária da parede é atravessada por $1/a^2$ linhas de átomos. A densidade superficial da energia de troca fica:

$$e_{tr} = \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2}. \quad (2.3.3)$$

Agora, vamos considerar uma parede de domínio com uma área de tamanho unitário. Sabemos que o volume dessa parede é dado por Na , onde N é o número de átomos na parede e a é a distância entre os átomos. Portanto, a energia de anisotropia que é $E_k = Ksen^2(\theta)$ por unidade de área pode ser determinada da seguinte forma:

$$e_k = \overline{Ksen^2(\theta)} Na \approx KNa. \quad (2.3.4)$$

A condição que resulta na minimização da energia total por unidade de área é a soma das contribuições de energia de troca (e_{tr}) e energia de anisotropia (e_k) é:

$$\frac{de}{dN} = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + K_a = 0. \quad (2.3.5)$$

A parede que atende a essa condição é composta por um número específico de átomos, que é calculado:

$$N = \frac{\pi S}{a^2} \sqrt{\frac{J}{K}}. \quad (2.3.6)$$

E assim a largura da parede fica:

$$\delta = Na = \frac{\pi S}{a^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{J}{K}}. \quad (2.3.7)$$

A espessura da parede de domínio está diretamente relacionada a \sqrt{J} e inversamente relacionada a \sqrt{K} . Isso significa que quanto maior o valor de J , maior será a espessura da parede de domínio, enquanto um valor maior de K resultará em uma parede de domínio mais fina.

A subdivisão em domínios não ocorre indefinidamente, principalmente devido a considerações energéticas. A formação de interfaces, chamadas de paredes, entre os domínios resulta em um aumento de energia devido à anisotropia magnética e à

interação de troca. Isso ocorre porque a energia de anisotropia é mínima quando a direção da magnetização da parede está alinhada com a direção original dos domínios, enquanto a energia de troca é mínima quando os momentos magnéticos estão paralelos.

A largura da parede de domínio é determinada pela competição entre a energia de anisotropia e a energia de troca. Paredes estreitas reduzem a energia de anisotropia, enquanto paredes largas minimizam a energia de troca. Portanto, a largura da parede de domínio é influenciada pelo equilíbrio dessas duas energias.

As paredes de domínio são comumente referidas como paredes de Bloch. No entanto, esse termo é mais precisamente utilizado para descrever um tipo específico de parede, na qual a magnetização gira fora do plano das magnetizações dos domínios vizinhos (Figura 18)[19].

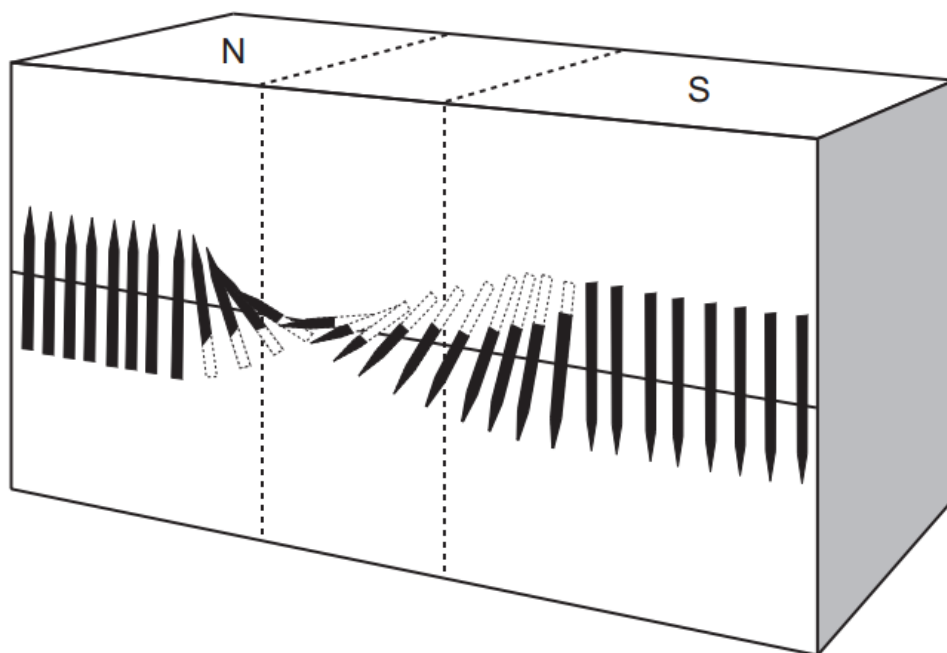


Figura 18 Esquema ilustrativo dos momentos magnéticos de uma parede de Bloch[19].

Por outro lado, quando os momentos magnéticos giram no mesmo plano, a parede é chamada de parede de Néel.

Em policristais, os cristais individuais, também conhecidos como grãos, geralmente exibem uma estrutura de múltiplos domínios, especialmente quando seus

tamanhos são maiores que uma dimensão crítica podem ser aproximadamente determinada pela equação (2.3.7).

2.3.2 Medidas de magnetização

A magnetização em função de um campo magnético externo envolve o processo de movimentação ou rotação dos domínios magnéticos, cuja a interação com seus vizinhos vão determinar a forma da curva de magnetização e consequentemente as propriedades magnéticas do material[40].

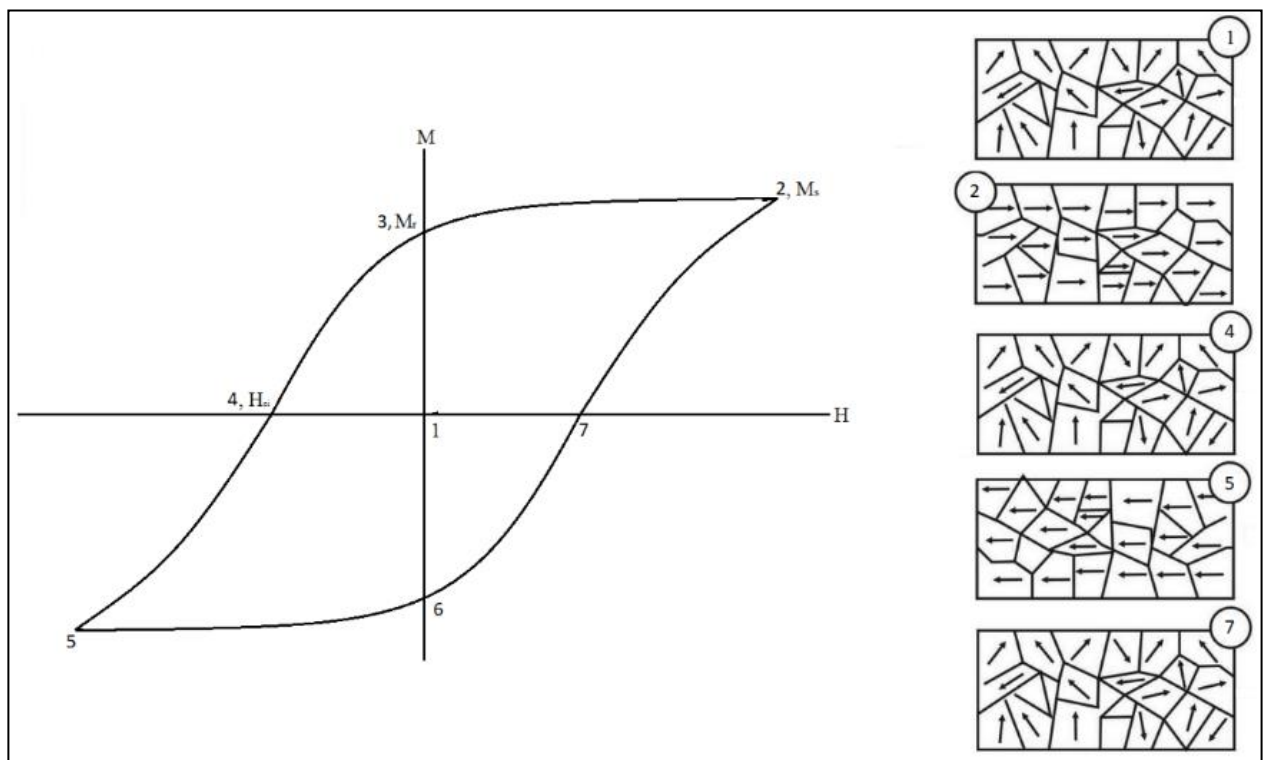


Figura 19 Processo de magnetização de um material multidomínio adaptado de *Materials science and engineering: an introduction* [41].

A Figura 19 [41] mostra partículas com multidomínios magnéticos que inicialmente tem seus domínios orientados aleatoriamente. conforme o campo aumenta, os domínios e suas paredes se movimentam até que todos estejam orientados com o campo, chegando na magnetização de saturação, ilustrado no item 2 e 5.

Quando o material fica apenas com sua magnetização remanente, os domínios não estão mais todos orientados pois não existe campo aplicado, porém a configuração dos domínios permanece de tal forma que produz uma magnetização resultante (item 3 e 6 Figura 19). O item 4 e 7 mostram o instante em que a amostra

está sob o campo coercivo, os domínios novamente ficam distribuídos de forma aleatória. No caso em que as partículas são consideradas como um monodomínio, o processo de magnetização se dá unicamente pela rotação dos momentos magnéticos[9].

Para atingir a saturação, materiais com alta coercividade, conhecidos como materiais magnéticos duros (Hard materials)[42], precisam primeiramente movimentar essas paredes de domínios e então rodar os momentos magnéticos vencendo a reversão da magnetização da anisotropia magnética, o que necessita uma energia maior que apenas orientar os momentos magnéticos. Essa energia necessária para saturação do material é chamada de energia magnetostática do sistema e está relacionada com a área dentro do ciclo de histerese [9].

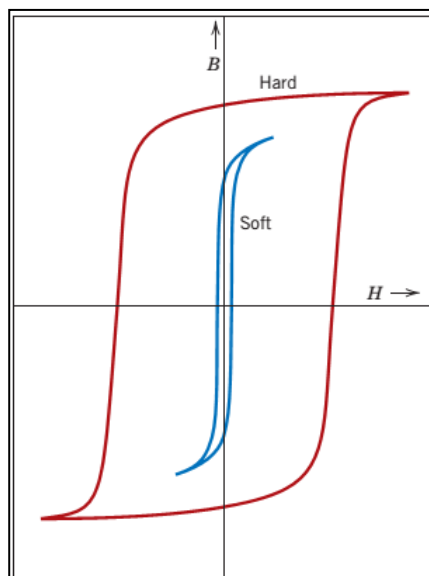


Figura 20 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais magnéticos moles e duros. (Soft and Hard Magnetic Materials)[44]

Por outro lado, materiais com baixa coercividade, conhecidos como materiais moles ou soft materials, precisam de muito menos ou nenhuma energia para girar as paredes de domínios, possuindo um baixo campo coercivo, como mostra a Figura 20.

2.4 Ferritas

Ferrita é um composto cerâmico de óxido de ferro dopado com um ou mais elementos metálicos $M_xFe_2O_4$ [8], [9], [43]. Por ser um óxido, suas propriedades condutivas são muito inferiores aos metais puros, considerado um isolante quando comparados. Porém apresentam uma resposta magnética da mesma magnitude que os ferromagnetos. As ferritas tiveram seu desenvolvimento no começo do século XX. Devido a necessidade de produção de materiais magnéticos não condutores, para a produção de radares, transformadores, dispositivos de gravação, entre outros dispositivos magnéticos durante a segunda guerra mundial e até os dias de hoje.



Figura 21 Foto de ferrita de cobalto em pó e sinterizadas e moldadas para aplicação em transformadores e blindagem magnética.

Nessa época, as principais pesquisas com ferritas foram realizadas na Holanda e no Japão[18]. Foi na década de 1940 que os laboratórios de pesquisa da Philips na Holanda, desenvolveram e publicaram a tecnologia necessária para síntese e utilização comercial das ferritas[8], [44], ilustrado na Figura 21.

O estudo aprofundado das ferritas durante esse período, possibilitou o desenvolvimento de ferritas compostas com outros elementos metálicos como o cobalto, manganês e níquel.

Em geral, sua estrutura é do tipo espinélioio, podendo ser a convencional ou a espinélio invertida, como mostra a Figura 22 [9]. Essa estrutura é composta por duas subredes, uma rede tetragonal, com quatro oxigênios vizinhos, que chamamos de subrede A, e uma subrede octaédrica, com seis oxigênios vizinhos, que chamamos de rede B [42].

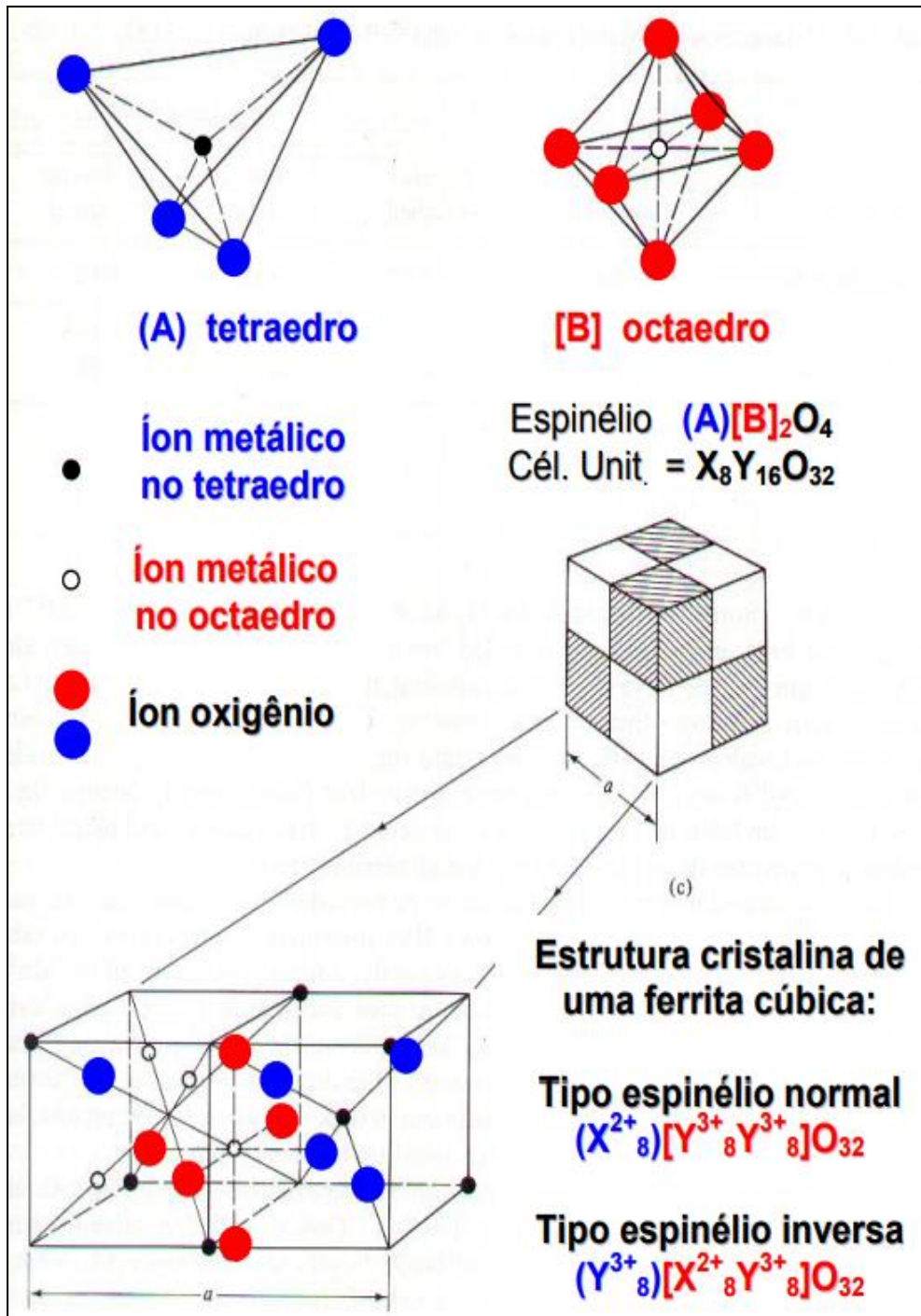


Figura 22 Ilustração esquemática de uma estrutura do tipo espinélio adaptado de [9].

Existem o dobro de subredes B em relação as subredes A e as duas subredes não são equivalentes por conta de terem sítios cristalográficos diferentes e terem íons de diferentes tipos

Em um espinélio convencional, os cátions M^{+2} ficam no sítio A e os cátions Fe^{+2} ficam no sítio B. Por outro lado, em um espinélio invertido, os cátions M^{+2}

ocupam metade dos sítios B enquanto os cátions Fe^{+2} ocupam a outra metade do sítio B e todo o sítio A.

Em ambos os casos, por causa da distribuição dos cátions nas subredes, os momentos magnéticos dos íons M^{+2} e Fe^{+2} ficam antiparalelos, dando origem à uma estrutura característica do antiferromagnetismo. O cátion M^{+2} pode pertencer a uma vasta lista de elementos como Mn, Co, Zn, Ba, Sr, etc. Dependendo do elemento que servir como dopante M^{+2} , a ferrita mostrará dois tipos de comportamento magnético, visíveis em suas curvas de magnetização[6, 10]. Caso ela tenha um baixo valor de campo coercivo, elas serão ferritas do tipo leve ou soft ferrites, como por exemplo as ferritas de Ni; caso elas apresentarem um campo coercivo alto, elas serão ferritas pesadas, também conhecidas como hard ferrites, que é o caso da ferrita de cobalto.

2.5 Ferritas de Cobalto e níquel

As ferritas de cobalto (CFO) e a ferrita de níquel (NFO) são materiais que possuem magnetoestricção porém dentro do vasto espectro de possíveis ferritas elas tem comportamentos magnéticos opostos.

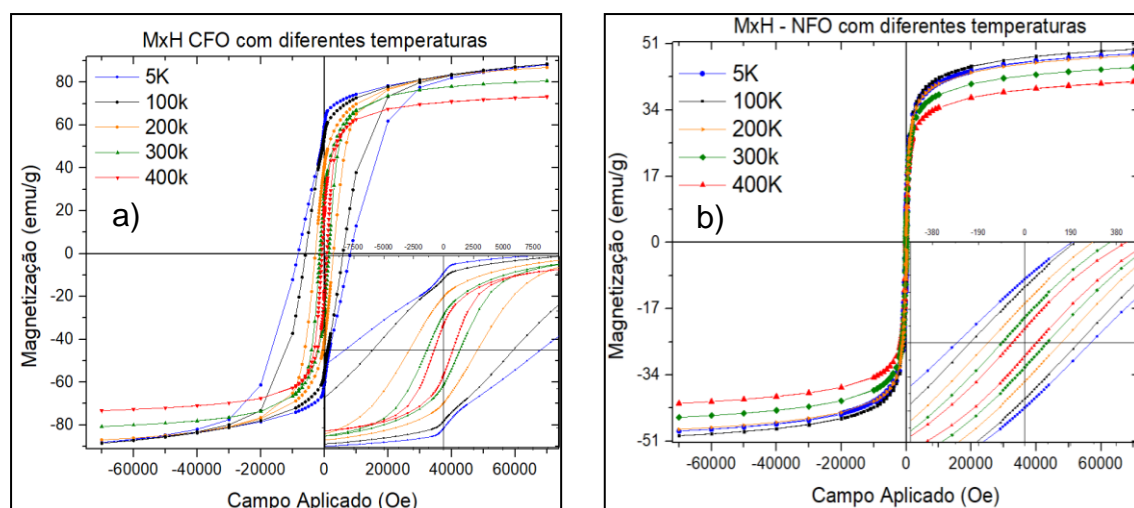


Figura 23 a) Magnetização em função do campo aplicado de ferrita de cobalto. (B) Magnetização em função do campo magnético de ferrita de níquel [45].

A ferrita de cobalto é um magneto duro (hard) ou seja apresenta alta magnetização remanente e campo coercivo, enquanto a ferrita de níquel é um

magneto mole com baixo campo coercivo e magnetização remanente, como pode ser visto na Figura 23 [45].

Essa diferença se dá pois quando comparamos a configuração dos níveis de energia da ferrita de cobalto e da ferrita de níquel, como mostra a figura , os íons de Co^{+2} (d^7), e Ni^{+2} (d^8),, no sítio octaédrico há uma abertura dos orbitais no CoFe_2O_4 enquanto o mesmo efeito não é observado em NiFe_2O_4 [9].

Devido a simetria e a ocupação dos íons magnéticos do níquel (d^8), observamos que não ocorre a abertura dos níveis de energia na ferrita de níquel assim como ocorre na ferrita de cobalto que tem origem no acoplamento spin-órbita do Co^{+2}

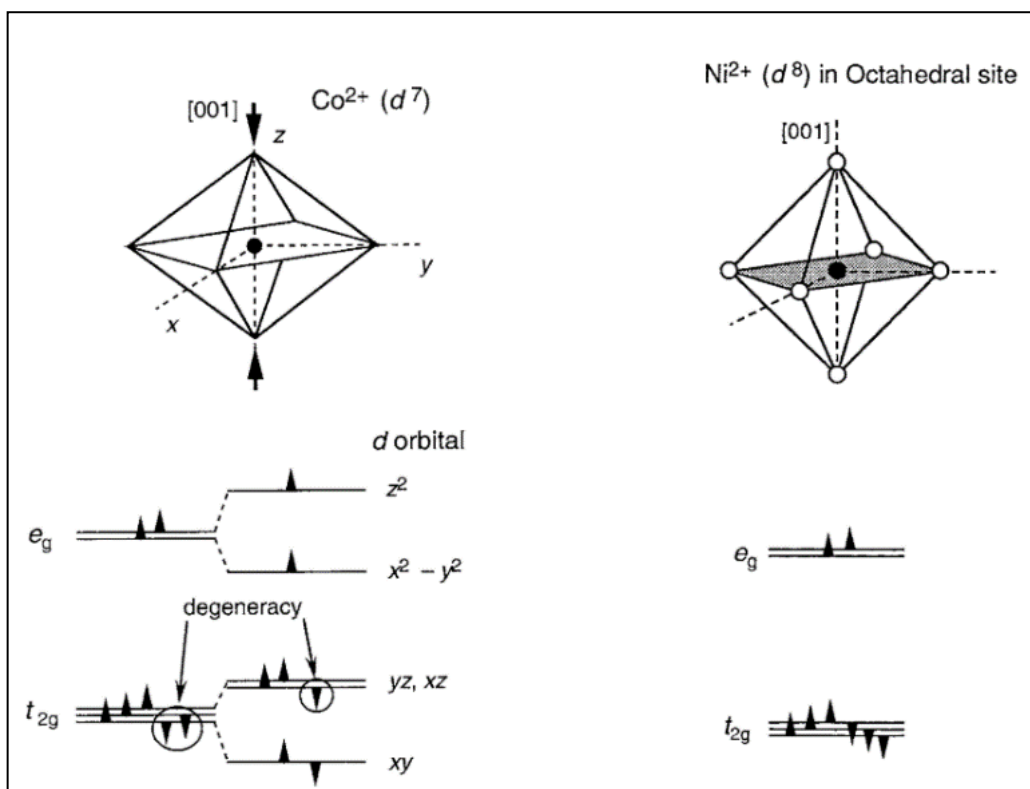


Figura 24 Estabilização dos orbitais dá a) ferrita de cobalto e b) ferrita de níquel. Ambos os casos, os íons estão o sítio octaédrico[43] .

diferente do Ni^{+2} que não o possui como visto na Figura 24. Sendo assim, não há redução da contribuição eletrônica na magnetoestricção dinâmica e consequentemente não há mudança na dependência do efeito magnetoeletrico (ME). Essa diferença entre a ferrita de cobalto e de níquel também reflete em suas respectivas energias de anisotropia.

2.6 Magnetoestricção

A magnetoestricção é a deformação que um sistema magnético apresenta quando aplicado um campo magnético. Podemos estudar a magnetoestricção através do coeficiente magnetostrictivos, que depende da estrutura cristalina do material, e ele é dependente do campo magnético aplicado[46], como mostra a Figura 25 [9]

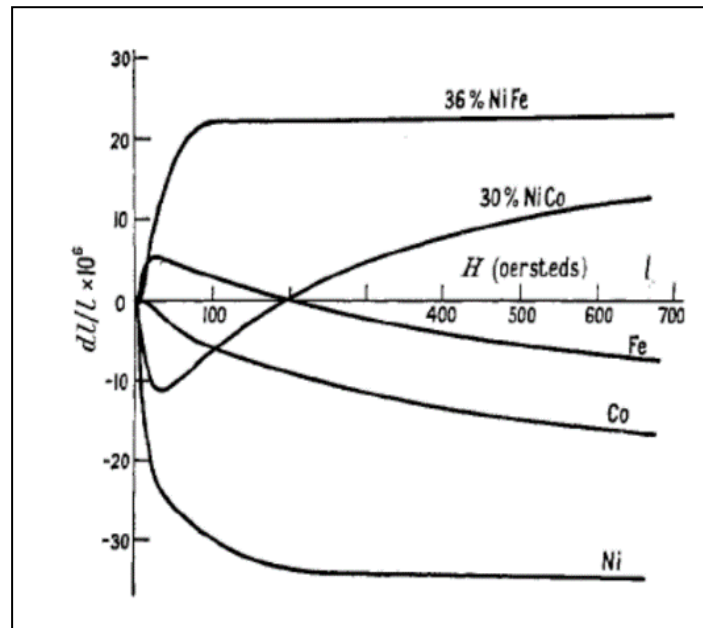


Figura 25 Exemplos de curvas de magnetoestricção dependentes do campo magnético, para diversos materiais [10].

Como o coeficiente magnetostrictivos é um parâmetro da enérgica interna do sistema e que está ligado com a deformação em uma direção preferencial, podemos encontrar parâmetros dessa energia que dependam dessa variação.

Assim sendo, podemos escrever[46]:

$$\frac{\partial E_k}{\partial A_{ij}} = B_1 a_i^2 \text{ e } \frac{\partial E_k}{\partial A_{ij}} = 2B_2 a_i a_j \quad (2.6.1)$$

Onde B_1 e B_2 são chamadas constantes de acoplamento magnetoelástico e representam o gradiente de deformação do material dependente da energia de anisotropia, A_{ij} é o tensor de simetria da rede cristalina [47]

Então pode-se dizer que a magnetoestricção tem origem na variação da energia de anisotropia por meio da deformação da rede e se a deformação diminui a

energia de anisotropia a rede irá se deformar espontaneamente[47], se medirmos essa deformação quando aplicarmos o campo magnético e encontramos esses pontos críticos, é possível encontrar esses parâmetros [11], [47].

2.7 Piezeletricidade, ferroeletricidade e peroviskitas

O efeito do acoplamento entre a força mecânica e a elétrica é chamado de resposta piezoelétrica, neste sentido, quando se aplica uma tensão mecânica se obtêm uma polarização, sendo essa resposta denominada de efeito piezelétrico direto. De modo contrário, quando se aplica um campo elétrico o material exibe uma deformação resultante que é chamado de efeito piezoelétrico inverso. A equação que relaciona o deslocamento D_i elétrico com uma tensão mecânica T_{jk} e as variáveis elásticas é dada por[1]:

$$D_i = d_{ijk}T_{jk} + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad (2.7.1)$$

Onde d_{ijk} é o tensor dos coeficientes piezoelétricos e ε_{ij}^T , o tensor permissividade dielétrica a tensão mecânica constante e E_j é o campo elétrico. A deformação induzida S_{ij} em função do campo elétrico aplicado pode ser expressada como:

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{ijk} E_k \quad (2.7.2)$$

Onde s_{ijkl}^E é o modulo elástico de flexibilidade (compliance) a campo elétrico constante.

A ferroeletricidade é uma propriedade que pode ser apresentada somente por materiais dielétricos não centrossimétricos, que possuem pelo menos dois estados orientados, que podem ser trocados pela influência de um campo elétrico externo e cuja única diferença é a direção do vetor de polarização[1], [46].

O efeito físico observável é a presença de uma polarização mesmo após retirado o campo elétrico. Este comportamento é apreciável abaixo de uma

temperatura crítica denominada temperatura de Curie T_C , a partir da qual o material passa a ser paraelétrico[1].

Ao aplicar um campo elétrico em um material dielétrico, ocorre o fenômeno conhecido como polarização, que é resultado do deslocamento das cargas positivas e negativas, em sentidos opostos, formando dipolos elétricos e, a orientação desses dipolos de acordo com o campo externo[31]. Há materiais que apresentam polarização espontânea, ou seja, sem a presença de campo externo, os dipolos permanentes presentes no material estão orientados de tal forma que a polarização total no material é diferente de zero[33, 40].

Um cristal ferroelétrico é aquele que apresenta polarização espontânea (na ausência de campo elétrico) a qual pode ser orientada com aplicação de um campo elétrico externo.

Dentre os materiais ferroelétricos mais utilizados é o, titanato zirconato de chumbo, $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ (PZT), é um material ferroelétrico que é um dos materiais mais aplicáveis do ramo. O PZT é um material puramente ferroelétrico, apresenta estrutura perovskita, que é a estrutura mais comum em materiais ferroelétricos. Essa estrutura é composta pela fórmula unitária ABO_3 , onde A é um metal mono ou bivalente e B é um metal tetra ou pentavalente[1]. A cela unitária da estrutura perovskita pode ser observada na Figura 26 [48].

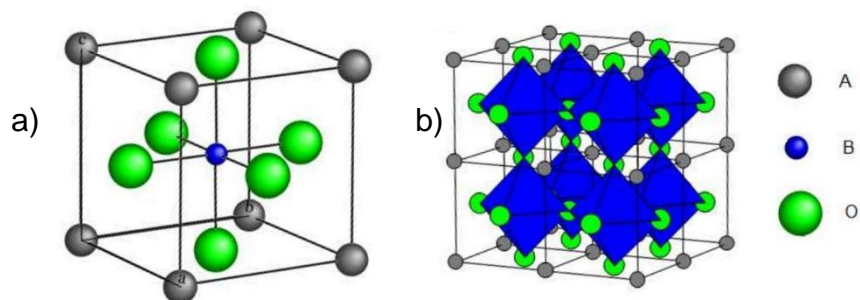


Figura 26 a) Estrutura ideal da cela unitária cúbica perovskita b) Desenho da estrutura perovskita mostrando os octaedros de oxigênio [51] e [52]

A estrutura do titanato zirconato de chumbo (PZT) é composta por íons de chumbo (Pb^{2+}) localizados em um ambiente octaédrico de oxigênio, cercados por íons de titânio (Ti^{4+}) e zircônio (Zr^{4+}) em um arranjo tetragonal perovskita. A estrutura cristalina é altamente ordenada, com as cargas positivas dos íons de Pb^{2+} fortemente

ligadas às cargas negativas dos íons de oxigênio, resultando em uma alta polarização elétrica e propriedades ferroelétricas.

A proporção de titânio e zircônio na estrutura do PZT pode variar, o que afeta as propriedades elétricas e mecânicas do material. Por exemplo, o titanato de chumbo (PT) é uma variante do PZT em que todo o zircônio é substituído por titânio, resultando em uma estrutura tetragonal com propriedades ferroelétricas ainda mais fortes. Já o zirconato de chumbo (PZ) é uma variante em que todo o titânio é substituído por zircônio, resultando em uma estrutura cúbica sem propriedades ferroelétricas

A distorção da cela unitária da estrutura perovskita cúbica ao longo de uma das direções [100], [110], [111] e [hk0], define a simetria da estrutura como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclinica respectivamente. Estas distorções induzem uma redução da simetria, o que provoca um desequilíbrio de cargas, que proporcionam o fenômeno da ferroeletricidade[49]. As possíveis direções de polarização para cada uma dessas simetrias estão ilustradas na Figura 27.

