

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIENCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Caracterização magnética do composto multiferróico

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Alexandre José Gualdi

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

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

São Carlos – SP

Março/2010

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

G911cm

Gualdi, Alexandre José.

Caracterização magnética do compósito multiferróico
(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-xPbTiO₃/NiFe₂O₄ / Alexandre José
Gualdi. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
69 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Magnetismo. 2. Magnetoestricção. 3. Magnetoelétrico.
4. Célula capacitiva. I. Título.

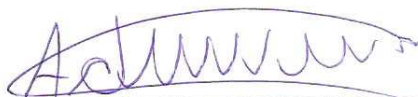
CDD: 538 (20^a)

ALEXANDRE JOSÉ GUALDI

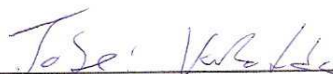
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 22 de março de 2010

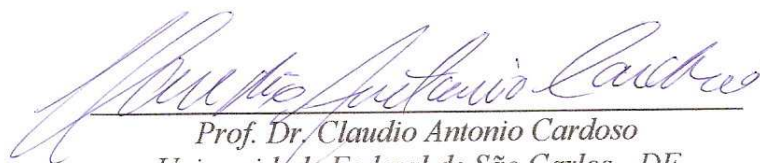
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. José Varalda
Universidade Federal do Paraná - DF



Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF

Agradecimentos

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

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

Ao professor Wilson Aires Ortiz, pela amizade, pelo profissionalismo e pela dedicação pelo grupo.

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

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

Aos meus amigos de laboratório, Ana, André, Alonso, César, Drielle, Fabiano, Fernando, José Varalda, Juliana, Maycon, Marlow, Pedro Schio, Rafael Zad, Rafael e Vinicius, pela amizade e companheirismo, discussões e divertimentos.

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

Aos meus amigos da igreja Santo Antonio, Ana, Alessandra, Cláudia, José, Gabriel, Clayton, Eloise, Herik, Giulia, Heloisa, Júlia, Maycon, Prof. Milton

Capelato, Padre Márcio, Talia e a todos que me acolheram com muito carinho.

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

Aos meus amigos de Araçatuba Aline, Heliano, Júlia, Luciano, Érica, Padre Pedro e Padre Wilson pelos bons momentos juntos.

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

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

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

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

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

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

Resumo

Nessa dissertação estudamos as propriedades magnéticas de amostras de ferritas de níquel e do compósito multiferróico $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/NFO) sinterizado em diferentes temperaturas. Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético, medidas de magnetoestricção e medidas do efeito magnetoelétrico.

O foco principal do nosso estudo foi o desenvolvimento de uma instrumentação para a realização de tais medidas. Para isso, foi aperfeiçoada uma célula capacitiva desenvolvida durante meu trabalho de iniciação científica para a realização de medidas de magnetoestricção. Além disso, foram montados dois sistemas para a realização de medidas de efeito magnetoelétrico. Um desses sistemas utiliza o *Physical Properties Measurement System (PPMS) da Quantum Design* e o outro utiliza um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

Observamos que, tanto nas amostras de ferrita quanto nas amostras de compósito, existe uma dependência das propriedades magnéticas com a temperatura de sinterização. Além disso, também foi observada a dependência das propriedades magnetoelétricas com as propriedades magnetostrictivas dos compósitos, no qual mostramos que o efeito magnetoelétrico é devido às propriedades magnetostrictivas dos compósitos.

Abstract

In this work we studied the magnetic properties of nickel ferrite and the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (PMN-PT/NFO) multiferroic composite synthesized in different temperatures. The magnetization, magnetostriction and magnetoelectric effect measurements were performed as a function of applied magnetic field at room temperature.

The goals of the work were the development of the instrumentation. For magnetostriction measurements a capacitive cell was designed for this application. The magnetoelectric measurements were performed in two experimental setups: one uses the *Physical Properties Measurements System (PPMS)* by *Quantum Design* and the other system was adapted in a vibration sample magnetometer (VSM)

We observed that magnetic properties present a dependence with the synthesis conditions as well as the nickel ferrite than the composite sample. We observed also an intrinsic dependence with the magnetostriction properties of composite.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – QUANTIDADE DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE ARTIGOS CONTENDO A PALAVRA MULTIFERRÓICO. PESQUISA REALIZADA NO SITE WEB OF SCIENCE NO DIA 20 DE FEVEREIRO DE 2010. 3

FIGURA 2.1.1 – EFEITOS DECORRENTES DA MAGNETOESTRÍCÇÃO. O PRIMEIRO DESCOBERTO POR GUILLEMIN EM 1846 (A) QUE ESTA RELACIONADO AO EFEITO MAGNETOESTRICTIVO DE UMA BARRA QUANDO ESTA ESTÁ ELASTICAMENTE OU PLASTICAMENTE DOBRADA (DEFORMADA) E O SEGUNDO (B) DESCOBERTO POR EFEITO WIEDEMANN EM 1883 RELACIONADO À DEFORMAÇÃO DE UMA BARRA FERROMAGNÉTICA PERCORRIDA POR UMA CORRENTE I E NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO. 7

FIGURA 2.1.2 – PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA FERROMAGNÉTICA ABAIXO DA TEMPERATURA DE CURIE. PRIMEIRAMENTE O MATERIAL TEM DOMÍNIOS MAGNÉTICOS APONTANDO PARA DIVERSAS DIREÇÕES A) QUE DEPENDEM DAS SIMETRIAS DO CRISTAL. A MAGNETIZAÇÃO TOTAL NESSE CASO É IGUAL À ZERO. AO APLICAR-SE CAMPO MAGNÉTICO, OS DOMÍNIOS TENDEM-SE À ALINHAR-SE NA DIREÇÃO DE FÁCIL MAGNETIZAÇÃO. O VOLUME DE CADA DOMÍNIO AUMENTA COMPARATIVAMENTE AOS DOMÍNIOS QUE NÃO APONTAM PARA O EIXO FÁCIL. AUMENTANDO O CAMPO, OS DOMÍNIOS MAGNÉTICOS ROTACIONAM DE FORMA A ALINHAR-SE NA DIREÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO C). 8

FIGURA 2.1.3 – DEPENDÊNCIA DA MAGNETIZAÇÃO ,I , E DA MAGNETOESTRÍCÇÃO LINEAR E VOLUMÉTRICA , dL/L E dV/V RESPECTIVAMENTE, DE UMA AMOSTRA DE FERRO POLICRISTALINO. CADA REGIÃO DA CURVA DE MAGNETOESTRÍCÇÃO PODE SER RELACIONADA AO PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO DO MATERIAL [8]. 10

FIGURA 2.1.4 – MAGNETOESTRÍCÇÃO DE SATURAÇÃO DE UMA AMOSTRA CRISTALINA DE 2.52% SiFe MEDIDA NAS DIREÇÕES [001] E [011] EM FUNÇÃO DO ÂNGULO FORMADO ENTRE A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E A DIREÇÃO [001] [9]. 12

FIGURA 2.1.5 – REPRESENTAÇÃO DO TENSOR DE STRESS A_{ij} . 13

FIGURA 2.1.6- MAGNETOESTRUCÇÃO DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS POLICRISTALINAS EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO [8] 15

FIGURA 2.2.1 – EXEMPLO DE ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITA. A FÓRMULA QUÍMICA DA PEROVSKITA É DO TIPO ABO_3 . AS ESFERAS EM VERMELHO REPRESENTAM OS ÁTOMOS DO TIPO A ENQUANTO AS ESFERAS EM VERDE OS ÁTOMOS DO TIPO B. O OXIGÊNIO OCUPA O CENTRO DA CÉLULA CÚBICA NA POSIÇÃO $(1/2, 1/2, 0)$. 17

FIGURA 2.2.2 – RELAÇÃO ENTRE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E MAGNETOELÉTRICOS. MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS (FERROELÉTRICOS) FORMAM UM SUBCONJUNTO DE MATERIAIS QUE SÃO MAGNETICAMENTE (ELETRICAMENTE) POLARIZÁVEIS, TAIS COMO PARAMAGNETISMO E ANTIFERROMAGNETISMO (PARAELETRICIDADE E ANTIFERROELETRICIDADE). A REGIÃO EM VERMELHO FORMA O CONJUNTO DE MATERIAIS QUE SÃO MULTIFERRÓICOS POIS EXIBEM TANTO PROPRIEDADE FERROMAGNÉTICAS QUANTO FERROELÉTRICAS. A REGIÃO EM AZUL DELIMITA OS MATERIAIS MAGNETOELÉTRICOS POIS SÃO MATERIAIS MULTIFERRÓICOS QUE SÃO TANTO MAGNETICAMENTE QUANTO ELETRICAMENTE POLARIZÁVEIS. [15] 18

FIGURA 2.2.3 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM MATERIAL MAGNETOELÉTRICO. O CAMPO ELÉTRICO E , O CAMPO MAGNÉTICO H E O STRESS σ CONTROLAM ESPONTANEAMENTE A POLARIZAÇÃO ELÉTRICA P , A MAGNETIZAÇÃO M E O *STRAIN* ϵ RESPECTIVAMENTE. PORÉM, NÃO É NATURAL O CAMPO ELÉTRICO ATUAR NA MAGNETIZAÇÃO OU QUALQUER UMA DAS COMBINAÇÕES. DEVIDO À UM NOVO ACOPLAMENTO, É POSSÍVEL, UTILIZANDO UM MATERIAL MULTIFERRÓICO, CONTROLAR A MAGNETIZAÇÃO APLICANDO UM CAMPO ELÉTRICO. [18]. 19

FIGURA 2.2.4 – TIPOS DE CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS MAIS COMUNS PARA A COMBINAÇÃO DE MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS E FERROELÉTRICOS. A) COMPÓSITO PARTICULADO 0-3 B) COMPÓSITO LAMINADO 2-2 E C) COMPÓSITO FIBROSO 1-3 [19]. 20

FIGURA 3.1.1- MEV DAS AMOSTRAS DE FERRITAS SINTERIZADAS CONVENCIONALMENTE À A) 1000 °C, B) 1100 °C, C) 1150 °C E D) 1200 °C. AS DENSIDADES RELATIVA DAS AMOSTRAS E TAMANHO MÉDIO DE GRÃO SÃO 90% E 0.3 μm , 95.1% E 0.6 μm , 98.3% E 1.4 μm , 93.3% E 2 μm RESPECTIVAMENTE. 28

FIGURA 3.1.2- MEV DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS SINTERIZADOS POR PRENSAGEM A QUENTE À A) 950 °C, B) 1050 °C, C) 1120 °C E D) 1140 °C. OS PONTOS MAIS

ESCUROS REPRESENTAM A DISTRIBUIÇÃO DA FERRITA DENTRO DA MATRIZ FERROELÉTRICA. AS DENSIDADE APARENTES DAS AMOSTRAS SÃO 92%, 98%, 96.8% E 96.5% RESPECTIVAMENTE. 29

FIGURA 3.2.1- ESQUEMA DA CÉLULA DE EXPANSÃO TÉRMICA DESENVOLVIDA POR CAMARGO ET AL. 30

FIGURA 3.2.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA CAPACITIVA DESENVOLVIDA NO LABORATÓRIO. 31

FIGURA 3.2.3 – REPRESENTAÇÃO DA FUNÇÃO DA MOLA. A AMOSTRA É COLOCADA EM CONTATO COM UMA PLACA MÓVEL E UMA TAMPA. A MOLA MANTÉM A PLACA ENCOSTADA NA AMOSTRA INDEPENDENTE SE HÁ UM MOVIMENTO DE CONTRAÇÃO OU EXPANSÃO. 32

FIGURA 3.2.4 – REPRESENTAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA CÉLULA. A VARIAÇÃO ΔL NA ESPESSURA DA AMOSTRA CAUSADA PELA APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO OU VARIAÇÃO DE TEMPERATURA, ALTERA A POSIÇÃO DE UMA DAS PLACAS DE UM CAPACITOR CAUSANDO UMA VARIAÇÃO DE CAPACITÂNCIA ΔC . A PARTIR DA CAPACITÂNCIA, CALCULA-SE A VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA AMOSTRA. 32

FIGURA 3.2.5 – MONTAGEM EXPERIMENTAL DA CÉLULA DENTRO DO PPMS. A CÉLULA É COLOCADA NA BASE DE UMA VARETA DESENVOLVIDA PELA *QUANTUM DESING* E É CONECTADA COM OS INSTRUMENTOS DE MEDIDA ATRAVÉS DE CABOS COAXIAIS. A VARETA TEM A FUNÇÃO DE ISOLAR A REGIÃO INTERNA DO SISTEMA DA REGIÃO EXTERNA. A LIGAÇÃO É FEITA ATRAVÉS DE TERMINAIS BNC. 33

FIGURA 3.2.6- PROJETO DA CÉLULA PARA MEDIDAS DE EXPANSÃO TÉRMICA E MAGNETOESTRÍCÇÃO DESENVOLVIDA NO GSM. 34

FIGURA 3.2.7 – FIXAÇÃO DA AMOSTRA DENTRO DA CÉLULA CAPACITIVA. A AMOSTRA É PRESA COM A PLACA MÓVEL ATRAVÉS DE UMA AJUSTEA ADESIVA DE DUPLA FACE. A OUTRA FACE DA AMOSTRA FICA EM CONTANTO COM A TAMPA DA CÉLULA. 35

FIGURA 3.2.8 – GRÁFICO DA CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DO ESPAÇAMENTO DE UM CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS (EQUAÇÃO 3.1). 35

FIGURA 3.3.1 - ESQUEMA DA TÉCNICA DE MEDIDA DO EFEITO ME UTILIZANDO A MONTAGEM EXPERIMENTAL NO PPMS. 37

FIGURA 3.3.2 - ESQUEMA DA TÉCNICA DE MEDIDA DO EFEITO ME UTILIZANDO A MONTAGEM EXPERIMENTAL NO VSM. 38

FIGURA 3.3.3 – REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO (θ) FORMADO ENTRE O VETOR POLARIZAÇÃO ELÉTRICA E O VETOR CAMPO MAGNÉTICO. 38

FIGURA 3.3.4 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DE EFEITO MAGNETROELÉTRICO. PRIMEIRAMENTE DEPOSITA-SE UMA FINA CAMADA DE OURO NAS SUPERFÍCIES DA AMOSTRA (ESQUERDA) EM SEGUIDA SÃO COLADOS OS FIOS DE CONTATO UTILIZANDO TINTA EPOX PRATA. 39

FIGURA 3.3.5 – DETALHE DA FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DE EFEITO MAGNETOELÉTRICO NO PPMS. 40

FIGURA 3.3.6 – DETALHE DA FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO NO VSM 41

FIGURA 3.4.1- CORTE TRANSVERSAL DO CRIOSTATO A) E MÓDULO DE MAGNETOMETRIA B) 42

FIGURA 3.4.2 – DETALHE DA FIXAÇÃO DA AMOSTRA PARA MEDIDAS DE MAGNETOMETRIA. A AMOSTRA É COLOCADA DENTRO DE UM CANUDO PLÁSTICO E PRESA COM LINHA DE ALGODÃO. 43

FIGURA 3.4.3 – FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA DE MAGNETOMETRIA POR EXTRAÇÃO. A AMOSTRA MAGNETIZADA É EXCURSIONADA ENTRE DUAS BOBINAS DE DETECÇÃO. PELA LEI DE INDUÇÃO DE FARADAY, A AMOSTRA INDUZ UMA CORRENTE NO CONJUNTO DE BOBINAS QUE É CONVERTIDA EM MAGNETIZAÇÃO PELO SISTEMA. 43

FIGURA 4.1.1- MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO À 300 K PARA AMOSTRAS DE NiFe_2O_4 SINTERIZADOS CONVENCIONALMENTE EM 1000 °C, 1100 °C E 1150 °C E NiFe_2O_4 SINTERIZADO POR PRENSAGEM A QUENTE À 1150°C. 46

FIGURA 4.1.2- MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO À 5 K PARA AMOSTRAS DE NiFe_2O_4 SINTERIZADOS CONVENCIONALMENTE EM 1000 °C, 1100 °C E 1150 °C E NiFe_2O_4 SINTERIZADO POR PRENSAGEM A QUENTE À 1150°C 47

FIGURA 4.1.3 - MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO EM 300 K PARA AMOSTRAS DE PMN-PT/NiFe₂O₄ SINTERIZADO POR PRENSAGEM A QUENTE À 950 °C, 1050 °C, 1080 °C, 1120 °C E 1140 °C. 48

FIGURA 4.1.4 – COMPARAÇÃO DA MEDIDA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO DE AMOSTRAS DE FERRITA PURA SINTERIZADA CONVENCIONALMENTE À 1100° C E DO COMPÓSITO PMN-PT/NiFe₂O₄ SINTERIZADO A 1120 °C. 49

FIGURA 4.2.1 – COMPARAÇÃO DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO DO COMPÓSITO PMN-PT/NiFe₂O₄ SINTERIZADO À 1050 °C COM DIFERENTES CONDIÇÕES DE POLARIZAÇÃO COM CAMPO AC DE 10 OE E 1000 HZ EM 300 K. 50

FIGURA 4.2.2 - COMPARAÇÃO DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO DO COMPÓSITO PMN-PT/NiFe₂O₄ SINTERIZADO À 1050 °C E POLARIZADA À 2 kV COM DIFERENTES FREQUÊNCIAS DE EXCITAÇÃO DE CAMPO AC E AMPLITUDE DE 15 OE EM 300 K. O INSET MOSTRA A EVOLUÇÃO DO PICO DO EFEITO ME EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA CAMPO DC DE 550 OE. 52

FIGURA 4.2.3 - COMPARAÇÃO DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO DO COMPÓSITO PMN-PT/NiFe₂O₄ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E POLARIZADA À 2 kV COM CAMPO AC DE 10 OE E 2000 HZ EM 300 K. 53