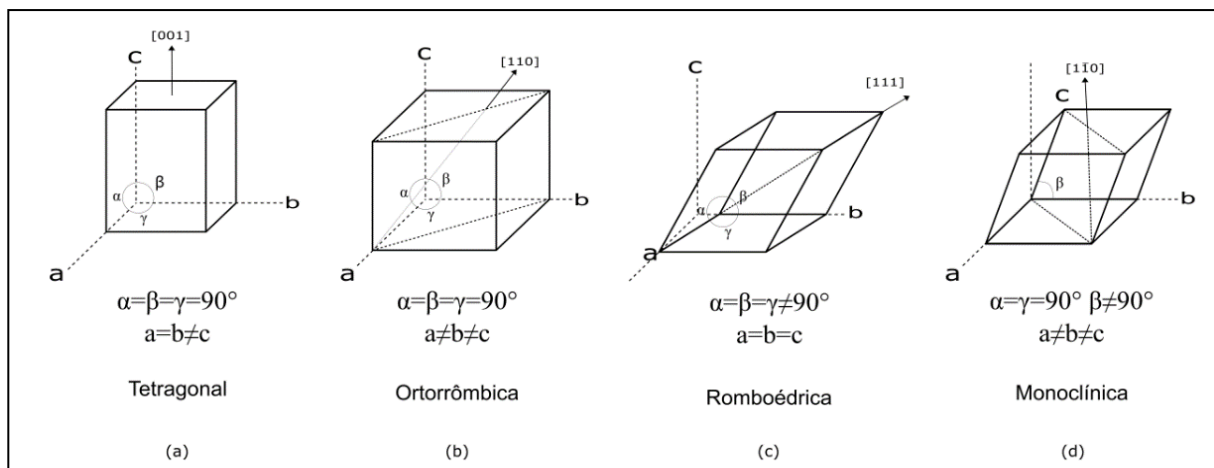


Figura 27 Eixos polares ferroelétricos das fases cristalinas: (a) tetragonal, (b) ortorrômbica, (c) romboédrica e (d) monoclinica[51].

2.8 Magnetoelasticidade

De maneira geral, podemos definir o efeito ME em materiais compósito como o produto das propriedades de piezeletricidade e de magnetoestricção:

Para os compósitos o comportamento do efeito ME em compósitos multiferróicos pode ser obtido a partir de um sistema termodinâmico, pois um material piezoelétrico, sua polarização P é uma função da deformação S e da temperatura T , a derivada total de P (S, T).

$$dP(S, T) = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T dS + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT \quad (2.8.1)$$

Assim, a variação da polarização em função do campo magnético fica escrita como:

$$\frac{dP(S, T)}{dH} = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \frac{dS}{dH} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \frac{dT}{dH} \quad (2.8.2)$$

Sendo que os termos $\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = \varepsilon_p$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = p_e$ são respectivamente os coeficientes piezoelétricos e piroelétricos. O termo $\frac{dS}{dH} = \varepsilon^m$ está relacionado com o estresse causado na fase ferroelétrica devido à magnetoestricção da fase ferrimagnética. O que resulta que a polarização causada pela variação do campo magnético quando $\frac{dT}{dH} = 0$,

$$\frac{dP}{dH} = k_c \varepsilon_p \varepsilon^m \quad (2.8.3)$$

Onde k_c é o fator de acoplamento entre as duas fases[14], ε_p é o coeficiente piezoelétrico e ε^m é o coeficiente magnetostrictivo, que está associado a uma deformação, λ do sistema ferrimagnético, essa deformação total depende de termos de primeira ordem, o piezomagnetismo e de segunda ordem, a magnetoestricção, da magnetização em função do campo magnético, M , da magnetização de saturação, M_s , e da magnetização remanente M_r e é escrita da seguinte forma:

$$\lambda = \lambda_1(M^2 - M_r^2) + \lambda_2 \left(\frac{M}{\chi} - \frac{M_r}{\chi_r} \right) + \lambda_3 \sqrt{(M_s^2 - M^2)}(M - M_r) + \lambda_4 \left(\frac{\sqrt{(M_s^2 - M^2)}}{\chi} - \frac{\sqrt{(M_s^2 - M_r^2)}}{\chi_r} \right).$$

(2.8.3)

Onde λ_1 e λ_3 são os termos piezomagnéticos, λ_2 e λ_4 são os coeficientes magnetoestrictivos e $\chi = \frac{dM}{dH}$ é a suscetibilidade magnética e χ_r a suscetibilidade magnética remanente. Assim o coeficiente magnetoestrictivo ε^m pode ser escrito em função de λ como:

$$\varepsilon^m = \frac{d\lambda(M)}{dH} = \frac{d\lambda}{dM} \frac{dM}{dH}$$

Para considerar os efeitos dinâmicos da magnetização no processo magnetoestrictivo, consideramos que em um material compósito multiferróicos, fônons e spins da fase ferromagnética podem ser tratados separadamente, sendo acoplados através da relaxação spin/rede. Em compósitos multiferróicos o espectro de fônons é a combinação dos fônons das fases ferromagnética e ferroelétrica[50]. Assim qualquer alteração nos fônons da fase magnética via o acoplamento spin-rede, causa uma renormalização das frequências dos fônons de todo o compósito[32]. Sendo assim, a energia magnética fornecida por um processo externo como campo magnético AC, atua no sistema de spin da fase ferromagnética.

Se o período do campo magnético AC é muito menor do que o tempo de relaxação spin/rede (τ), a temperatura do sistema de spin (T_s), irá aumentar enquanto que a temperatura da rede (T_M) não mudará. Se aumentarmos o tempo de detecção experimental maior do que τ , a diferença entre T_M e T_s diminuirá até atingir o equilíbrio térmico[47].

No equilíbrio térmico, a temperatura para a rede ferromagnética causará uma mudança no espectro de fônons do compósito. Em um material ferroelétrico, a polarização elétrica abaixo da temperatura de Curie é devido aos modos de vibração da estrutura do cristal que não são centrosimétricas: se um determinado modo de vibração diminuir a energia cristalina, os íons vão se deslocar para estabilizar a estrutura, dando origem a polarização elétrica[47].

Com isso, é possível induzir uma variação na polarização elétrica alterando a condição de equilíbrio dos modos de vibração do cristal. Desta forma, sabendo que o ordenamento de spin altera as frequências de fônons da estrutura[50], a interação entre o campo magnético externo, com a fase ferromagnética pode mudar as frequências de fônons do compósito. Este novo espectro de frequência de fônons pode alterar a posição de equilíbrio dos íons na fase ferroelétrica, originando o efeito magnetoelétrico. Além disso, com base na relação estequiométrica do compósito, (80% dielétrico e 20% ferrita) a fase ferroelétrica pode ser considerada como um reservatório térmico para a fase ferromagnética.

Desta forma, o efeito magnetoelétrico no compósito pode ser relacionado como um acoplamento direto entre os spins da fase ferromagnética e os fônons do compósito, semelhante ao efeito ME em materiais monofásicos. A resposta magnética (magnetização) experimental é uma resposta macroscópica de todos os momentos magnéticos da amostra, inclusive os processos não relacionados ao acoplamento spin-rede[47]. Portanto, para compreender melhor os efeitos de relaxação magnética nos compósitos, podemos expressar a magnetização total como uma soma de duas contribuições, M_{sr} e M_{nsr} , associado às contribuições spin/rede e não spin/rede, respectivamente:

$$M_T = M_{sr} + M_{nsr} \quad (2.8.5)$$

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

$$M_{sr} = M_T - M_{nsr} \quad (2.8.6)$$

A suscetibilidade magnética responsável pela magnetoestricção dinâmica será o valor líquido entre a suscetibilidade total e a suscetibilidade não spin-rede.

2.8.1 Frequência de ressonância magnetoestricção

A ressonância magnetoestricção de um material magnetizado, segue o mesmo princípio que estruturas mecânicas ressoando a um impulso dessa natureza, porém nesse caso o estímulo se dá via a oscilação de um campo magnético.

Da mesma forma que estruturas mecânicas, a ressonância magnetostrictivas depende da forma, tamanho, momento de inercia e rigidez de um material. Uma vez que se trata de uma deformação em sua estrutura, mas via estímulo magnético.

Se as vibrações mecânicas causadas pelo processo de magnetização tiverem uma frequência próxima da ressonância mecânica, pode ocorrer a ressonância magneto-elástica. E para um material nessas condições, a frequência de ressonância dependente do campo aplicado ao longo da direção de deformação, é escrita na equação[51]–[53]:

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\gamma b h l^2 \lambda(H)}{12I}} \quad (2.8.12)$$

Onde

$$\omega_0 = \frac{\alpha}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{\sigma I}{\lambda(H)\rho A}} \quad (2.8.13)$$

Em que ω_0 é a frequência de ressonância a campo magnético igual a zero. E b , h , e l são comprimento, espessura e largura da amostra, respectivamente, $\lambda(H)$ é o coeficiente magnetostrictivo, ρ é a densidade do material magnetostrictivo, σ é o stress magnetostrictivo e I é o seu momento de inércia de área[52]–[56], que é escrito como:

$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (2.8.14)$$

Com α e γ são constantes que no modo fundamental de vibração e são respectivamente 4,730 e 0,295[53].

É importante destacar que esse é o comportamento da frequência de ressonância magnetostrictiva e não da magnetoelétrica, como como já visto a resposta magnetoelétrica é uma combinação de um estímulo mecânico em uma fase ferroelétrica, gerado por um estímulo magnético na fase ferromagnética.

Porém, uma vez que a fase ferromagnética está sob sua frequência de ressonância magnetostrictiva é de se esperar que se observe a consequência deste estado na resposta magnétoelétrica.



3 METODOLOGIA

3.1 Síntese das ferritas e compósitos magnetoelétricos

A síntese das ferritas mistas sistema $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ foi realizada pelo método convencional de mistura de óxidos para se obter amostras com $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$. Foram misturados os precursores Fe_2O_3 com pureza de 96%, NiO com pureza de 99,99% ambos da arca SIGMA-ALDRICH e CoO com pureza de 94% da marca ACROS ORGANICS.

Os precursores foram pesados em balança analíticas para que cada amostra tivesse a razão estequiométrica 1g de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Após isso a mistura dos pós foi moída em um almofariz de cerâmica por 30 min a fim de que os precursores em pó, ficassem homoganeamente misturados. Os pós foram levados a uma mufla onde foram aquecidos até 1150 °C a uma taxa de 5 °C por minuto e ficaram a essa temperatura por 5 horas, para que em seguida a temperatura fosse reduzida até a ambiente a uma taxa de 2°C/min. Todo este processo foi realizado no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos Essas amostras tiveram a confirmação da fase estrutural por meio de medidas de difração de raios x.

Com a confirmação da formação da fase em todas as amostras, elas foram prensadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica com 10 MPa de pressão em um pastilhador de 10 mm de diâmetro e feito de aço inox. Após a prensagem as amostras de ferrita foram sinterizadas na mesma mufla nas mesmas condições da síntese. Após o processo de sinterização as pastilhas foram novamente analisadas por difração de raios x.

Para a síntese da fase ferroelétrica dos compósitos foi utilizado o $Pb(Zr_{0,53}T_{0,47}Nb_{0,01})O_3$, (PZT) fornecido pelo Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos e já utilizado em trabalhos anteriores com suas respectivas caracterizações[57]. Sua síntese foi realizadaa pesagem dos precursores em uma balança Microwa Swiss CH-9428 com, 0,1 mg de precisão, e então foram misturados em um moinho de bolas, com meio aquoso de água destilada, em velocidade 200 rpm por 2h. A fase ferroelétrica foi então

para calcinação na temperatura de 1050°C/3h e após esse procedimento seguiu-se para moagem, a 250 rpm por 10h.

Os compósitos então foram feitos a partir da mistura dos pós com a concentração molar nominal 80% PZT e 20% $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, depois foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica com 10 MPa de pressão aplicada em um pastilhador de 10 mm de diâmetro, e depois foram sinterizados nas mesmas condições de sinterização das ferritas, aquecidos até 1150 °C a uma taxa de 5 °C por minuto e ficaram a essa temperatura por 5 horas, para que em seguida a temperatura fosse reduzida até a ambiente a uma taxa de 2°C/min Tomando o cuidado para que sua sinterização fosse realizada com as pastilhas sendo cobertas por uma porção da misturas dos pós de mesmo material, 80PZT/20 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com o objetivo de minimizar efeitos de perda de Zr durante os momentos da sinterização em que elas se encontravam em altas temperaturas.

Todas as amostras de compósito 80PZT/20 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram feitas em duplicatas pois necessitaríamos de amostras com diferentes geometrias (na forma de disco e retangular). As amostras com formato de disco foram todas polidas em uma politriz com o objetivo de ficarem com a mesma espessura garantindo a fixação desse controle geométrico que ficou entre 0,66~0,7 mm, todo o processo foi realizado no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.2 Caracterização estrutural

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu 6100 (Figura 28) com radiação Cu Ka (1,5405 Å), operando com 60 kV



Figura 28 Foto de um difratograma de raios Shimadzu 6100.

e 40 mA fazendo uma varredura de 10° até 80°, usando um passo de 0,02° e taxa de 5° por minuto.

O tamanho médio de cristalito foi obtido a partir do alargamento dos picos de raios X (D311) obtidos do padrão de difração [58].

Os tamanhos médios de partícula foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras, que receberam o apenas o polimento que nivelou sua espessura, o equipamento utilizado para a microscopia foi um microscópio eletrônico de varredura microscópio Zeiss Supra 35 operando a 4 kV, a microscopia foi realizada no centro de desenvolvimento de materiais funcionais (CDMF) da Universidade Federal de São Carlos. Foram realizadas imagens com ampliações de 10.000 até 100.000 vezes. As imagens obtidas foram analisadas pelo software ImageJ, para que todos os grãos de cada imagem gerada fossem contados e assim calcular o tamanho médio de grão, tanto das amostras de ferritas quanto dos compósitos magnetoelétricos.

Para a determinação da composição das proporções das fases das amostras foram realizadas imagens com espectroscopia por energia dispersiva em um microscópio FEI INSPECT F50 com EBSD, que possui uma precisão de 0,01% no Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.3 Magnetometria

Para a caracterização magnética em função da temperatura na faixa de 5 a 900 K das amostras de ferrita foi utilizado um magnetômetro MPMS3 VSM SQUID (*Magnetic Properties Measurements System*) da Quantum Design Figura 29 que possui uma unidade de controle de temperatura com um forno e um sistema de refrigeração à Hélio, podendo funcionar no intervalo de 1,8 até 400 K com campo magnético produzido por uma bobina supercondutora capaz de gerar campos de até 70kOe. O circuito de detecção da magnetização tem como base um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) com uma resolução de até $10^{-8} emu$.

As amostras de ferritas foram montadas em uma porta amostra de quartzo, ligada à haste de fibra de carbono que se encaixa no cabeçote do sistema. Esse cabeçote possui um motor que desloca a amostra dentro da região experimental ou pode colocá-la para vibrar a uma frequência de 40 Hz, chamado de modo VSM.

O princípio básico dos dois modos de medidas (extração e VSM) é baseado na variação do fluxo magnético provocando uma ddp na bobina de detecção. A aquisição das medidas dos momentos magnéticos, envolve a medição da tensão sinusoidal nas bobinas de detecção. A tensão induzida nesse sistema de bobinas é detectada usando o sensor SQUID.

Com esse sistema foram realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético (MxH) pelo método de extração, em diferentes temperaturas de 300K até 400K, obtendo ciclos de histerese completos. Iniciando as medidas primeiramente subindo as temperaturas de 300K até 400K e então realizando as medidas a baixas temperaturas de 400K até 5K. Esse procedimento foi feito para cada amostra.



Figura 29 Foto do MPMS3-VSM

Para as medidas realizadas em 400 K até 900 K as amostras foram montadas em uma vareta ligada ao módulo de alta temperatura do MPMS3, esse módulo permite aquecer a amostra na vareta até 1000 K.

3.3.1 Magnetometria dos compósitos polarizadas

Os compósitos em formato retangular foram polarizados com campos elétricos de 0,5 kV/cm a 3 kV/cm perpendiculares a região de maior área de cada amostra, e tiveram suas polarizações remanente medidas, entre cada polarização

foram realizadas medidas de sua magnetização em função do campo magnético aplicados de -10 kOe até 10 KOe com o campo magnético aplicado, paralelo e perpendicular ao sentido da polarização das amostras.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. um sistema VSM (Vibrating Sample Magnetometer) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research modelo 4500(Figura 30). O sistema é composto pelo aparelho VSM acoplado em um eletroímã. O sistema vibra a vareta que tem a amostra encaixada, enquanto o eletroímã varia o campo magnético de 0 Oe até 10 kOe e então até -10 kOe até 10 kOe novamente, conforme a amostra se magnetiza a vibração do material magnetizado induz uma corrente nos sensores do sistema,

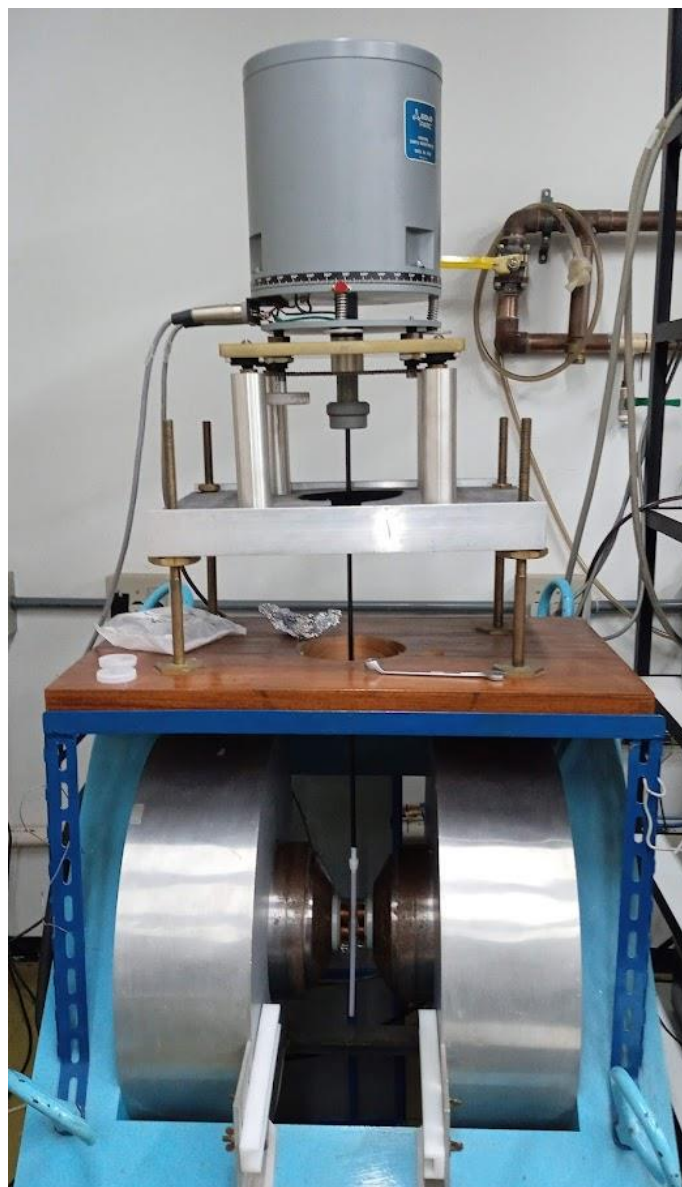


Figura 30 Foto do V.S.M. da marca EG&G Princeton Applied Research

medindo assim a variação da magnetização da amostra em função da variação do campo.

3.4 Magnetoelasticidade

3.4.1 Magnetoelasticidade em função da frequência e do campo magnético

A técnica para medir o efeito magnetoelétrico é baseada na aplicação um campo magnético AC e na variação de um campo magnético DC. A aplicação simultânea desses campos induz uma tensão alternada na amostra medido através de contatos elétricos fixados nas faces da amostra.

O sistema que foi utilizado consiste em eletroímã que gera um campo de -10 kOe até 10 kOe e foi utilizada uma célula de poliacetal preparado para receber amostras em formato de disco de até 10 mm de diâmetro. Essa célula se posiciona no centro de bobinas com simetria de Helmholtz que geram um campo AC de amplitude de 2 Oe e com frequências de até 250 KHz controlados por um Lock-in, ou por um osciloscópio que chega até 300 KHz, porém com menos sensibilidade que o Lock-in.

Para medidas em função da frequência, foram as amostras com formato de disco foram montadas na célula de poliacetal fixou-se o campo magnético DC em condições de 0, 2, 4, 6 e 8 kOe e variou-se a frequência de 100 kHz até 250 kHz a fim de encontrar as frequências de ressonância e anti ressonância de cada amostra .

Para as medidas de magnetoelasticidade em função do campo, utilizou-se do mesmo sistema que mediu a frequência de ressonância dos compósitos, e mediu-se a tensão induzida da amostra conforme o campo variava de 0 a 10 kOe, de 10 a -10 kOe e de -10 kOe a 0 Oe novamente, com uma frequência fixa de 1 kHz e na frequência de ressonância de cada amostra.

4 RESULTADOS

4.2 Ferritas

4.2.1 Propriedades estruturais

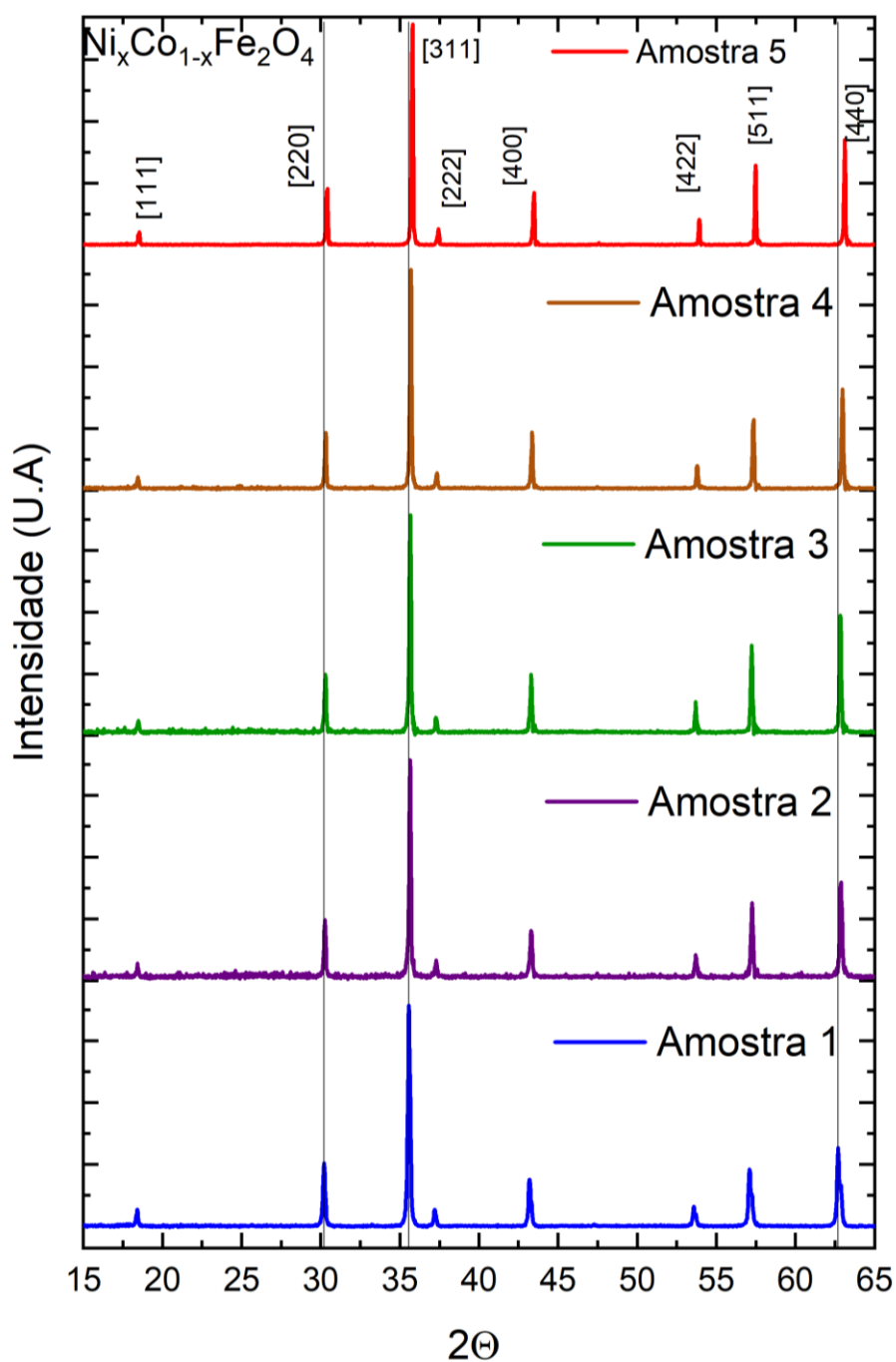


Figura 31 Padrões de DRX das amostras $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com concentrações de 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1, indicando a formação de uma única fase sem impurezas e com uma estrutura espinélio cúbica.

Na Figura 31. apresentamos os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras na cerâmica sinterizada de $Ni_xCo_{(1-x)}Fe_2O_4$, com $x= 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$ identificadas como amostras # =1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. A análise dos padrões de difração baseados nos planos de reflexão (111), (220), (311), (222), (400), (442), (511) e (440) confirmam a formação de uma estrutura espinélio cúbica, não apresentando impurezas nem fases secundárias. Os padrões de difração também mostram um deslocamento na posição dos picos para a direita conforme a concentração de Ni cresce.

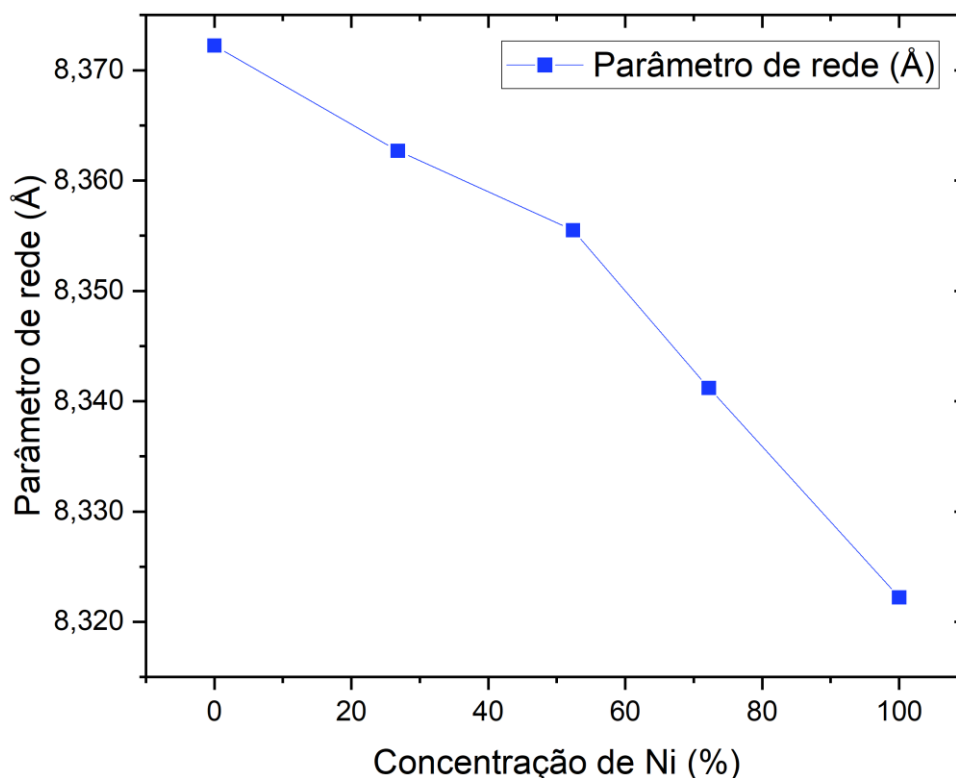


Figura 32 Variação do parâmetro de rede em função da concentração de Níquel de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Os parâmetros de rede foram obtidos a partir do deslocamento Inter planar que foram calculados usando a lei de Bragg[59]. Seus valores vão de 8,322 Å para a ferrita de Ni até 8,372 Å para a ferrita de Co, como mostrado na Figura 32.

Os valores dos parâmetros de rede diferem em 0,2% em relação ao banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) sendo (#221086 para a ferrita de cobalto) e (#742081 para a ferrita de níquel) . A queda do parâmetro de rede em função da concentração de níquel, que pode ser explicado pela diferença

do raio iônico do Ni²⁺ para o Co²⁺, resultando em uma dependência do parâmetro de rede próxima a de uma reta.

Tabela 1 Parâmetros estruturais das amostras de Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄.

Amostra	concentração de Ni	Parâmetro de rede (Å)
1	0	8,372
2	0,25	8,362
3	0,50	8,355
4	0,75	8,341
5	1	8,322

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras 1, 2, 3, 4, e 5 são mostradas nas Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 e Figura 37, respectivamente. Com uma distribuição de grãos não muito uniforme em relação ao seu tamanho, com predominância de tamanhos entre 0,5 e 5 µm.

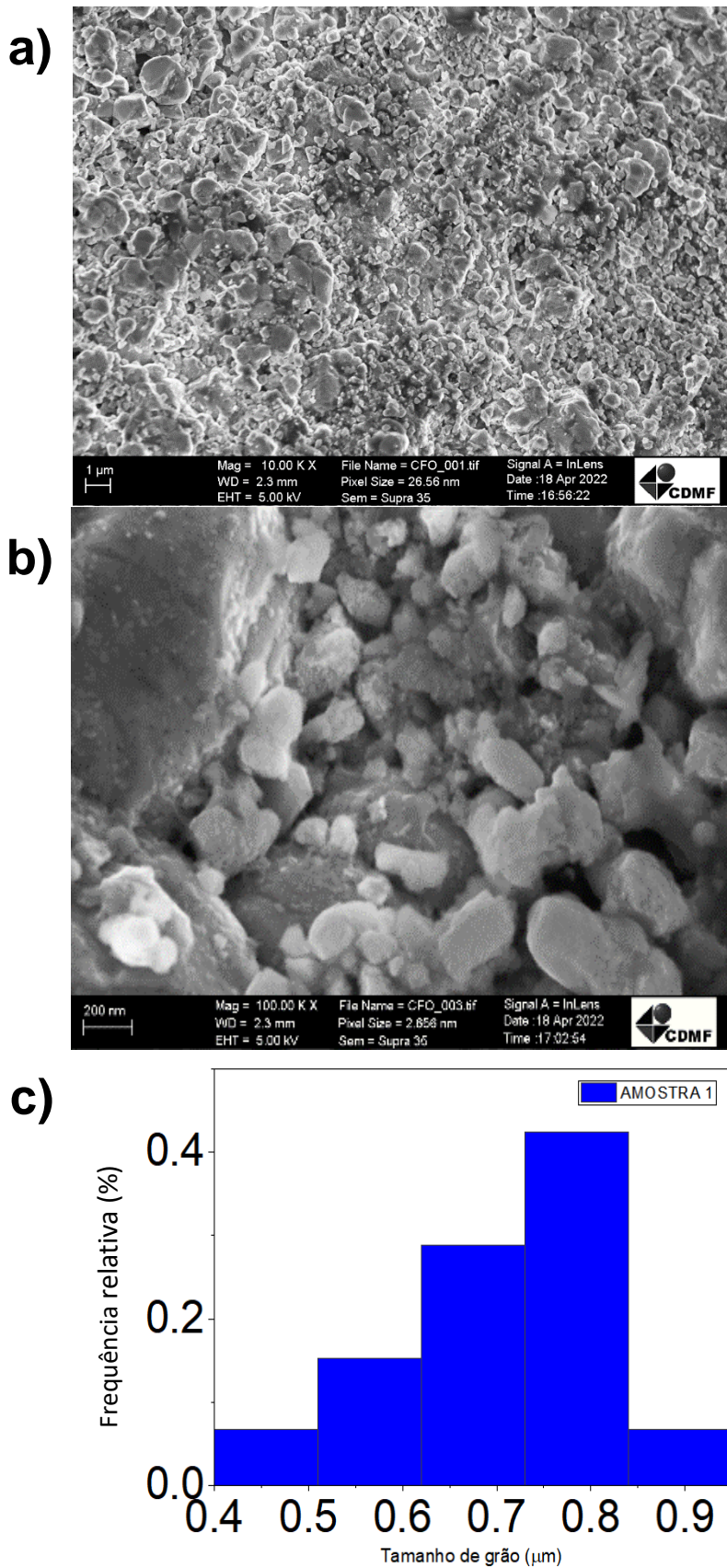


Figura 33 microscopia eletrônica de varredura da amostra 1($x=0$) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c).

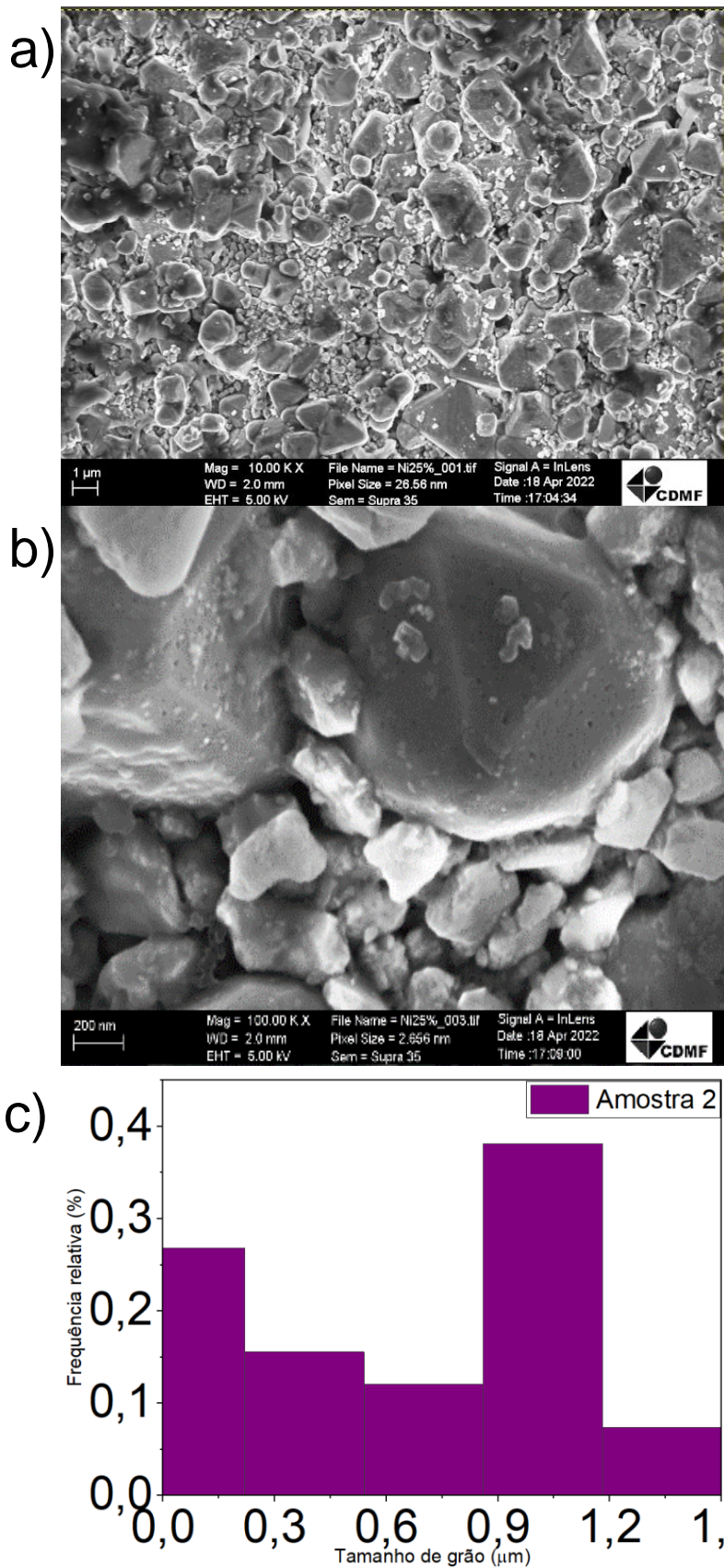


Figura 34 microscopia eletrônica de varredura da amostra 2 ($x=0,25$) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c).

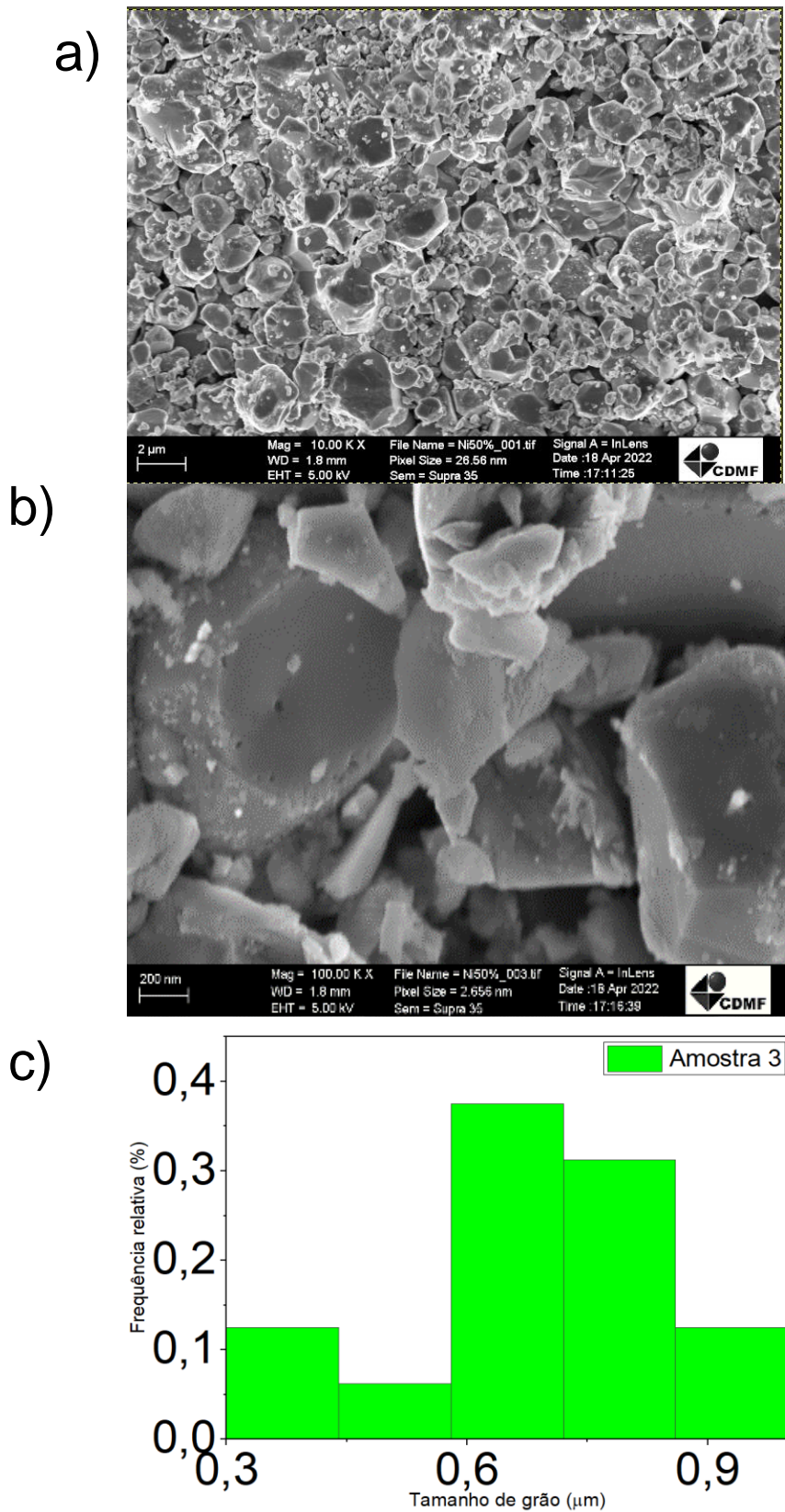


Figura 35 microscopia eletrônica de varredura da amostra 3($x=0,5$) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c).

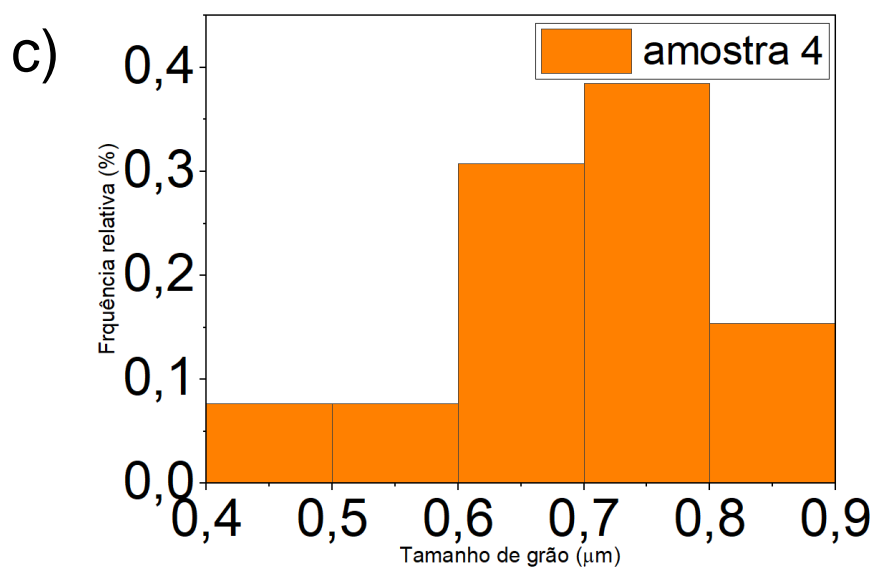
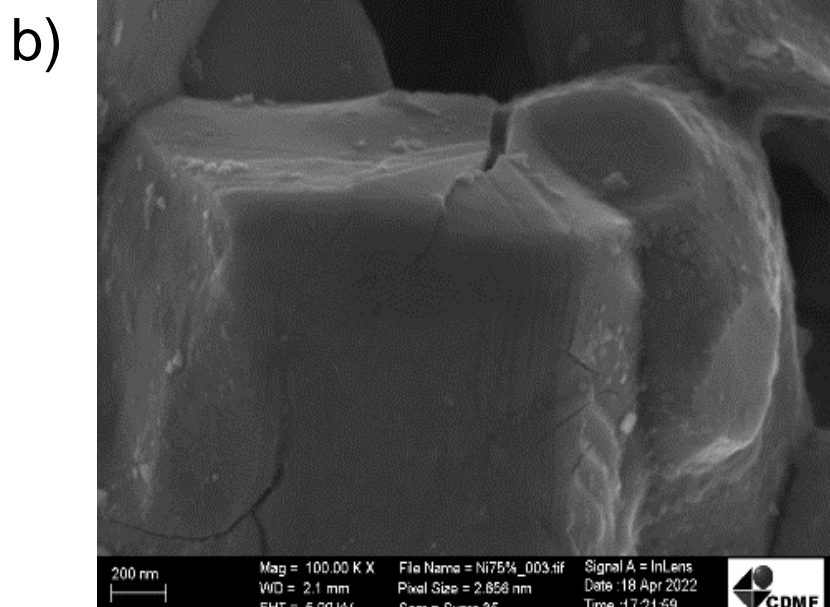
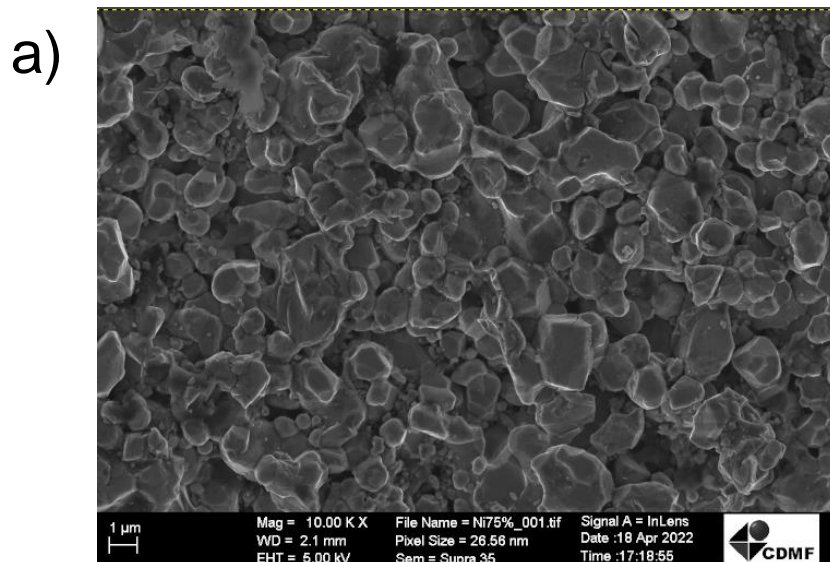


Figura 36 microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 ($x=0,75$) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c).

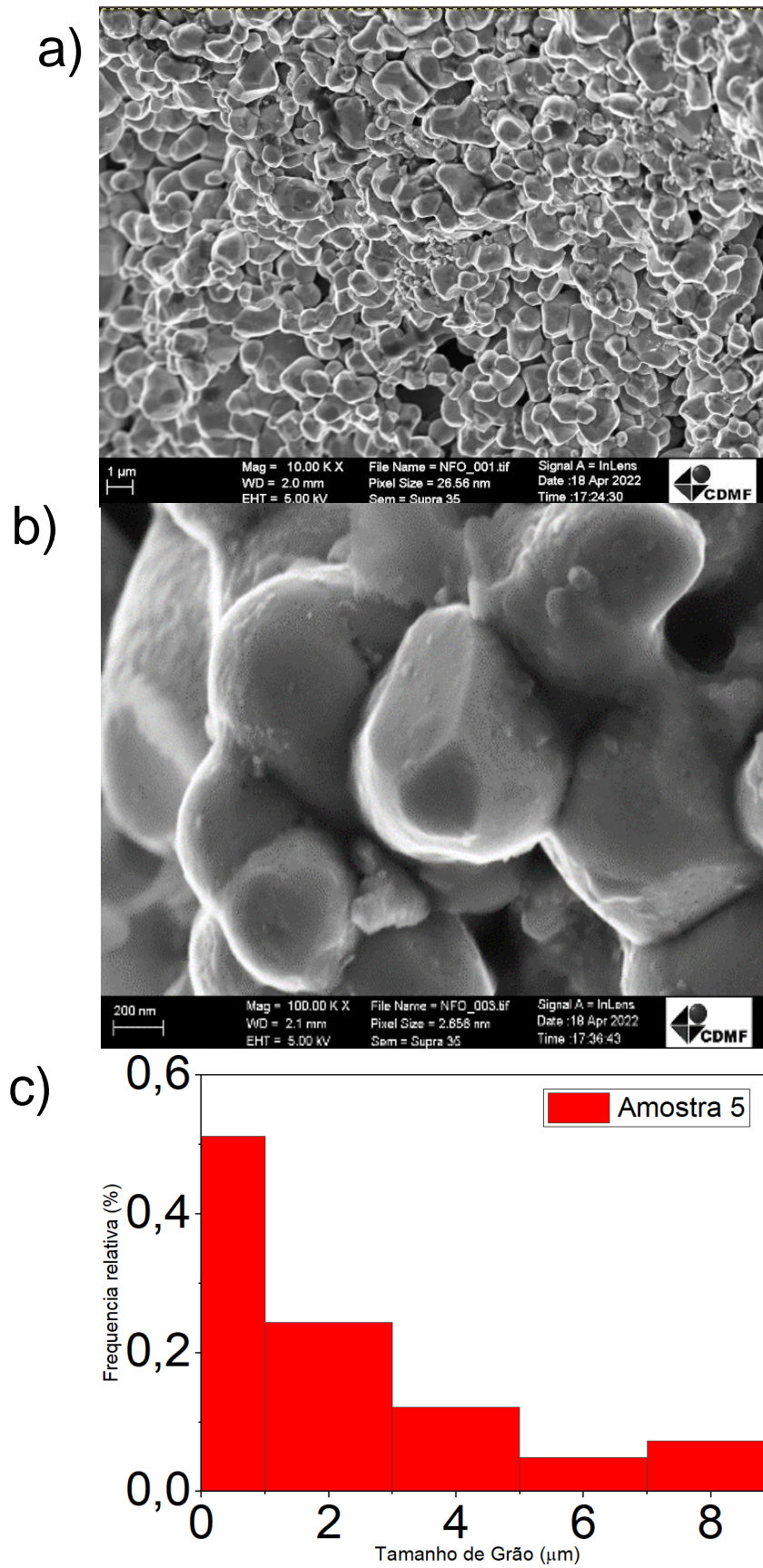


Figura 37 microscopia eletrônica de varredura da amostra 1 ($x=1$) com aumento de 10000 vezes (a), 100000 vezes (b) e histograma da distribuição de grãos (c).

O utilizando as imagens de MEV foi realizado a contagem de cada grão contida nelas para cada amostra através do software imageJ e então foi calculado o tamanho médio de grão. Determinando assim, sua dependência com a concentração de níquel, esse resultado está mostrado na Figura 38, nele é possível observar um aumento no tamanho médio de grão, conforme a concentração de níquel cresce. O que pode ser atribuído ao aumento do raio iônico do Co^{+2} em relação ao raio iônico do Ni^{+2} . Destacando que acima da concentração de 50% de Ni^{+2} ocorre um maior crescimento de grão que até a amostra 3 se demonstrava linear.

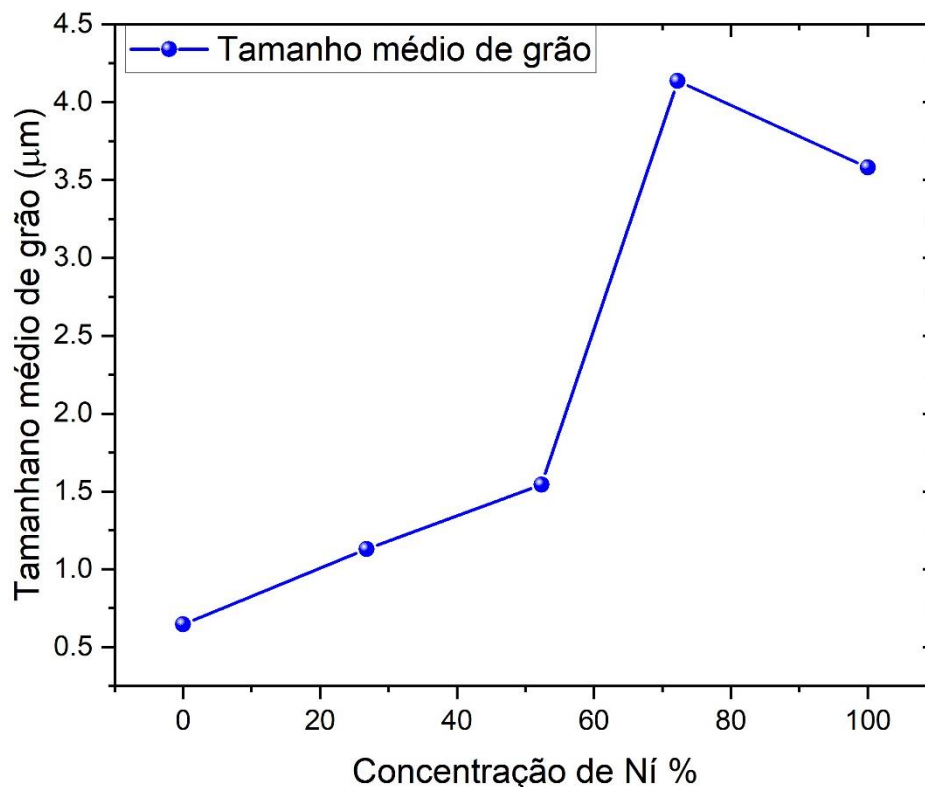


Figura 38 dependência do tamanho médio de grão com a concentração de Ni em de cada amostra

Na Figura 39 mostramos as imagens obtidas pela espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) com mapeamento elementar colorido da amostra 1, destacando a detecção do Co, Fe e O nas mesmas regiões, o que pode indicar a formação da ferrita de cobalto. Esse resultado também se repete para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x entre concentrações maiores que zero e menores que um.

No sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x entre zero e um, também é possível confirmar que em toda região que se detecta Co também se detecta Ni, não havendo dispersão de Ni segregado de Co.

o que combinados com o padrão de dispersão de raios-x confirma a formação de uma única fase em que os íons de níquel substituem de fato o cobalto na rede que compõe a estrutura das ferritas.

Também é possível notar que a intensidade do mapeamento referente a detecção do níquel aumenta a partir da amostra 2 até a amostra 4 o que corrobora o aumento da concentração de níquel de uma amostra para outra até que na amostra 5 se observa apenas Ni e não mais Co podendo indicar a formação da ferrita de níquel e construindo um conjunto de amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

A Figura 39 ainda nos permite destacar que onde há detecção de Ni também é detectado Fe e O, confirmando formação de ferrita de níquel (amostra 5) quando combinamos com os resultados do padrão de difração de raios x desta e das demais amostras.

A Tabela 2 apresenta os pesos atômicos e percentuais de todos os elementos e amostras que aponta que que são compatíveis com a estequiometria esperada.

Tabela 2 pesos elementares detectados pela espectroscopia de energia dispersiva das amostras de 1 a 5

Elemento	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Amostra 5	
	Peso %	% atômica	Peso %	% atômica	Peso %	% atômica	Peso %	% atômica	Peso %	% atômica
Ni	0	0	8,84	5,6	15,10	10,03	19,42	12,44	25,84	15,83
Co	26,08	17,15	20,94	14,29	15,5	10,25	10,24	6,91	00	0
Fe	46,41	32,17	50,31	33,65	51,48	35,96	49,85	33,54	51,48	33,09
O	27,56	50,68	19,89	46,45	13,42	43,76	20,09	47,23	22,67	51,00

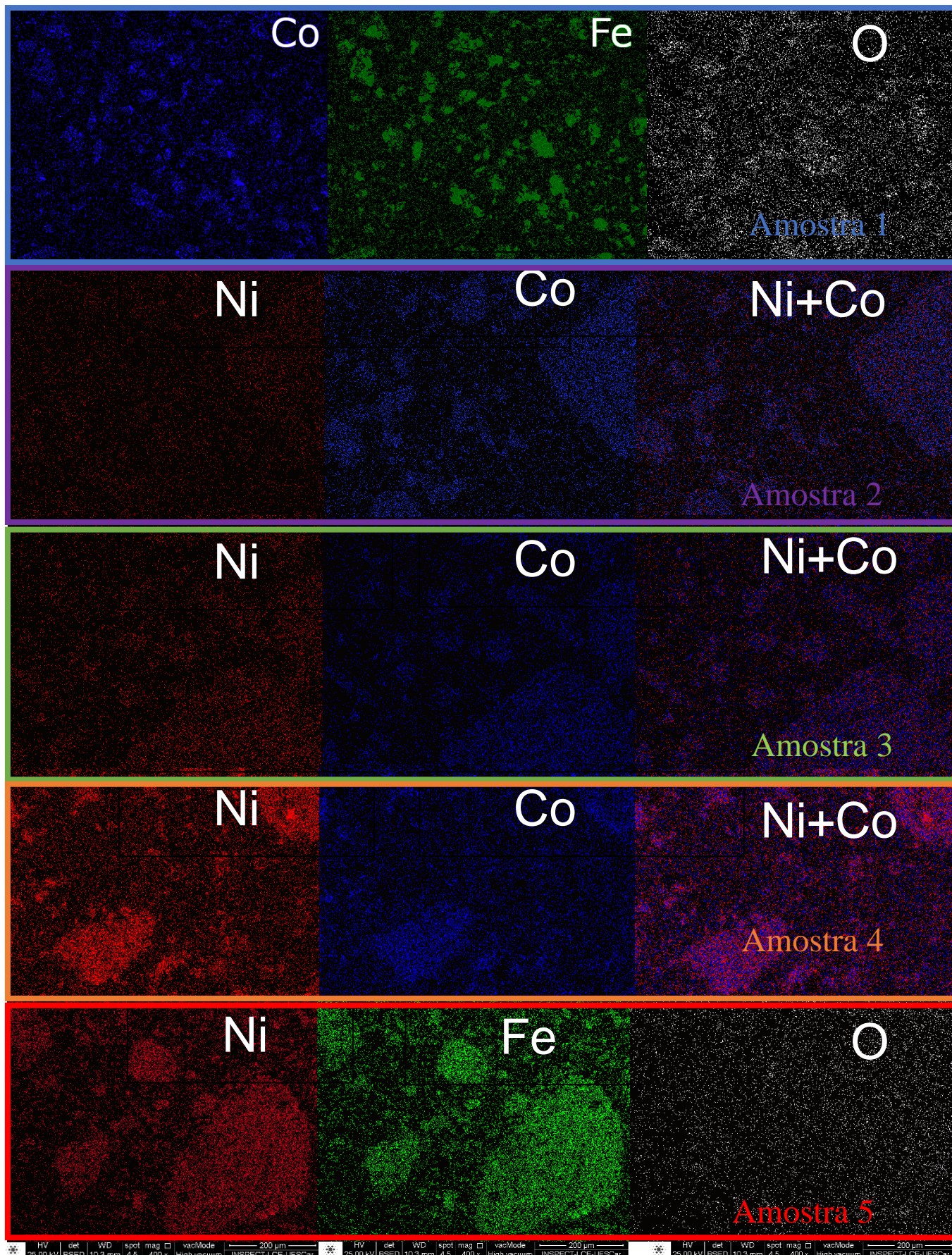


Figura 39 Imagem do mapeamento elemental colorido, obtidos a partir da espectroscopia de energia dispersiva, das amostras de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com x entre 0 e 1, a imagem das amostras 1 e 5 mostram a formação de ferrita de cobalto e ferrita de níquel, respectivamente, nas amostras de 2 a 4 mostra as imagens mostram que a detecção de níquel e cobalto se dá na mesma região, mas com intensidades diferentes.

4.2.2 Propriedades Magnéticas

4.2.2.1 Magnetização em função do campo magnético.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado das $Ni_xCo_{(x-1)}Fe_2O_4$ com x sendo 0,25; 0,50; 0,75 e 1 respectivamente as amostras 1, 2, 3, 4 e 5 foram realizadas entre as nas temperaturas de 5-900 K, na Figura 40 são mostradas as medidas realizadas em 5, 300, 600 e 900 K.

Nela é possível confirmar que a magnetização de saturação diminui, conforme a concentração de níquel cresce, com magnitude de sinal corroborando com a literatura [60]–[70].

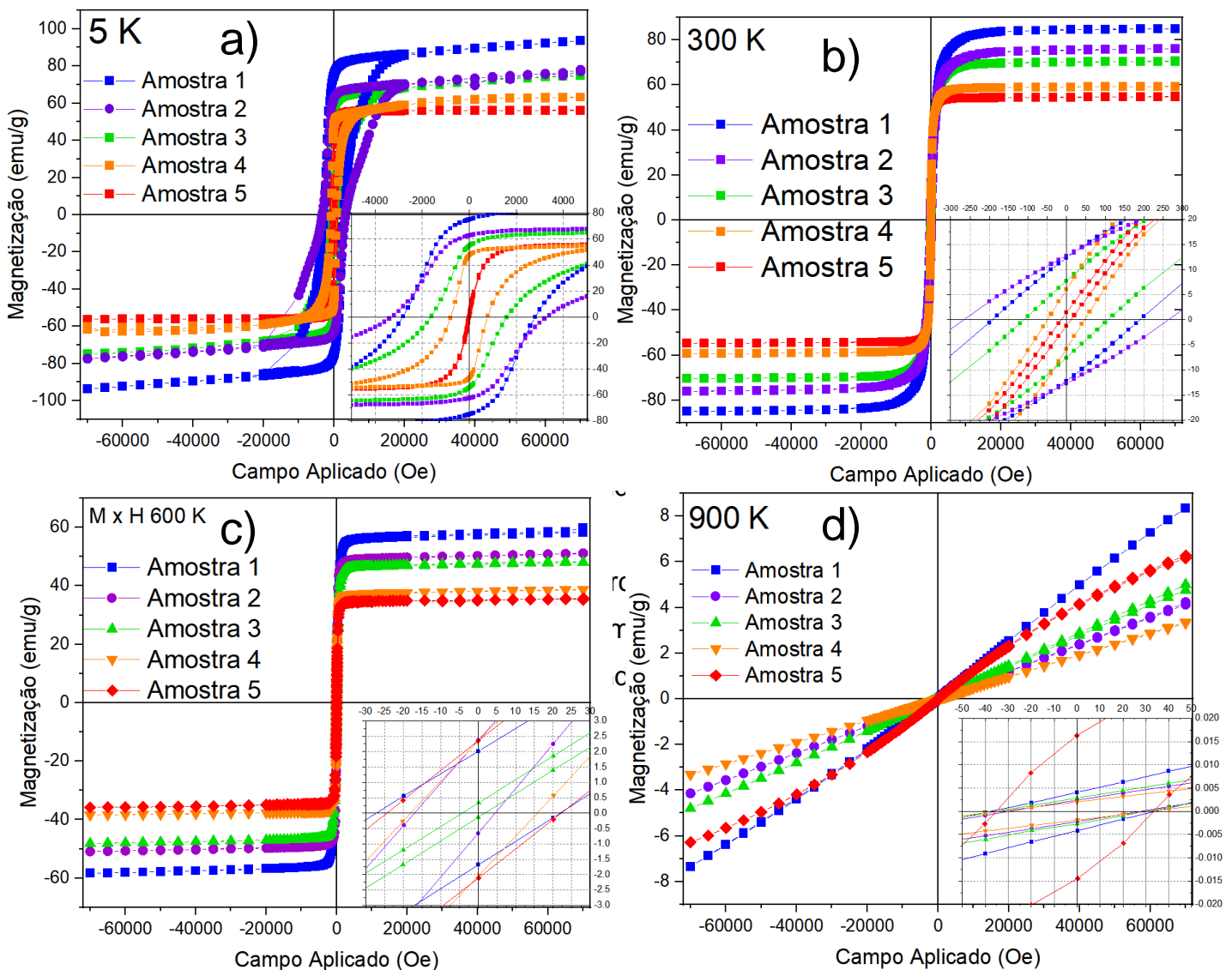


Figura 40 Magnetização m função do campo magnético das amostras de 1 a 5 realizadas nas temperaturas de 5 K (a), 300 k (b,) 600 k (c,) e 900 k (d).

Ainda na Figura 40 vemos que a coercividade das amostras também diminui com o aumento da temperatura até que em 900 K as amostras já mostram uma resposta paramagnética também corroborando os resultados já estudados[38], [73]–[79].

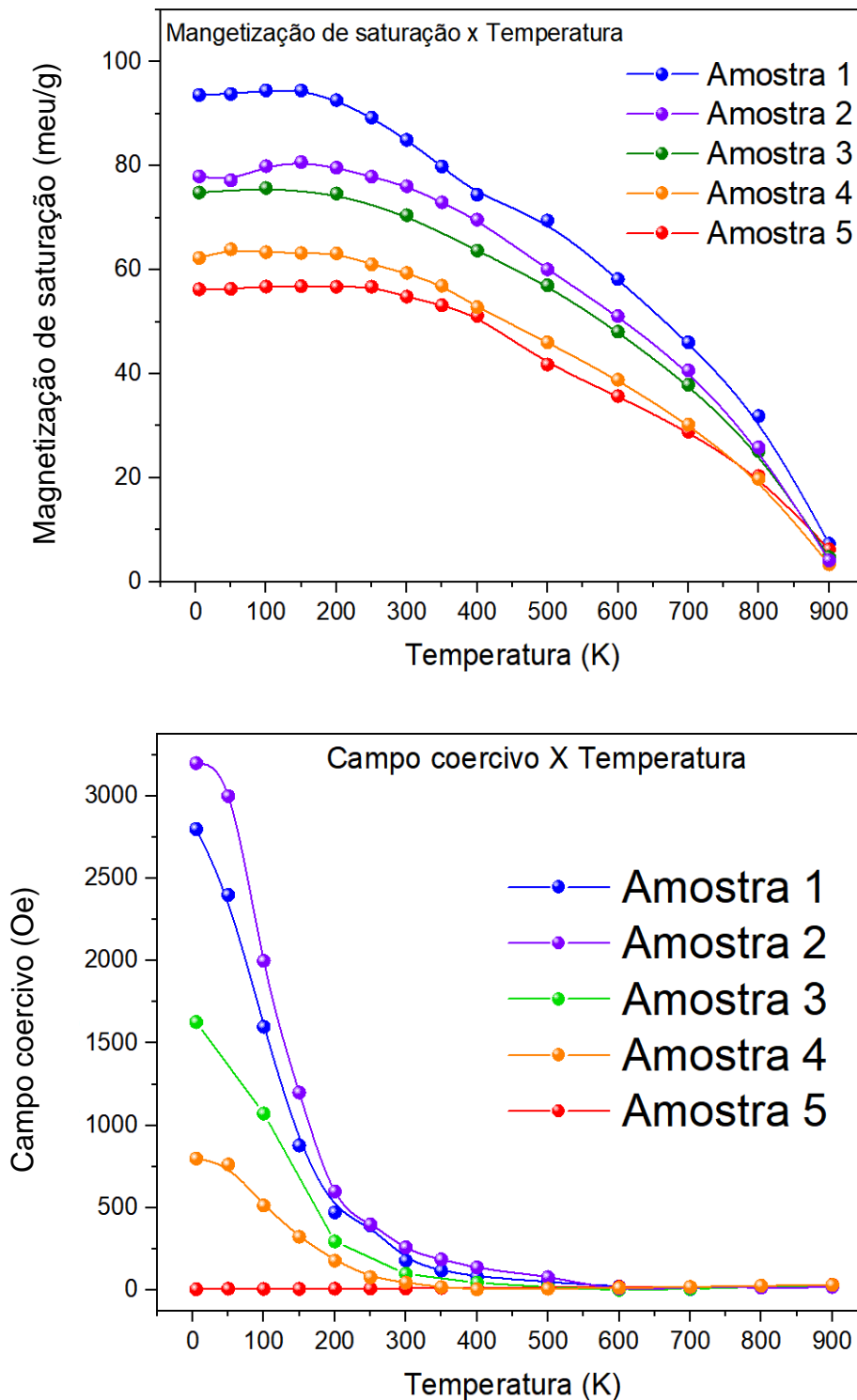


Figura 41 Magnetização de saturação em função da temperatura de 5 a 900 K (painel superior) e dependência do campo coercivo com a temperatura de 5 a 900 K das amostras de 1 a 5 (painel inferior)

Através das medidas de magnetização em função do campo magnético em todas as faixas de temperatura, incluindo as já mostradas na Figura 40, foram extraídos os valores de M_s e H_c , dos quais foram plotados em função da temperatura e são mostrados na figura 39.