FIGURA 4.3.1 – VARIAÇÃO RELATIVA DA ESPESSURA DE UMA AMOSTRA DE NÍQUEL POLICRISTALINO. O VALOR NEGATIVO INDICA QUE A AMOSTRA ESTA SE CONTRAINDO A MEDIDA EM QUE AUMENTA-SE O CAMPO. O VALOR DE SATURAÇÃO É DE -45×10^{-6} PARA CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DA ORDEM DE 3000 OE. 55

FIGURA 4.3.2 – COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO RELATIVA DA ESPESSURA DAS AMOSTRAS DE FERRITA SINTERIZADA CONVENCIONALMENTE EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 1000 °C, 1100°C, 1150 °C E 1200 °C. 56

FIGURA 4.3.3 – CURVA COMPLETA DA CURVA DE MAGNETOESTRÍCÇÃO DA FERRITA DE NÍQUEL SINTERIZADA À 1150°C. 56

FIGURA 4.3.4 - COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO RELATIVA DA ESPESSURA DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS POR PRENSAGEM A QUENTE EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 950 °C, 1050 °C, 1080°C, 1120 °C E 1140 °C. 57

FIGURA 4.4.1 – COMPARAÇÃO DO COEFICIENTE MAGNETOELÉTRICO (α) E DO COEFICIENTE MAGNETOESTRICTIVO (λ). A LINHA INDICA QUE A POSIÇÃO DOS PICOS EQUIVALENTES A CADA EFEITO SÃO IGUAIS, EM TORNO DE 500 OE, INDICANDO A CORRELAÇÃO ENTRE A MAGNETOELETRICIDADE COM A MAGNETOESTRICÇÃO. 59

FIGURA 4.4.2 - COMPARAÇÃO DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO DO COMPÓSITO PMN-PT/NiFe₂O₄ SINTERIZADO À 1050 °C COM DIFERENTES ÂNGULOS DE MEDIDA COM CAMPO AC DE 3 OE E 1000 HZ À 300 K. EXISTE A INVERSÃO DO SINAL DO COEFICIENTE MAGNETOELÉTRICO QUANDO O ÂNGULO É MAIOR QUE 50° E INDO ATÉ 90°. 60

FIGURA 4.4.3 – AJUSTE DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO EM FUNÇÃO DO ANGULO UTILIZANDO UMA EXPRESSÃO CARACTERÍSTICA DO EFEITO MAGNETOESTRICTIVO. 61

FIGURA 4.4.4-REPRESENTAÇÃO DOS GRÃOS DE FERRITA DENTRO DA MATRIZ FERROELÉTRICA. 62

FIGURA 4.4.5-REPRESENTAÇÃO DE UMA DEFORMAÇÃO DE UMA ESFERA DE RAIOS R₀ CAUSADO PELO EFEITO MAGNETOESTRICTIVO. ABAIXO DO ÂNGULO DE 55°, A ESFERA SOFRE UMA CONTRAÇÃO NO RAIOS PASSANDO PARA R₁, REPRESENTADO PELA SETA EM VERMELHO. NO EXATO ÂNGULO DE 55°, SETA EM AZUL ESCURO, NÃO OCORRE NENHUMA DEFORMAÇÃO NO RAIOS DA AMOSTRA, OU SEJA, O RAIOS R₂ É EXATAMENTE IGUAL AO RAIOS R₀. ACIMA DE 55°, SETA EM AZUL CLARO, OCORRE UMA DILATAÇÃO DO RAIOS DA AMOSTRA, VALENDO AGORA R₃. 63

Índice de Tabela

| | |
|--|----|
| TABELA 4.1.1- PROPRIEDADES DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO À 300 K DAS FERRITAS SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. | 46 |
| TABELA 4.1.2- PROPRIEDADES DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO À 5 K DAS FERRITAS SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. . | 47 |
| TABELA 4.1.3- PROPRIEDADES DAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO À 300 K DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS..... | 49 |

Índice

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1 MATERIAIS MAGNETOESTRICTIVOS | 5 |
| 2.2- MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E MAGNETOELÉTRICOS. | 16 |
| 2.3- O ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO..... | 21 |
| AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 26 |
| 3.1- AMOSTRAS | 26 |
| 3.2- TÉCNICA DE MEDIDA DE MAGNETOESTRICÇÃO | 30 |
| 3.2.1 – <i>Funcionamento da Técnica</i> | 30 |
| 3.2.2 – <i>Procedimentos para realização das medidas de magnetoestricção</i> | 34 |
| 3.3- TÉCNICA DE MEDIDA DO EFEITO MAGNETOELÉTRICO | 36 |
| 3.3.1- <i>Funcionamento da técnica</i> | 36 |
| 3.3.2 – <i>Procedimentos para realização das medidas de efeito magnetoelétrico</i> | 39 |
| 3.4- MAGNETOMETRIA | 42 |
| RESULTADOS | 45 |
| 4.1- MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO | 45 |
| 4.2- MEDIDAS DE EFEITO MAGNETOELÉTRICO | 50 |
| 4.3- MEDIDAS DO COEFICIENTE MAGNETOESTRICTIVO | 54 |
| 4.4- COMPARAÇÃO ENTRE OS EFEITOS MAGNETOESTRICTIVO E MAGNETOELÉTRICO. | 58 |
| CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS | 65 |
| REFERÊNCIAS | 67 |

Capítulo 1

Introdução

O atual estágio tecnológico que vivemos é devido, em grande parte, ao advento da eletrônica. Dos avanços obtidos no final da década de 40 do século passado, com a descoberta do efeito transistor, às máquinas de alto desempenho que permitiram o surgimento da internet, não conseguimos conceber a nossa forma de vida atual sem essas facilidades.

Uma das grandes descobertas que impactou o desenvolvimento da tecnologia de processar e armazenar informações foi a observação do efeito da magnetorresistência gigante em multicamadas de Fe/Cr, feita por Baibich et al [1] em 1988. Nesse efeito, a resistência elétrica do material pode variar ordens de grandeza quando se aplica campo magnético. Essa descoberta deu início a um novo campo de pesquisa e de aplicações tecnológicas que ficou conhecido como spintrônica, na qual o spin do elétron é usado como um grau de liberdade adicional para operações lógicas e estocagem de informações.

A spintrônica explora as propriedades dependentes de spin por meio de construção de estruturas que combinem materiais magnéticos com condutores e isolantes. Em destaque temos as estruturas híbridas compostas por materiais magnéticos/semicondutores nos quais se procuram uma combinação que envolva materiais aplicados atualmente na eletrônica com materiais magnéticos.

Atualmente a eletrônica é baseada na lógica booleana no qual a informação é processada através de *bits* zero ou um. Sistemas de armazenamento de dados utilizam discos rígidos no qual as informações são armazenadas em *bits* magnéticos que são lidos por sensores que utilizam a

spintrônica como base de funcionamento. Porém a capacidade de armazenamento é limitada pelo tamanho do *cluster* magnético dentro do disco rígido. Uma das alternativas para driblar esse problema é o desenvolvimento de materiais que consigam unificar tanto propriedades magnéticas quanto propriedades elétricas. Mecanismos deste tipo poderiam criar *clusters* que armazenem mais de um *bit* de informação [2, 3].

Nesse sentido, nos últimos anos, os materiais multiferróicos tem sido cada vez mais explorados pois conseguem unificar, em um único material, tanto propriedades magnéticas quanto elétricas e estas dependentes do campo magnético e do campo elétrico. A esse efeito dá-se o nome de acoplamento magnetoelétrico (ME).

Desde a sua descoberta¹, a quantidade de artigos publicados anualmente com o tema magnetoelétrico (Figura 1.1) vem crescendo exponencialmente, principalmente no início da década de 90, quando novas técnicas de sinterização de amostras foram utilizadas para obtenção desses materiais. Inicialmente, os materiais multiferróicos estudados se limitavam a materiais monofásicos, que são difíceis de serem obtidos e só apresentavam resposta magnetoelétrica em baixas temperaturas. Materiais multiferróicos compósitos, que são a combinação de dois ou mais materiais com propriedades ferróicas, também eram estudados, porém as técnicas de sinterização eram caras e complexas.

Aplicações de materiais multiferróicos serão inúmeras. O uso como elementos de memória de múltiplo estado, nos quais os dados poderiam ser armazenados em polarizações magnéticas e elétricas, ou mesmo elementos de memória em que os dados seriam escritos em “bits” ferroelétricos e lidos pelo campo magnético gerado pelo acoplamento magnetoelétrico (ME).

A presente dissertação de mestrado estudou as propriedades magnetoelétricas do compósito multiferróico PMN-PT/NiFe₂O₄. Para isso, foram desenvolvidas e aperfeiçoadas as técnicas de medida de efeito magnetostrictivo e a técnica de medida de efeito magnetoelétrico. Além disso, medidas de magnetização também foram realizadas a fim de averiguar a qualidade das amostras estudadas.

¹ discutido na seção 2.2

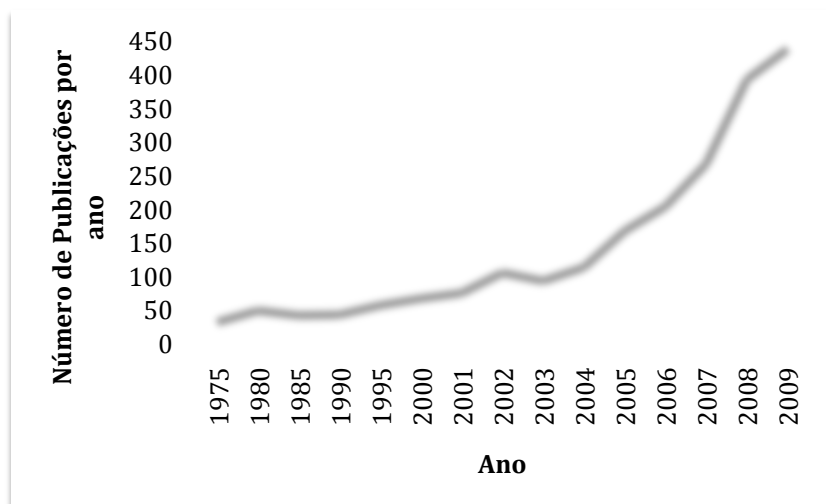


Figura 1.1 – Quantidade de publicações por ano de artigos contendo a palavra multiferróico. Pesquisa realizada no site Web of Science no dia 20 de fevereiro de 2010.

Na sessão 2.1 é feito uma revisão bibliográfica dos materiais magnetostrictivos. Esses materiais são a base para o desenvolvimento de materiais multiferróicos compósitos. Isso porque, como será discutido na sessão 2.3, o coeficiente magnetoelétrico devido acoplamento entre as fases constituintes dos materiais compósitos é proporcional ao produto dos coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos das fases ferroelétrica e ferromagnética respectivamente.

O capítulo 3 trata das amostras e técnicas experimentais utilizados no desenvolvimento desse trabalho. Em particular destaca-se a técnica de medida de magnetoestricção no qual foi utilizado uma célula capacitiva que foi desenvolvida por nós ao longo do trabalho de iniciação científica e da presente dissertação de mestrado. A outra técnica utilizada foi a de medida do coeficiente magnetoelétrico no qual desenvolvemos dois sistemas que podem ser utilizados independentemente para a realização dessas medidas. Um deles utiliza o equipamento PPMS (*Physical Properties Measurement System*) desenvolvido pela Quantum Design. O outro sistema montado utiliza um magnetômetro VSM com possibilidade de aplicar campos magnéticos de até 1 T e realizar medidas à temperatura ambiente.

Os resultados são apresentados no capítulo 4. Nele é apresentado a caracterização magnética, magnetoestrictiva e magnetoelétrica de ferritas de níquel e de compósitos multiferróicos do tipo PMN-PT/NiFe₂O₄.

Por fim, no capítulo 5 serão discutidas as considerações finais e sugestão de continuidade desse trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Magnetostrictivos

Os materiais ferromagnéticos são materiais que apresentam uma alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie. Exemplos desses materiais são os elementos do grupo de transição, como o ferro, cobalto e níquel, puros ou mesmo ligas contendo outros elementos. O fenômeno do ferromagnetismo está relacionado ao fato desses materiais possuírem momentos de dipolo magnéticos intrínsecos, altamente interagentes e que se alinham entre si. O valor absoluto da magnetização dos materiais ferromagnéticos é várias vezes maior que os materiais paramagnéticos e diamagnéticos. A principal característica é a existência de uma histerese magnética.

No modelo clássico, a ordem magnética presente em alguns materiais abaixo da temperatura de Curie é explicado através de uma interação dipolar entre os átomos presentes na matéria. Essa interação é de curto alcance, apesar da dependência com $1/r^3$. Em altas temperaturas a agitação térmica dos átomos compete com a interação dipolar fazendo com que haja uma quebra na ordem magnética. Para que continue existindo um ordenamento magnético, o campo interno, que mantém o ordenamento, deve ser suficientemente grande a fim de superar a energia devido à agitação térmica. Para o ferro, a temperatura de Curie é de 1044K, ou seja, até essa temperatura ainda existe uma magnetização espontânea. Isso não pode ser

explicado pelo modelo clássico uma vez que, para manter o ordenamento nessa ordem de temperatura, seria preciso campos internos na matéria da ordem de 10^7 Oe, o que é extremamente alto para ser descrito apenas por interações dipolares, cujos campos são da ordem de 100 Oe. Logo, a interação que explica a existência de ordens magnéticas nos ferromagnetos deve ser de outra natureza.

A natureza da interação que mantém a ordem magnéticas nos materiais ferromagnéticos é de origem quântica e surge devido ao fato dos elétrons serem férmions, onde a função de onda que descreve cada elétron é antissimétrica, fazendo com que os elétrons estejam sujeitos ao princípio de exclusão de Pauli. A essa interação dá-se o nome de interação de troca ou exchange. Essa interação é muito mais forte do que a interação dipolar utilizada no modelo clássico do magnetismo.

Em uma substância ferromagnética, a energia total é composta pela soma de três energias: exchange (troca), anisotropia e magnetostática. Todas elas variam com o estado de deformação da substância. Se uma deformação, causada pela aplicação de um campo magnético (ou qualquer outra razão que altere a configuração da rede cristalina), diminuir a energia total do sistema, o material vai se deformar espontaneamente. À deformação causada pela aplicação de campo magnético dá-se o nome de magnetoestricção e foi primeiramente observado por Joule em 1842 [4]. Na ocasião ele percebeu que substâncias ferromagnéticas têm seu tamanho alterado quando estão magnetizadas. Nesses experimentos, ele observou que uma barra de ferro, na presença de baixo campo, expandia-se na direção de magnetização e tinha essa expansão diminuída à medida que se aumentava o campo magnético. Além disso, experimentos subsequentes mostraram que o aumento no volume da barra era menos significativo que o aumento observado no comprimento da barra. Isso levou Joule a concluir que uma expansão longitudinal da barra é acompanhada por uma contração na direção transversal da mesma. Fato que foi confirmado com uma medida direta da expansão longitudinal e transversal da barra.

Mais tarde alguns efeitos associados à magnetoestricção de materiais foram observados tais como o efeito Guillemin (1846) [5] que está

relacionado ao efeito magnetoestrictivo de uma barra quando esta está elasticamente ou plasticamente dobrada (deformada) e o efeito Wiedemann (1883) [6] que ocorre quando uma haste ferromagnética está com uma de suas extremidades presa e é circularmente magnetizada pela passagem de uma corrente elétrica e ao mesmo tempo aplica-se um campo magnético na direção longitudinal da haste e observa-se uma torção da sua extremidade livre.

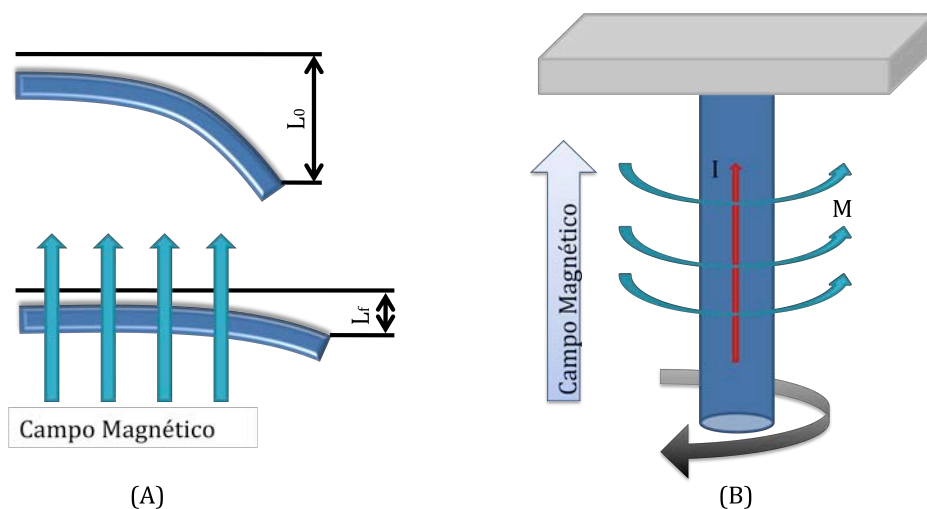


Figura 2.1.1 – Efeitos decorrentes da magnetoestrictção. O primeiro descoberto por Guillemin em 1846 (A) que esta relacionado ao efeito magnetoestrictivo de uma barra quando esta está elasticamente ou plasticamente dobrada (deformada) e o segundo (B) descoberto por efeito Wiedemann em 1883, relacionado à deformação de uma barra ferromagnética percorrida por uma corrente I e na presença de um campo magnético.

Em geral cada material tem um comportamento magnetoestrictivo diferente quando submetido à presença de um campo magnético. O que determina esse comportamento é um fator chamado coeficiente magnetoestrictivo que depende da resposta do material ao campo magnético aplicado e o tipo da estrutura cristalina da rede.