Observamos que os Valores de M_s e H_c diminuem em função da concentração de Ni, com a exceção da amostra 2 que apresenta H_c maiores que as outras amostras Figura 41.

Esse resultado é atribuído ao fato de que seu tamanho de grão é maior que da amostra 1, e por ela possuir uma concentração de apenas 24% de níquel a influência do tamanho de grão em seu campo coercivo ainda é ditada pelos íons de Co^{+2} , que segue um aumento do H_c em função de seu tamanho de grão devido ao seu acoplamento spin orbita que é responsável pela alta energia de anisotropia da ferrita de cobalto, que por sua vez aumenta a largura das paredes de domínios fazendo assim com que o campo para que elas se movimentem em alinhamento com o campo magnético seja maior[20], [80].

A Figura 42 mostra os ajustes na magnetização em função do campo pelo modelo L.A.S.[29], [81] utilizado para altos campos, em que a magnetização depende do campo aplicado pela seguinte relação:

$$M = M_s \left[1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H} \right] - \chi H$$

Com ele foi possível calcularmos a constante magneto cristalina K_1 através do valor de b e M_s obtido pelo ajuste com a expressão:

$$b = \frac{8}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_s^2}$$

A constante magnetocristalina foi calculada para todo o conjunto de amostras nas temperaturas de 5 até 800 K pelo ajuste do L.A.S. nas regiões de altos campos (Figura 42), usando o Modelo de aproximação da saturação. A dependência de K_1 a temperatura e concentração de Níquel.

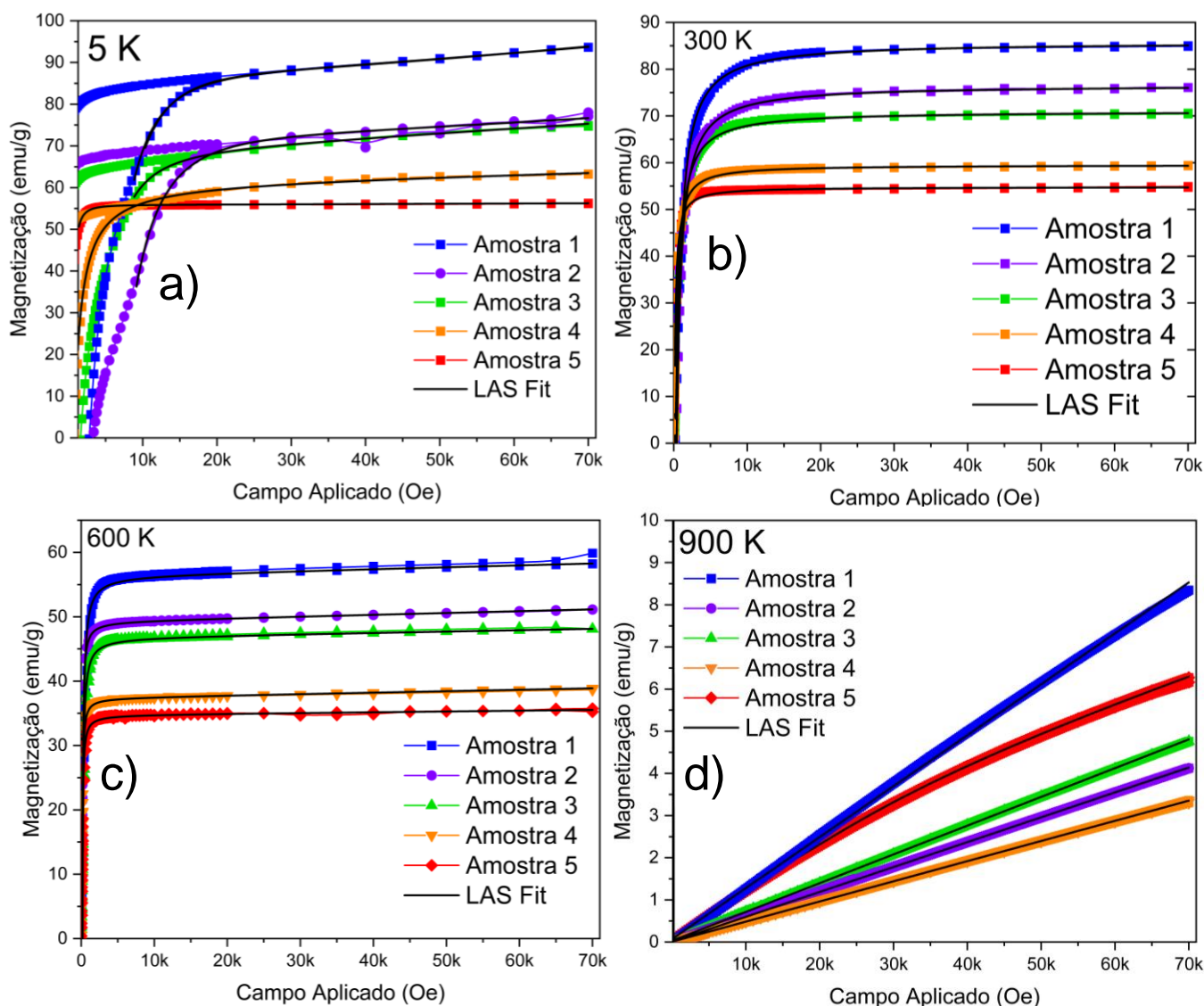


Figura 42 Ajuste do modelo da lei da aproximação da saturação (L.A.S.) nas curvas de histerese magnética das amostras de 1 a 5 em 5 K (a) 300 K (b) 600 K (c) e 900 K (d)

A Figura 43 mostra que conforme o volume de íons de Ni^{2+} aumenta, K_{eff} diminui devido à substituição dos íons de níquel nos mesmos sítios ocupado pelo cobalto. Na concentração de 72% de níquel (amostra 4) a dependência da anisotropia efetiva com a temperatura toma a mesma forma da dependência da amostra 5 que de uma ferrita de níquel pura.

Este efeito está relacionado com a sobreposição de K_{eff} da contribuição do Co^{2+} nas ferritas uma vez que a ferrita de cobalto apresenta uma alta energia de anisotropia em relação a ferrita de níquel.

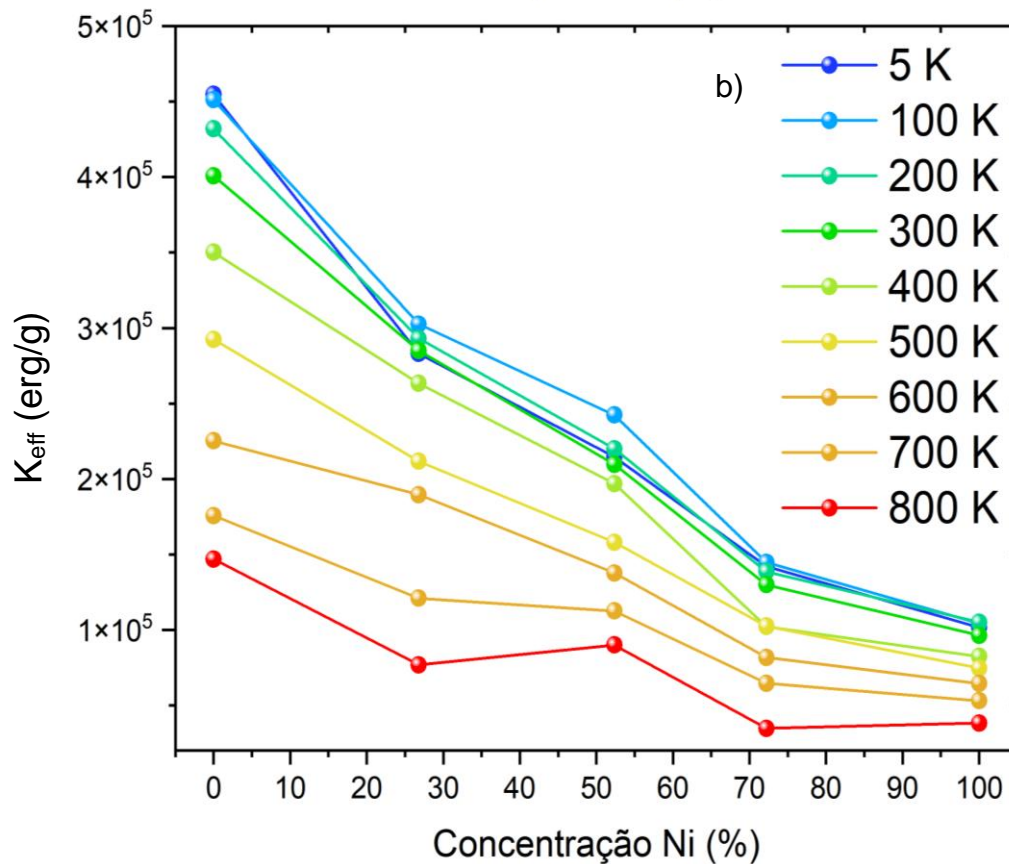
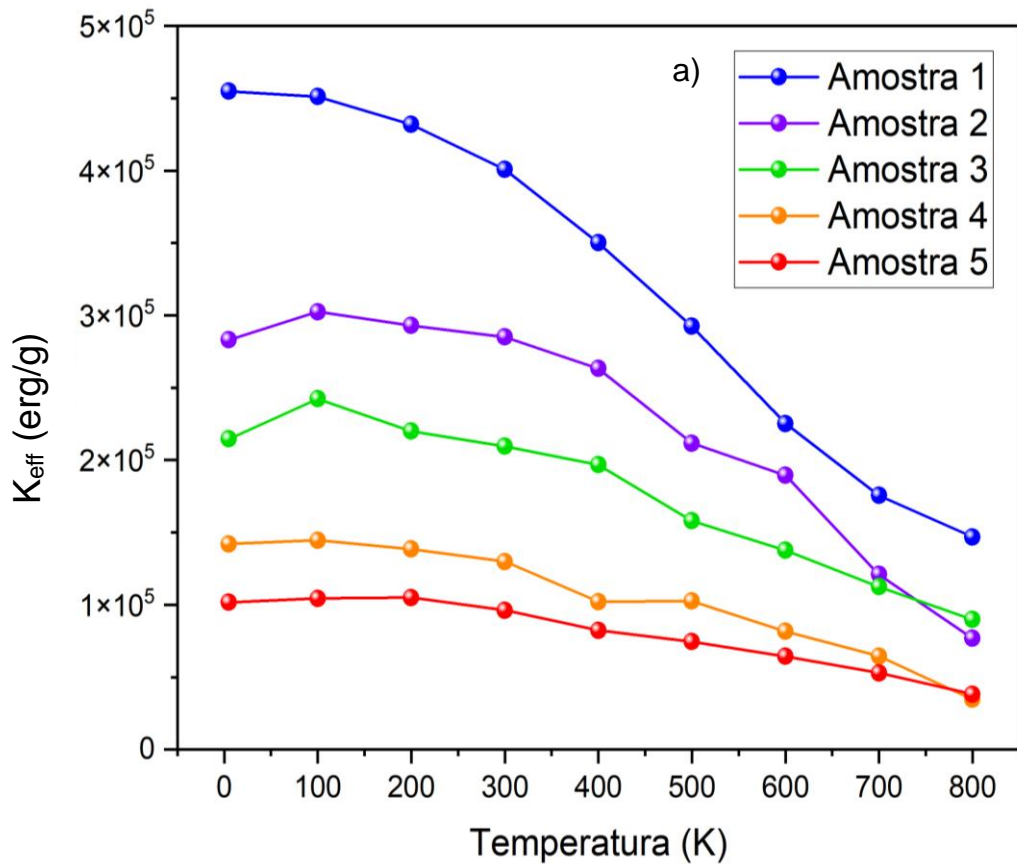


Figura 43 Constante de anisotropia efetiva(K_{eff}) em função da a temperatura de 5 a 800 K das amostras de 1 a 5 (a) e constante de anisotropia efetiva(K_{eff}) em função da concentração de Ni nas temperaturas de 5 a 800 K (b).

Possivelmente a diferença de intensidade do acoplamento spin-orbita[20], [81]–[84] do Co^{2+} e o Ni^{2+} nas ferritas também pode, contribuir para os valores da anisotropia efetiva[15], [16], [85]–[87] já que o orbital do Co^{2+} é preenchido por mais da metade dos elétrons enquanto aos íons de Ni^{2+} tem seu último orbital totalmente preenchido, e essa diferença contribui na intensidade do acoplamento spin-orbita[26], [85].

Os valores da anisotropia da ferrita de níquel são menores que a da ferritas de cobalto com concentrações de níquel, o que reflete uma baixa energia de anisotropia para girar seus domínios em qualquer temperatura, assim como mostra os campos coercivos dessas amostras.

A anisotropia efetiva para as amostras com $0 < x < 73$ % aumenta com a diminuição da temperatura. A faixa de temperatura com maior taxa de aumento é entre 300 e 5 K . Além disso, conforme a concentração de níquel aumenta, também é observado uma queda no valor e na taxa de variação da anisotropia efetiva. O que indica que ela possui uma fraca dependência com a temperatura. Isso pode estar relacionado a redução da influência do acoplamento spin-órbita em relação as outras amostras, reduzindo a energia necessária para alinhar seus momentos magnéticos.

A forte dependência da anisotropia com a temperatura da ferrita de cobalto está ligada ao íon Co^{2+} , e é causada pela competição entre a energia térmica e a energia de anisotropia, uma vez que a ferrita de cobalto possui um acoplamento spin-órbita de grande intensidade comparado a ferrita de níquel [81], [88]–[91].

O aumento da temperatura reduz essa interação devido ao aumento da energia térmica, reduzindo a magnitude do momento magnético total. De acordo com o modelo da saturação da magnetização[84], a energia de anisotropia, é energia necessária para o alinhamento dos momentos magnéticos do cristal com seu eixo de fácil magnetização.

Uma vez que os momentos magnéticos tem uma redução em sua intensidade devido a influência da energia térmica a energia necessária para a aproximação da saturação também será menor.

Essa competição entre temperatura e energia de anisotropia vai diminuindo conforme a concentração de níquel aumenta, devido a inexistência de acoplamento spin órbita do íon de Ni^{2+} até que quando a ferrita é apenas de níquel (amostra 5), a

dependência da anisotropia com a temperatura se aproxima assintoticamente a um comportamento linear até mesmo em baixas temperaturas.

4.3 COMPÓSITOS MULTIFERROICOS DE TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT) COM FERRITAS DE NÍQUEL COBALTO.

4.3.1 Propriedades estruturais

4.3.1.1 Difração de raios X

Na Figura 42 são apresentados os padrões de difração de raios x (DRX) das amostras de 20PZT/80($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) com $0 \leq x \leq 1$ e das amostras de 1 a 5 na Figura 44. São observados apresenta dois tipos de picos, os mais largos e intensos referente aos planos do PZT (indexados em preto na imagem) e os outros finos e menos intensos referentes a fase $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (indexados em rosa na figura). Assim como na Figura 31 os padrões de DRX das fases ferritas confirmam a presença de uma estrutura de espínélio cúbica.

O deslocamento nas posições dos picos referente aos planos (220) e (440) também continuaram sendo observado conforme a concentração de Ni^{+2} cresceu.

Os picos de maior intensidade e alargamento confirmam a formação de uma estrutura tetraédrica referente a fase ferroelétrica das amostras o PZT, porém com possível presença de impurezas identificadas como óxido de zircônio (destacados em círculos na Figura 44) de acordo com os dados do JCPDS#89-2340 .

Os parâmetros de rede tanto da fase ferrita, quanto ferroelétrica das amostras foram calculados através da aplicação da lei de Bragg para os picos da ferrita e separadamente para os picos do PZT. Os valores dos parâmetros de rede "a" e "c" da fase ferroelétrica das amostras variam respectivamente de 3,996 até 4,09 Å e de 4,086 até 4,127 Å, tendo uma variação de até 1,3 % para o a e 1,44% para o c de acordo com a literatura[92], [93].

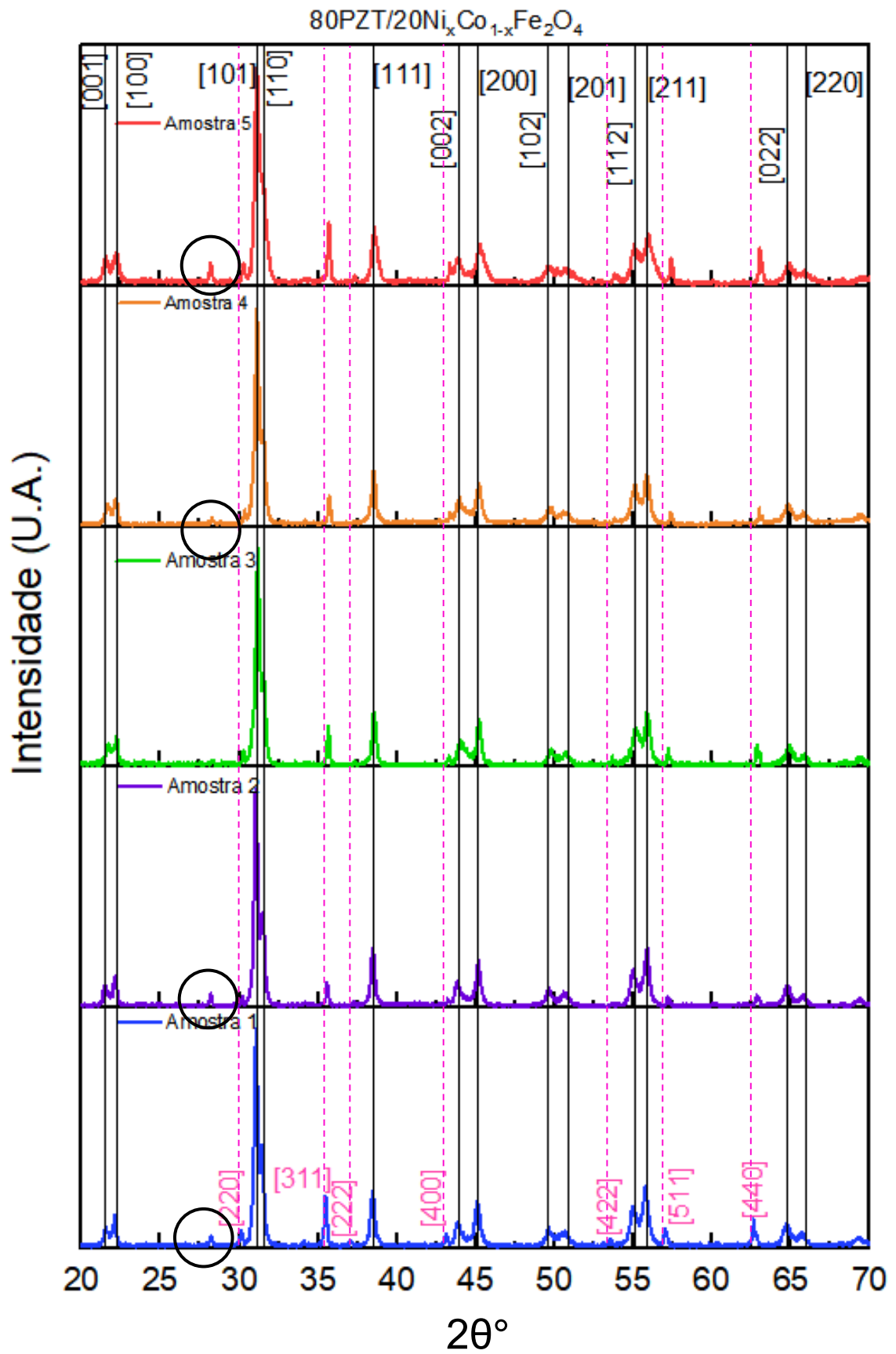


Figura 44 Padrões de DRX das amostras PZT/Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ com valores de x de 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1 indicando respectivamente amostras 1 até 5

Os valores dos parâmetros de rede de cada fase (ferroelétrica e ferrimagnética) de cada amostra estão presentes na Tabela 3.

Para a fase de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ os parâmetros de rede seguiram uma queda conforme a concentração de Ni^{2+} cresceu, com uma variação máxima de 0,12% em relação aos valores consultados no banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) sendo o JCPDS#22-1086 para a ferrita de cobalto, o JCPDS#74-2081 para a ferrita de níquel e o JCPDS# 33-0784 para o PZT..

Tabela 3 valores dos parâmetros de rede da fase ferroelétrica e fase ferrimagnéticas das amostras PZT/ $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Amostra	Fase ferroelétrica (PZT)		Fase ferrimagnética ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)
	Parâmetro de rede (Å)		Parâmetro de rede (Å)
	a	c	a
1	4,016	4,122	8.387
2	4,092	4,127	8.369
3	3,995	4,086	8.355
4	4,006	4,098	8.351
5	3,994	4,124	8.339

A microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 7 e 50 mil vezes das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 são mostradas nas Figura 45, Figura 46, Figura 47, Figura 48 e Figura 49 respectivamente. que os grãos de PZT, que possuem formatos circulares e brancos [57] cercam os cristais de ferritas, destacadas pelo formato poligonal e pretos. Com as imagens de microscopia pode-se notar uma diferença nos tamanhos médios de grão entre os da fase ferrimagnética e ferroelétrica, de até 4 vezes.

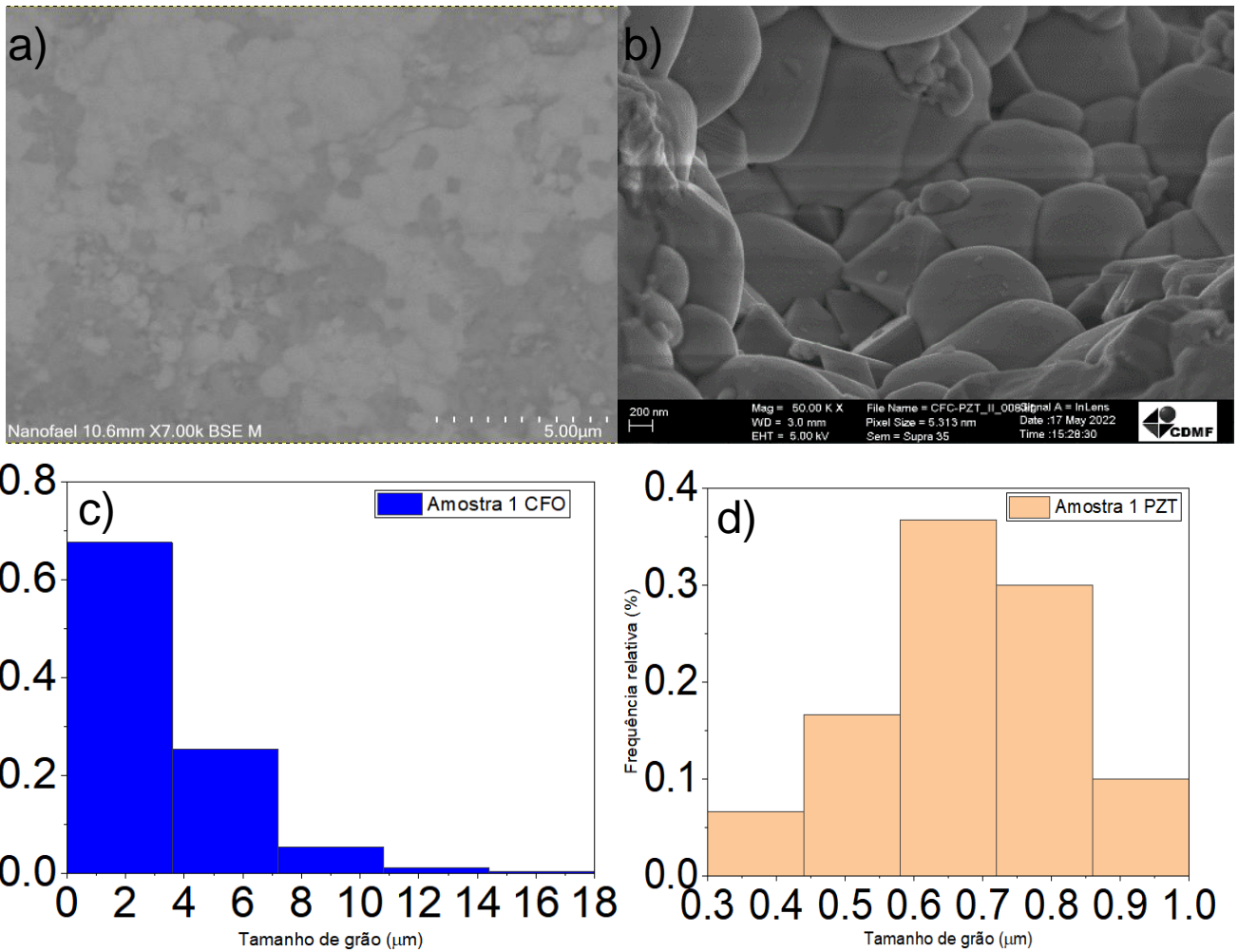


Figura 45 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 1, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 1 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 1

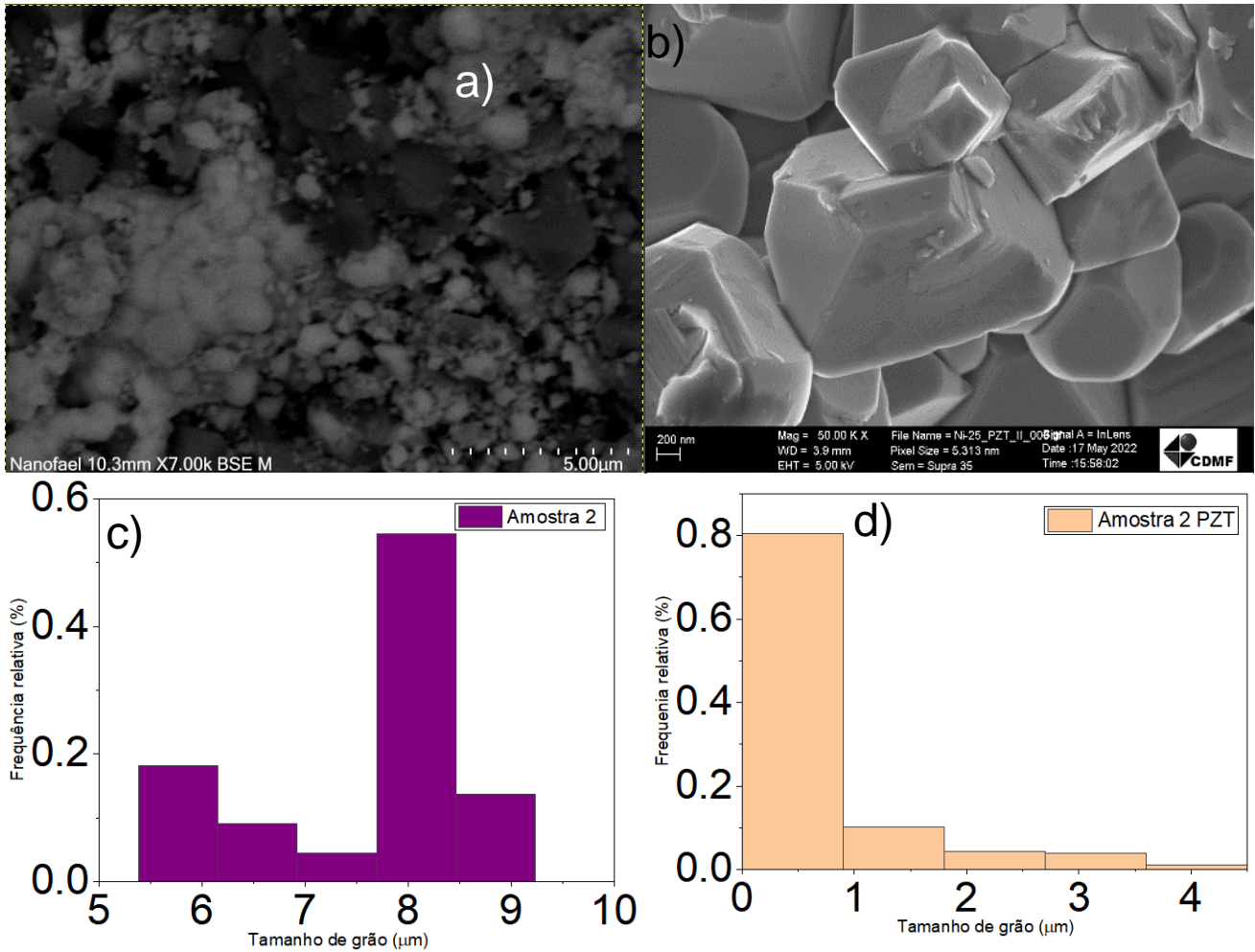


Figura 46 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 2, (a 7000 vezes de aumento, (b 50000 vezes de aumento (c histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 2 (d histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 2.

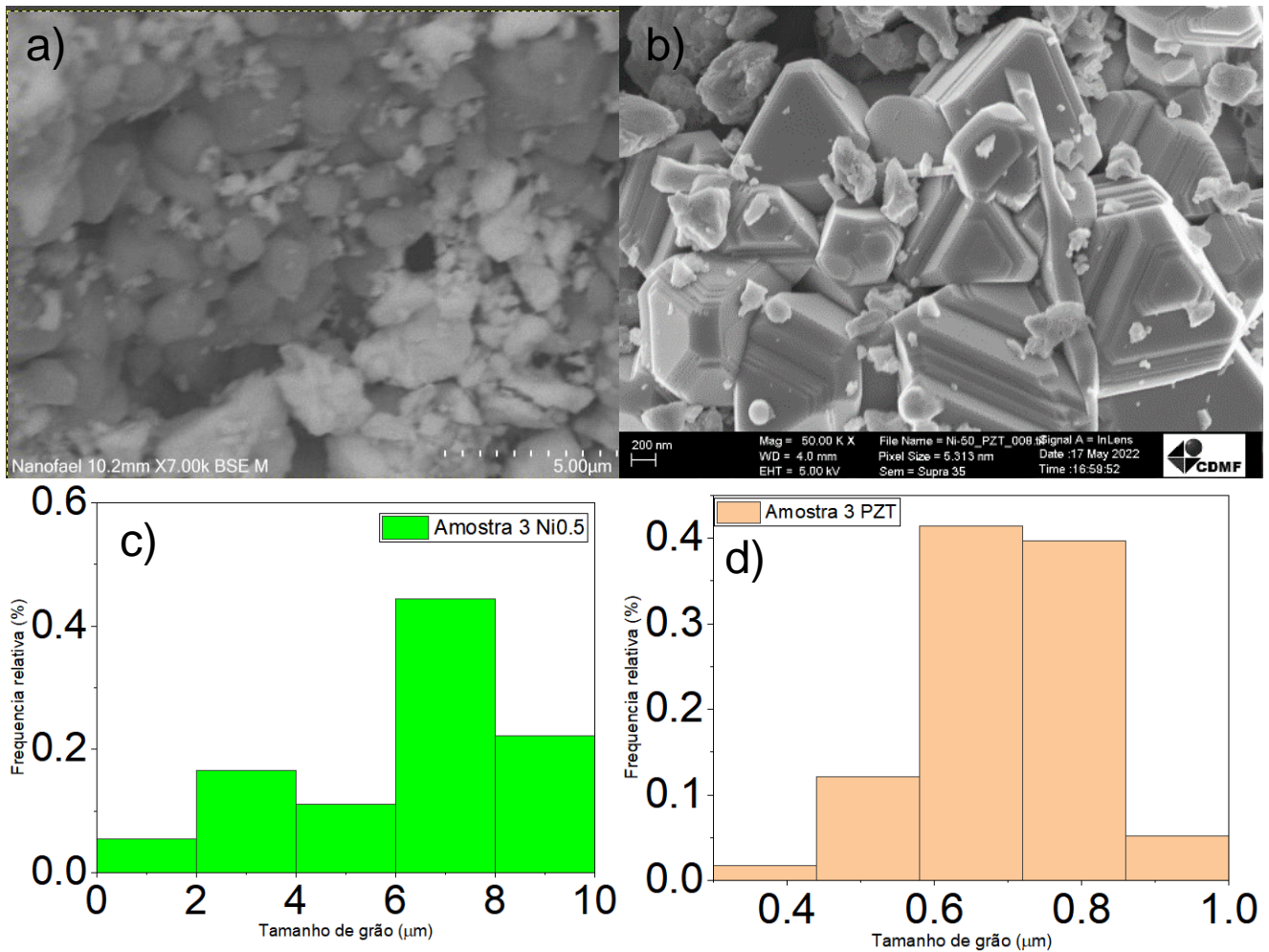


Figura 47 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 3, (a) 7000 vezes de aumento, (b) 50000 vezes de aumento (c) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 3 (d) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 3

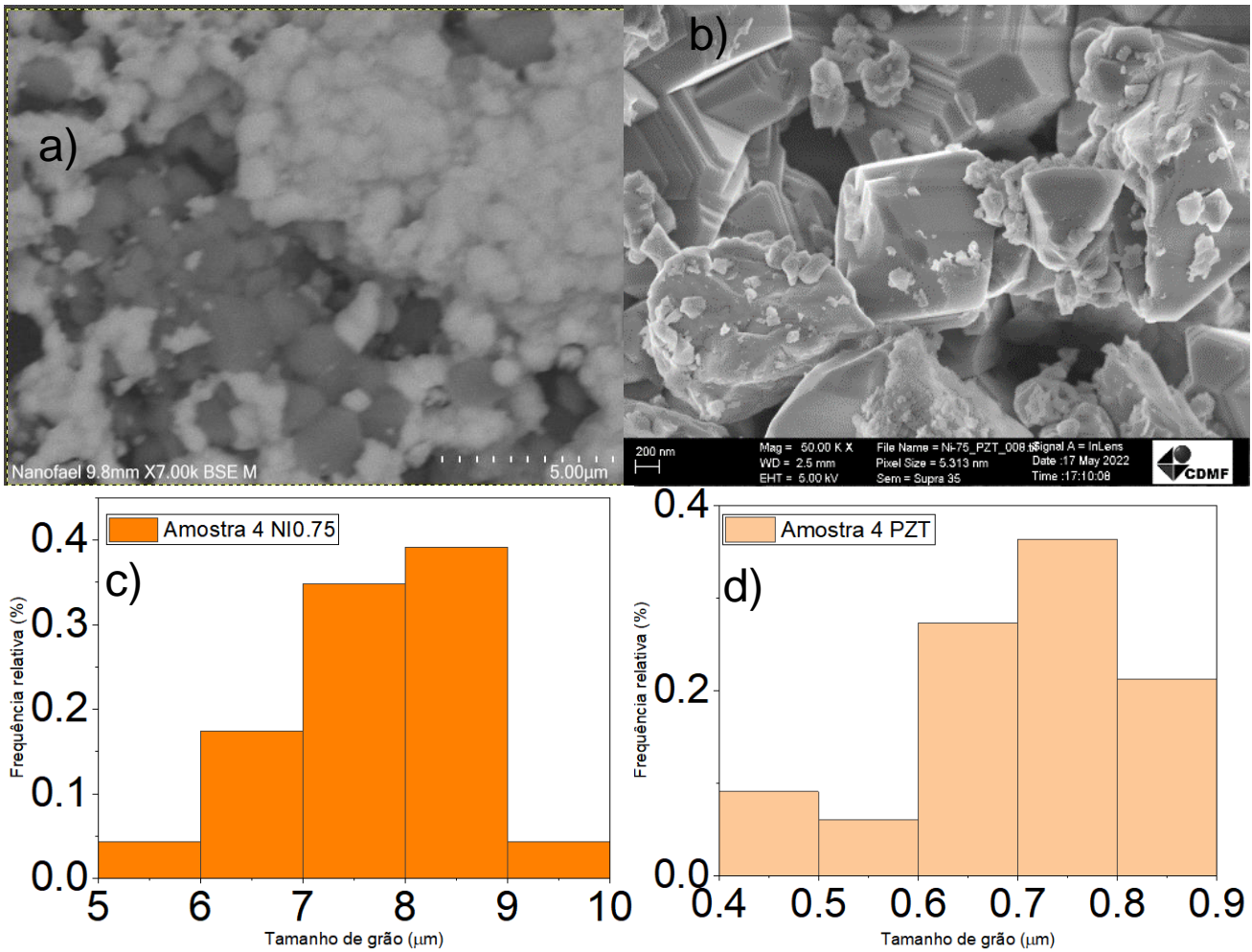


Figura 48 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 4, (a) 7000 vezes de aumento, (b) 50000 vezes de aumento (c) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 4 (d) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 4.

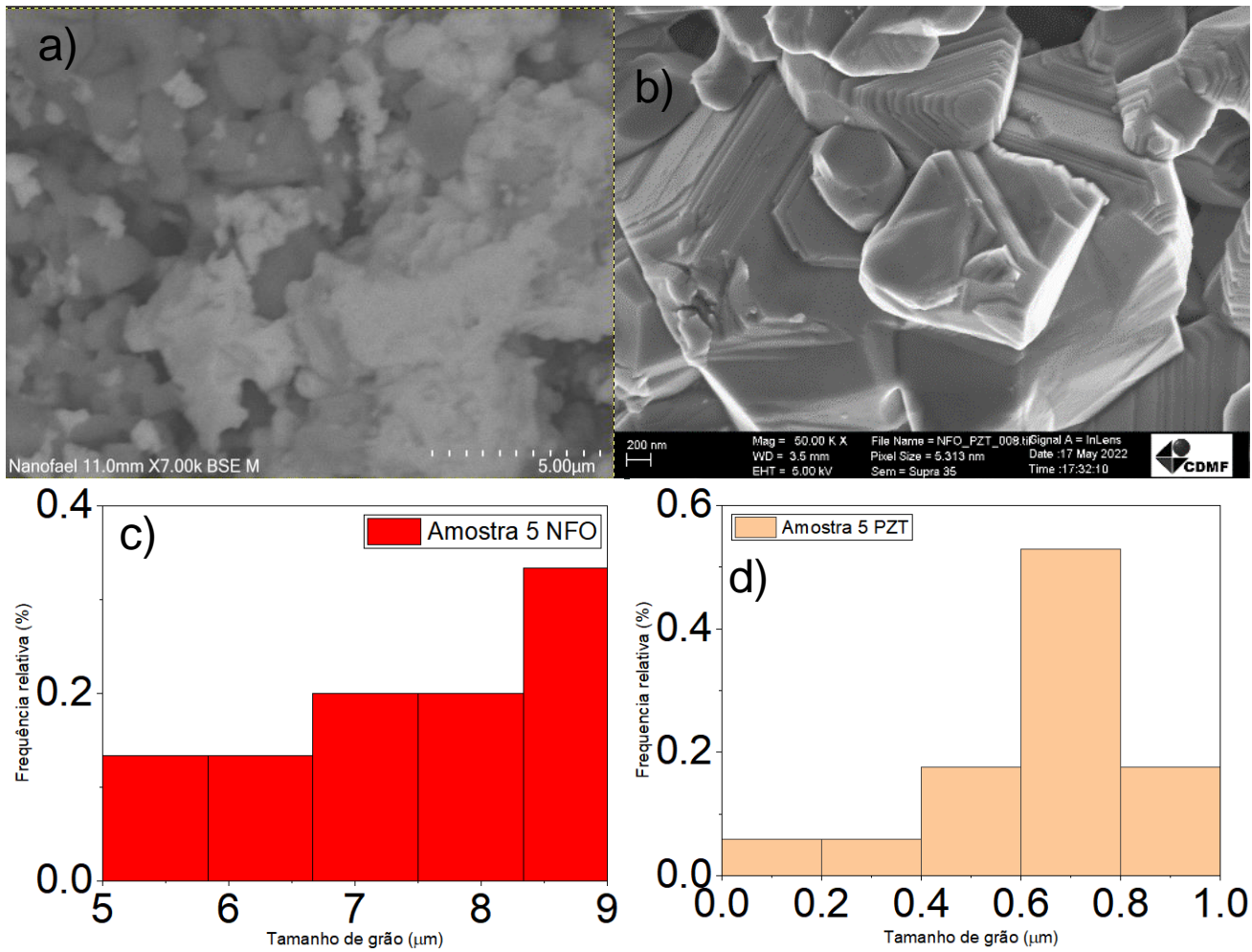


Figura 49 Microscopia de varredura dos compósitos da amostra 5, (a) 7000 vezes de aumento, (b) 50000 vezes de aumento (c) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase ferrita da amostra 4 (d) histograma de distribuição do tamanho de grão da fase PZT da amostra 5.

Os tamanhos médios de grãos foram calculados, realizando a contagem de todos os grãos das imagens de microscopia feitas com aumento de 1, 10 e 50 mil vezes, para cada amostra. A contagem foi realizada através do software imageJ, e sua dependência com a concentração de Níquel pode ser vista na Figura 50.

Os resultados mais exatos dos tamanhos médios de grão podem ser vistos na Tabela 4 que também acompanha a densidade das amostras que foram medidos pelo método de Arquimedes, a densidade não seguiu uma dependência com a concentração de níquel como esperada e as amostras 2, 3 e 4 tiveram seus valores menores que 94%.

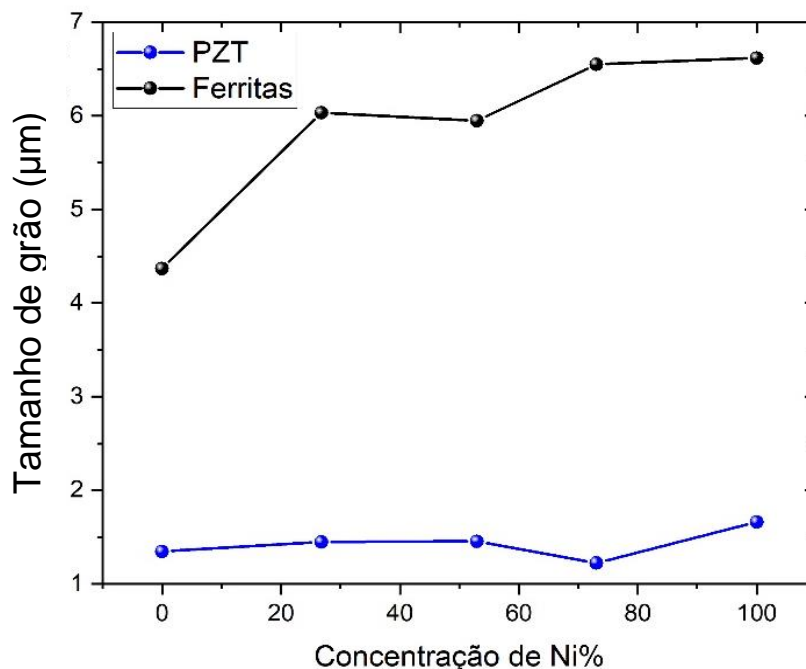


Figura 50 Tamanho de grão da fase ferrimagnética (preto) em função da concentração e da fase ferro elétrica (azul) em função da concentração de níquel nas ferritas

As densidades variaram entre 88 e 94% da densidade esperada para a concentração molar nominal. Resultado que pode ser atribuído a presença de poros na amostra e ao tempo de sinterização que pode ter aumentado a concentração de fase zirconica em relação a fase ferroelétrica que foi detectada na difração de raios x visto na Figura 44.

Tabela 4 Valores de densidade medida e densidade relativa das amostras 1 a 5.

Amostra	Tamanho de grão ferrita (μm)	Tamanho de grão PZT (μm)	Densidade (g/cm^3)	Densidade relativa à ideal (%)
1	4,37	1,35	7.02	94,05
2	6,03	1,49	6.56	87,76
3	5,45	1,45	6.41	85,77
4	6,55	1,22	6.35	84,97
5	6,62	1,66	6.94	92,85

Também foi realizado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) com mapeamento elementar colorido para os compósitos. A espectroscopia, mantém a confirmação de que nas regiões que foram detectados Co, Ni.

Nas regiões ocupadas pelos grãos da fase ferrimagnética, colorizadas de azul para o cobalto e vermelho para o níquel, conforme se aumenta a concentração de Ni^{+2} , nas amostras essas regiões vão saindo do azul e indo para o vermelho, passando pela combinação de suas cores.

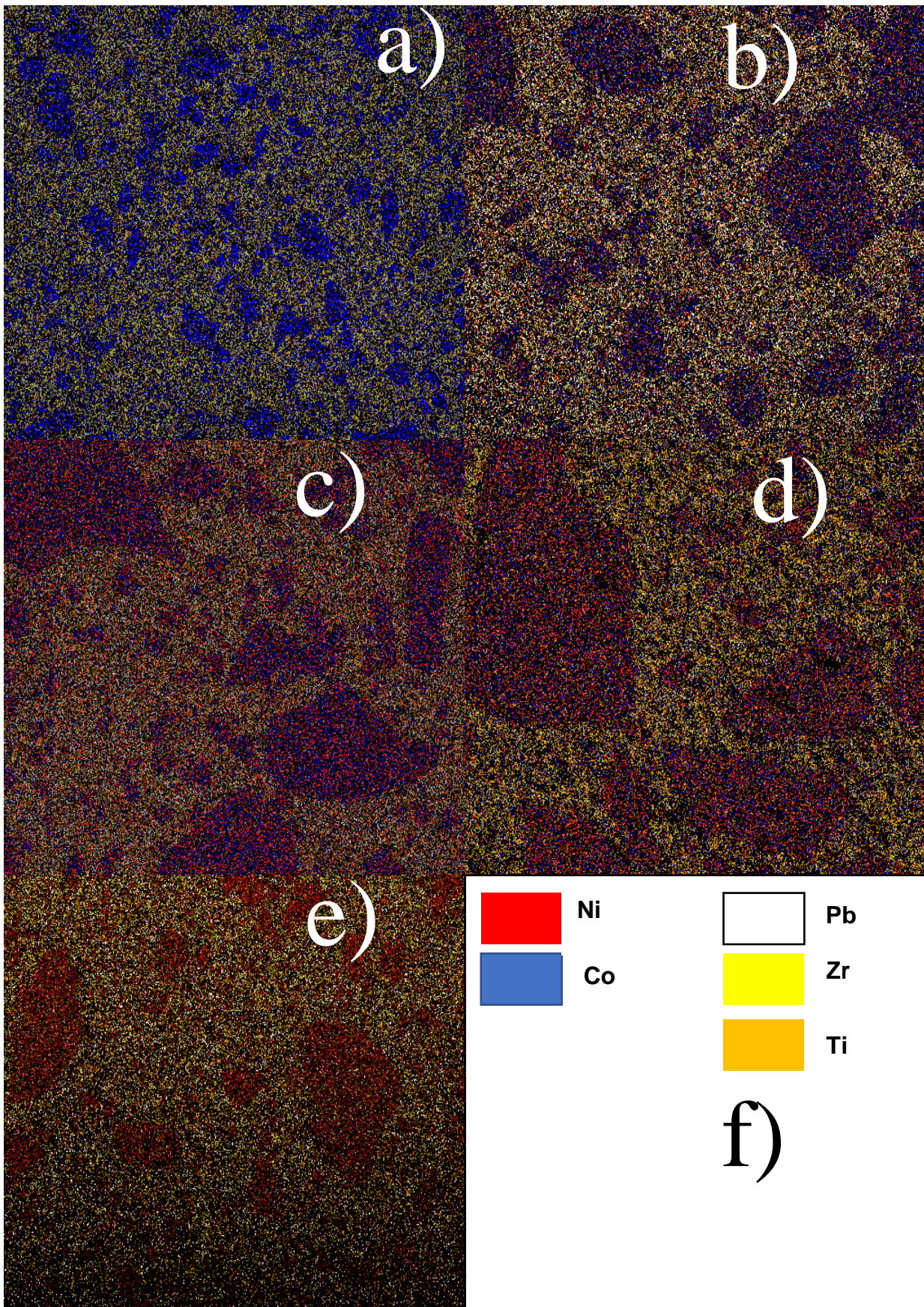


Figura 51 Mapeamento elemental por colorização do EDS das amostras dos compósitos 80PZT/20 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄, com todos os elementos detectados (a x=0, (b x=0,25, (c x=0,50 (d x=0,75 e (e x=1 (f código de cores para cada elemento.

Os pesos atômicos e percentuais de todos os elementos que formam os compósitos são mostrados na Tabela 5 e seguem a tendência da concentração molar nominal 80% de titanato zirconato de chumbo quanto para os sistemas 20% de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, sofrendo flutuações de até 3,5% para as concentrações esperadas.

Tabela 5 Pesos atômicos e percentuais dos compósitos com composição molar nominal de 80PZT/20(NCFO)

Elemento	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Amostra 5	
	Peso%	% N atômico	Peso%	% N atômico	Peso%	% N atômico	Peso%	% N atômico	Peso%	% N atômico
Co	7,11	5.50	6.39	4.48	3,84	2,92	1,29	1,42	0	0
Ni	0	0.00	2.33	1.64	4,31	3,29	5,33	3,85	6.39	4.64
Fe	14.50	11.82	17.89	13.24	15,09	12,11	14,52	11,62	13.91	10.61
O	22.63	64.43	25.57	66.02	20,74	58,09	21,74	65,30	24.98	66.53
Pb	42.20	9.28	34.38	6.86	38,73	8,38	41,46	8,42	36.89	7.59
Zr	8.34	4.17	8.46	3.83	6,25	3,08	9,74	4,41	11.41	5.33
Ti	4.83	4.59	4.13	3.57	10,05	9,41	4,93	4,04	5.48	4.88
Nb	0.31	0.15	0.84	0.37	0,98	1,84	0,95	0,39	0.94	0.43
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
PZT/ Ni_xCo_{1-x} Fe₂O₄	81,32/18,68		80,87/19,13		83,48/16,52		82,22/17,78		83,08/16,92	
% Ni nominal	0		25		50		75		100	
% Ni real	0		26,8		52,98		73,05		100	

4.3.2 Propriedades elétricas e magnéticas dos compósitos

4.3.2.1 Polarização dos compósitos

Os ciclos de histerese elétrica das amostras foram realizados em diferentes campos elétricos máximos. A Figura 52 ilustra as polarizações realizadas nas amostras 1 e 2.

Também foram realizados ciclos de histerese elétrica das 3 e 4, que estão ilustradas na Figura 53 e por fim na Figura 54, estão os ciclos de histerese elétrica da amostra 5.

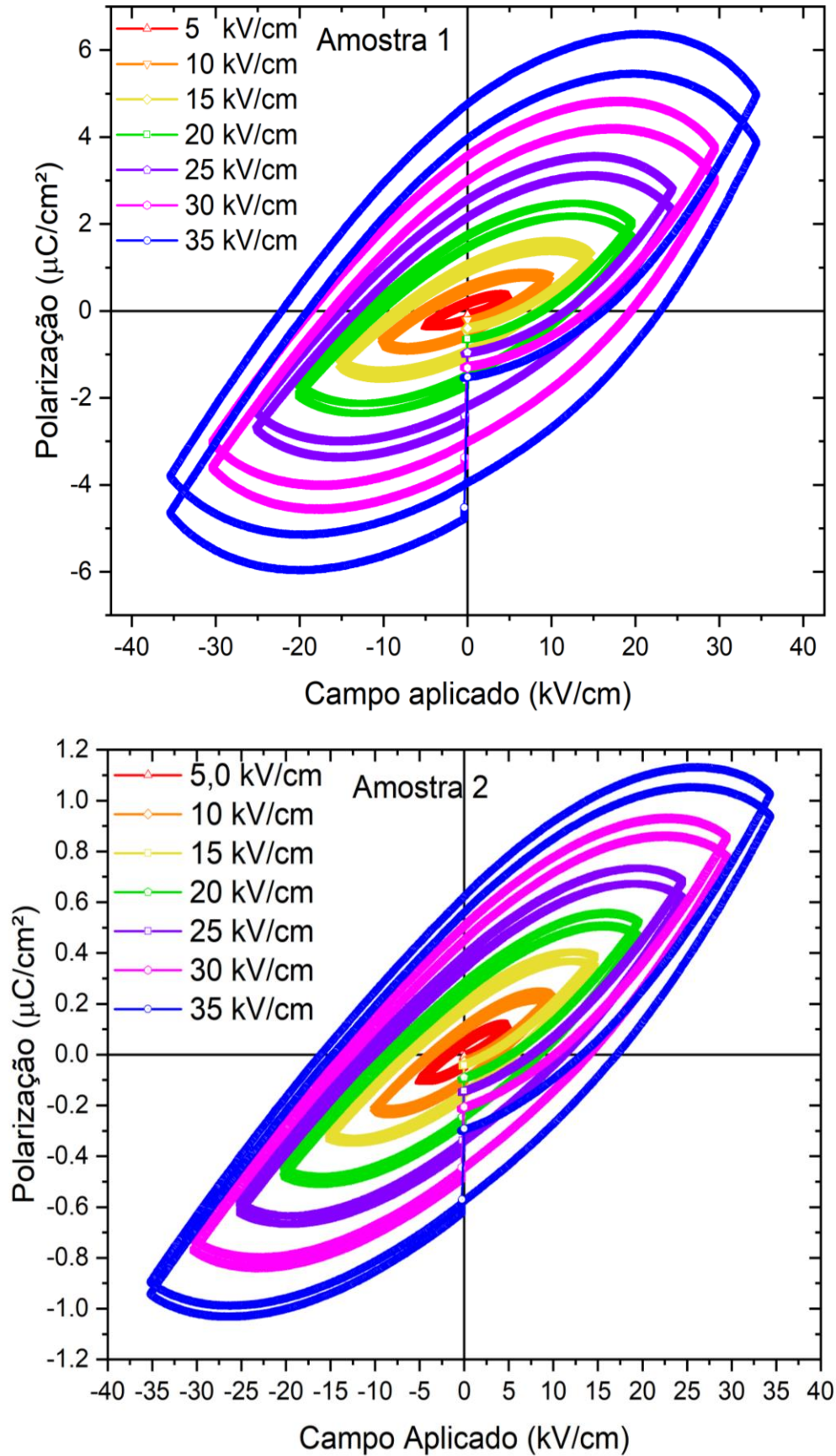


Figura 52 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm das amostras 1 e 2.

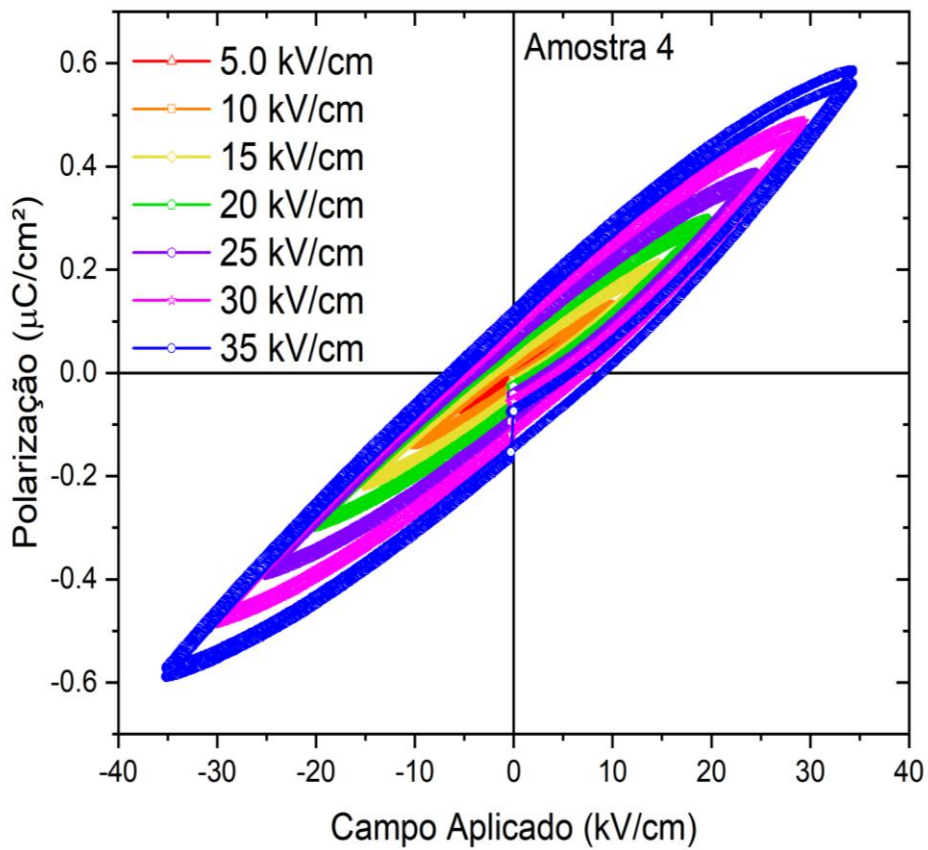
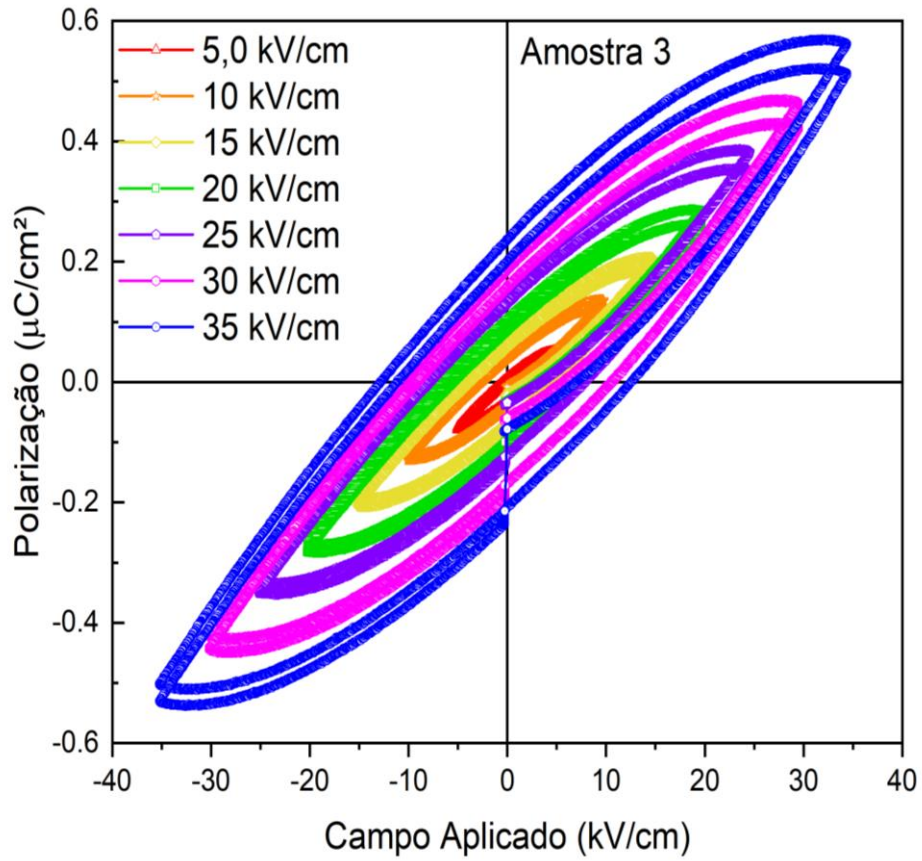


Figura 53 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm das amostras 3 e 4.

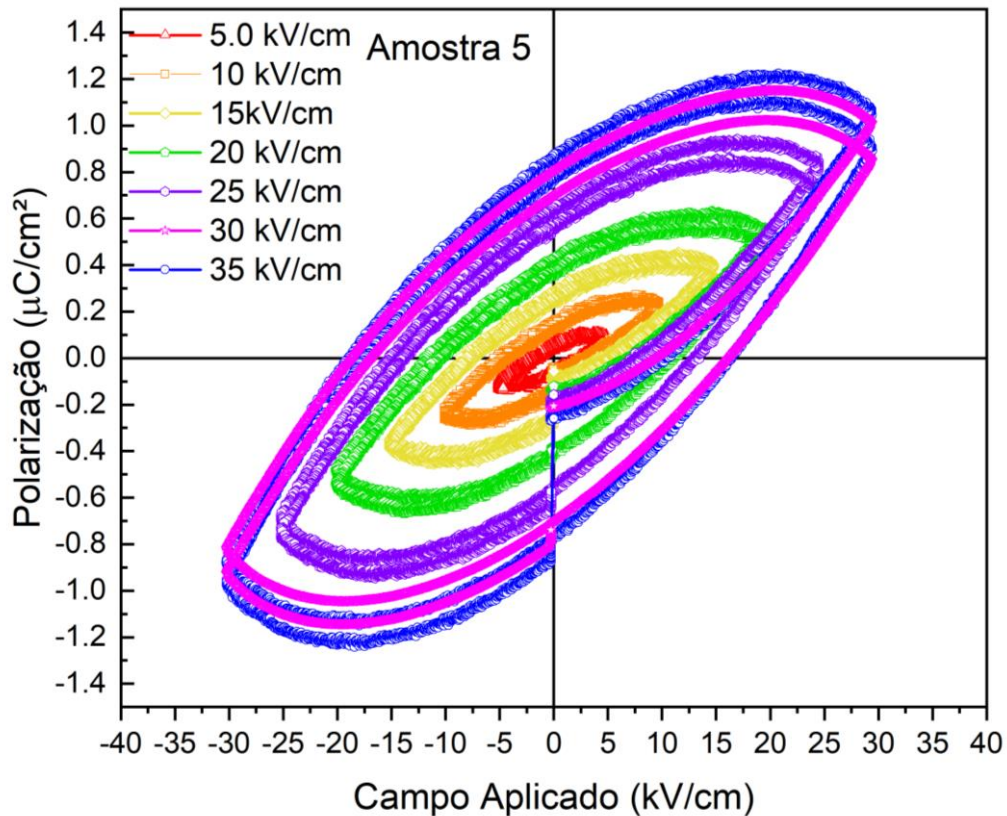


Figura 54 Polarização em função do campo elétrico aplicado com diferentes campos elétricos máximos de 5; 10; 20; 25; 30; e 35 kV/cm da amostra 5.

É possível ver que em nenhuma das amostras acontece uma saturação bem definida para, nem mesmo para o campo máximo de 35 kV/cm. O que pode indicar uma alta condutância, somado com o perfil de afinamento da curva com a diminuição do sinal da polarização nas amostras 2, 3 e 4, também é possível afirmar que a baixa densidade destas amostras junto com sua condutividade reduziram sua polarização remanente.

A polarização remanente de cada amostra dependeu não somente do campo elétrico aplicado, mas também das densidades que cada amostra como é mostrado na Figura 55. Pode-se verificar que a magnitude da polarização remanente teve o mesmo perfil da densidade de cada amostra, indicando uma correlação entre essas grandezas.

Esse resultado pode ser associado a diminuição no valor do campo elétrico local na região ferroelétrica, devido a presença de poros alterando o valor total da permissividade elétrica da fase ferroelétrica[1], [57], [94].