De acordo com a literatura, uma substância ferromagnética estará espontaneamente magnetizada se estiver abaixo da sua temperatura de Curie. A magnetização espontânea depende da temperatura e diminui quando esta é aumentada. Normalmente os efeitos de um baixo campo magnético sobre o valor da magnetização espontânea é pequeno, sendo mais relevante para altos campos magnéticos. Weiss [7] postulou a

existência de domínios magnéticos nos materiais, no qual cada um terá um momento magnético. Cada domínio magnético terá uma direção arbitrária se o valor do campo magnético externo aplicado for nulo. Nessa condição, o momento magnético total do material será zero pois ela é uma soma vetorial do valor do momento de cada domínio magnético.

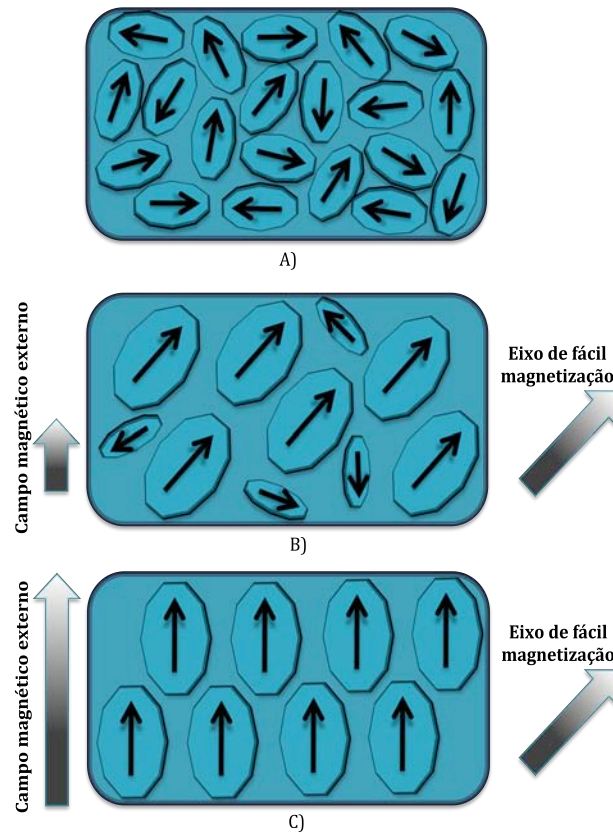


Figura 2.1.2 – Processo de magnetização de uma substância ferromagnética abaixo da temperatura de Curie. Primeiramente o material tem domínios magnéticos apontando para diversas direções A) que dependem das simetrias do cristal. A magnetização total nesse caso é igual à zero. Ao aplicar-se campo magnético B), os domínios tendem-se à alinhar-se na direção de fácil magnetização. O volume de cada domínio aumenta comparativamente aos domínios que não apontam para o eixo fácil. Aumentando o campo, os domínios magnéticos rotacionam de forma a alinhar-se na direção do campo magnético aplicado C).

Se um monocristal de uma substância ferromagnética estiver em uma região sem campo magnético, haverá uma quantidade limitada para a direção de cada domínio magnético. As únicas direções permitidas serão dependentes da simetria do cristal e só poderão assumir valores correspondentes aos eixos cristalinos no material. Esse fenômeno é conhecido como anisotropia ferromagnética. O efeito da anisotropia

ferromagnética geralmente é expresso na forma de uma série de potências com relação aos eixos ortogonais da rede cristalina. Para um cristal cúbico, cuja configuração é a da maioria dos metais ferromagnéticos, o efeito energético da anisotropia pode ser escrito como:

$$E_K = K_1 (\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_3^2 \beta_1^2) \quad (1.1)$$

no K_1 é chamado de constante de anisotropia, que é característica de cada material, podendo assumir tanto valores positivos quanto valores negativos. As constantes β_1 , β_2 e β_3 são os cossenos diretores da rede cristalina. Se K_1 for positivo, E_K terá um mínimo quando o domínio magnético apontar na direção [100] para o caso de uma estrutura BCC. Por outro lado, se K_1 for negativo o mínimo ocorrerá quando a direção for [111] para o caso de uma estrutura FCC. Essas direções são chamadas de eixos de fácil magnetização e elas são importantes para entender como ocorre o fenômeno da magnetoestricção em um material.

Quando um campo magnético externo é aplicado em uma direção qualquer do material, a magnetização se modifica. Primeiramente haverá um aumento do volume dos domínios magnéticos com direções favoráveis aos eixos de fácil magnetização em comparação aos domínios com direções menos favoráveis, ou seja, os domínios magnéticos cujas direções minimizam a energia de anisotropia ferromagnética terão um aumento volumétrico comparado aos domínios que não minimizam a energia. Na ausência de qualquer tipo de perturbação, esse processo ocorre para campos pequenos, pois enquanto a magnetização espontânea I_s , aumenta, a energia de anisotropia permanece praticamente inalterada. Para o ferro, este processo geralmente será completo para campos magnéticos aplicados da ordem de 10 Oe. Após essa etapa, a magnetização poderá ser aumentada se houver a rotação dos domínios magnéticos saindo da posição do eixo de fácil magnetização e indo para a direção do campo externo aplicado. Este processo não será completo antes de serem aplicados campos da ordem de muitos oersteds (no caso do ferro esse alinhamento ocorrerá para campos

acima de 1000 Oe). A partir daí, a magnetização será aumentada somente com o aumento no valor da magnetização espontânea (Figura 2.1.2).

Ao analisar a curva correspondente da magnetoestricção em função do campo magnético aplicado, pode-se dividi-la em três regiões, assim como a curva da magnetização (Figura 2.1.3).

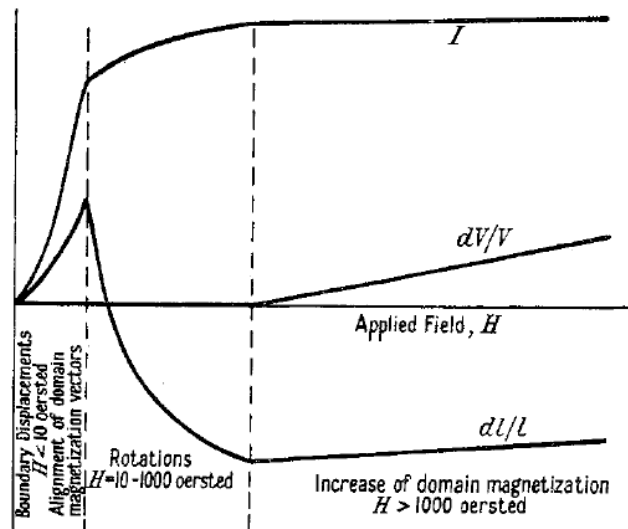


Figura 2.1.3 – Dependência da magnetização I , e da magnetoestricção linear e volumétrica, dL/L e dV/V respectivamente, de uma amostra de ferro policristalino. Cada região da curva de magnetoestricção pode ser relacionada ao processo de magnetização do material [8].

É evidente que existem dois processos diferentes que se relacionam com a magnetização e conseqüentemente com a magnetoestricção. Um é o alinhamento dos domínios magnéticos e o outro é o aumento da magnetização espontânea em cada domínio. Esses processos podem ser tratados separadamente quando se descreve o efeito magnetostrictivo.

No processo de alinhamento, o vetor do domínio magnético muda de direção, porém a orientação cristalográfica é mantida constante. É possível explicar simplifcadamente a magnetoestricção admitindo que, abaixo da temperatura de Curie, os domínios magnéticos estão compactados naturalmente devido à magnetização espontânea de cada domínio. Outro ponto que deve ser admitido é que o *strain* de cada domínio é dependente unicamente da variação da direção do domínio magnético com relação à um eixo fixo (eixo de observação). Tomemos θ representando o ângulo formado

entre a direção do domínio magnético e a direção do campo magnético aplicado, neste caso, o eixo de observação. Geometricamente uma expressão para a variação relativa do comprimento observado da amostra dL/L pode ser definida como a combinação de seno e cosseno a menos de uma constante que dependa do tipo de material. Além disso, o sistema é inalterado para rotações de 180° , portanto dL/L , para $\theta=0$, tem que ser igual para $\theta=180^\circ$, logo podemos admitir que dL/L seja uma função quadrática em $\cos(\theta)$. É comum a realização de medidas de efeito magnetoestrictivo a partir de um estado teoricamente desmagnetizado, no qual admiti-se que dL/L seja igual a zero. Nesse caso hipotético em que à magnetização total seja zero, o vetores de cada domínio magnético estão alinhados em qualquer direção fazendo com que a média total seja nula. Para que a média de dL/L seja igual a zero nessa configuração, é subtraído de $\cos(\theta)^2$ o termo $1/3$, que é justamente a média de $\cos(\theta)^2$ ao longo de uma distribuição esférica. O valor de dL/L será máximo quando $\theta=0$ ou $\theta=180^\circ$. A variação relativa do tamanho da amostra pode ser escrita então como:

$$\frac{dL}{L} = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (1.2)$$

no qual a constante λ_s representa o *strain* total da substância na saturação, ou seja, é a diferença entre o *strain* da amostra que sai de um estado inicialmente desmagnetizado e o *strain* depois da amostra ser magnetizada até a saturação. Esta equação implica que o efeito magnetoestrictivo pode ser descrito apenas por uma constante.

Esta descrição funciona muito bem para amostras policristalinas pois não contem eixos de orientação preferenciais. No caso de amostras cristalinas, essa equação não é válida, uma vês que o valor da magnetoestrictção de saturação varia com o ângulo (Figura 2.1.4).

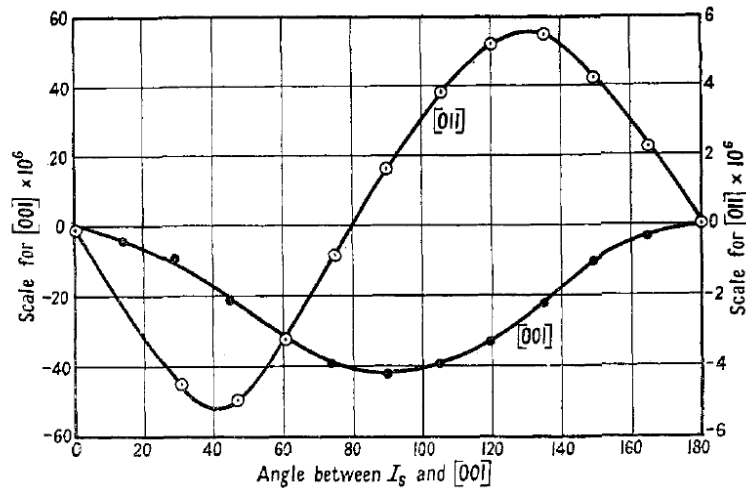


Figura 2.1.4 – Magnetoestricção de saturação de uma amostra cristalina de 2.52% SiFe medida nas direções [001] e [011] em função do ângulo formado entre a magnetização de saturação e a direção [001] [9].

Logo, a equação 1.2 não serve como equação geral para determinar o efeito magnetostrictivo. Para resolver este problema, ou seja, para se determinar com melhor precisão o efeito magnetostrictivo de uma amostra cristalina, é preciso levar em conta as simetrias presentes em um cristal, diferentemente à forma do qual foi tratada anteriormente.

Considere um ponto P de uma rede cristalina, cuja distância ente um ponto fixo da rede é r_0 , com componentes x_0 , y_0 e z_0 . Se a rede estiver sujeita à uma deformação, a distância do novo ponto será escrita como:

$$\begin{aligned}
 x &= x_0 + A_{11}x_0 + A_{12}y_0 + A_{13}z_0 \\
 y &= x_0 + A_{21}x_0 + A_{22}y_0 + A_{23}z_0 \\
 z &= x_0 + A_{31}x_0 + A_{32}y_0 + A_{33}z_0
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

onde A_{ij} é chamado de tensor de stress e $A_{ij}=f(a_1, a_2, a_3)$. Além disso, para um sistema isotrópico $A_{ij}=A_{ji}$, ou seja, o tensor de stress é um tensor simétrico.

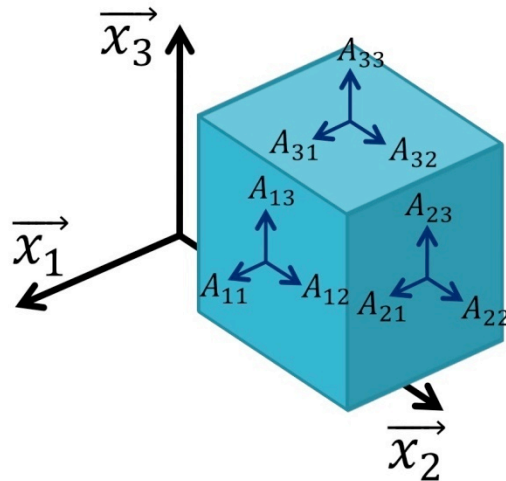


Figura 2.1.5 – Representação do tensor de Stress A_{ij} .

Ao introduzir o cosseno diretor do ponto P, ($\beta_1 = x_0/r_0, \beta_2 = y_0/r_0, \beta_3 = z_0/r_0$) e negligenciando produtos de A_{ij} , é possível encontrar a seguinte relação para dL/L :

$$\frac{dL}{L} = A_{ij}\beta_i\beta_j \quad (1.4).$$

Esta é uma equação mais geral que a equação 1.2 pois leva em conta as simetrias cristalinas do material, sendo válida para qualquer tipo de configuração da rede.

Muitas vezes a expressão para o tensor de stress não é simples. Por isso, soluções teóricas para a equação 1.4 são feitas para sistemas cuja simetrias estruturais facilitem o cálculo do tensor de stress. Para isso, acha-se qual a forma de A_{ij} para cada tipo de estrutura cristalina. Uma forma de encontrar A_{ij} é através da minimização da energia total do sistema que, como dito anteriormente, é composta pela soma da energia de anisotropia (E_K), energia magnetostática (E_M) e elástica (E_L). Cada uma pode ser representada em função de constantes e dos vetores da rede cristalina:

$$\begin{aligned}
 E_K &= \alpha_i a_i + \alpha_{ij} a_i a_j + \dots + \alpha_{ijkl} a_i a_j a_k a_l \\
 E_M &= b_{ijk} a_i A_{jk} + b_{ijkl} a_i a_j A_{kl} \\
 E_L &= c_{ijkl} A_{ij} A_{kl}
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

$$E_T = E_K + E_M + E_L \tag{1.6}$$

no qual α_{ij} , b_{ijkl} e c_{ijkl} são constantes que dependem do tipo de material e da simetria cristalina da substância estudada. Não é trivial encontrar uma solução da equação 1.4 partindo da minimização da energia total 1.6. Para um cristal com simetria cúbica, dL/L pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dL}{L} &= \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(a_1^2 \beta_1^2 + a_2^2 \beta_2^2 + a_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + \\
 &\quad 3 \lambda_{111} \left(a_1 a_2 \beta_1 \beta_2 + a_2 a_3 \beta_2 \beta_3 + a_3 a_1 \beta_3 \beta_1 \right)
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

no qual

$$\begin{aligned}
 \lambda_{100} &= -\frac{3}{2} \frac{b_{1111}}{c_{11} - c_{12}} \\
 \lambda_{111} &= -\frac{1}{3} \frac{b_{1212}}{c_{44}}
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Esta é a equação mais simples coerente com magnetoestricção anisotrópica e contém duas constantes, λ_{100} e λ_{111} , que representam o *strain* total nas direções [100] e [111] respectivamente, quando o cristal é magnetizado até a saturação, partindo de um estado desmagnetizado (ideal).

Fazendo uma simplificação da equação 1.7, no qual toma-se $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ e $\cos(\theta) = \sum a_i \beta_i$ é possível chegar novamente em uma relação que depende somente de uma constante e do ângulo entre o vetor magnetização e a direção de observação:

$$\frac{dl}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \tag{1.9}$$

que é exatamente igual à equação 1.2. Isso implica dizer que, em um caso em que as direções de fácil magnetização são equivalentes, a magnetoestricção de um material cristalino é exatamente igual ao de um material policristalino.

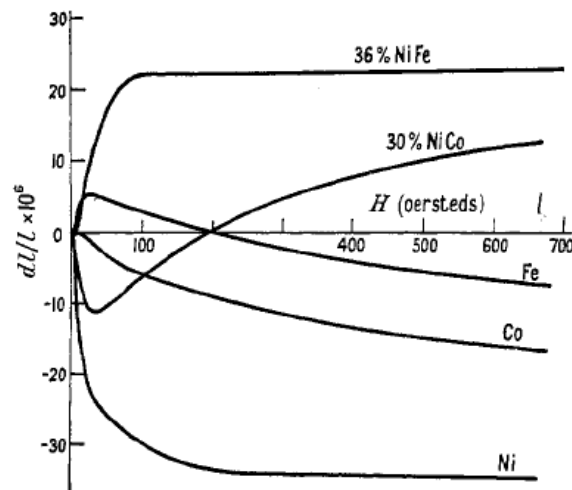


Figura 2.1.6- Magnetoestricção de algumas substâncias policristalinas em função do campo magnético [8]

Existe uma grande quantidade de dispositivos que usam a magnetoestricção dos materiais como fundamento básico de funcionamento tais como sensores magnéticos, atuadores ou motores lineares que utilizam terfenol D, até mesmo micro-posicionadores criogênicos desenvolvidos pela NASA para utilização nos satélites espaciais [10].

Atualmente, os materiais multiferróicos compósitos estão explorando cada vez mais as propriedades magnetostrictivas dos materiais. Esses compósitos unificam as propriedades magnéticas dos ferromagnetos e as propriedades ferroelétricas dos materiais piezoelétrico para dar origem à um fenômeno conhecido como magnetoeletricidade.

2.2- Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos.