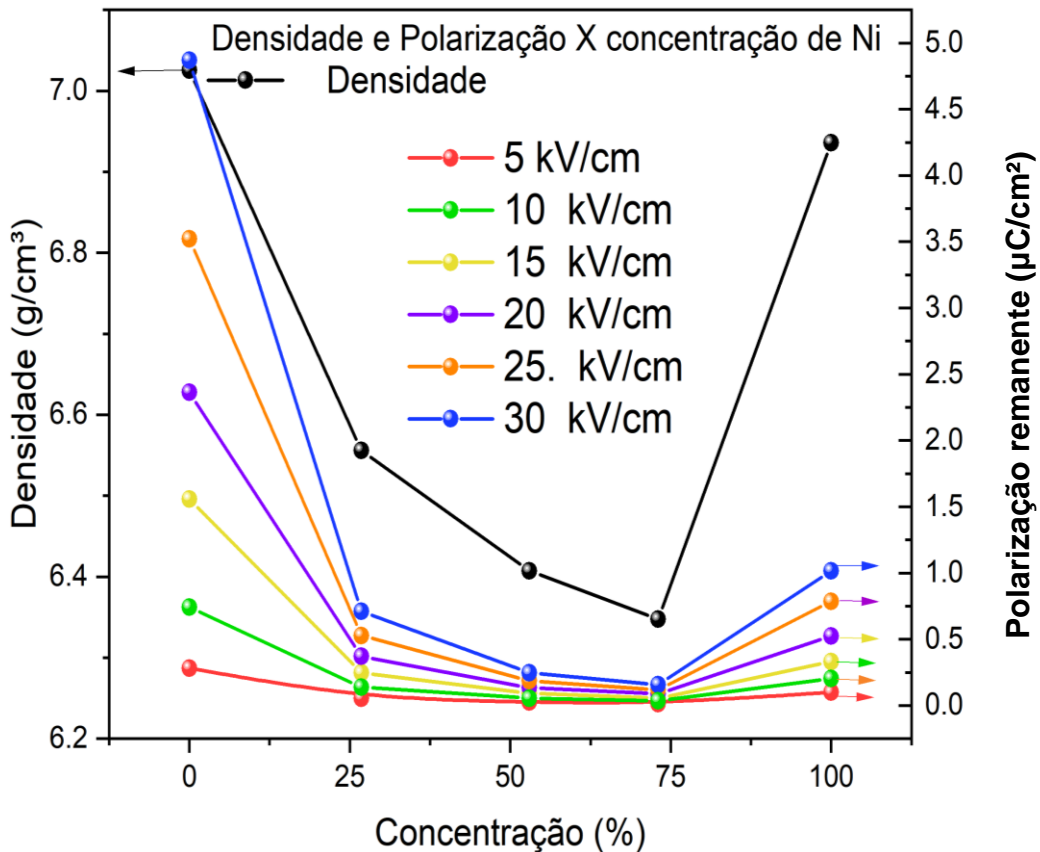


Figura 55 dependência da densidade com a concentração de níquel dos compósitos PZT/80PZT/20Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ no eixo da direita. No eixo da esquerda, dependência da polarização remanente com a concentração de níquel.

4.3.2.2 Magnetização dos compósitos.

Após cada polarização, foram feitas medidas de magnetizações em função do campo magnético levando em consideração o estado de polarização remanente que cada uma das amostras possuía .

Os ciclos de histerese magnética das amostras foram realizados em diferentes condições de polarização remanente, para cada campo em que as amostras foram polarizadas. Em cada condição de polarização as amostras tiveram suas magnetizações medidas, com o campo magnético paralelo e perpendicular à polarização.

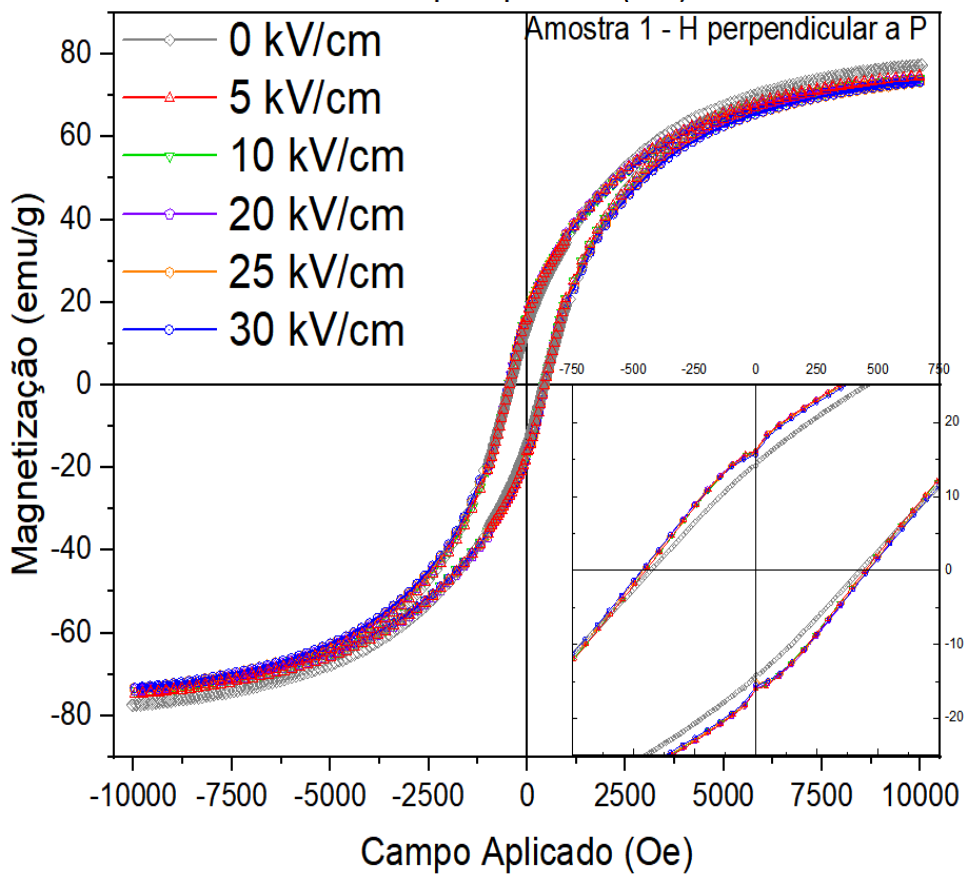
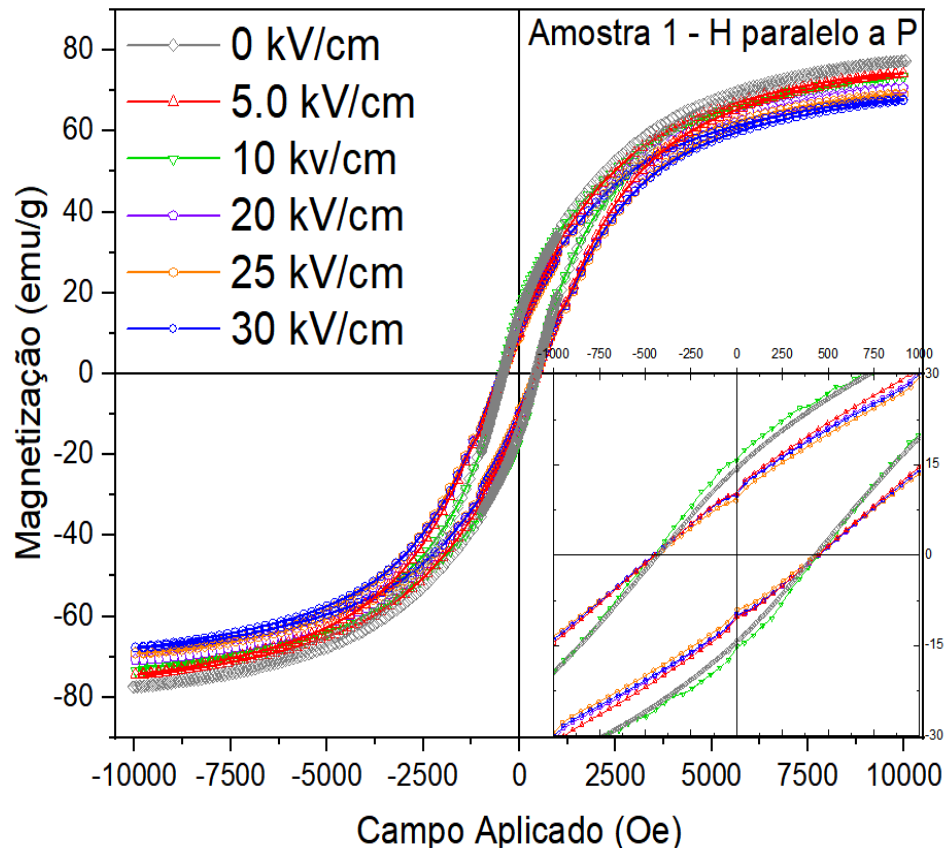


Figura 56 Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 1, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente

A Figura 56 mostra a dependência da magnetização em função do campo magnético para cada condição de polarização da amostra 1. Os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) da amostra 1 podem ser visualizados na Tabela 6

Tabela 6 Valores de Magnetização de saturação e Campo Coercivo da amostra 1

Polarização (kV/cm^2)	Ms H paralelo a P (emu/g)	Ms H perpendicular a P (emu/g)	Hc paralelo a P (Oe)	Hc Perpendicular a P (Oe)
0	77,53	77,43	426,8	428,24
5	74,36	74,81	445,58	447,14
10	73,43	74,18	449,66	449,98
20	70,69	73,83	450,22	459,86
25	69,11	73,48	434,15	456,63
30	67,77	73,22	447,21	460,72

A Figura 57 mostra a dependência da magnetização em função do campo magnético para cada condição de polarização da amostra 2. Os valores de M_s , M_r e H_c da amostra 2 podem ser visualizados na

Tabela 7 Valores de Magnetização de saturação e Campo Coercivo da amostra 2

Polarização (kV/cm^2)	Ms H paralelo a P (emu/g)	Ms H perpendicular a P (emu/g)	Hc paralelo a P (Oe)	Hc Perpendicular a P (Oe)
0	65,68	67,04	369,75	387,91
5	64,78	65,17	377,74	418,95
10	64,24	64,96	407,25	406,76
20	63,34	64,45	401,26	421,89
25	63,08	62,23	403,25	417,83
30	62,47	59,10	399,47	414,21

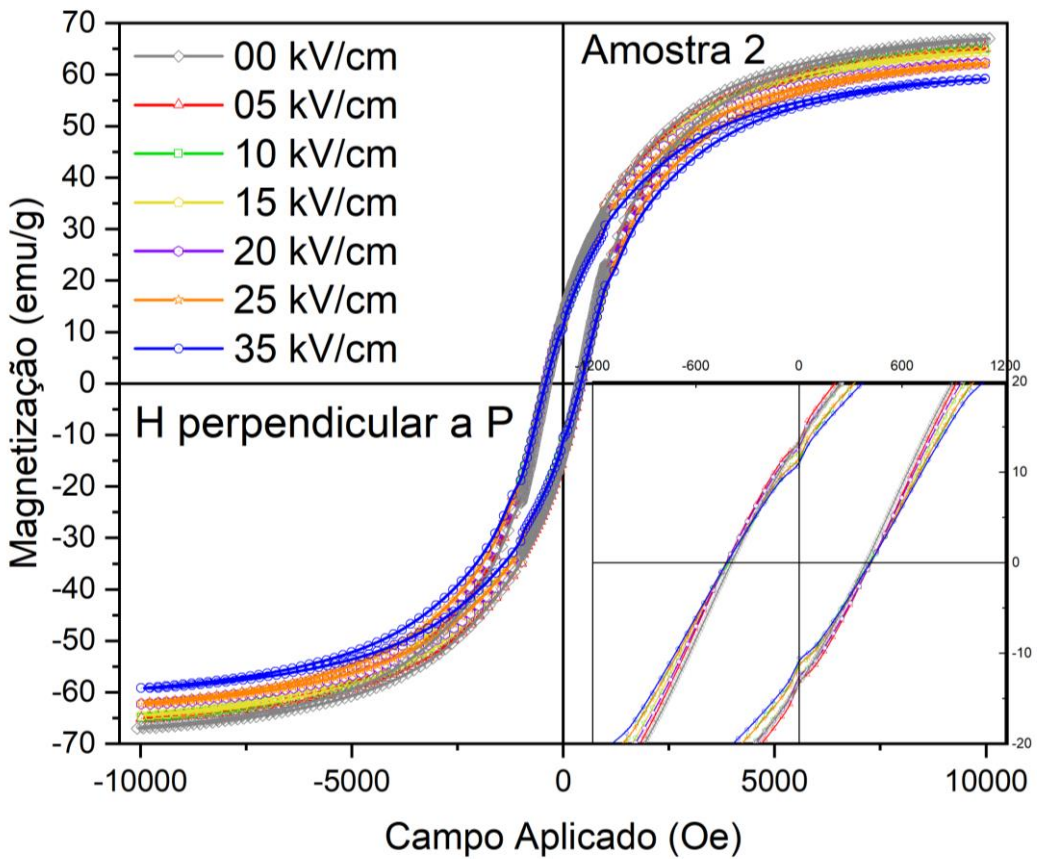
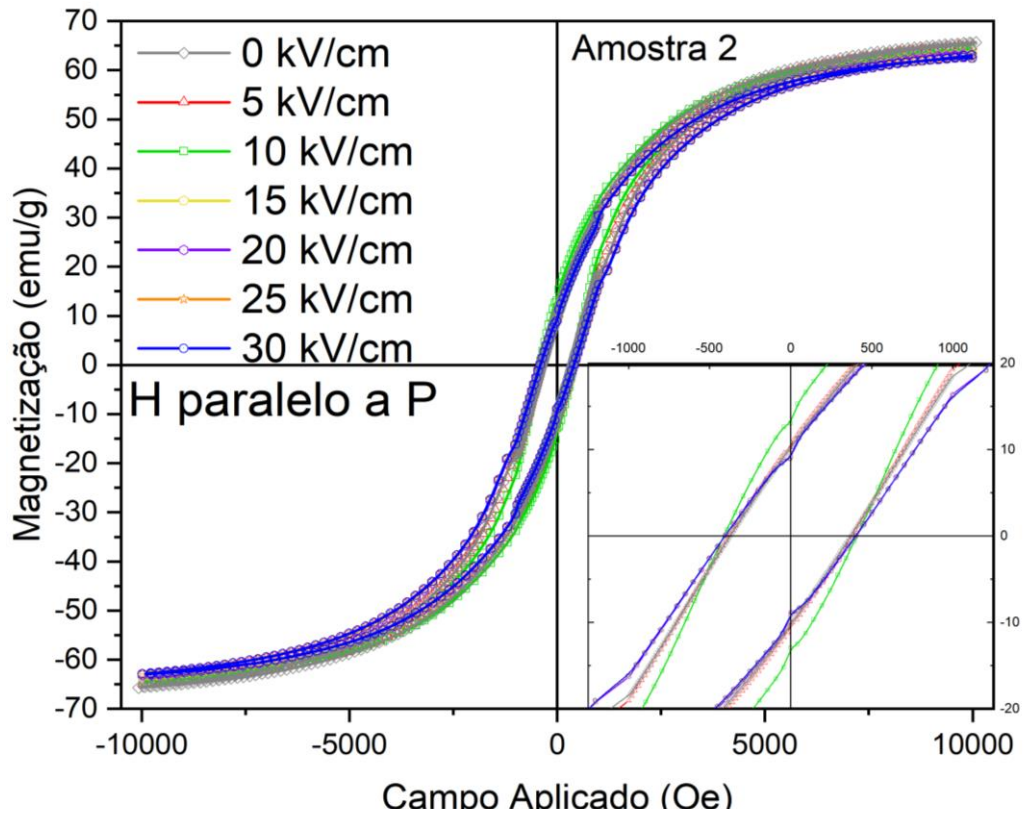


Figura 57 Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 2, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente.

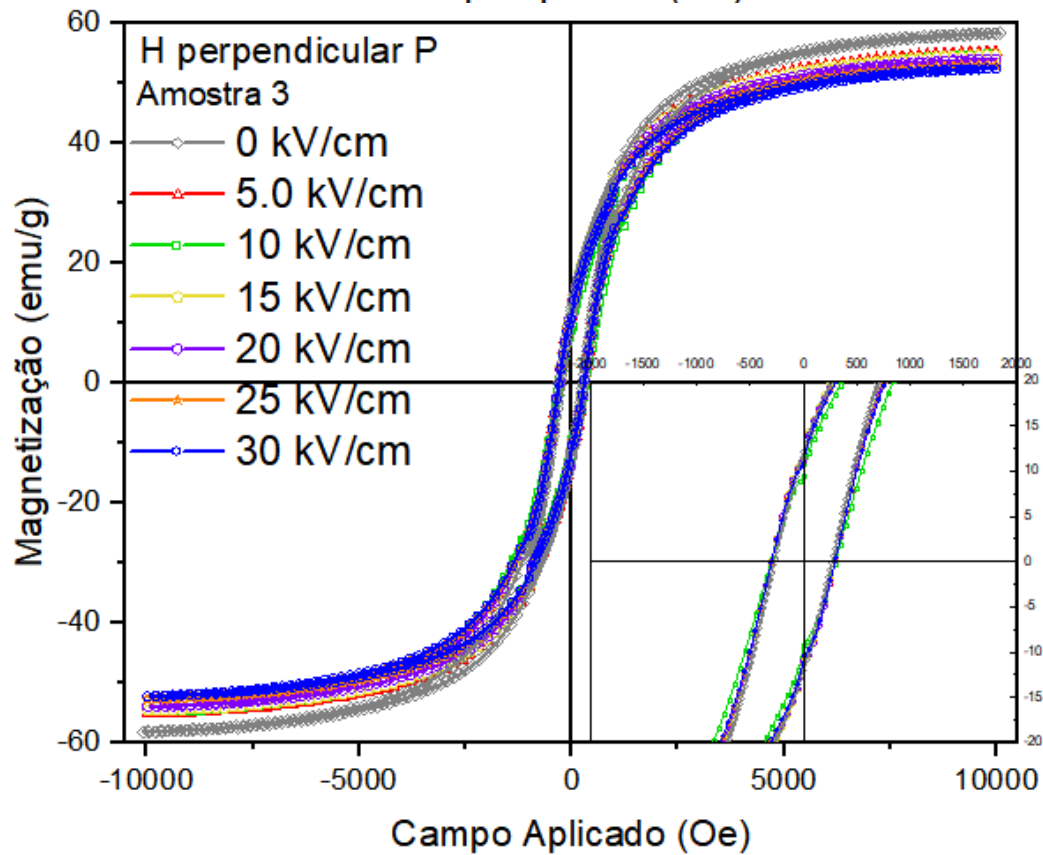
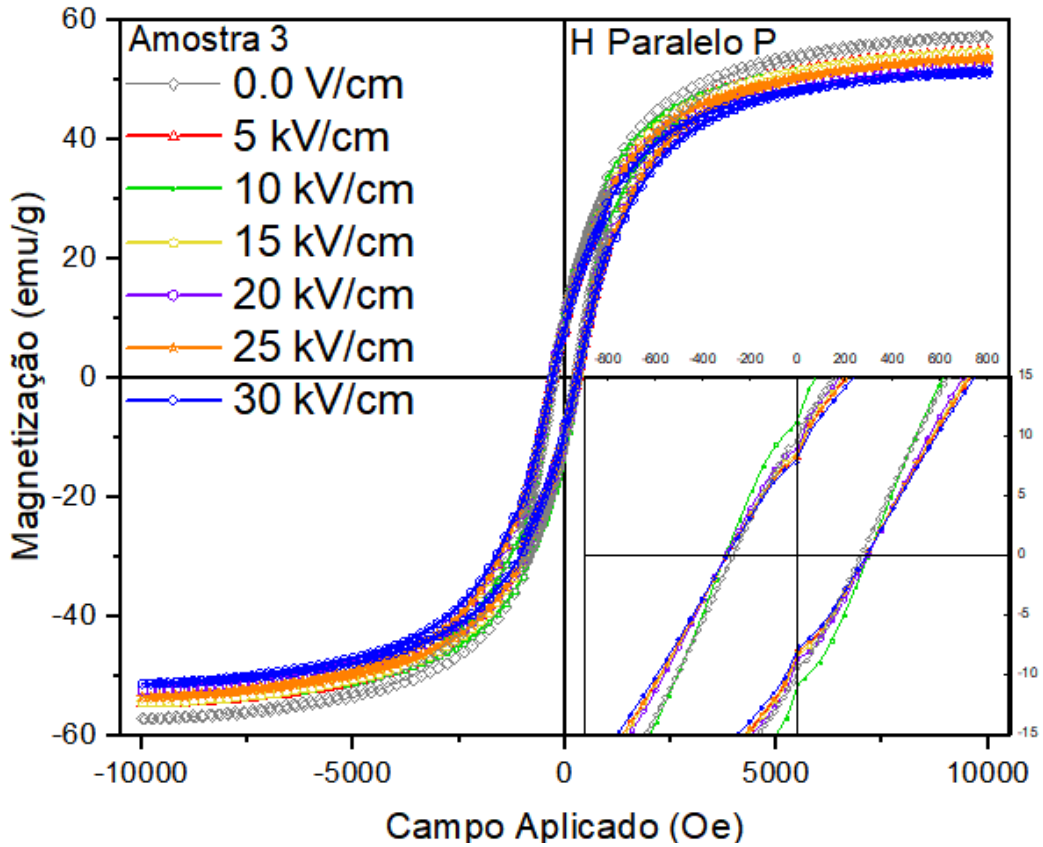


Figura 58 Curvas de magnetização em função do campo magnético o da amostra 3, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente

A Figura 58 mostra a dependência da magnetização em função do campo magnético para cada condição de polarização da amostra 3. Os valores de M_s , M_r e H_c da amostra 3 podem ser visualizados na Tabela 8

Tabela 8 Valores de Magnetização de saturação e Campo Coercivo da amostra 3

Polarização (kV/cm^2)	M_s H paralelo a P (emu/g)	M_s H perpendicular a P (emu/g)	H_c paralelo a P (Oe)	H_c Perpendicular a P (Oe)
0	57,23	56,36	268,23	270,21
5	54,49	55,18	292,49	297,48
10	54,71	54,83	298,89	298,07
20	52,53	54,72	291,25	295,95
25	53,76	53,94	291,30	296,22
30	51,07	52,36	299,06	295,45

A Figura 59 mostra a dependência da magnetização em função do campo magnético para cada condição de polarização da amostra 4. Os valores de M_s , M_r e H_c da amostra 4 podem ser visualizados na Tabela 9

Tabela 9 Valores de Magnetização de saturação e Campo Coercivo da amostra 4

Polarização (kV/cm^2)	M_s H paralelo a P (emu/g)	M_s H perpendicular a P (emu/g)	H_c paralelo a P (Oe)	H_c Perpendicular a P (Oe)
0	52,06	53,25	199,97	202,45
5	49,73	51,57	220,88	223,39
10	49,22	50,34	227,29	224,67
20	46,52	49,99	219,73	222,59
25	46,07	47,20	220,07	223,09
30	45,37	46,50	221,28	221,31

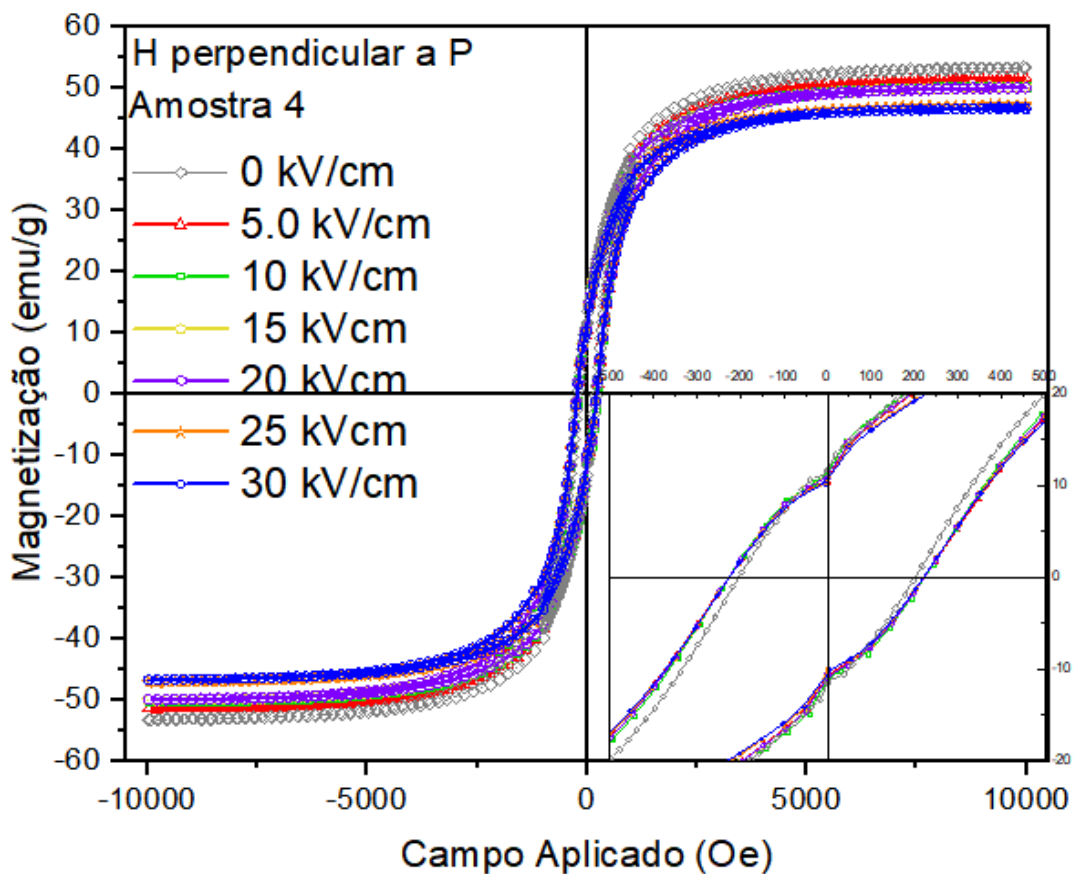
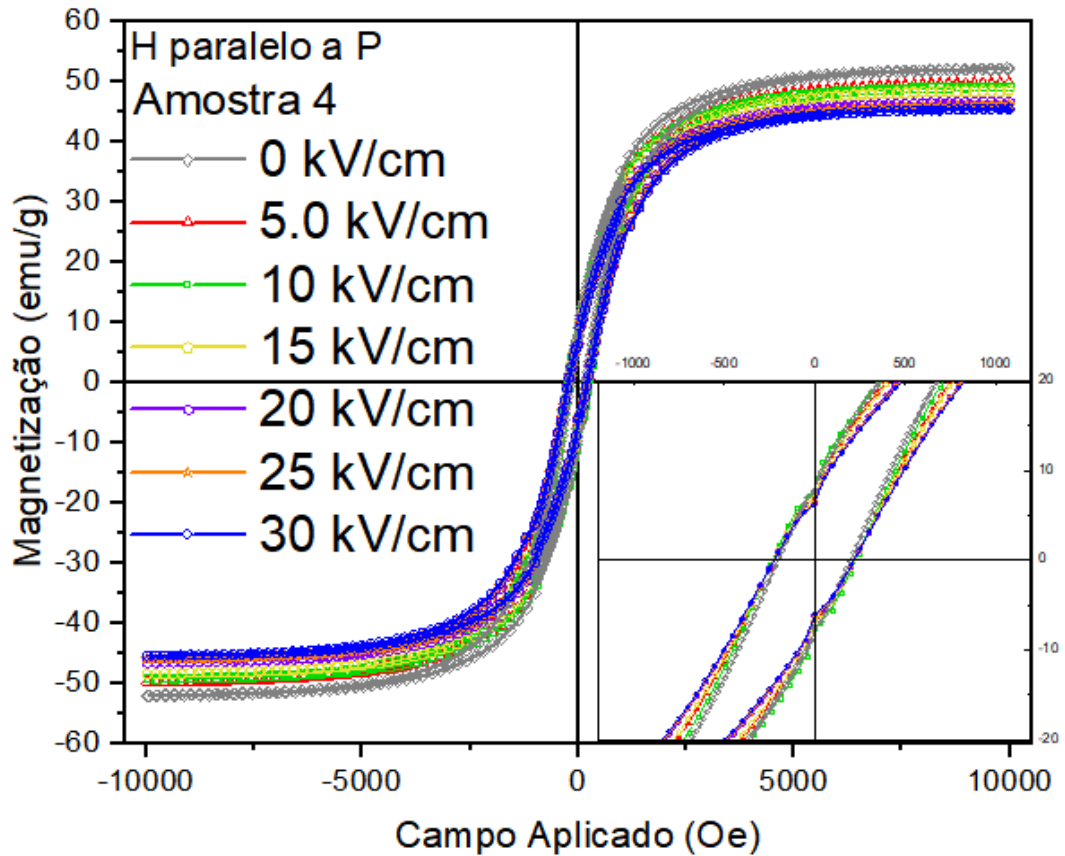


Figura 59 Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 4, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização

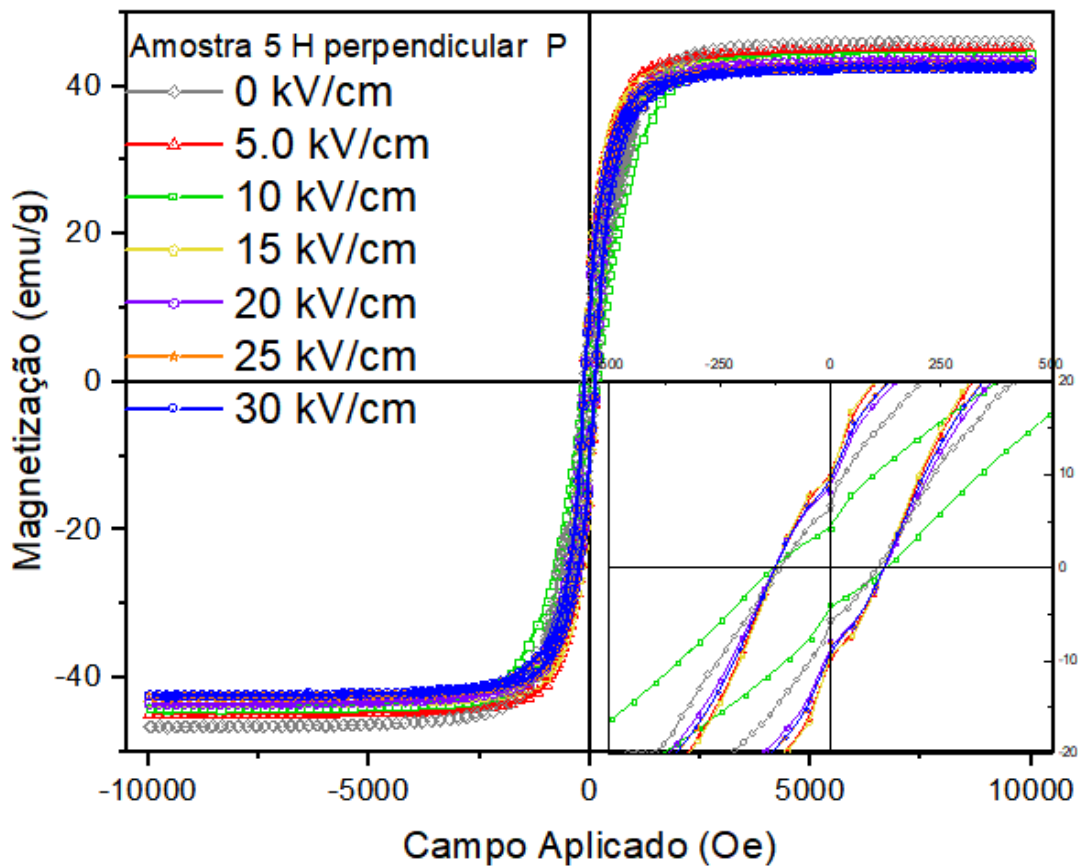
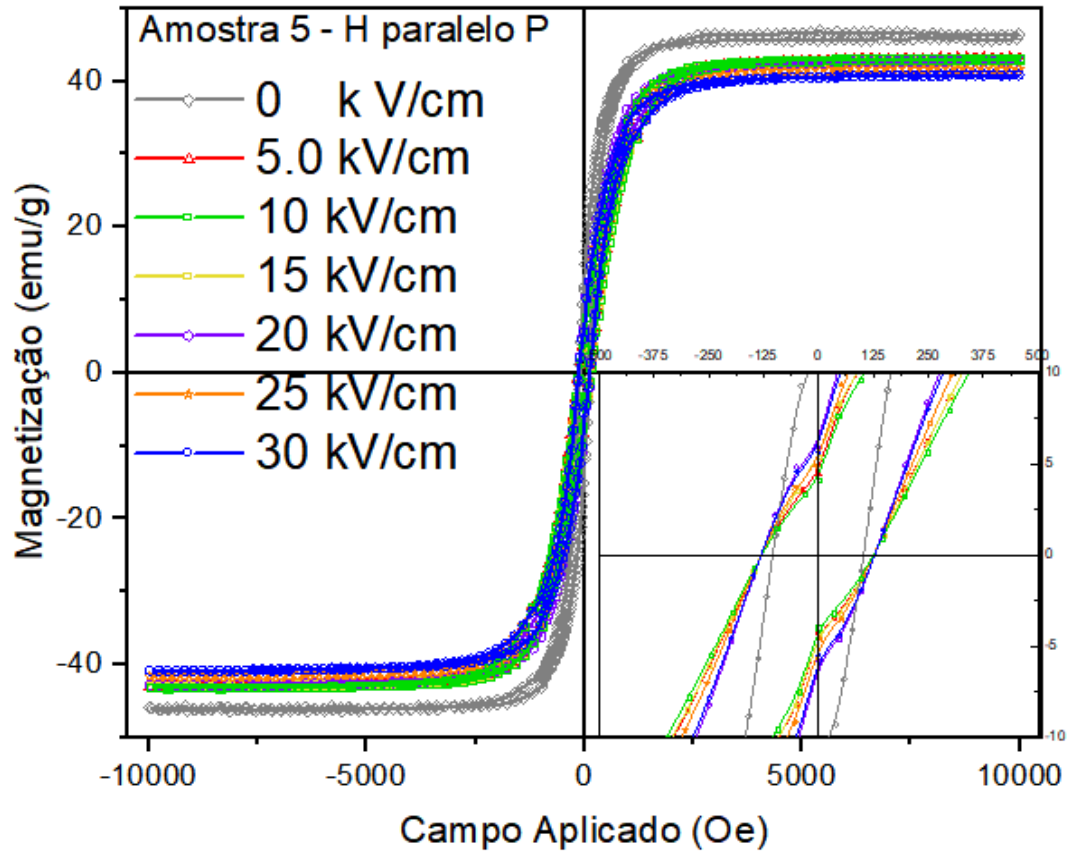


Figura 60 Curvas de magnetização em função do campo magnético da amostra 5, realizadas em paralelo (gráfico de cima) e perpendicular (gráfico de baixo) com diferentes condições de polarização remanente.

A Figura 60 mostra a dependência da magnetização em função do campo magnético para cada condição de polarização da amostra 5. Os valores de M_s , M_r e H_c da amostra 5 podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10 Valores de Magnetização de saturação e Campo Coercivo da amostra 5

Polarização (kV/cm^2)	M_s H paralelo a P (emu/g)	M_s H perpendicular a P (emu/g)	H_c paralelo a P (Oe)	H_c Perpendicular a P (Oe)
0	46,5	46,06	102,33	106,20
5	43,27	44,83	125,23	121,61
10	43,08	44,27	127,38	124,85
20	42,79	43,47	125,49	122,86
25	41,63	42,86	127,45	119,94
30	40,87	42,53	127,56	120,08

Em todas as curvas de magnetização das amostras polarizadas (da Figura 56 até a Figura 60), é possível notarmos uma redução na magnetização de saturação conforme a polarização remanente aumenta, tanto quando o campo magnético é variado em paralelo ou perpendicular com a polarização das amostras, porém é possível verificar que a magnetização remanente não sofre variação relevante.

Utilizando os dados de magnetização de saturação de cada condição de polarização, de cada amostra foi calculada a variação relativa de M_r de cada amostra, nas condições de H perpendicular a P e H paralelo a P e plotadas em função da variação relativa da polarização remanente máxima e nula, para que fosse calculada a redução percentual das M_r .

Na Figura 61 vemos a redução percentual das magnetizações de saturação com o campo paralelo e perpendicular de todas as amostras .

A amostra 1 apresentou redução na sua M de 12,6% para as medidas realizadas o campo magnético paralelo à polarização a Magnetização de saturação enquanto na perpendicular teve uma redução de 6,49%.

A amostra 2 teve sua magnetização de saturação com o campo magnético paralelo a maior polarização sua magnetização de saturação variou 11,29 %. Quando a magnetização foi medida perpendicular a polarização a variação de 6,14%

A magnetização de saturação da amostra 3 apresentou uma redução de 11,22% com o campo paralelo a polarização e de 9,87 % com o campo perpendicular a polarização , já a amostra 4 teve 12,54 e 12,24 respectivamente, e pôr fim a amostra 5 apresentou a redução de 11,25% quando o campo estava paralelo e 7,72%. Em todas as condições não se verifica uma mudança significativa e acima da limitação do equipamento no campo coercivo.

Após a verificação de que em todas as amostras foi visto que a magnetização de saturação reduz conforme a polarização remanente aumenta, mesmo que em taxas de variação diferente, não se pode afirmar que as reduções tiveram relação com a concentração de níquel nas ferritas.

Porém na literatura, encontra-se registros de que este resultado se dá na presença de um campo elétrico na superfície dos grãos da fase ferrimagnética[95]–[97] pode haver oxidação/redução dos íons da estrutura espinélio migrando dos sítios A (tetraédrico para os sítios B (octaédrico) ou vice-versa.

Nos casos das ferritas de cobalto que em situações ideais são espinélios invertidos, mas na realidade são espinélios mistos[97] com uma relação aproximada de até 80% espinélio invertido 20 % espinélio convencional tendo esses valores variando entre CFO e NFO. Em espinélios invertidos os íons de Co^{2+} e Ni^{2+} se localizam nos sítios A junto com íons de Fe^{3+} , enquanto os íons de O^{+2} e Fe^{+2} se localizam nos sítios B.

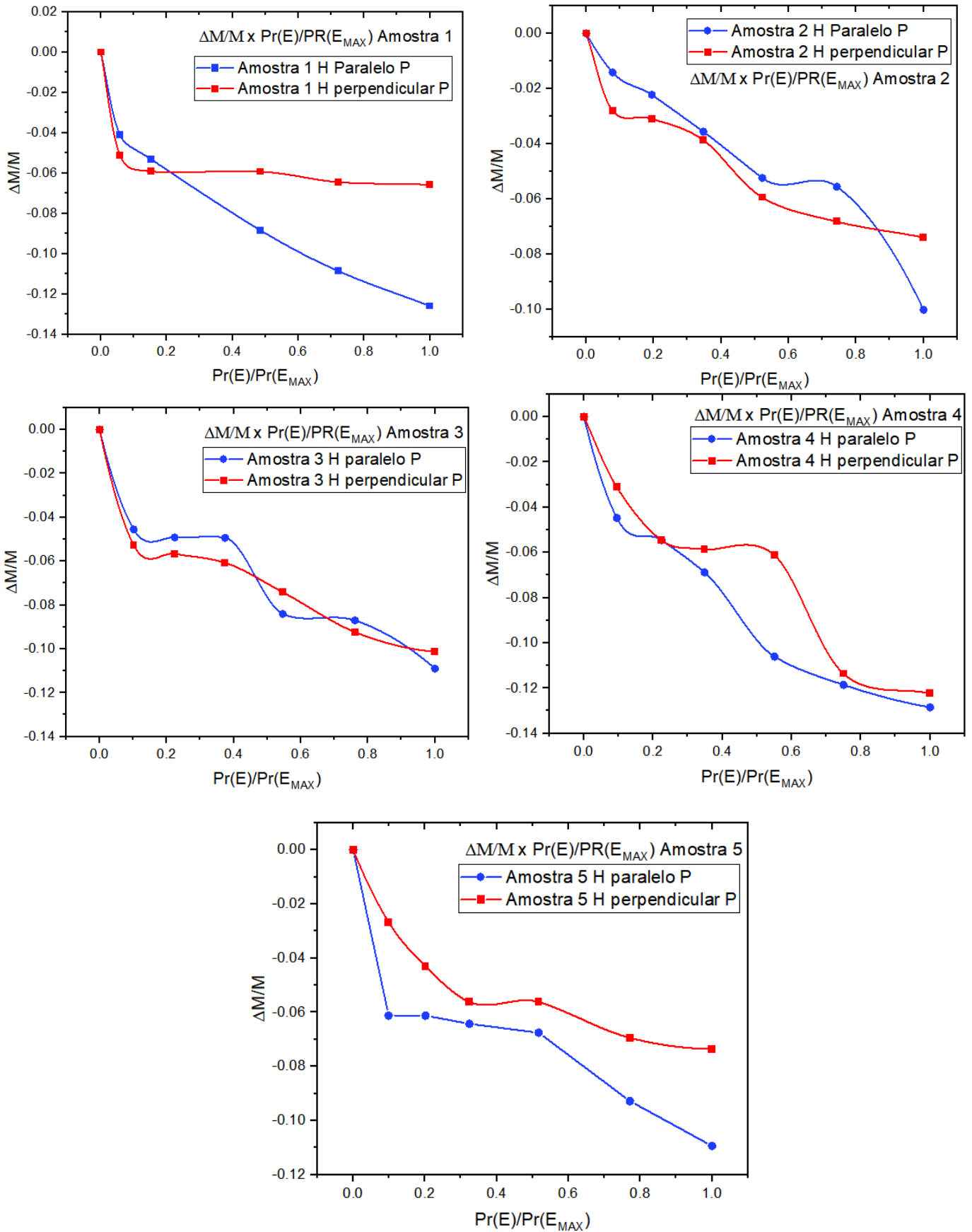


Figura 61 variações relativas da magnetização de saturação dependente da polarização remanente relativa das amostras, medidas com o campo paralelo a polarização e perpendicular a polarização.

Como visto na seção 2.4. o ferrimagnetismo tanto da CFO quanto da NFO é o resultado da interação de troca antiferromagnética entre o centro dos sítios A e B, destacando que o ordenamento magnético não nulo é resultado da maior magnitude do sítio A.

Uma vez que verifica-se que os resultados de magnetização das ferritas mostram que a magnetização de saturação diminui, de acordo com a polarização remanente em todas as amostras, de acordo com a literatura [95], [98] esse resultado pode ser atribuído justamente a energia fornecida pelo campo elétrico induzido na superfície dos grãos de ferrita devido a cargas acumuladas nessa interface que é suficiente para que ocorra uma mudança no estado de oxidação dos íons de Fe^{2+} para Fe^{3+} e dos íons de O^{2+} para O^{2-} no sítio B o que resulta numa redução no módulo resultante entre a configuração antiparalela dos ordenamentos entre os sítios octaédricos e tetraédricos[95], [98], [99]

Tendo em vista que essa mudança se dá apenas nos íons de Fe^{2+} e O^{2+} no sítio B a variação nos valores de K_1 entre as amostras seguem variação da concentração dos íons de Ni^{2+} , porém sofrendo a redução adicional da oxidação da mudança dos íons de Fe no sítio B[95].

4.3.3 Magneoeletricidade

4.3.3.1 Dependência da magnetoelasticidade com a alta frequência e com o campo magnético.

Após as medidas de magnetização em função do campo magnético em diferentes condições de polarização, a dependência da resposta magnetoelétrica com a frequência do campo magnético foi medida a fim de encontrar a frequência de ressonância e antirressonância das amostras e sua dependência com o campo magnético aplicado.

É importante destacar que a resposta ME não é determinada apenas pela piezeletricidade e magnetostrição intrínsecas de cada fase ferrítica, mas também pela interação entre elas. O acoplamento ME é significativamente amplificado quando os componentes elétricos e magnéticos apresentam comportamento de ressonância, tais como a ressonância eletromecânica (REM) e a ressonância ferromagnética (RFM).

O efeito de ressonância magnetoelétrica é um efeito dinâmico e nesta medida realizada, é gerada pelo campo magnético alternado (H_{ac}). Como o sinal ME é formado pela combinação de duas ordens ferríticas através de um acoplamento mecânica, ele reage fortemente à ressonância mecânica, aumentando assim o coeficiente de acoplamento ME[100]–[102].

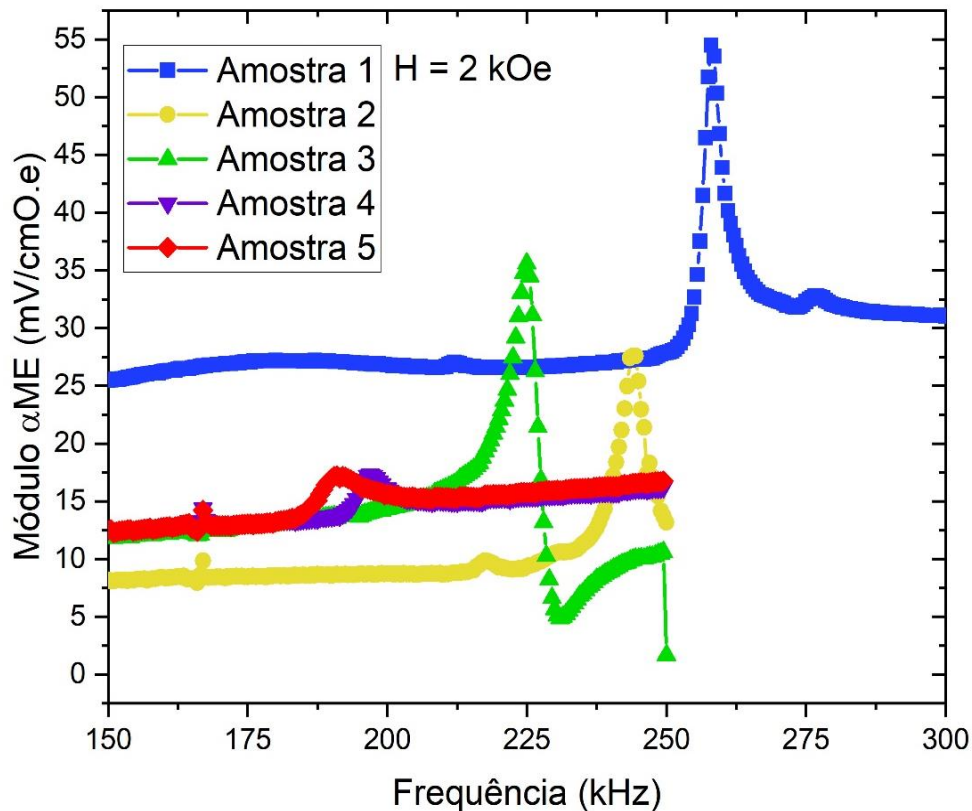


Figura 62 módulo do sinal magnetoelétrico em função da frequência de oscilação do campo magnético AC de todas os compósitos, com campo DC de 2 kOe aplicado.

Neste trabalho a ressonância mecânica se deu pelo estímulo da fase ferrimagnética através de um campo magnético AC, primeiramente variando a frequência de oscilação com o objetivo de encontrar a frequência de ressonância do campo de prova e depois medindo variando o campo magnético DC na frequência de 1 kHz e na frequência de ressonância.

A Figura 62 mostra o módulo da resposta magnetoelétrica em função da frequência do campo magnético AC, com o campo magnético DC de 2 kOe, nelas é possível ver, que os picos de ressonância acontecem em frequências menores conforme a concentração de níquel aumenta.

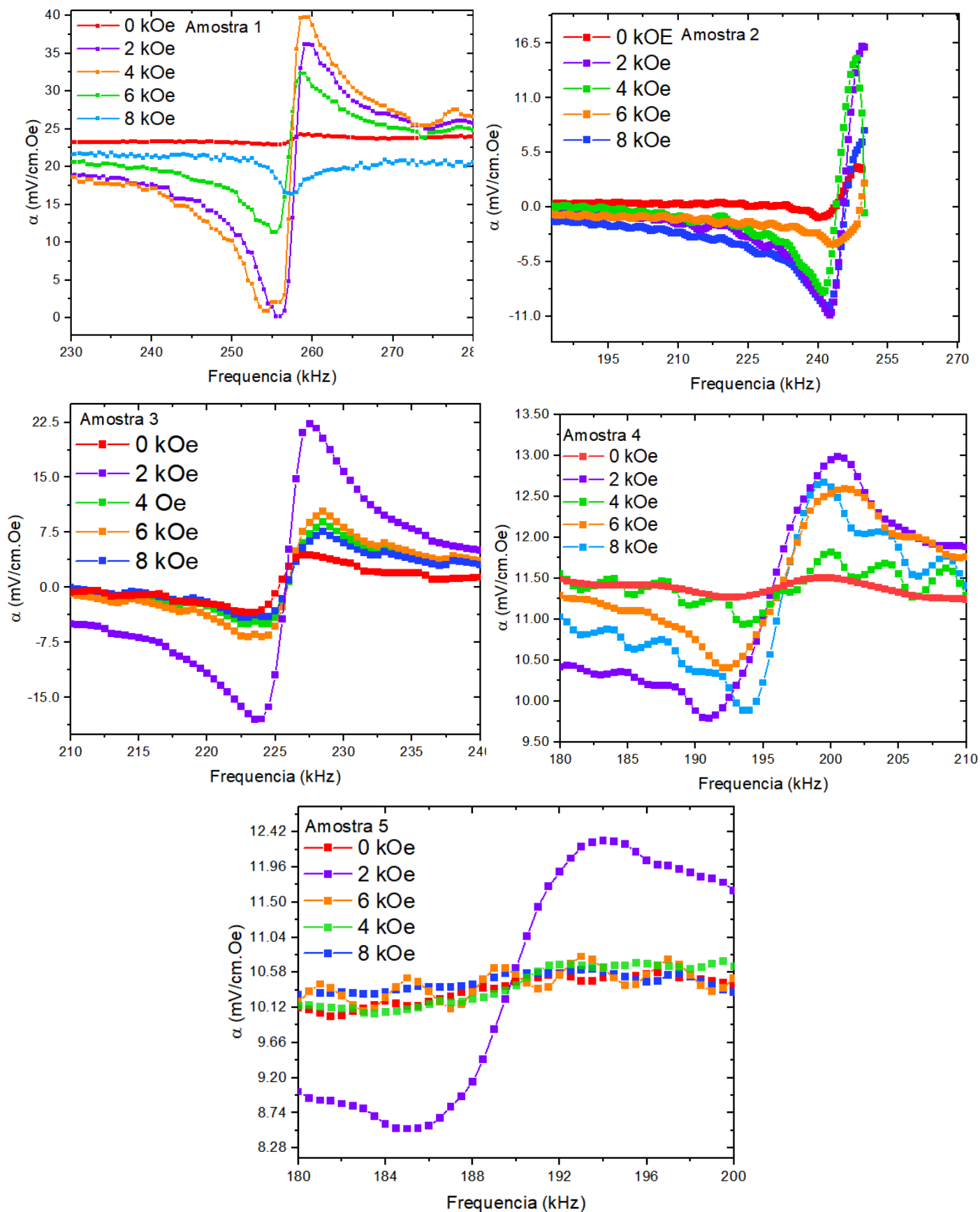


Figura 63 dependência da resposta magneto-elétrica com frequência do campo magnético.

Na Figura 63, apresenta-se a dependência da resposta a magnétoelétrica em fase (V_x) com a frequência do campo magnético AC medidas com diferentes campos magnéticos DC aplicados, nela além de se observar a redução do valor da frequência de ressonância (picos do sinal ME) e antirressonância (vales do sinal ME) com a concentração de níquel é possível ver que sua maior amplitude se dá entre os campos DC de 2 a 4 kOe.

É importante notar que mesmo havendo uma diferença de densidade das amostras 2, 3 e 4 em relação a densidade ideal essa diferença não se mantém entre as amostras 1 e 5 como visto na Figura 55, então já é possível descartar que essa queda na frequência se dá em função da variação da densidade das amostras.

A Figura 64 mostra que existe uma dependência da frequência de ressonância com a concentração de níquel, mas que quando comparamos sua variação com o campo magnético na qual foi realizada cada medida essa diferença já não se torna tão relevante com a concentração de Ni.

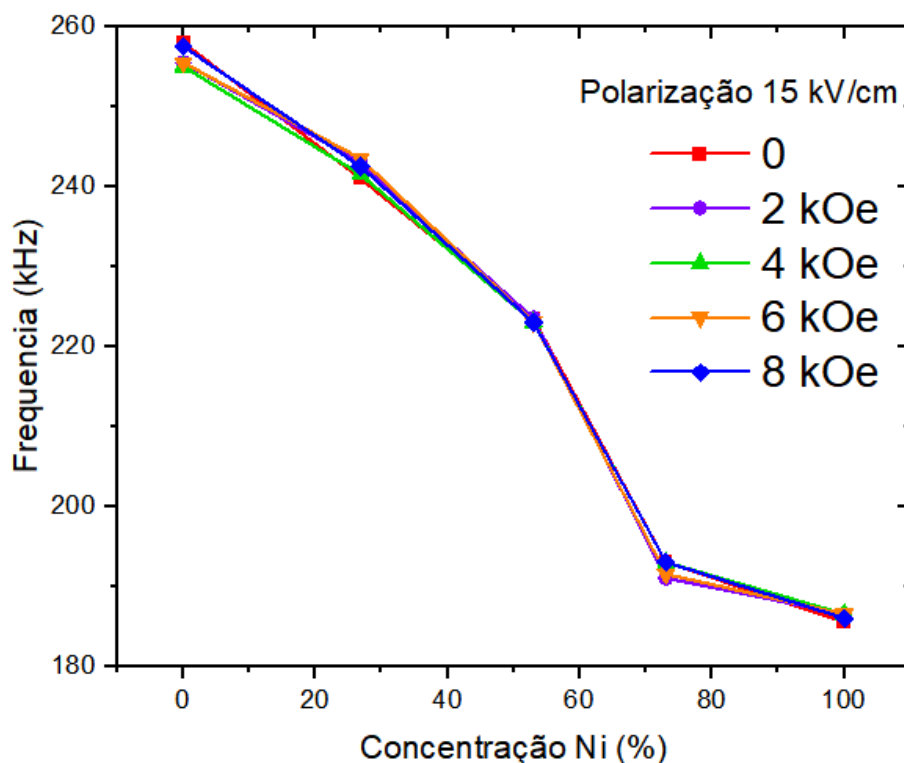


Figura 64 dependência do pico da frequência de ressonância com a concentração de níquel

Nela podemos ver a redução da frequência de ressonância de forma mais objetiva, o que pode estar indicando que é a presença do níquel. Essa variação poderia estar relacionada ao tamanho de grão das ferritas, uma vez que o tamanho

de grão da fase ferroelétrica, não apresenta uma variação significativa entre as amostras.

Quanto ao tamanho de grão da fase ferrimagnética, apesar do tamanho indicar uma subida com a concentração de níquel, a amostra 3 se aproxima do tamanho de grão da amostra 1 como já mostrado na Figura 50, então se o tamanho de grão da ferrita influenciasse neste processo de redução da frequência, ela voltaria a subir na ressonância da amostra 3. Enquanto a amostra 5 tem um tamanho de grão maior que a amostra 1 e sua frequência continua diminuindo.

Como já dito, a frequência aumenta o sinal magnetoelétrico via uma ressonância mecânica, por isso a princípio a variação dessa frequência se daria por parâmetros mecânicos do material e de suas dimensões, os resultados de EDS confirmam que a proporção de PZT e ferrita se manteve entre as amostras e elas foram preparadas de modo que tivessem a mesma espessura e tamanho como visto na seção 3.1 o que permite manter constante a influência dos parâmetros mecânicos da fase ferroelétrica e dimensionais da amostra, restando apenas compararmos com os parâmetros mecânicos das ferritas.

Assumindo que a oscilação é puramente mecânica, ela terá uma dependência com os parâmetros elásticos do material, comparando os módulos de Young da ferrita de cobalto com a ferrita de nickel com a literatura, verifica-se que seus valores são respectivamente 142 GPa e 149 GPa [103], [104]o que dá uma variação de 4,7 %, quando verificamos a variação da frequência de ressonância ME das amostras ela é de 37,1% o que pode significar que a diferença das propriedades elásticas entre os dois tipos de ferrita não influencie tanto quanto esperado na frequência de ressonância.

Porém quando se leva em consideração que de fato a oscilação é mecânica, mas tem sua origem na oscilação de um campo magnético, a influência da oscilação mecânica do material, é a propagação da oscilação das deformações da fase ferrita, que tem em sua origem a variação do campo magnético. A deformação da fase ferrita tem como dependência seus coeficientes de magneto estricção, que dependem da anisotropia magnética. Com isso pode se dizer que a frequência de ressonância tem origem nas propriedades da ferrita.

Uma vez que a frequência de ressonância é o estado de oscilação que atinge a maior amplitude do sistema, pois todos os constituintes estão oscilando juntos, no caso da fase ferrimagnética essa oscilação é deformação dos seus grãos.

Para isso é necessário fornecer energia suficiente para que os grãos mudem seu estado de magnetização, essa energia é transmitida pela oscilação do campo, uma vez que essa deformação se dá pelo movimento dos domínios, para que isso aconteça, é necessário fornecer energia suficiente. Essa energia depende da constante anisotrópica do material, quanto maior for K_{eff} , maior será a energia para a movimentação dos domínios, quanto maior a energia necessária, maior será a frequência necessária para se atingir a ressonância.

Este argumento pode explicar a frequência de ressonância diminuir com a concentração de Ni na fase ferrimagnética do material. Como já visto quanto maior o efeito anisotropia efetiva maior a energia para orientar os momentos magnéticos.

Como já discutido anteriormente, a anisotropia magnética efetiva é uma medida que leva em consideração fatores como a energia de troca e até mesmo o acoplamento spin orbita [15], [16], [26], [35], [85], [96], [105], [106], dessa forma a intensidade do acoplamento spin-orbita de cada amostra de acordo com a concentração de Ni^{2+} e Co^{2+} poderia também estar influenciando também no módulo da frequência de ressonância ME dos compósitos.

4.3.3.2 Dependência da magnetoeletricidade com o campo magnético.

Depois de encontrada a frequência de ressonância de cada amostra foram realizadas medidas do sinal magnetoelétrico (α_{33} ME) de cada amostras tanto na frequência de 1 KHz, quanto na frequência na respectiva frequência de ressonância de cada amostra.

A Figura 65 mostra dependência do α_{33} ME com o campo magnético aplicado DC (H_{dc}) variando de -10 a 10 kOe, em todas as amostras. O campo magnético alternado (H_{ac}) utilizado foi de magnitude de 2 Oe em duas frequências, 1kHz e na frequência de ressonância de cada amostra.

Os resultados realizados a 1 kHz apresentam um comportamento em que a variação do sinal não segue apenas um padrão em sua variação. Esta variação na resposta ME com H_{ac} pode ser atribuída a variação de densidade e dos coeficientes magnetostrictivos das amostras e de suas densidades, visto que o efeito magnetoelétrico em compósitos ferro elétrico é um resultado de um acoplamento magnetomecânico e piezoelétrico.

No caso da densidade como um dos parâmetros que influencia na variação de sinal deve ser considerada para as amostras 2, 3 e 4 tendo em vista que apresentam a menor densidade relativa, nesse caso, a diminuição do ME pode ser devido à baixa interação interfacial entre as fases de ferrita e fase PZT além de uma menor polarização.

A dependência do sinal magnetoelétrico com a concentração de Níquel pode ser vista com a mudança dos campos em que acontece o sinal α ME máximo, que segue uma descida conforme a concentração de níquel aumenta, independente da densidade das amostras. Mas, quando comparamos as amostras 1 e 5, que tem densidades e concentrações de fase ferroelétrica e ferrimagnéticas muito próximas suas curvas ainda apresentam uma queda de sinal da amostra 1 em relação a amostra 5.

Em todos os casos durante a subida do campo magnético DC ocorreu o aumento do sinal α ME até um máximo, seguida de uma queda até um mínimo conforme H_{dc} continuou aumentando, nas amostras 3 e 4 a partir de um valor de campo o sinal ME volta a subir, este comportamento pode estar ligado a um processo de relaxação da fase ferroelétrica após a saturação da fase ferromagnética, visto que esse efeito é mais proeminente nas amostras de menor densidade.

Quando o campo magnético DC atinge seu máximo e muda seu sentido vemos o comportamento oposto acontecer, conforme a magnitude de H_{dc} diminui temos a amostra aumentando de sinal ME até chegar a seu máximo e depois começa a descer até H_{dc} ser igual a zero. Nestes processos vemos uma irreversibilidade na histerese magnetoelétrica. Onde o pico do sinal magnetoelétrico na diminuição do campo é menor que o pico do sinal magnetoelétrico na subida do campo, essa irreversibilidade pode ser atribuída a um campo magnético interno das próprias fases ferrimagnéticas do compósito, que a amostra possui previamente, que pode ser diferente nos processos de subida e descida do campo magnético.

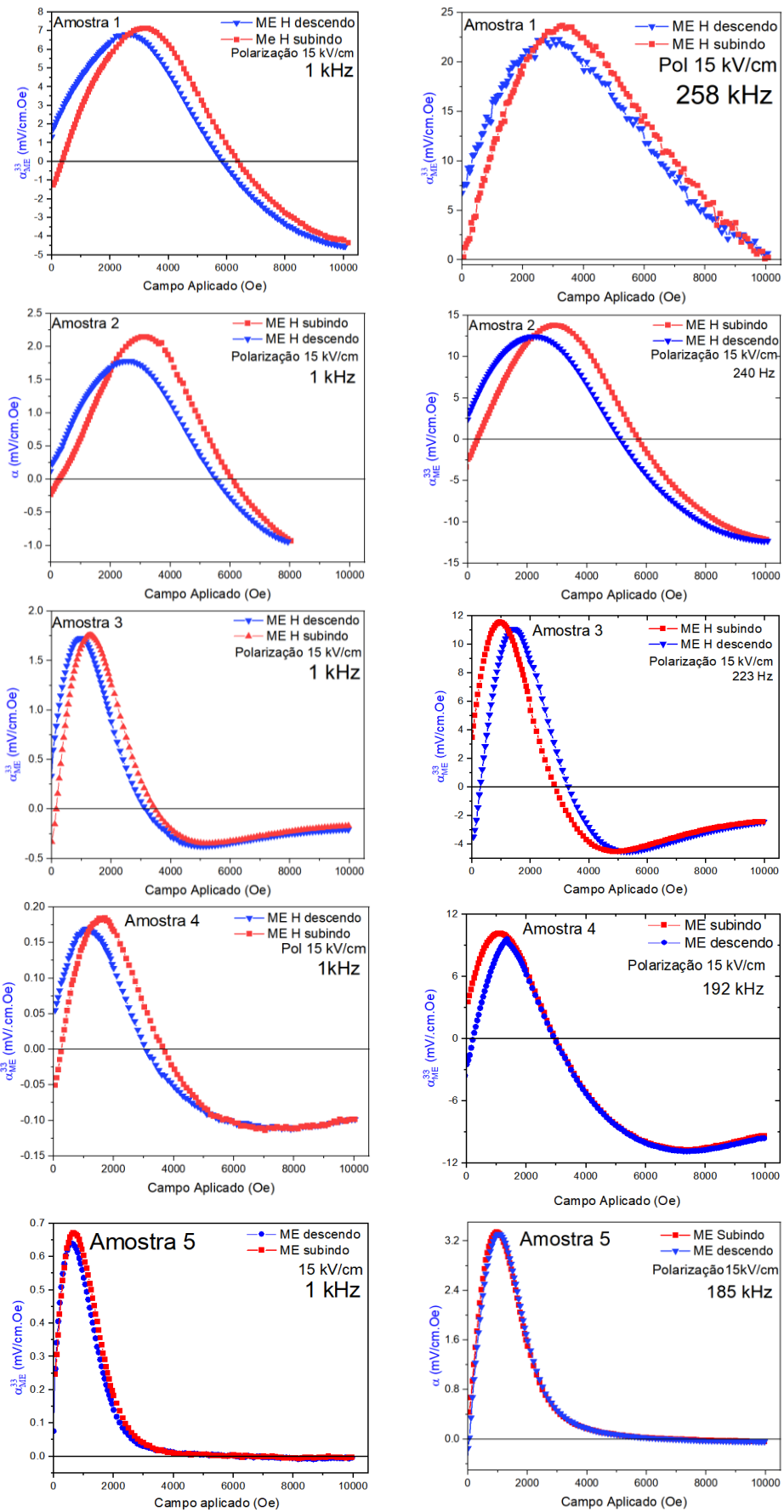


Figura 65 Curvas de magnetoelctricidade em função do campo magnética com frequência fixada em 1 kHz quadros a esquerda e na frequência de ressonância (quadros a direita)

Tanto nas medidas magneto elétricas feitas com a frequência do H_{ac} em 1 KHz e na ressonância, o campo magnético em que as amostras apresentaram o pico do sinal magnetoelétrico mudou com a concentração de níquel e são mostrados na Figura 66.