O fenômeno da ferroeletricidade é conhecido desde o início do século passado e a sua descoberta logo foi considerado relacionado com o magnetismo, da mesma maneira como a supercondutividade deveria estar. Somente há uma década atrás verificou-se que a ordem magnética poderia levar a criar um estado supercondutor [11]. Como se fosse uma coincidência, recentemente foi observado por Kimura et. al [12] que a ordem magnética pode criar um estado ferroelétrico e que este também pode induzir a formação de fases magnéticas [13, 14]. Materiais ferroelétricos exibem polarização espontânea estável e pode ser alterada com a aplicação de um campo elétrico. Quando se realiza um ciclo desse campo o material apresenta um comportamento histerético, analogamente aos materiais ferromagnéticos. Da mesma forma, há materiais que apresentam antiferroeletricidade, nos quais os momentos de dipolo elétrico se alinham de forma a cancelar a contribuição dipolar de cada unidade de célula cristalográfica. Ainda temos os materiais antiferromagnéticos nos quais os momentos magnéticos se alinham antiparalelamente nas redes cristalinas.

As cerâmicas piezoelétricas são constituídas de inúmeros cristais ferroelétricos microscópicos sendo consideradas policristalinas. Nas cerâmicas do tipo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), estes cristais ferroelétricos possuem estrutura cristalina tipo perovskita, que apresenta simetria tetragonal, romboédrica ou cúbica simples, dependendo da temperatura em que o material se encontra. Estando abaixo da temperatura de Curie, a estrutura perovskita apresenta a simetria tetragonal em que o centro de simetria das cargas elétricas positivas não coincide com o centro de simetria das cargas negativas, dando origem a um dipolo elétrico. A existência deste dipolo elétrico faz com que a estrutura cristalina se deforme na presença de um campo elétrico e gere um deslocamento elétrico quando submetida a uma deformação mecânica.

A deformação mecânica ou a variação do dipolo elétrico da estrutura cristalina da cerâmica não implica necessariamente em efeitos macroscópicos, visto que os dipolos se arranjam em domínios ferroelétricos, que por sua vez se distribuem aleatoriamente no material policristalino. Para que ocorram manifestações macroscópicas é necessária uma orientação preferencial destes domínios, conhecida como polarização.

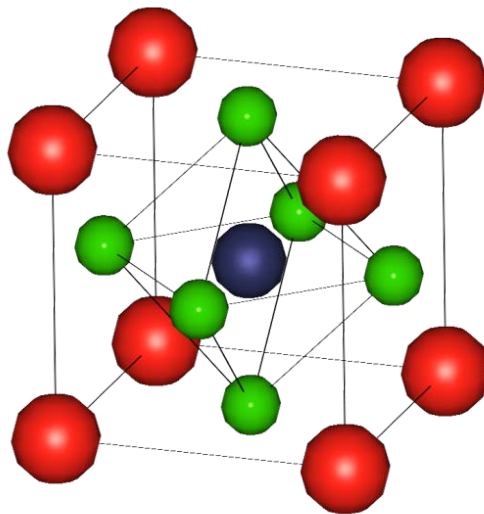


Figura 2.2.1 – Exemplo de estrutura do tipo perovskita. A fórmula química da perovskita é do tipo ABO_3 . As esferas em vermelho representam os átomos do tipo A enquanto as esferas em verde os átomos do tipo B. O oxigênio ocupa o centro da célula cúbica na posição $(1/2, 1/2, 0)$.

O termo multiferróico foi criado para referir-se à materiais que exibem simultaneamente a co-existência de pelo menos duas propriedades ferróicas, qualquer que seja a natureza dos parâmetros de ordem (ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade). Porém não basta que o material tenha essa propriedade, é preciso que ele seja tanto polarizado magneticamente quanto eletricamente como visto na Figura 2.2.2.

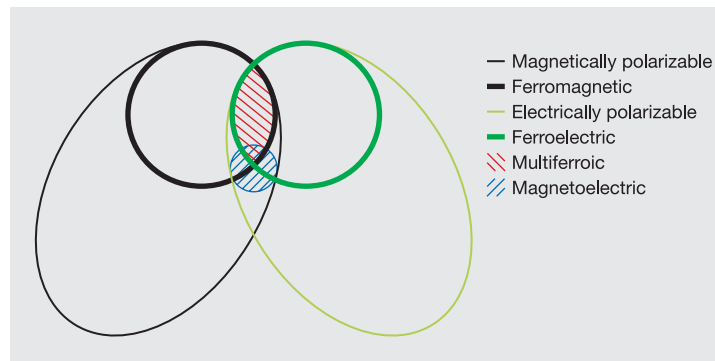


Figura 2.2.2 – Relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos. Materiais ferromagnéticos (ferroelétricos) formam um subconjunto de materiais que são magneticamente (eletricamente) polarizáveis, tais como paramagnetismo e antiferromagnetismo (paraeletricidade e antiferroeletricidade). A região em vermelho forma o conjunto de materiais que são multiferróicos pois exibem tanto propriedade ferromagnéticas quanto ferroelétricas. A região em azul delimita os materiais magnetoelétricos pois são materiais multiferróicos que são tanto magneticamente quanto eletricamente polarizáveis.

[15]

Existem dois tipos de materiais multiferróicos: monofásicos e compósitos. Materiais monofásicos são os materiais que apresentam naturalmente o efeito ME. Entretanto, a obtenção de materiais que apresentem simultaneamente ferroeletricidade e magnetismo não é imediata, uma vez que a maioria dos ferroelétricos e óxidos de metais de transição apresentam íons com os orbitais d vazios e ficam carregados positivamente e na sua vizinhança se formam íons negativos de oxigênio. Este estado coletivo favorece a ferroeletricidade mas não para a formação de ordem magnética, pois é necessário, nesse caso, que os íons dos metais de transição tenham os seus orbitais d parcialmente completos, com os spins dos elétrons ocupando completamente parte do orbital. A interação de troca entre esses spins não compensados dos diferentes íons resulta em uma ordem de longo alcance, permitindo a formação de fases magnéticas, em particular a ferromagnética [6]. Alguns compostos como os BiMnO_3 e o BiFeO_3 , que possuem íons magnéticos como o Mn^{+3} e Fe^{+3} apresentam fase ferroelétrica. No caso do BiMnO_3 a sua transição ferroelétrica é $T_{\text{FE}} = 800 \text{ K}$ e a transição ferromagnética é $T_{\text{FM}} = 110 \text{ K}$. Abaixo dessa temperatura ocorre a

coexistência dessas duas fases. Esse material é o único que apresenta simultaneamente alta magnetização e polarização elétrica [16, 17]

Uma solução para obtenção de materiais com efeito ME é a produção de materiais compósitos, nos quais o efeito ME pode ser induzido por um acoplamento indireto, via *strain*, entre dois materiais: ferroelétricos e ferromagnéticos, cuja as fases não são magnetoelétricas por si só. Cada fase pode ser otimizada de maneira independente para obter melhor desempenho em temperatura ambiente para que ocorra o acoplamento entre elas.

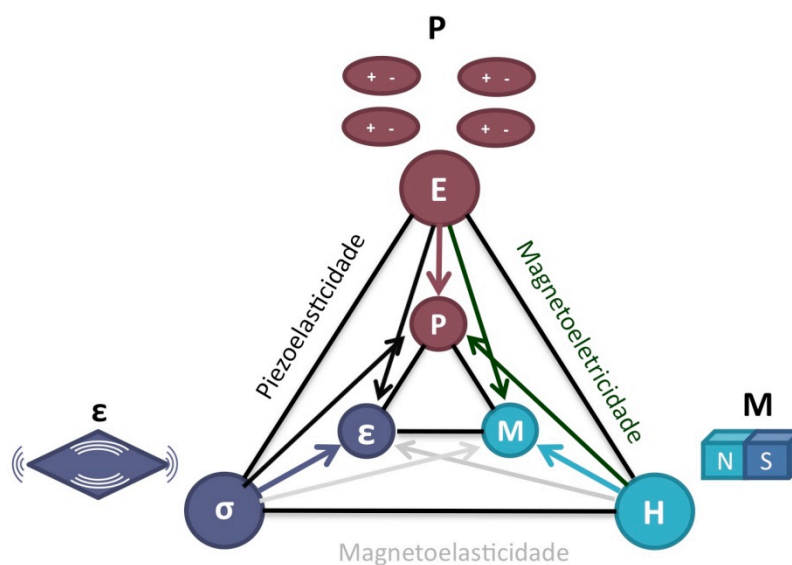


Figura 2.2.3 – Diagrama esquemático de um material magnetoelétrico. O campo elétrico E , o campo magnético H e o stress σ controlam espontaneamente a polarização elétrica P , a magnetização M e o *strain* ϵ respectivamente. Porém, não é natural o campo elétrico atuar na magnetização ou qualquer uma das combinações. Devido à um novo acoplamento, é possível, utilizando um material multiferróico, controlar a magnetização aplicando um campo elétrico. [18].

Existem várias estruturas possíveis para se combinar um compósito piezoelétrico e ferromagnético. As três mais comuns são: compósito 0-3 particulado, que é formado por pequenos grãos ferromagnético imersos em uma matriz ferroelétrica; compósito 2-2 laminado, que é a combinação de camadas ferromagnéticas e ferroelétricas formando um sanduíche e o compósito 1-3 que são pequenos fios de uma fase ferromagnética (ferroelétrica) imerso em uma matriz ferroelétrica (ferromagnética) (Figura

2.2.4). Os índices referem-se as dimensões associadas a cada fase. As cerâmicas piezoelétricas BaTiO_3 , PZT, $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ são os materiais mais comuns para a fase ferroelétrica e as ferritas são os materiais mais utilizados como fase ferromagnética. Cada uma dessas configurações exibe um acoplamento ME diferente, no qual a dificuldade de sinterização de cada compósito é determinante na hora de escolher o tipo de compósito a ser estudado.

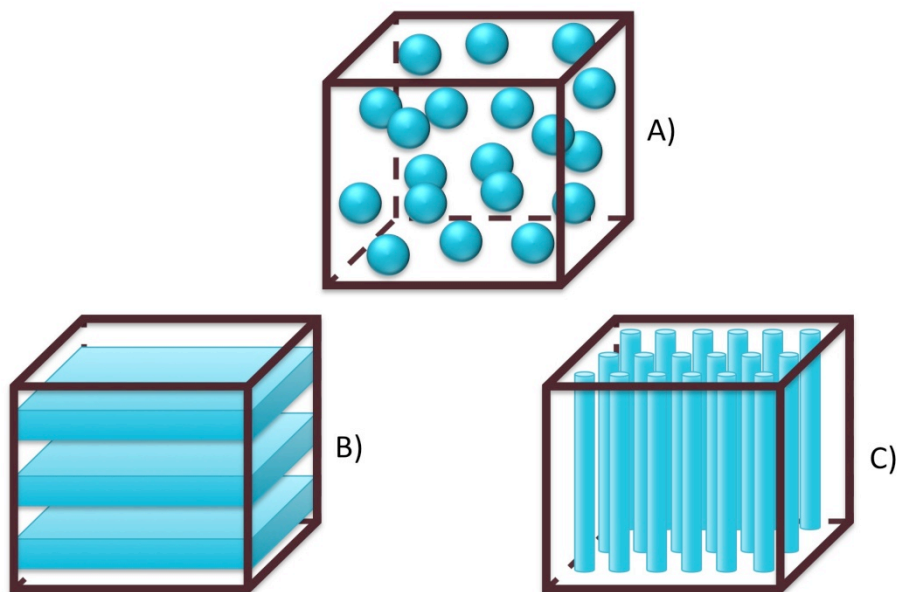


Figura 2.2.4 – Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. A) compósito particulado 0-3 B) Compósito laminado 2-2 e C) Compósito fibroso 1-3 [19].

Atualmente o compósito 0-3 é o mais fácil de ser sinterizado devido aos avanços das técnicas de sinterização obtidas no final do século XX. Até a década de 90, compósitos 0-3 eram muitos difíceis de serem sinterizados pois utilizava-se a técnica de solidificação unidirecional de compósitos eutéticos. Esta técnica, além de ser cara, era difícil de ser utilizada e as condições de sinterização também eram difíceis de serem mantidas. No começo da década de 90, o grupo de Newnham [19] conseguiu sinterizar compósitos cerâmicos pela técnica de mistura convencional de óxidos. Esta técnica é mais simples e eficiente, o custo efetivo era menor e, além disso,

tem a possibilidade de sinterização de fases com diferentes estruturas cristalinas.

Apesar da possibilidade de co-existência de propriedades multiferróicas, uma descrição detalhada de suas inter-relações ainda necessita ser mais bem estabelecida. Além do interesse despertado nos últimos anos, do ponto de vista científico, parte das pesquisas nessa área tem sido devotada a processos de produção e aplicações: compósitos, filmes finos e nanoestruturas, materiais para microeletrônica, materiais para fotônica, transdutores, sensores e atuadores.

Um dos principais candidatos é o sistema com estrutura perovskita, cerâmicas e $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$, ou PMN-PT, que apresentam coeficientes piezoelétricos duas vezes maiores do que os obtidos para cerâmicas de PZT, nas proximidades do contorno de fase morfotrópico ($x \sim 0,32$). Esse compósito foi recentemente estudado por Sheikh [20]. Nesse trabalho foi realizado um estudo sobre a influência da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) na matriz ferroelétrica de PMN-PT no qual o autor fez diversas análises variando a concentração de ferrita dentro do compósito. Para um concentração de 15% de ferrita, ele encontrou valores do coeficiente magnetoelétrico que chegam à 10 mV/cm.Oe. Apesar de serem baixos, esse é o primeiro relato de propriedades magnetoelétricas observado nesse tipo de sistema [20].

2.3- O Acoplamento Magnetoelétrico

A descoberta do efeito magnetoelétrico é marcado por dois eventos. O primeiro aconteceu em 1888 quando Röntgen observou que um material dielétrico ficava magnetizado quando era movido na presença de um campo elétrico [21]. O oposto também foi observado 17 anos depois, ou seja, que ocorria uma polarização do dielétrico quando este era movido em um campo magnético [22]. O outro evento que marca a descoberta do efeito ME foi os apontamentos feitos por Curie baseando-se nas simetrias cristalinas

presentes em um cristal, para explicar o comportamento ME de materiais, porém sem estarem se movendo em uma região com campo magnético ou campo elétrico [23]. Várias décadas se seguiram antes que as investigações teóricas e experimentais desse fenômeno apresentassem resultados combinados e bem-sucedidos. Isso ocorreu entre 1960 e 1961, com as publicações dos resultados de experimentos no sistema antiferromagnético Cr_2O_3 [24-27].

O efeito magnetoelétrico é devido ao acoplamento entre campos magnético e elétrico na matéria [28]. A energia livre de um sistema, com as contribuições do acoplamento entre campos elétrico e magnético, pode ser descrita como:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.2.1)$$

no qual, respectivamente, \mathbf{E} e \mathbf{H} são os campos elétrico e magnético; P^s e M^s são a polarização espontânea e a magnetização; ϵ e μ são as permeabilidade elétrica e permissividade magnética; e α , β e γ são os tensores associados ao acoplamento magnetoelétrico. Tanto a polarização como a magnetização do sistema pode ser obtida a partir da derivação parcial da energia livre F que leva, respectivamente, as expressões:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_k + \dots \quad (2.2.2)$$

e

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (2.2.3)$$

O tensor α corresponde à indução de polarização pela aplicação de um campo magnético (eq. 2.2.2) ou à indução de magnetização pela aplicação de um campo elétrico (eq. 2.2.3) e se refere ao efeito magnetoelétrico linear. Por ser o mais comumente estudado nos trabalhos de investigação, este

parâmetro é tratado apenas como sendo efeito magnetoelétrico (sem citar-se o termo “linear”), a despeito das contribuições de ordem superior (ligadas aos tensores β e γ [18]).

Em materiais monofásicos, os maiores coeficientes ME encontrados foram para o sistema LiCoPO_4 ($\alpha_{yx} = 30,6 \text{ ps m}^{-1}$ [29]), para filmes de YIG ($\sim 30 \text{ ps m}^{-1}$ [30]) e para o TbPO_4 ($\alpha_{aa} = 36,7 \text{ ps m}^{-1}$ [31]), mas considerados baixos para algum tipo de aplicação. Na verdade, a resposta ME é limitada pela relação [32]:

$$\alpha_{ij}^2 = \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (2.2.4)$$

De acordo com a eq. 2.2.4, o efeito magnetoelétrico terá intensidade considerável se o material for simultaneamente ferroelétrico e/ou ferromagnético. Entretanto são poucos materiais monofásicos que podem apresentar esta classe de multiferroísmo [33, 34]. Uma alternativa seria sintetizar um meio multi-fásico (compósitos), combinando propriedades individuais (anti) ferroelétricas e (anti) ferromagnéticas de cada fase para a geração do efeito magneto-elétrico ME. Os efeitos de soma e combinação de compósitos geram propriedades que são um resultado médio ou uma melhoria de efeitos já presentes nas fases constituintes. O efeito produto revela novas propriedades geradas pela interação entre as fases. Portanto, com a combinação adequada de compostos piezoelétricos e magnetostritivos [34, 35], compósitos podem ser utilizados para originar comportamento magnetoelétrico a partir de materiais que não apresentem o efeito ME. Um campo magnético aplicado ao compósito pode induzir deformação do material de fase magnetostrictiva que, por sua vez, estimulará a fase piezoelétrica a induzir uma polarização elétrica. De uma maneira geral, o efeito ME apresentado neste tipo de compósito pode ser descrito como [36]:

$$\text{Efeito ME} = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad (2.2.5 \text{ a})$$

ou

$$\text{Efeito ME} = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (2.2.5 \text{ b})$$

Neste caso, a deformação da fase ferromagnética da amostra em função do campo magnético pode ser escrita como [37]

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \epsilon^m \quad (2.2.6)$$

e para a fase ferroelétrica, a polarização em função da deformação da fase ferromagnética pode ser escrito como:

$$\frac{\partial P}{\partial S} = \epsilon \quad (2.2.7)$$

no qual S é a deformação, ϵ^m e ϵ são o coeficiente piezomagnético (ou magnetostrictivo) e coeficiente piezoelétrico respectivamente. Uma resultante para esse material bifásico pode ser caracterizada por:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k_c \epsilon^m \epsilon \quad (2.2.8)$$

no qual k_c é o fator de acoplamento entre as duas fases e pode variar entre 0 e 1 ($0 \leq k_c \leq 1$).