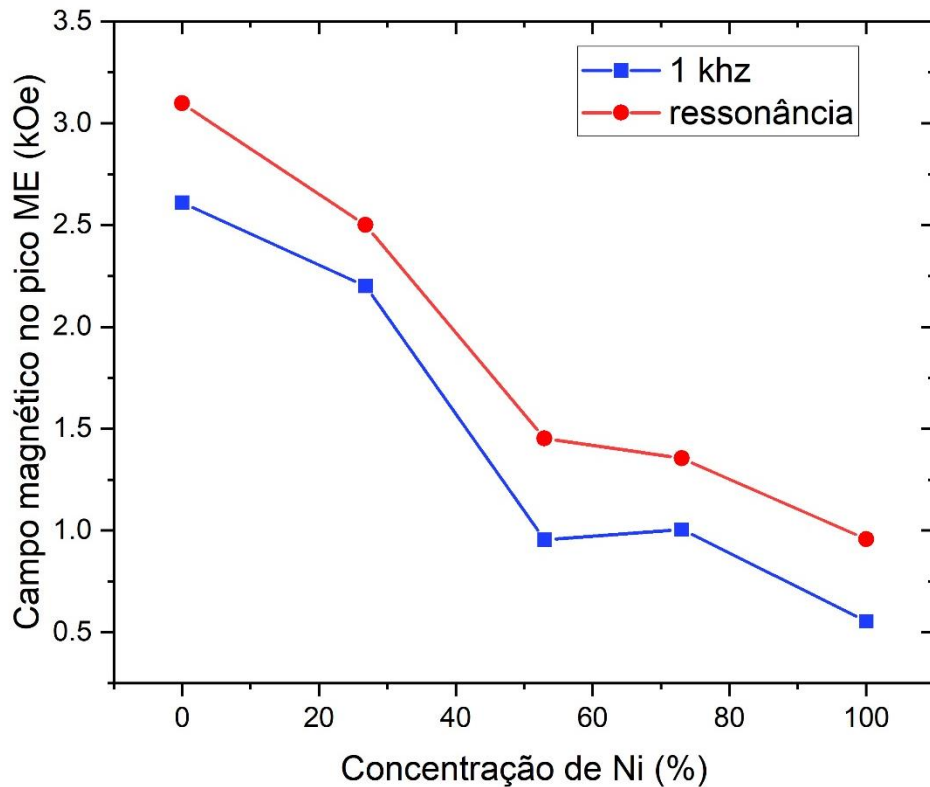


Figura 66 Gráfico do campo magnético em que acontece o pico do sinal magneto elétrico em função da concentração níquel, com a medida realizada na frequência de 1kHz e na frequência de ressonância.

Esse resultado pode ser atribuído justamente aos coeficientes magnetostrictivos de cada material uma vez que o pico do sinal magnetoelétrico é uma consequência do estresse máximo induzido pela deformação da fase ferromagnética na fase ferroelétrica que apesar de depender do acoplamento mecânico entre essas fases, também vai depender da máxima deformação possível da fase ferromagnética que é a responsável pela indução do stress na fase ferroelétrica.do campo.

Para que se induza essa deformação nos grãos será necessária uma magnitude de campo maior uma vez que um dos parâmetros que mediam a magnetoestrição é o coeficiente magnétoestritctivo que por sua vez é um dos componentes da energia de anisotropia magnética do material.

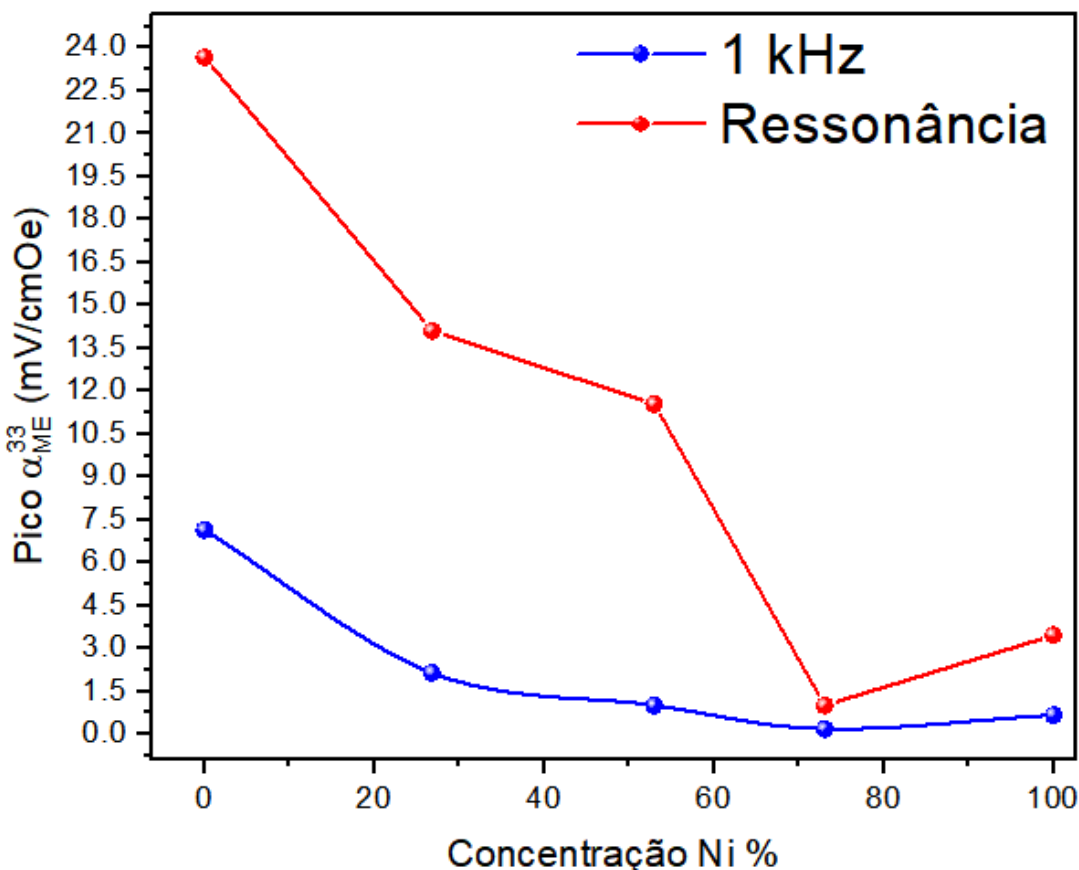


Figura 67 Pico do sinal magnetoelétrico em função da concentração de níquel, na frequência de ressonância (vermelho) e não na frequência fixa da em 1 kHz

Nas medidas ME na frequência de ressonância nota-se um aumento significativo da magnitude do sinal ME não alterando os perfis das curvas medidas em 1 kHz, porém deixando dessa vez uma dependência do sinal magnetolétrico com a concentração de níquel, evidenciando que na ressonância, os coeficientes magnetostrictivos do material tem uma influência mais relevante no sinal magnetoelétrico do que o acoplamento mecânico entre as fases ferroelétrica e ferrimagnética.

O campo em que o sinal ME elétrico ocorre também muda na condição de ressonância das amostras, todas as amostras tiveram um aumento do campo em que elas atingem seu pico de α_{ME} como visto na Figura 67.

Esse resultado pode estar ligado a mesma razão do aumento da frequência de ressonância com a concentração, uma vez que na ressonância, os grãos de ferrita podem atingirem sua máxima amplitude de deformação e ela depende

Nas condições deste trabalho o que diferencia este parâmetro nas amostras é a composição da fase ferrimagnética é a concentração dos íons de Co^{2+} e Ni^{2+} , a variação deste processo depende apenas das diferenças entre Ni e Co que é a magnitude de suas interações de troca, visto o Co apresenta um forte acoplamento spin-orbita, enquanto o Ni só depende do seu spin.

Pode se dizer que nas condições estudadas neste trabalho o principal parâmetro que influencia a resposta magnetoelétrica das amostras medidas é a fase ferrimagnética, uma vez que a concentração da fase ferroelétrica e as dimensões das amostras se mantiveram fixas. O que torna possível propor que através da variação dos valores de anisotropia efetiva e por consequências de todos os parâmetros que regulam K_{eff} , como a energia de troca e o acoplamento spin órbita [15], [16], [26], [34], [35], [47], [85], [96], [106], [107] foi possível regular a resposta magnetoelétrica e a frequência de ressonância magnetoelétrica dos compósitos através da substituição do Co^{2+} pelo Ni^{2+} na estrutura da ferrita.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nesta tese apresentamos que é possível modular a influência do efeito spin-orbita não somente nas propriedades magnéticas de fases ferrimagnéticas, mas também na resposta magnética sob a influência de campo elétrico dessas fases em nas propriedades magneto-elétricas de compósitos multiferroicos que possuam essas ferritas em sua composição.

Para isso foram sintetizadas amostras de ferritas do $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, através do método convencional de mistura de óxidos, que após análises estruturais, resultaram em propriedades microestruturais e estequiométricas satisfatórias em relação aos resultados encontrados na literatura. A caracterização magnética realizada mostrou uma forte dependência da substituição do Co^{2+} pelo Ni^{2+} na magnitude do sinal de magnetização de saturação, magnetização remanente, campo coercivo e anisotropia efetiva, sendo as que apresentaram maior valor foram as ferritas que apresentavam maior concentração de cobalto.

Esses resultados motivaram a utilização do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fase ferrimagnética na síntese de compósitos magnetoelétricos com fase ferroelétrica constituída de $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT), em que sua caracterização microestrutural resultou em dados satisfatórios com a literatura para a composição molar muito próxima da nominal de 80% PZT e 20% $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$ o que permitiu uma comparação de suas propriedades magnéticas e magnetoelétricas entre as cinco amostras, mesmo com as amostras 2, 3 e 4 possuindo densidades muito divergentes da literatura, mas com as amostras de PZT/CFO e PZT/NFO, respectivamente amostras 1 e 5 possuíam densidades parecidas.

A magnetização dos compósitos após a polarização com diferentes campos elétricos paralelo ao campo magnético mostrou uma redução de até 15% que foi diminuindo em função do aumento da concentração de níquel. Nas medidas de magnetização com a polarização perpendicular ao campo magnético observou-se uma redução de 8% para o compósito com ferrita de cobalto e 5% para a ferrita de níquel, corroborando que a influência do estado de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} no sítio B da estrutura espinélio das ferritas é o principal responsável na redução da magnetização destes compósitos, como já visto na literatura [95], [98]

A resposta magnétoelétrica em função da frequência do campo magnético mostrou uma mudança na frequência de ressonância com a concentração de níquel, e uma vez que as dimensões e condições de medidas utilizadas foram as mesmas para todas as amostras. O parâmetro que foi modificado foi a relação de Ni^{2+} e Co^{2+} nas fases magnéticas dos compósitos e, como consequência, a variação da frequência de ressonância nos compósitos.

A dependência do sinal magnetoelétrico com o campo magnético, não mostrou uma grande variação da intensidade do pico com a concentração quando realizada na frequência de 1 kHz, mas uma grande dependência quando a medida foi realizada na frequência de ressonância, o que permite supor que na ressonância a concentração de Ni na fase magnética dos compósitos é muito determinante para a resposta magnétoelétrica mesmo em compósitos com baixa densidade ideal.

Com todos esses resultados é proposto que através da combinação de elementos que possuem forte influência de elétrons desemparelhados em sua última camada eletrônica na sua resposta magnética como o Co^{2+} com elementos que não dependam tão fortemente dessas condições como o Ni^{2+} , é possível modular a propriedades magnéticas e magnetoelétricas através da substituição do Co^{2+} pelo Ni^{2+} na estrutura da ferrita.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para fins de uma continuidade deste trabalho, a primeira etapa seria a produção das possíveis publicações dos resultados obtidos neste trabalho.

Com o objetivo de ampliar o estudo da resposta magnétoelétrica em condições de polarização maiores que a aplicação de 1,5 kV/cm. Pois isso pode garantir uma resposta com maior resolução e otimização das propriedades observadas neste trabalho

Também é interessante estudar, como o acoplamento spin-órbita modularia as propriedades magnetoelétricas de compósitos multiferroicos, em diferentes temperaturas, desde muito baixas, até perto da transição de fase paramagnética das ferritas que compõem o multiferróico, uma vez que este trabalho já realizou esta investigação nas ferritas fora dos compósitos.

Como a anisotropia magnética efetiva é um parâmetro que considera as propriedades magnetoelásticas do material seria interessante desenvolver um modelo que associasse os efeitos de ressonância elétrica nas propriedades magnetoestrictiva, também pode contribuir com avanços no entendimento da resposta magnetoelétrica de compósitos multiferroicos.

Como a ressonância magnetoelétrica desses compósitos, pode ser obtida através do estímulo de um campo magnético AC na fase ferrimagnética, ou pela aplicação de um campo elétrico AC na fase ferroelétrica, investigar a resposta deste material para ambos estes estímulos simultaneamente também é interessante para um entendimento pleno do comportamento dinâmico da magnetoelétricidade.

6 REFERÊNCIAS

- [1] K. M. Rabe, “Physics of ferroelectrics : a modern perspective ; with 24 tables”, 2007.
- [2] K. W. Kwok, S. T. Lau, C. K. Wong, e F. G. Shin, “Effects of electrical conductivity on poling of ferroelectric composites”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 40, nº 21, p. 6818–6823, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/21/049.
- [3] “Spaldin NA, Fiebig M. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*. 2005 Jul 15;309(5733):391-2. doi: 10.1126/science.1113357. PMID: 16020720.”, Acessado: 29 de novembro de 2023. [Online]. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16020720/>
- [4] C. Kittel e H. Y. Fan, “Introduction to Solid State Physics”, *Am J Phys*, vol. 25, nº 5, p. 330–330, 1957, doi: 10.1119/1.1934457.
- [5] M. M. Vopson, “Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, nº 4, p. 223–250, 2015, doi: 10.1080/10408436.2014.992584.
- [6] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, e G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions”, *J Appl Phys*, vol. 103, nº 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [7] A. J. Gualdi, “Caracterização magnética do compósito multiferróico”, *UFSCar*, 2010.
- [8] H. P. J. Smit, J. and Wijn, *Ferrites*. Wijn Ferrites Philips Technical Library, 1959.
- [9] Cullity, *Introduction to magnetic materials*, vol. 2, nº 626942. IEEE PRESS, 1999. doi: 10.1017/CBO9780511582196.006.
- [10] Coey, *Magnetism And Magnetic Materials*. Cambridge, 2010. doi: 10.1016/0304-8853(84)90352-4.
- [11] L. F. Xu *et al.*, “Adjustability of resonance frequency by external magnetic field and bias electric field of sandwich magnetoelectric PZT/NFO/PZT composites”,

-
- Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 123, n° 7, 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1082-3.
- [12] E. W. Lee, “Magnetostriction and Magnetomechanical Effects”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 18, n° 1, p. 184–229, 1955, doi: 10.1088/0034-4885/18/1/305.
- [13] P. Debye, “Dispersion and Absorption in Dielectrics”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, n° 1913, p. 341, 1941.
- [14] A. J. Gualdi *et al.*, “Dynamic magnetization on the low temperature magnetoelectric effect in multiferroic composites”, *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 30, n° 32, 2018, doi: 10.1088/1361-648X/aad151.
- [15] R. Morrow *et al.*, “Spin-orbit coupling control of anisotropy, ground state and frustration in 5d2Sr2MgOsO6”, *Sci Rep*, vol. 6, n° June, p. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep32462.
- [16] D. Dai, H. Xiang, e M. H. Whangbo, “Effects of spin-orbit coupling on magnetic properties of discrete and extended magnetic systems”, *J Comput Chem*, vol. 29, n° 13, p. 2187–2209, out. 2008, doi: 10.1002/jcc.21011.
- [17] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, vol. 1, n° 1. 1965. doi: 10.1002/9780470546581.
- [18] A. P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. 2009.
- [19] A. P. Guimarães, “Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos”, p. 360, 2009.
- [20] Coey, “Coey, J. (2010). Micromagnetism, domains and hysteresis. In *Magnetism and Magnetic Materials* (pp. 231-263). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511845000.008”.
- [21] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 2007.
- [22] C. P. Bean e J. D. Livingston, “Superparamagnetism”, *J Appl Phys*, vol. 30, n° 4, p. S120–S129, 1959, doi: 10.1063/1.2185850.
- [23] “Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Long Chapman and Hall: London, 1973.”.
-

-
- [24] “Dunn, T. M. *Trans Faraday Soc* 1961, 57, 1441.”.
- [25] M. Within, “B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., AddisonWesley, London, 1978”.
- [26] K. H. J. Buschow e F. R. De Boer, *2.1 Spin and Orbital States of Electrons*. 2003. doi: 10.1007/b100503.
- [27] “Handbook of Magnetic Materials, Volume 8 by K.H.J. Buschow Ph.D. (z-lib.org)”.
- [28] R. Skomski, *Simple Models os Magnetism*.
- [29] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1997)*. (Oxford University Press, Oxford, 1997), 1997.
- [30] T. Utsunomiya, H. Nishizawa, e K. Kaneta, “Effect of Stress on the Law of Approach to Saturation Magnetization in Carbon Steels”, 1991.
- [31] G. F. Dionne, “Determination of magnetic anisotropy and porosity from the approach to saturation of polycrystalline ferrites”, *J Appl Phys*, vol. 40, n° 4, p. 1839–1848, 1969, doi: 10.1063/1.1657855.
- [32] E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth, “A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 240, n° 826, p. 599–642, 1948, doi: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [33] E. C. Stoner, “Ferromagnetismus. By R. Becker and W. Döring.”, *J Phys Chem*, vol. 44, n° 4, p. 531, abr. 1940, doi: 10.1021/j150400a018.
- [34] M. Tachiki, “Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite”, 1960. [Online]. Disponível em: <https://academic.oup.com/ptp/article/23/6/1055/1938209>
- [35] P. K. Baltzer, “Effective Magnetic Anisotropy and Magnetostriction of Monocrystals”.
- [36] S. V. Komogortsev e R. S. Iskhakov, “Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition
-

-
- behavior between power-law regimes”, *J Magn Magn Mater*, vol. 440, p. 213–216, out. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.12.145.
- [37] J. F. Herbst e F. E. Pinkerton, “Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets: Remanent initial state”, 1998.
- [38] A. Franco, F. C. Silva, A. Franco, e F. C. Silva, “High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles”, vol. 172505, nº 2010, 2012, doi: 10.1063/1.3422478.
- [39] A. Franco, F. L. A. MacHado, e V. S. Zapf, “Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field”, em *Journal of Applied Physics*, set. 2011. doi: 10.1063/1.3626931.
- [40] G. Bertotti, “Micromagnetics”, *Hysteresis in Magnetism*, p. 163–187, 1998, doi: 10.1016/b978-012093270-2/50055-6.
- [41] W. Callister e D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 94. 2007. doi: 10.1016/0025-5416(87)90343-0.
- [42] S. Blundell, C. M. Lewandowski, N. Co-investigator, e C. M. Lewandowski, “Magnetism in Condensed Matter”, vol. 1, p. 1689–1699, 2015, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [43] “R M Bozorth_ American Society for Metals_ et al-Magnetic properties of metals and alloys-Cleveland (1959).pdf”.
- [44] “The Philips FEG SEM Handbook”.
- [45] L. J. D. Costa, “Dependência da anisotropia magnética efetiva em função da temperatura e concentração de níquel de amostras nanoparticuladas de NixCo1-XFe2O4”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- [46] P. Kumari, R. Rai, S. Sharma, M. Shandilya, e A. Tiwari, “State-of-the-art of lead free ferroelectrics: A critical review”, *Adv Mater Lett*, vol. 6, nº 6, p. 453–484, 2015, doi: 10.5185/amlett.2015.4086.
-

-
- [47] J. I. Inoue, H. Yanagihara, e E. Kita, “Magnetic anisotropy and magnetostriction in cobaltferrite with lattice deformation”, *Mater Res Express*, vol. 1, nº 4, 2015, doi: 10.1088/2053-1591/1/4/046106.
- [48] R. N. B. Gavelán, “Estudo Das Propriedades Estruturais, Elétricas E Ópticas De Filmes Finos De Niobato De Sódio E Potássio (Knn), Fabricados Por Deposição a Laser Pulsado (Plid)”, p. 1–89, 2017.
- [49] “Cross, L. E. (1987). Cross, L. E. (1987). Ferroelectric ceramics: tutorial reviews, theory, processing, and applications. *Journal of Materials Science*, 22(1), 1-26”.
- [50] P. Ngerchuklin, C. Eamchotchawalit, e A. Safari, “Comparison of actuator performance in lead-based and lead-free piezoelectric cymbals”, *2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop, ISAF/ISIF/PFM 2015*, p. 261–264, 2015, doi: 10.1109/ISAF.2015.7172721.
- [51] H. A. C. Tilmans, M. Elwenspoek, e J. H. J. Flmtman, “Micro resonant force gauges”, 1992.
- [52] Y. Le Bras e J.-M. Greneche, “Magneto-Elastic Resonance: Principles, Modeling and Applications”, em *Resonance*, InTech, 2017. doi: 10.5772/intechopen.70523.
- [53] L. Bian, Y. Wen, P. Li, Y. Wu, X. Zhang, e M. Li, “Magnetostrictive stress induced frequency shift in resonator for magnetic field sensor”, *Sens Actuators A Phys*, vol. 247, p. 453–458, ago. 2016, doi: 10.1016/j.sna.2016.06.041.
- [54] R. S. K. N. Khurmi, *Principles of Engineering Mechanics*. S. Chand Publishing.
- [55] I. C. Jong e B. G. Rogers, *Engineering Mechanics: Statics*. em *Engineering Mechanics*. Saunders College Pub., 1991.
- [56] M. Ito, “Development of a simple resonance frequency tuning method for magnetostrictive vibration energy harvesters”, *J Magn Magn Mater*, vol. 552, nº February, p. 169211, 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169211.
- [57] F. Zabotto, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E
-

-
- FERROELÉTRICOS NO CFM”, *Bdtd.Ufscar.Br*, p. 159, 2010, [Online]. Disponível em: http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado/tde_arquivos/14/TDE-2011-01-17T170725Z-3470/Publico/3378.pdf
- [58] M. Within, “B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., AddisonWesley, London, 1978”.
- [59] W. H. Bragg, W. L. Bragg Apr, B. W. H Bragg, e C. Professor of Physics, “The Reflection o f X-rays by Crystals”. [Online]. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/>
- [60] M. R. Freitas, G. L. Gouveia, L. J. D. Costa, A. J. A. De Oliveira, e R. H. G. A. Kiminami, “Microwave Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Nickel-doped Cobalt Ferrites”, 2016.
- [61] J. R. M. Hoyos, F. L. Zabotto, D. Garcia, e R. H. G. a. Kiminami, “Microwave sintering of nickel ferrite synthesized by the Pechini method”, *Cerâmica*, vol. 59, p. 360–365, 2013, doi: 10.1590/S0366-69132013000300003.
- [62] K. Pubby, K. Vijay Babu, e S. Bindra Narang, “Magnetic, elastic, dielectric, microwave absorption and optical characterization of cobalt-substituted nickel spinel ferrites”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 255, n° July 2018, p. 114513, 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114513.
- [63] L. G. Van Uitert, “High-Resistivity Nickel Ferrites — the Effect of Minor Additions of Manganese or Cobalt High-Resistivity Nickel Ferrites-the Effect of Minor Additions of Manganese or Cobalt”, vol. 306, n° 1956, 2015, doi: 10.1063/1.1742468.
- [64] R. S. Devan e B. K. C. Y D Kolekar and, “Effect of cobalt substitution on the properties of nickel–copper ferrite”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, n° 43, p. 9809, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/43/004.
- [65] J. Xiang, Y. Chu, X. Shen, G. Zhou, e Y. Guo, “Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite (Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄) nanofibers”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 376, n° 1, p. 57–61, jun. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.02.068.
-

-
- [66] A. B. Smith e R. V. Jones, "Magnetostriction in nickel ferrite and cobalt - Nickel ferrite", *J Appl Phys*, vol. 37, n° 3, p. 1001–1002, 1966, doi: 10.1063/1.1708305.
- [67] N. B. Velhal, N. D. Patil, A. R. Shelke, N. G. Deshpande, e V. R. Puri, "Structural, dielectric and magnetic properties of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles: Effect of nickel concentration", *AIP Adv*, vol. 5, n° 9, set. 2015, doi: 10.1063/1.4931908.
- [68] I. Zalite, G. Heidemane, M. Kodols, J. Grabis, e M. Maiorov, "The synthesis, characterization and sintering of nickel and cobalt ferrite nanopowders", *Medziagotyra*, vol. 18, n° 1, p. 3–7, 2012, doi: 10.5755/j01.ms.18.1.1332.
- [69] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, S. S. Kamble, e Y. D. Kolekar, "Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite", *J Alloys Compd*, vol. 478, n° 1–2, p. 599–603, jun. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.101.
- [70] P. P. Hankare, K. R. Sanadi, K. M. Garadkar, D. R. Patil, e I. S. Mulla, "Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method", *J Alloys Compd*, vol. 553, p. 383–388, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.181.
- [71] M. R. de Freitas, G. L. de Gouveia, L. J. Dalla Costa, A. J. A. de Oliveira, e R. H. G. A. Kiminami, "Microwave Assisted Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Nickel-doped Cobalt Ferrites", *Materials Research*, vol. 19, n° suppl 1, p. 27–32, 2016, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0077.
- [72] P. P. Hankare, K. R. Sanadi, K. M. Garadkar, D. R. Patil, e I. S. Mulla, "Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method", *J Alloys Compd*, vol. 553, p. 383–388, mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.181.
- [73] A. Nairan, M. Khan, U. Khan, M. Iqbal, e S. Riaz, "Temperature-Dependent Magnetic Response of Antiferromagnetic Doping in Cobalt Ferrite Nanostructures", doi: 10.3390/nano6040073.
-

-
- [74] A. S. Samardak *et al.*, “Variation of magnetic anisotropy and temperature-dependent FORC probing of compositionally tuned Co-Ni alloy nanowires”, *J Alloys Compd*, vol. 732, p. 683–693, jan. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.258.
- [75] D. P. Sherstyuk *et al.*, “CORRELATION BETWEEN CHEMICAL COMPOSITION AND CURIE TEMPERATURE OF A NICKEL-COBALT FERRITE”, vol. 64, n° 9, p. 1743–1750, 2023, doi: 10.1134/S0022476623090172.
- [76] S. Mitra, K. Mandal, e P. Anil Kumar, “Temperature dependence of magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles embeded in SiO₂ matrix”, *J Magn Magn Mater*, vol. 306, n° 2, p. 254–259, 2006.
- [77] A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*. Springer US, 1999. doi: 10.1007/978-1-4615-4917-8.
- [78] N. P. Bansal, B. / Dordrecht, e / London, “Handbook of Ceramic Composites”.
- [79] K. H. J. Buschow, “Handbook of Magnetic Materials, Volume 8.”.
- [80] M. H. Carvalho *et al.*, “the T-dependence of the coercive field Determination of the effective anisotropy constant of CoFe₂O₄ nanoparticles through the T - dependence of the coercive field”, vol. 093909, 2016, doi: 10.1063/1.4942535.
- [81] “B.D. Cullity, C.D. Graham Introduction to Magnetic Materials, Wiley, New Jersey (2009)”.
- [82] R. Morrow *et al.*, “Spin-orbit coupling control of anisotropy , ground state and frustration in 5 d 2 Sr 2 MgOsO 6”, *Nature Publishing Group*, n° August, p. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep32462.
- [83] 2005: Oxford University Press Newnham, R.E., *Properties Of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*.
- [84] S. Chikazumi, *Phyisics of Ferromagnetism*. Oxford Science publications, 1997.
- [85] D. Weiss, “Magnetism and Spin-Orbit Interaction : Some basics and examples”, *Spintech* 6, p. 68, 2011.
-

-
- [86] A. Kalendová, D. Veselý, e J. Brodinová, “Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 51, n° 1, p. 6–17, 2004, doi: 10.1108/00035590410512681.
- [87] M. Liu *et al.*, “Strong magnetoelectric coupling in ferrite/ferroelectric multiferroic heterostructures derived by low temperature spin-spray deposition”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 42, n° 4, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/4/045007.
- [88] M. Tachiki, “Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite”, 1960. [Online]. Disponível em: <https://academic.oup.com/ptp/article/23/6/1055/1938209>
- [89] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, e A. J. Williams, “Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites”.
- [90] P. K. Baltzer, “Effective Magnetic Anisotropy and Magnetostriction of Monocrystals”.
- [91] J. ~ternberk, “ON THE LAW OF APPROACH TO SATURATION IN MANGANESE-MAGNESIUM FERRITE ~)”.
- [92] Y. Chen, S. Wang, H. Zhou, Q. Xu, Q. Wang, e J. Zhu, “A systematic analysis of the radial resonance frequency spectra of the PZT-based (Zr/Ti = 52/48) piezoceramic thin disks”, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 9, n° 3, p. 380–392, jun. 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0378-5.
- [93] P. Ari-Gur e L. Benguigui, “X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition”, *Solid State Commun*, vol. 15, n° 6, p. 1077–1079, 1974, doi: 10.1016/0038-1098(74)90535-3.
- [94] Arne Lüker, “A Short History of Ferroelectricity”, *Ther Ggw*, vol. 115, n° 10, p. 1796–1802, 1976, doi: 10.4324/9781315881096.
- [95] S. Robbenolt *et al.*, “Reversible, Electric-Field Induced Magneto-Ionic Control of Magnetism in Mesoporous Cobalt Ferrite Thin Films”, *Sci Rep*, vol. 9, n° 1, dez. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46618-6.
-

-
- [96] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, e A. J. Williams, “Anisotropy and magnetostriction of some ferrites”, *Physical Review*, vol. 99, nº 6, p. 1788–1798, 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1788.
- [97] “R M Bozorth_ American Society for Metals_ et al-Magnetic properties of metals and alloys-Cleveland (1959).pdf”.
- [98] A. K. Saha, E. O. Kamenetskii, e I. Awai, “Electric and magnetic polarization properties of ferrite magnetoelectric particles”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 35, nº 20, p. 2484–2491, out. 2002, doi: 10.1088/0022-3727/35/20/304.
- [99] Parra. Jimenez., Korllvary, Rhanddy, Charles, “EFEITOS DA POLARIZAÇÃO ELÉTRICA SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, TÉRMICAS E MAGNETOELÉTRICAS EM COMPÓSITOS MULTIFERROICOS DE $0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,325\text{PbTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ”, Tese, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2018.
- [100] “S. Dinesh Kumar, G. Ramesh, V. Subramanian, Enhanced self-biased direct and converse magnetoelectric effect in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ bi-layer laminate composite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 2682–2687.”.
- [101] “S. Dong, J. Zhai, F. Bai, J.F. Li, D. Viehland, Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 10–13”.
- [102] “M.I. Bichurin, D.A. Filippov, V.M. Petrov, V.M. Laletsin, N. Paddubnaya, G. Shrinivasan, Resonance Magnetoelectric Effects in Layered Magnetostrictive-Piezoelectric Composites, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 1–4.”.
- [103] S. A. Mazen e T. A. Elmosalami, “Structural and Elastic Properties of Li-Ni Ferrite”, *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2011, p. 1–9, jan. 2011, doi: 10.5402/2011/820726.
- [104] B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, C. B. Boothroyd, J. H. Yin, e J. B. Yi, “Microstructural evolution and its influence on the magnetic properties of CoFe_2O_4 powders during mechanical milling”, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 74, nº 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.184427.
-

-
- [105] P. K. Baltzer, “Effective magnetic anisotropy and magnetostriction of monocrystals”, *Physical Review*, vol. 108, n° 3, p. 580–587, 1957, doi: 10.1103/PhysRev.108.580.
- [106] R. Morrow *et al.*, “Spin-orbit coupling control of anisotropy , ground state and frustration in $5d^2 Sr_2 MgOsO_6$ ”, *Nature Publishing Group*, n° August, p. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep32462.
- [107] G. Bertotti, “Exchange and Anisotropy”, *Hysteresis in Magnetism*, p. 129–162, 1998, doi: 10.1016/B978-012093270-2/50054-4.