Embora a ideia de utilizar compósitos para a geração do efeito ME tenha surgido em 1948 [12] - antes mesmo da observação do comportamento ME intrínseco em compostos monofásicos - foi apenas em 1972, que a Phillips et al [38] cresceu o primeiro material ME artificial, combinando o ferroelétrico BaTiO_3 com o ferromagnético CoFe_2O_4 em um compósito eutético, por solidificação unidirecional. Devido à natureza complexa da interação ME entre as fases constituintes em materiais compósitos, a relação entre campo magnético aplicado e voltagem induzida no circuito de detecção

não é simplesmente linear como no caso de compostos monofásicos. Para a descrição apropriada dos mecanismos de acoplamento ME em compósitos (volumétricos), pelo menos seis variáveis diferentes devem ser consideradas para as propriedades magnéticas, elétricas e mecânicas, os quais são tensão T , deformação S , campo elétrico \mathbf{E} , deslocamento elétrico \mathbf{D} , campo magnético \mathbf{H} e indução magnética \mathbf{B} . Isto nos leva a uma resposta magnetoelastromecânica em compósitos volumétricos como:

$$\begin{pmatrix} \vec{S} \\ \vec{D} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s & -d^T & -q^T \\ d & \epsilon & \alpha \\ q & \alpha^T & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{T} \\ \vec{E} \\ \vec{H} \end{pmatrix} \quad (2.2.9)$$

Cálculos utilizando o modelo de campo médio com valores médios para as propriedades T , S , \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{B} , e com as diferenças entre os coeficientes sendo consideradas como flutuações, assim como introduzindo condições de contorno para a superfície do compósito, levam às soluções para os coeficientes constitutivos, incluindo o do efeito ME. Em materiais compósitos, o efeito ME é analisado pela aplicação de um campo magnético ac fraco (até aproximadamente 10 Oe), em frequências entre 100Hz e 1MHz, na presença de um alto campo magnético dc bias (até cerca de 10 kOe). A voltagem induzida é proporcional à amplitude do campo magnético ac. Isto estabelece uma analogia a resposta ME linear de compostos monofásicos, tal que um coeficiente ME do tipo:

$$\frac{dE}{dH} = \epsilon_0 \epsilon \alpha \quad (2.2.10)$$

que é geralmente descrito em termos da unidade $\text{mVcm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$, pode ser efetivamente definido para compósitos.

Capítulo 3

Amostras e Técnicas Experimentais

3.1- Amostras

Nesta dissertação estudou-se as propriedades magnéticas, magnetostrictivas e magnetoelétricas (compósitos) de ferritas e do compósito PMN- PT/ferrita

A fase ferroelétrica $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-xPbTiO}_3$, ou PMN-PT foi escolhida para a realização deste trabalho pois este material ainda foi pouco explorado no estudo do efeito ME em compósitos, restringindo-se apenas a forma monocristalina.

A fase ferromagnética estudada foi ferrita de níquel (NiFe_2O_4) ou NFO. Embora seja conhecido que ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) apresentem coeficientes magnetostrictivos superiores aos das ferritas de níquel, os compósitos FEM (ferroelétrico-magnéticos) preparados com cobalto têm revelado efeito magnetoelétrico fraco devido à reação química com a fase ferroelétrica/piezoelétrica (no caso, PZT) [39].

As amostras de ferrita de níquel foram preparadas segundo o processo de mistura convencional de óxidos. Foram sinterizadas amostras com diferentes temperaturas: 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C durante 4h.

Após a sinterização, as amostras foram cortadas em um formato retangular com 1 mm de espessura e 4 mm de largura.

Os compósitos foram sinterizados na proporção de 20% de ferrita e 80% de PMN-PT. Essa proporção foi estabelecida depois de uma busca na literatura na qual os maiores valores para o efeito magnetoelétrico foram obtidos em compósitos com essa condição de sinterização. Além disso, essa proporção de ferrita e piezolétrico minimiza a formação de uma fase secundária devido a difusão da fase ferromagnética na fase ferroelétrica.

As amostras de compósitos (PMN-PT/NFO) também foram sinterizadas em diferentes condições. Primeiramente foram estudados compósitos sinterizados pelo método tradicional de misturas de óxidos. Foram sinterizados amostras nas temperaturas de 1120°C e 1140 °C durante 4h. O segundo método de sinterização utilizado foi por densificação por prensagem uniaxial a quente. Nesse caso, as amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 950 °C, 1050 °C, 1080 °C, 1120 °C e 1140 °C sob uma pressão de 6MPa durante 30 minutos. Uma prensa uniaxial à quente da Thermal Inc. foi utilizada no GCFerr para a obtenção dos compósitos.

Depois de sinterizadas, as amostras foram cortadas em um formato retangular com 1 mm de espessura e 4 mm de largura. Além disso, as amostras de compósitos passaram por um processo de polarização da fase ferroelétrica. Isso é feito aplicando-se uma diferença de potencial entre duas faces da amostra. Esse processo faz com que ocorra o alinhamento, ou crie uma direção preferencial, dos domínios ferroelétricos da amostra, favorecendo o surgimento de efeitos macroscópicos da piezoelectricidade.

As amostras foram produzidas e polarizadas no Grupo de Cerâmica Ferroelétricas pela Profa. Dra. Ducinei Garcia e pelo estudante de doutorado Fabio L. Zabotto, que também realizaram a caracterização estrutural e morfológica das amostras para garantir a sua qualidade, bem como permitir a produção de novas de acordo com os resultados obtidos. Os pós de cada fase foram analisados segundo suas propriedades principais: composição química, forma e distribuição de tamanho de partícula, e forma e distribuição de tamanho de aglomerados.

A Figura 3.1.1 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de ferritas sinterizadas convencionalmente. Pela figura é possível observar que o tamanho médio dos grãos de ferritas aumenta com a temperatura de sinterização. Além disso, a densidade relativa (comparação entre a densidade teórica e experimental obtida através do método de Arquimedes) das amostras aumenta até a amostra sinterizada a 1150 °C e depois diminui para a amostra sinterizada a 1200 °C. Isso pode estar relacionado com o aumento do tamanho do grão, ou seja, quanto maior o tamanho, menor será o fator de empacotamento dos grãos.

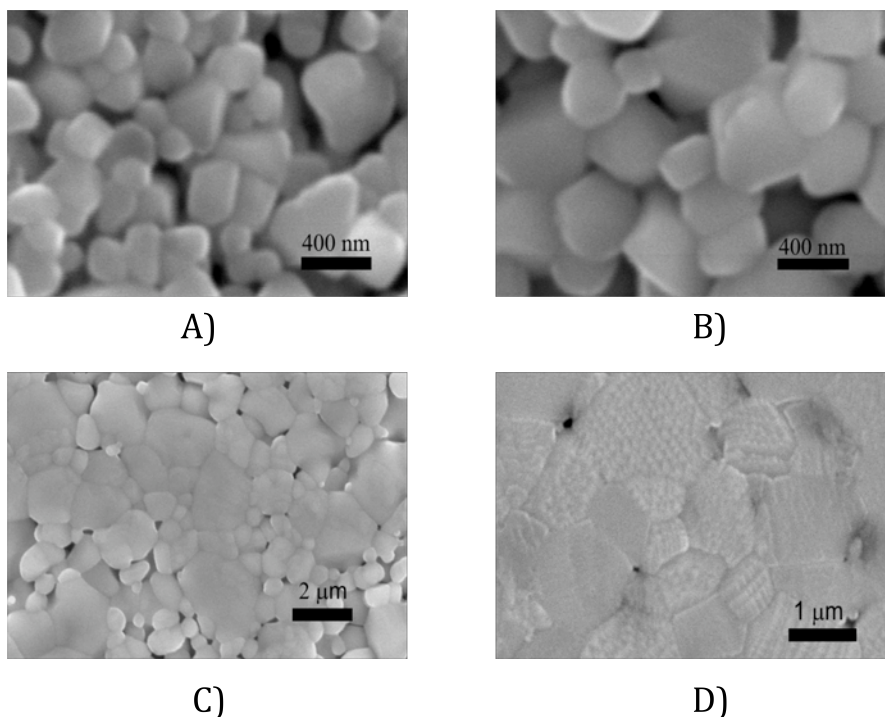


Figura 3.1.1- MEV das amostras de ferritas sinterizadas convencionalmente à A) 1000 °C, B) 1100 °C, C) 1150 °C e D) 1200 °C. As densidades relativas das amostras e tamanho médio de grão são 90% e 0.3 μm, 95.1% e 0.6 μm, 98.3% e 1.4 μm, 93.3% e 2 μm respectivamente.

A Figura 3.1.2 mostra a microscopia eletrônica de varredura das amostras de PMN-PT/NiFe₂O₄. Os pontos mais escuros mostram a distribuição da fase ferromagnética dentro da matriz, que é a parte mais clara da figura. Observe que o menor valor da densidade relativa é o da amostra sinterizada à 950 °C, 92%, e o maior valor é o da amostra sinterizada à 1050 °C, 98%. O baixo valor encontrado da amostra sinterizado 950 °C pode ser devido a formação de microporos entre as fases do compósito. Espera-se, a

princípio, que o aumento da temperatura de sinterização diminua a quantidade de poros formados, porém, esse aumento pode levar a formação de uma fase secundária no composto devido a difusão da fase ferromagnética dentro da matriz ferroelétrica como visto da Figura 3.1.2 D no qual quase não se vê aglomerados de ferrita. Essa informação foi reforçada através de medidas de raio X.

A caracterização estrutural realizada indica que as amostras são de boa qualidade devido aos altos valores encontrados para a densidade relativa, que indica a relação entre a densidade medida e a densidade teórica esperada.

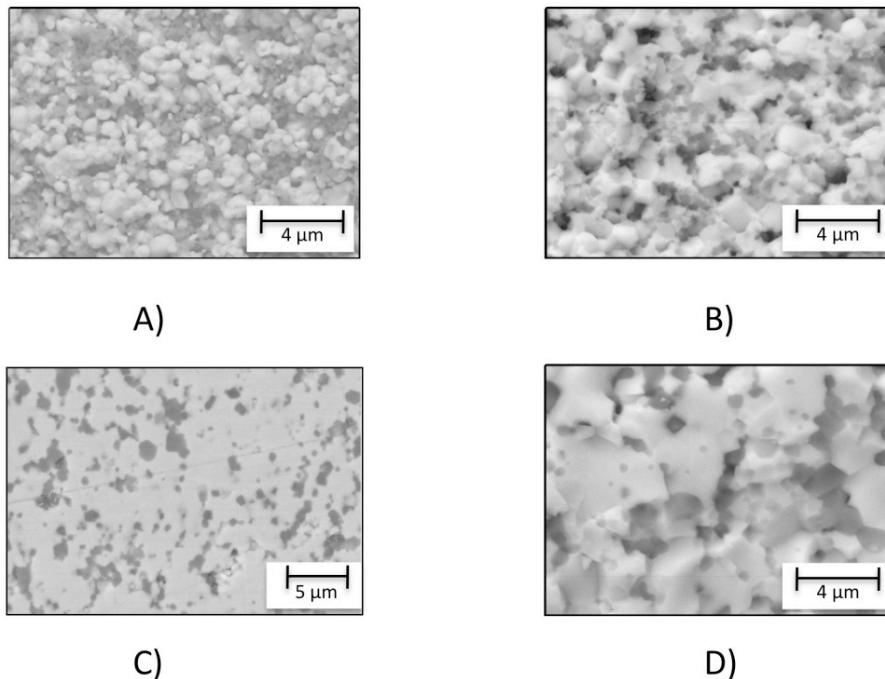


Figura 3.1.2- MEV das amostras de compostos sinterizados por prensagem a quente à A) 950 °C, B) 1050 °C, C) 1120 °C e D) 1140 °C. Os pontos mais escuros representam a distribuição da ferrita dentro da matriz ferroelétrica. As densidade aparentes das amostras são 92%, 98%, 96.8% e 96.5% respectivamente.

3.2- Técnica de Medida de Magnetoestricção

3.2.1 – Funcionamento da Técnica

A técnica de dilatometria utilizando uma célula capacitiva é utilizada com grande sucesso em ligas de metais como Cu [40], Ag, [41], Au [41], Al [41]. Em particular essa técnica também é utilizada para detectar os efeitos de campo magnético na expansão térmica (magnetoestricção), extensivamente aplicada por Fawcett [42, 43] em ligas de Cr, que apresentam uma contração do parâmetro de rede na temperatura de Néel.

Na presente dissertação, utilizou-se uma célula capacitiva construída durante nosso trabalho de iniciação científica e aperfeiçoada ao longo do mestrado. O sistema foi desenvolvido a partir de um modelo elaborado por de Camargo et al. [44], que utiliza a técnica de medida de capacitância com três terminais. O esquema da montagem experimental feita por Camargo está representado na Figura 3.2.1. A capacitância da célula é determinada pela técnica de 3 terminais. Nela as capacitâncias provenientes do conjunto formado pela placa 1 e a parte externa 3 e também pela placa 2 com a parte externa 3 (C13 e C23 respectivamente) são eliminadas aterrando-se a parte externa da célula (parte 3).

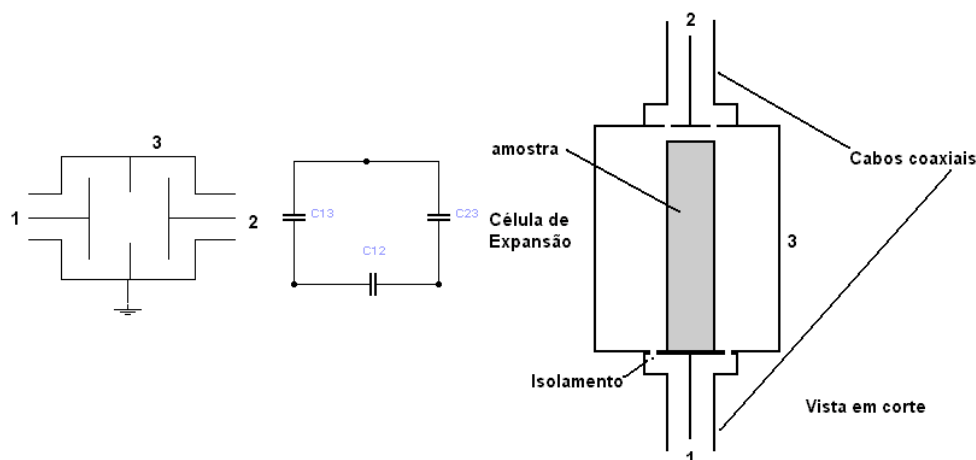


Figura 3.2.1- Esquema da célula de expansão térmica desenvolvida por Camargo et al.

A célula de capacitância desenvolvida neste trabalho é constituída basicamente por 3 partes (Figura 3.2.2): corpo (base) da célula, placas capacitivas e região da amostra. O corpo da célula é dividido em duas partes que se unem através de uma rosca. Além de abrigar as partes internas, a base também funciona como uma gaiola de Faraday, bloqueando as interferências eletromagnéticas externas. Outra característica da base é a possibilidade de poder-se ajustar a célula ao tamanho da amostra.

As placas capacitivas e a região da amostra são o grande diferencial do sistema montado. Em uma célula convencional (Figura 3.2.1), a amostra é um dos lados de um capacitor de placas paralelas. Com isso, é necessário que a amostra seja condutora e, principalmente, que ela tenha uma geometria simples, de preferência cilíndrica. Isso porque a variação da amostra é calculada a partir da variação da capacitância da célula. Em um sistema cuja geometria não seja simples, a expressão da capacitância em função da distância que separa as duas placas torna-se muito complexa. No sistema desenvolvido esse problema se torna desprezível, uma vez que não é preciso que a amostra seja condutora nem que tenha uma geometria simples (Figura 3.2.2).

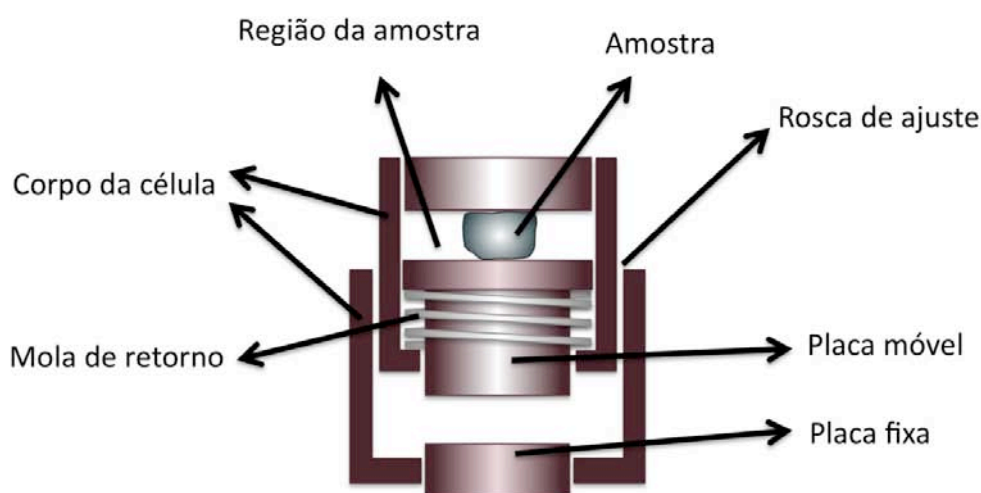


Figura 3.2.2 – Representação esquemática da célula capacitiva desenvolvida no laboratório.

O funcionamento da célula é simples. A amostra é colocada em contato com uma placa capacitiva móvel (Figura 3.2.3). O outro lado da amostra apoiada em uma tampa que é presa à base da célula. Uma mola não magnética faz com que a placa móvel sempre esteja em contato com a amostra, pressionando-a sobre uma tampa presa ao corpo da célula (Figura 3.2.3).

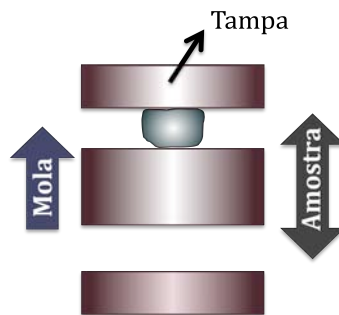


Figura 3.2.3 – Representação da função da mola. A amostra é colocada em contato com uma placa móvel e uma tampa. A mola mantém a placa encostada na amostra independente se há um movimento de contração ou expansão.

A variação do comprimento, ΔL , que pode ser uma contração ou uma dilatação, causada ao aplicar-se um campo magnético (ou alterar a temperatura do sistema) na amostra, move uma das placas do capacitor. Essa alteração da posição da placa causa uma alteração da capacitância, ΔC , da célula (Figura 3.2.4).

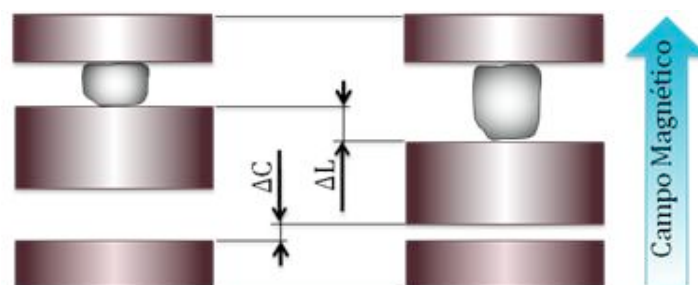


Figura 3.2.4 – Representação do funcionamento da célula. A variação ΔL na espessura da amostra causada pela aplicação de campo magnético ou variação de temperatura, altera a posição de uma das placas de um capacitor causando uma variação de capacitância ΔC . A partir da capacitância, calcula-se a variação do comprimento da amostra.

A capacitância da célula é medida por uma década capacitiva de frequência fixa da Andeen-Hagering modelo 2500A com precisão de 1×10^{-7} pF. Após a medida da capacitância pode-se determinar o coeficiente de expansão térmica (ou coeficiente magnetostrictivo) da amostra ($\Delta d/d$) a partir da solução numérica da expressão:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \left(1 + \frac{d}{\pi R} \ln \left(\frac{2\pi R}{d} \right) - \frac{d}{\pi R} \right) \quad (3.1)$$

na qual d é o espaçamento das placas, R é o raio e A é a área da placa capacitiva respectivamente. A célula capacitiva foi instalada em um acessório do sistema PPMS- 6000 – Quantum Desing, do GSM, que dispõe de um magneto supercondutor de 90.000 Oe e range de temperatura que vai de 1.8 à 350 K. A Figura 3.2.5 representa como é montagem experimental da célula dentro do PPMS. A ligação entre a célula e o equipamento de medida é feito por cabos coaxiais que são ligados através de conectores de forma a isolar a parte interna do equipamento.

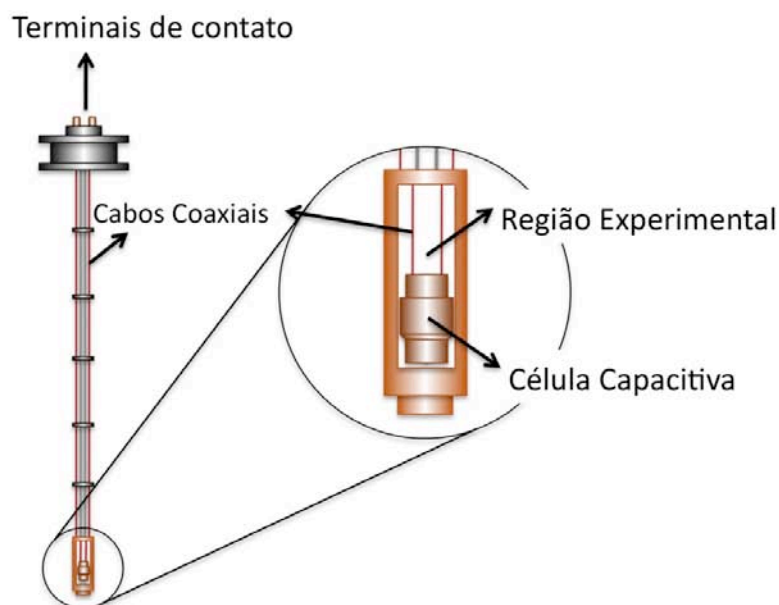


Figura 3.2.5 – Montagem experimental da célula dentro do PPMS. A célula é colocada na base de uma vareta desenvolvida pela *Quantum Desing* e é conectada com os instrumentos de medida através de cabos coaxiais. A vareta tem a função de isolar a região interna do sistema da região externa. A ligação é feita através de terminais BNC.

Nesse sistema é possível medir deslocamentos de até 10^{-9} m. Essa precisão foi estimada a partir da medida da capacitância em função do campo magnético aplicada com a célula vazia. As oscilações da medida foram correspondentes à variações de comprimento menores que 10^{-9} m. A Figura 3.2.6 mostra o projeto da célula:

A interface entre o computador e os equipamentos utilizados para a realização das medidas, PPMS e ponte de capacitância, é feita via interface GPIB. É utilizado um programa por nós desenvolvido na plataforma HP-VEE.

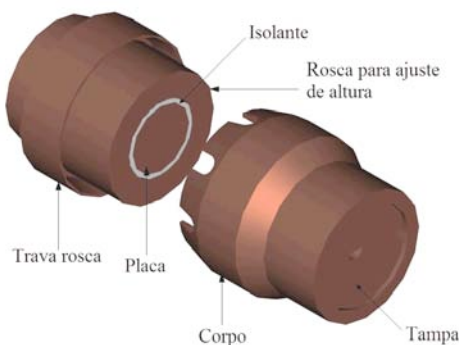


Figura 3.2.6- Projeto da célula para medidas de expansão térmica e magnetoestricção desenvolvida no GSM.

3.2.2 – Procedimentos para realização das medidas de magnetoestricção

Primeiramente a amostra é colocada dentro da região experimental e presa com uma fita adesiva de dupla face. Isso impede que a amostra saia da região central da célula.

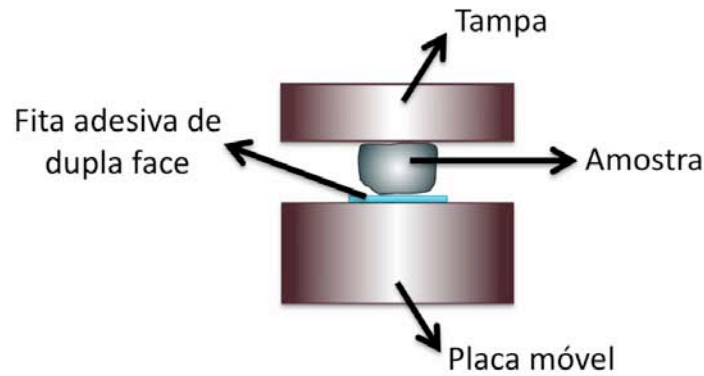


Figura 3.2.7 – Fixação da amostra dentro da célula capacitiva. A amostra é presa com a placa móvel através de uma ajustea adesiva de dupla face. A outra face da amostra fica em contanto com a tampa da célula.

Lembrando que a capacitância é inversamente proporcional ao espaçamento entre as placas, equação 3.1, para uma mesma variação de comprimento ΔL , é possível encontrar dois valores para a variação da capacitância ΔC , dependendo da separação inicial entre as placas (Figura 3.2.8). Se a capacitância inicial for muito baixa (espaçamento entre as placas grande), ΔC será muito pequeno, mas se a capacitância inicial for muito grande (espaçamento entre as placas pequeno), as placas estarão muito próximas logo ΔC será maior.

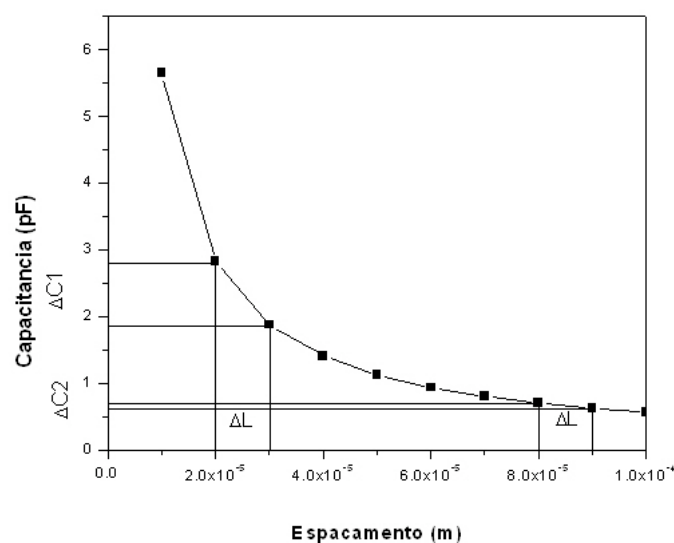


Figura 3.2.8 – Gráfico da capacitância em função do espaçamento de um capacitor de placas paralelas (equação 3.1).

Porém se o espaçamento for menor que a variação da amostra, pode acontecer das placas se tocarem. Nesse caso as placas estarão em curto-circuito e não será possível realizar a medida. Devido a essa característica, depois de colocada a amostra dentro da célula, ajusta-se a capacitância do sistema, girando as duas partes da base, de forma esta fique em torno de 7 pF. Esse procedimento maximiza a sensibilidade da medida

Geralmente o efeito magnetoestrictivo é expresso em função da variação relativa do comprimento da amostra dL/L no qual dL/L é da ordem de 1×10^{-5} . Uma amostra com 1 mm de espessura terá aproximadamente variações do comprimento da ordem de 1×10^{-8} m. Isso equivale a variações de capacitância da ordem de 2.5×10^{-3} pF.

3.3- Técnica de Medida do Efeito Magnetoelétrico

3.3.1-Funcionamento da técnica

A medida do efeito magnetoelétrico consiste em aplicar um campo magnético AC e variar o campo magnético DC enquanto mede-se diretamente a tensão induzida na amostra. Para realização dessa medida, foram montados dois sistemas. O primeiro é acoplado ao PPMS que utiliza uma bobina supercondutora para gerar o campo DC. Com isso, é possível realizar medidas varrendo o campo de 0 à 90000 Oe e variar a temperatura de 1.8 à 300 K. O segundo sistema é montado em um par de bobinas como fonte de campo magnético de um magnetômetro de amostras vibrante – VSM. Nesse caso, só é possível realizar medidas aplicando campos de até 10000 Oe e em temperatura ambiente, 300 K.

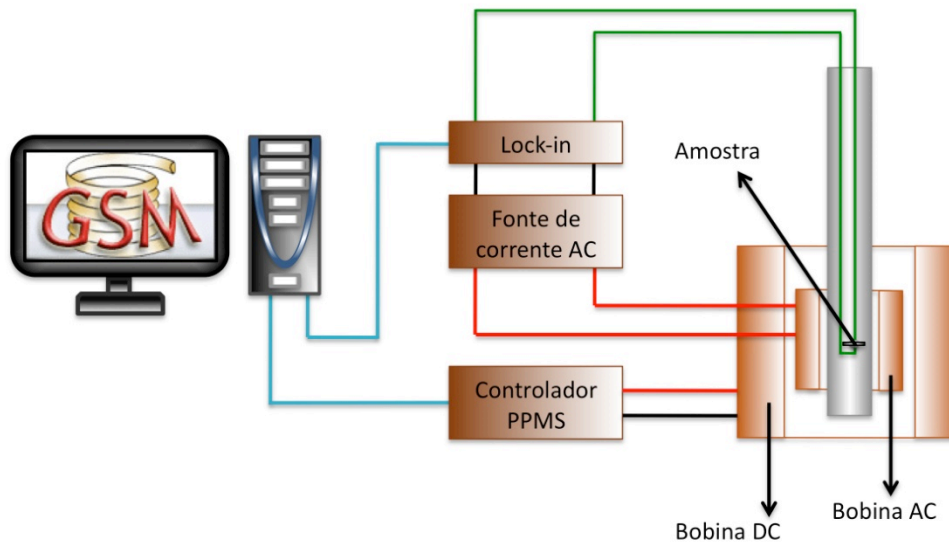


Figura 3.3.1 - Esquema da técnica de medida do efeito ME utilizando a montagem experimental no PPMS.

A montagem experimental é semelhante nos os dois casos. O que difere é como o campo DC é aplicado. Em um sistema o campo DC e a temperatura são controlados automaticamente pelo PPMS no qual só é preciso enviar um comando de ajuste de campo e temperatura e começar a realizar a medida. No caso da bobina do VSM, é preciso fazer o controle “manual” do campo através do programa de medida. Para isso, são utilizados conversores DC-AC para comandar a saída de corrente de uma fonte DC que alimenta as bobinas do equipamento.

A semelhança entre os dois sistema está no processo de geração de campo AC. Para isso, uma fonte de corrente AC amplifica um sinal AC proveniente de um lock-in. Esse sinal então vai para uma bobina que será responsável por gerar um campo magnético AC. Quando o experimento é realizado no PPMS, é utilizado uma bobina feita pela Quantum Design que foi projetada para realizar medidas de suscetibilidade magnética AC. Com essa bobina é possível aplicar campos AC de até 15 Oe de amplitude e frequência de até 2000 Hz.

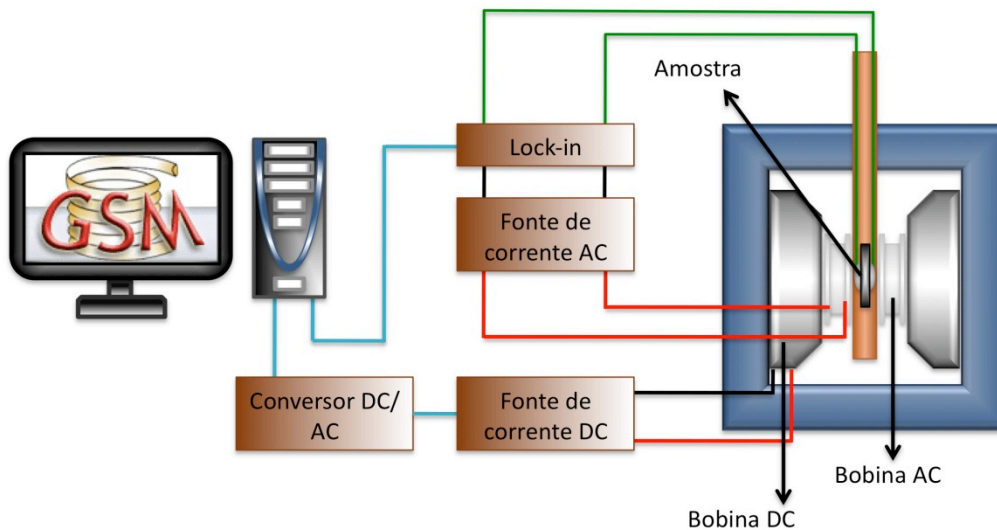


Figura 3.3.2 - Esquema da técnica de medida do efeito ME utilizando a montagem experimental no VSM.

Para realização de medidas do efeito magnetoelétrico no VSM, foi projetada e construída uma bobina para geração de campo AC. Essa bobina é constituída por um par de bobinas de Helmholtz no qual cada bobina contém um núcleo feito de poliacetal e com enrolamento de fio de cobre. Nesse caso, é possível aplicar campos AC de até 8 Oe de amplitude e 2000 Hz de frequência. Além disso, a montagem experimental feita no VSM permite a realização de medidas variando o ângulo formado entre o vetor polarização elétrica da amostra e o vetor do campo magnético DC.

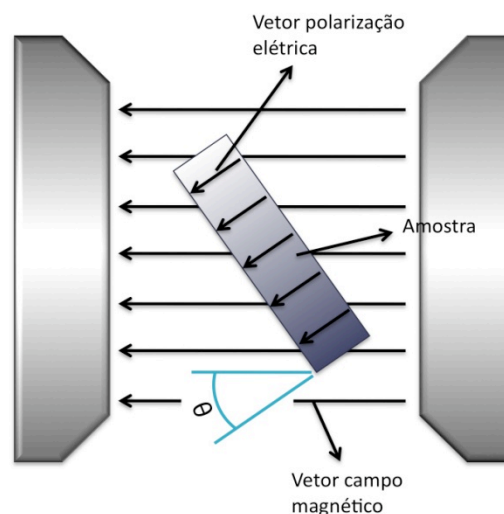


Figura 3.3.3 – Representação do ângulo (θ) formado entre o vetor polarização elétrica e o vetor campo magnético.

A amostra é colocada dentro do equipamento e fica isolada termicamente do meio externo. A tensão induzida na amostra então é medida diretamente pelo Lock-in onde esse, e todo o resto do sistema, são monitorados por um computador.

3.3.2 – Procedimentos para realização das medidas de efeito magnetoelétrico

Para realizar a medida de efeito magnetoelétrico, primeiramente é evaporado uma fina camada de ouro sobre as superfícies paralelas da amostra para as quais o vetor polarização é perpendicular. Em seguida, é colado um fio de cobre sobre as superfícies nas quais foi depositado ouro. Essa colagem é feita utilizando tinta epox prata mantendo a amostra em temperatura ambiente por 24h.

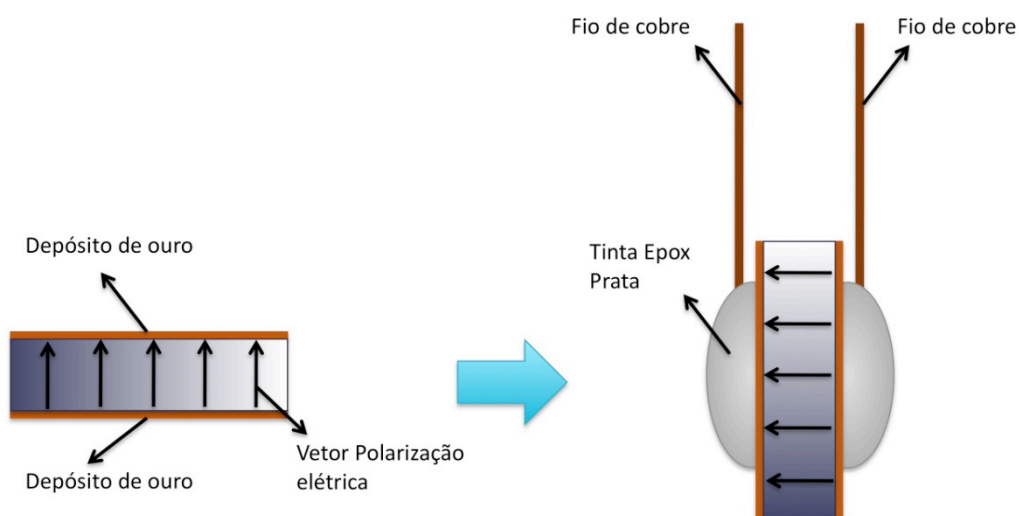


Figura 3.3.4 – Preparação da amostra para realização de medidas de efeito magnetoelétrico. Primeiramente deposita-se uma fina camada de ouro nas superfícies da amostra (esquerda) em seguida são colados os fios de contato utilizando tinta epox prata.

Após a colocação dos contatos, a amostra é colocada no suporte de medida que depende do tipo de equipamento a ser utilizado. Para as medidas realizadas no PPMS, a amostra é colocada dentro de um canudo

plástico e presa com linha de algodão (Figura 3.3.5). Foi adaptado uma vareta de fibra de carbono desenvolvida pela Quantum Design utilizada no módulo ACMS responsável pelas medidas de magnetização e suscetibilidade. Os fios que foram colados na amostra então é soldado à cabos criogênicos utilizando uma solda de estanho. A ligação entre o interior da região de medida e a região externa é feita através um Stupakov na qual o cabo de saída do Stupakov é ligado ao instrumento de medida através de um conector BNC.

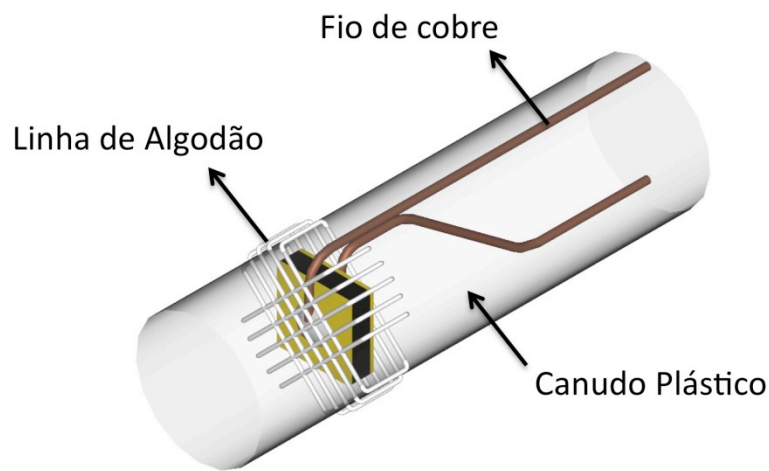


Figura 3.3.5 – Detalhe da fixação da amostra para realização de medidas de efeito magnetoelétrico no PPMS.

Quando a medida é realizada no VSM, são efetuados os mesmos procedimentos de deposição de ouro e colagem de contatos. A diferença é que a vareta utilizada é feita de dois materiais: a ponta na qual a amostra é colocada é feita de celeron e o restante da vareta é feita de aço inox. A amostra é colada diretamente no celeron utilizando cola de silicone. Esse procedimento serve para deixar a amostra fixa para esta não vibre com a aplicação de campo magnético AC (Figura 3.3.6). Os fios então são soldados à cabos criogênicos utilizando solda de estanho e são ligados à um conector comum, no topo da vareta. O instrumento de medida é ligado ao sistema utilizando cabos blindados até o conector na saída da vareta.

Após a colocação das amostras nas respectivas varetas, a execução das medidas é a mesma em ambos os equipamentos. Primeiramente aplica-se o campo AC na amplitude e frequência desejados. Esse processo é feito

em três passos para não sobrecarregar a fonte de corrente AC. Em seguida faz-se uma rampa de campo DC e ao mesmo tempo mede-se a tensão AC em fase com a frequência de excitação AC da amostra.

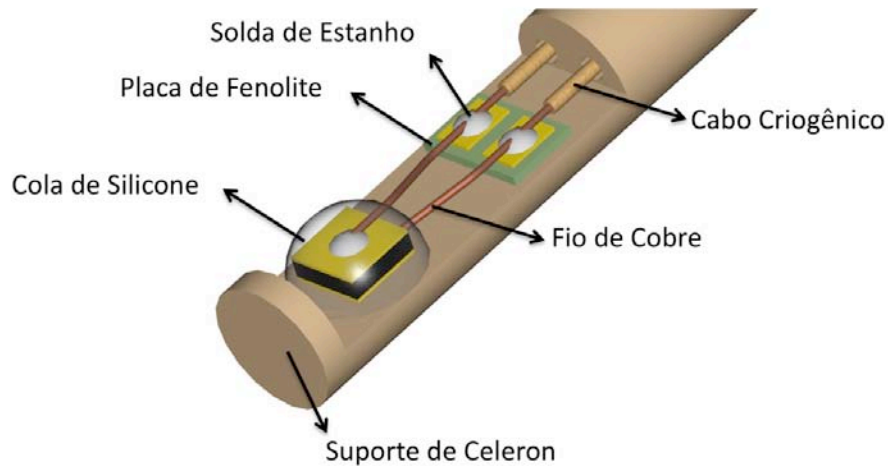


Figura 3.3.6 – Detalhe da fixação da amostra para realização de medidas do efeito magnetoelétrico no VSM

O resultado no final desse processo é uma curva de tensão induzida na amostra em função do campo magnético aplicado. Para se encontrar o valor do coeficiente magnetoelétrico, dividi-se o valor da tensão induzida pelo produto da espessura da amostra e do amplitude do campo AC aplicado (equação 3.2)

$$\alpha = \frac{V_{\text{induzido}}}{H_{AC}d} \quad 3.2$$

no qual d é a espessura da amostra. Essa expressão surge da derivada do campo elétrico com relação ao campo magnético aplicado [45].

3.4- Magnetometria

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro desenvolvido pela *Quantum Design: Physical Properties Measurement System (PPMS-6000)*. Este equipamento permite realizar diversos tipos de medidas tais como resistividade Hall, transporte elétrico AC e DC, magnetometria.

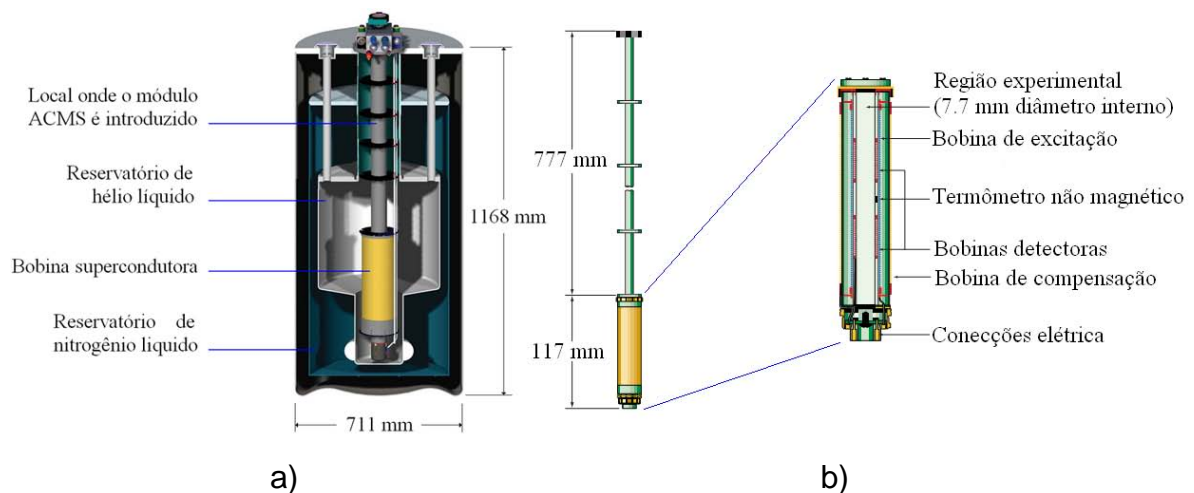


Figura 3.4.1- Corte transversal do criostato a) e módulo de magnetometria b)

A plataforma principal (Figura 3.4.1 a) é constituída de um criostato que opera na faixa de temperaturas entre 1,8 a 350 K controlada por um fluxo de gás He, e uma bobina supercondutora que atinge campos magnéticos de até 9 T. Para a realização das medidas de magnetização e suscetibilidade é acoplado um módulo à plataforma principal (Figura 3.4.1 b) que é constituído por um conjunto de bobinas de detecção, de geração (campo AC) e por um termômetro não magnético.

As amostras são colocadas dentro de um canudo plástico e presa à uma vareta de fibra de carbono (3.4.2). A vareta junto com a amostra é inserida no sistema ACMS e é sustentada por um motor que é responsável pela movimentação da amostra.

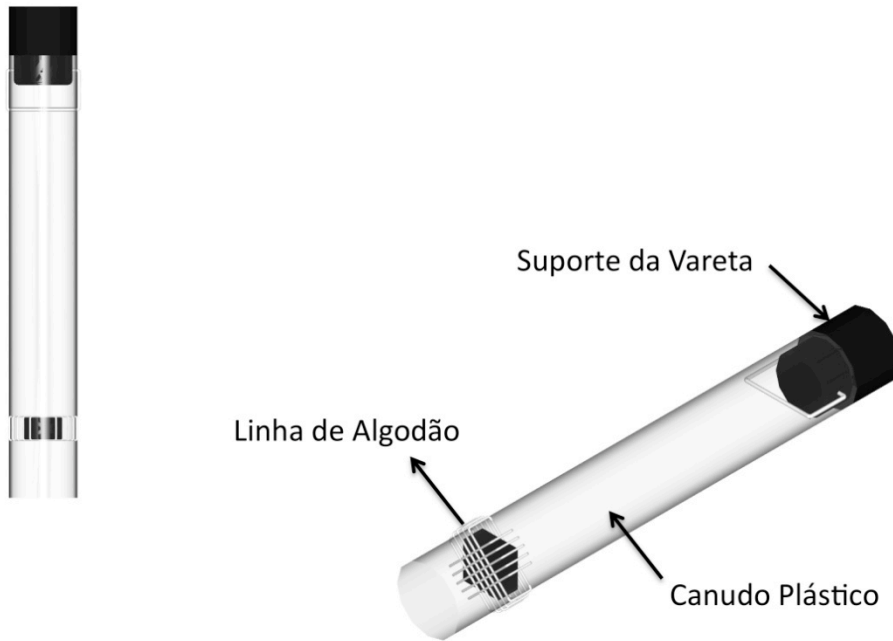


Figura 3.4.2 – Detalhe da fixação da amostra para medidas de magnetometria. A amostra é colocada dentro de um canudo plástico e presa com linha de algodão.

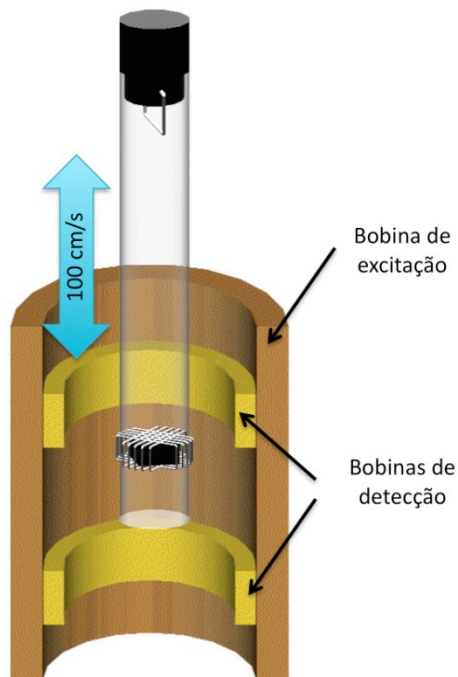


Figura 3.4.3 – Funcionamento da técnica de magnetometria por extração. A amostra magnetizada é excursionada entre duas bobinas de detecção. Pela lei de indução de Faraday, a amostra induz uma corrente no conjunto de bobinas que é convertida em magnetização pelo sistema.

As medidas de Magnetização DC são realizadas por extração. Ao mover a amostra magnetizada através das bobinas uma tensão é induzida nas bobinas detectoras, de acordo com a lei de Faraday. A amplitude do sinal é proporcional ao momento magnético e à velocidade de extração, na qual atinge 100 cm/s, o que aumenta significativamente o sinal, se comparado com outros sistemas de magnetometria por extração. A rápida extração também reduz erros provenientes de efeitos dependentes do tempo e permite realizar várias extrações a cada medida para efetuar médias (Figura 3.4.3).

Capítulo 4

Resultados

4.1- Medidas de Magnetização

Nas medidas de magnetização foram analisados os comportamentos da magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo em função da temperatura de sinterização das amostras. Também foi analisado se o tipo de processo, síntese convencional (S.C.) e densificação por prensagem a quente (P.Q.), influenciam nas propriedades magnéticas das amostras.

Primeiramente estudou-se o comportamento magnético das amostras de ferritas. A Figura 4.1.1 compara a curva de magnetização em função do campo magnético em 300 K para amostras de NiFe_2O_4 com os diferentes temperaturas de sinterização. Os maiores valores obtidos para a magnetização de saturação foram para as amostras sinterizadas por prensagem a quente a 1150 °C e sinterizada convencionalmente a 1150 °C com valores próximos a 46 emu/g e 45 emu/g respectivamente para campos magnéticos aplicados da ordem de 2000 Oe. Os valores para as amostras S.C. a 1100 °C e 1000 °C foram menores, 41 emu/g e 43 emu/g, porém muito próximos aos valores das amostras sinterizadas em temperatura mais alta. Os valores da magnetização remanente, assim como os valores do campo coercivo, são pequenos e diminuem com o aumento da temperatura de síntese, indo de 6 emu/g e 83 Oe respectivamente para a amostra S.C. 1000 °C e indo próximo a 0 emu/g e 5 Oe para a amostra P.Q. 1150 °C (Tabela 4.1.1).

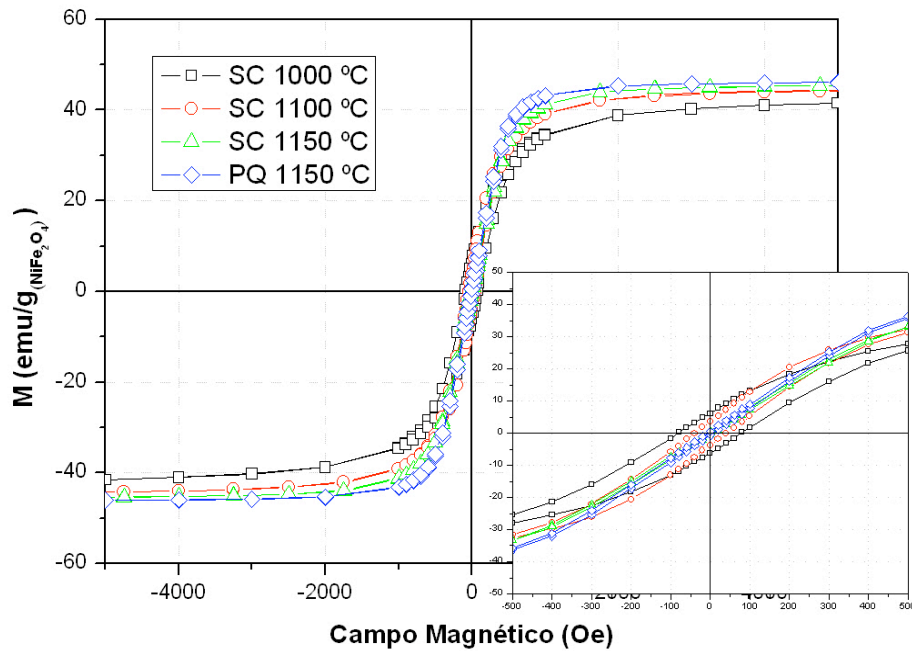


Figura 4.1.1- Magnetização em função do campo magnético aplicado à 300 K para amostras de NiFe_2O_4 sinterizados convencionalmente em 1000 °C, 1100 °C e 1150 °C e NiFe_2O_4 sinterizado por prensagem a quente à 1150°C.

Esses valores são maiores que os encontrados na literatura, que chega à 35 emu/g para campos magnéticos da ordem de 2000 Oe [46], indicando que as amostras são de boa qualidade e que o processo de síntese não altera as propriedades magnéticas das amostras.

| Temperatura de Sinterização | Magnetização de Saturação (emu/g _{NFO}) | Magnetização Remanente (emu/g _{NFO}) | Campo Coercivo (Oe) |
|-----------------------------|---|--|---------------------|
| S.C. 1000 °C | 42.1 | 6 | 83 |
| S.C. 1100 °C | 44.7 | 4 | 40 |
| S.C. 1150 °C | 45.5 | 0.4 | 8 |
| P.Q. 1150 °C | 46.1 | 0.6 | 5 |

Tabela 4.1.1- Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300 K das ferritas sinterizadas em diferentes temperaturas.

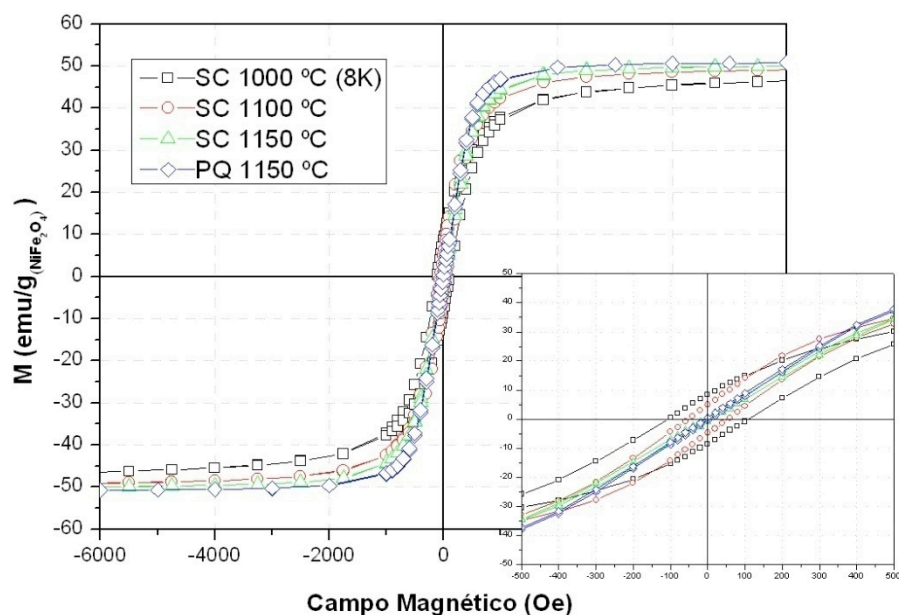


Figura 4.1.2- Magnetização em função do campo magnético aplicado à 5 K para amostras de NiFe_2O_4 sinterizados convencionalmente em 1000 °C, 1100 °C e 1150 °C e NiFe_2O_4 sinterizado por prensagem a quente à 1150°C

A curva de magnetização em função do campo magnético aplicado realizada à 5 K pode ser visto na Figura 4.1.2. Pela figura é possível observar que a curva é semelhante à obtida a 300 K.

| Temperatura de Sinterização | Magnetização de Saturação ($\text{emu/g}_{\text{NFO}}$) | Magnetização Remanente ($\text{emu/g}_{\text{NFO}}$) | Campo Coercivo (Oe) |
|-----------------------------|---|--|---------------------|
| S.C. 1000 °C – 8K | 47.3 | 9 | 105 |
| S.C. 1100 °C | 49.5 | 5 | 52 |
| S.C. 1150 °C | 50.1 | 0.7 | 9 |
| P.Q. 1150 °C | 50.9 | 0.4 | 4 |

Tabela 4.1.2- Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 5 K das ferritas sinterizadas em diferentes temperaturas.

Os valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo semelhantes aos que os observados à 300 K (Tabela 4.1.2).

A medida de magnetização em função do campo magnético dos compósitos pode ser visto na Figura 4.1.3. Igualmente feito para as ferritas, também foram realizadas medidas de amostras sinterizadas em diferentes

temperaturas. Pelo gráfico pode-se observar que a amostra que obteve a maior magnetização de saturação foi a amostra P.Q. à 950 °C atingindo o 27.5 emu/g_{NFO}.

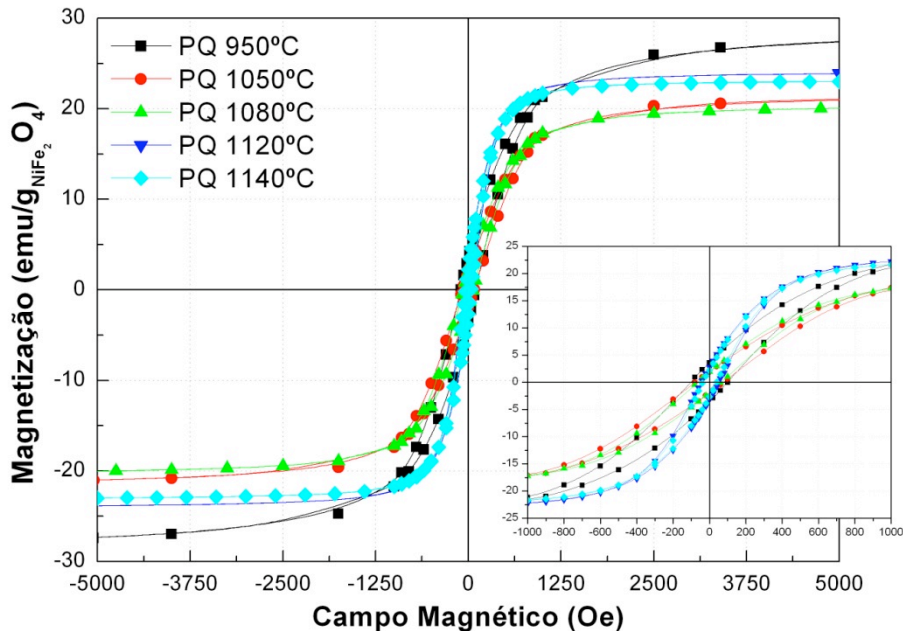


Figura 4.1.3 - Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para amostras de PMN-PT/NiFe₂O₄ sinterizado por prensagem a quente à 950 °C, 1050 °C, 1080 °C, 1120 °C e 1140 °C.

A amostra de menor valor de magnetização de saturação foi a P.Q. à 1080 °C com valor de 20.1 emu/g_{NFO} (Tabela 4.1.3). Os valores máximos obtidos para a magnetização remanente e campo coercivo para os compósitos são próximos aos valores obtidos para as ferritas puras, 4 emu/g_{NFO} e 100 Oe respectivamente contra 6 emu/g_{NFO} e 83 Oe da ferrita pura. O pequeno aumento no campo coercivo do compósito pode estar associado ao contorno de grão das porções de ferrita dentro da matriz piezoelétrica.

Quando comparados (Figura 4.1.4), os valores obtidos mudam de 45 emu/g, da ferrita pura, para 27.5 emu/g_{NFO}, o que representa uma variação de 61,1%.

| Temperatura de Sinterização (°C) | Magnetização de Saturação (emu/g _{NFO}) | Magnetização Remanente (emu/g _{NFO}) | Campo Coercivo (Oe) |
|----------------------------------|---|--|---------------------|
| 950 | 27.5 | 4 | 100 |
| 1050 | 21.1 | 2 | 80 |
| 1080 | 20.1 | 2 | 80 |
| 1120 | 23.7 | 3 | 60 |
| 1140 | 25.8 | 3.1 | 40 |

Tabela 4.1.3- Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300 K dos compósitos sinterizados em diferentes temperaturas.

Essa diminuição pode estar associado à difusão da fase ferromagnética (ferrita) dentro da matriz piezoelétrica (PMN-PT) dando a formação de uma fase intermediária que altera o valor da magnetização (Figura 3.1.2-D). Apesar disso, os valores obtidos continuam sendo bons, o que indica que a amostra sinterizada tem uma excelente qualidade magnética.

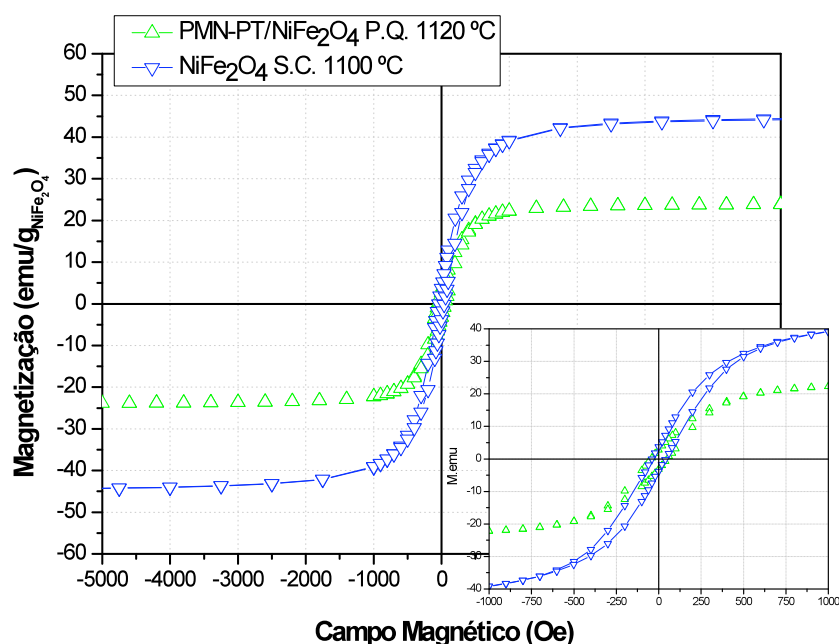


Figura 4.1.4 – Comparação da medida de magnetização em função do campo magnético de amostras de ferrita pura sinterizada convencionalmente à 1100° C e do compósito PMN-PT/NiFe₂O₄ sinterizado a 1120 °C.

4.2- Medidas de efeito magnetoelétrico

As medidas magnetoelétricas serviram para determinar o acoplamento magnetoelétrico entre as fases do compósito. Primeiramente analisou-se o comportamento do efeito magnetoelétrico em função da diferença de potencial utilizada na polarização de uma amostra de PMN-PT/NiFe₂O₄ P.Q. sinterizado à temperatura de 1050 °C (Figura 4.2.1).

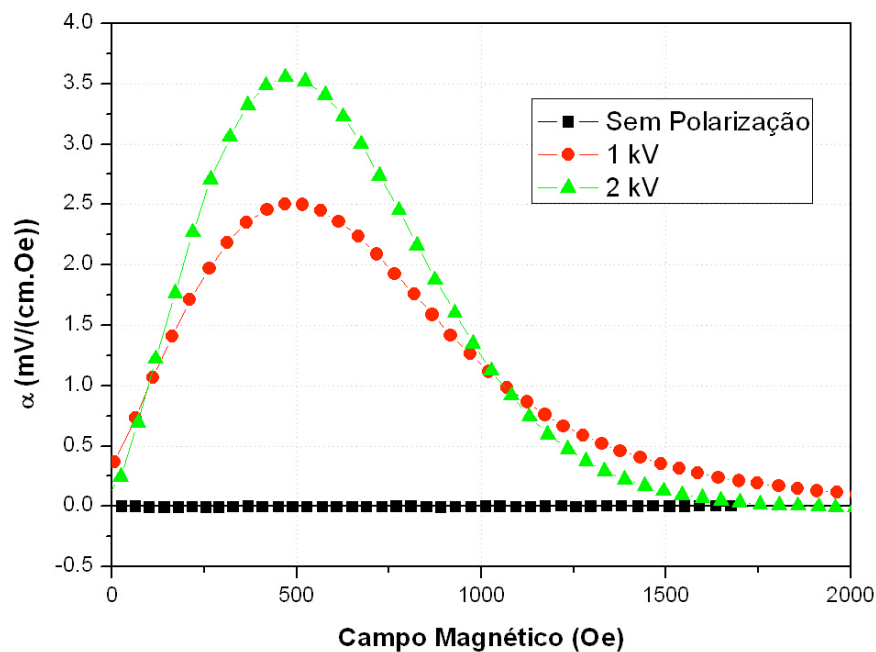


Figura 4.2.1 – Comparação do efeito magnetoelétrico do compósito PMN-PT/NiFe₂O₄ sinterizado à 1050 °C com diferentes condições de polarização com campo AC de 10 Oe e 1000 Hz em 300 K.

Na Figura 4.2.1 é possível observar que não há tensão induzida na amostra que não foi polarizada. Esse resultado era o esperado, uma vez que, para a existência de um efeito magnetoelétrico macroscópico, é preciso que os domínios ferroelétricos presentes na amostra estejam todos apontados para uma direção preferencial. Isso é observado na medida em que a amostra passa por um processo de polarização. Nesse caso, a amostra foi

polarizada em duas condições diferentes. Na primeira aplicou-se uma diferença de potencial de 1 kV e na segunda aplicou-se 2 kV de tensão. À medida que se aumenta a tensão de polarização, os domínios elétricos são melhores alinhados, aumentando o valor do coeficiente magnetoelétrico. Além disso, esse resultado mostra que não existe tensão residual no sistema montado para a realização das medidas indicando que o sistema é estável quando aplicado campo magnético DC e AC.

A segunda etapa de análise de efeito magnetoelétrico foi à realização de medidas varrendo-se a frequência de excitação do campo AC. Esse resultado pode ser visto na Figura 4.2.2. O efeito magnetoelétrico é um efeito dinâmico e pode ser entendido como um sistema massa-mola no qual o acoplamento magnetoelétrico pode ser comparado com a constante k da mola. Na medida em que se aumenta a frequência de excitação do campo AC, maior vai ser a vibração da fase ferromagnética e maior será a energia transferida à fase ferroelétrica devido ao acoplamento magnetoelétrico. O aumento na frequência em regiões acima de 2000 Hz não altera significativamente a oscilação da fase ferromagnética, mantendo o valor do coeficiente magnetoelétrico praticamente constante. O valor só irá aumentar quando a frequência aplicada for igual à frequência de ressonância da fase ferromagnética.

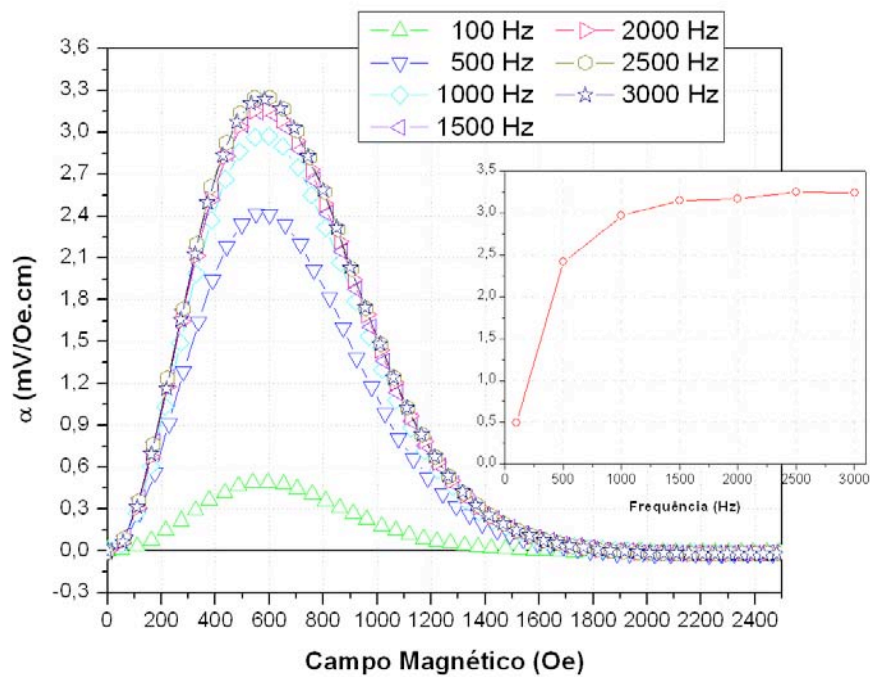


Figura 4.2.2 - Comparação do efeito magnetoelétrico do composto PMN-PT/NiFe₂O₄ sinterizado à 1050 °C e polarizada à 2 kV com diferentes frequências de excitação de campo AC e amplitude de 15 Oe em 300 K. O inset mostra a evolução do pico do efeito ME em função da frequência para campo DC de 550 Oe.

Também foram realizadas medidas com amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. A comparação entre os resultados pode ser visto na Figura 4.2.3. Pelo gráfico, observa-se que o valor do coeficiente magnetoelétrico aumenta com a temperatura de sinterização até atingir um valor máximo para a amostra sinterizada a 1080 °C.

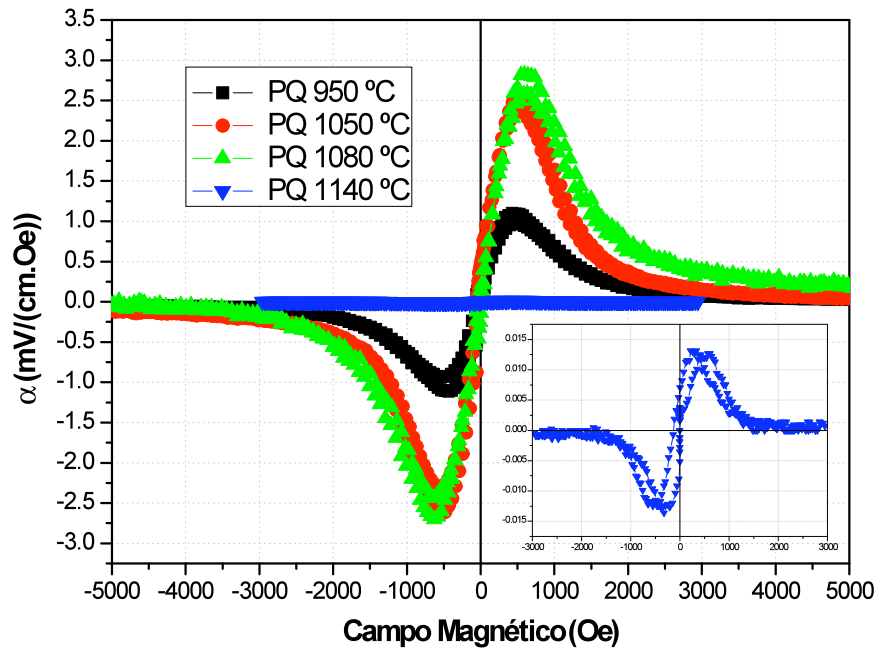


Figura 4.2.3 - Comparação do efeito magnetoelétrico do compósito PMN-PT/NiFe₂O₄ em função da temperatura de sinterização e polarizada à 2 kV com campo AC de 10 Oe e 2000 Hz em 300 K.

À medida que se aumenta a temperatura de sinterização para 1140 °C, esse valor cai praticamente para zero. Isso acontece porque para baixas temperaturas de sinterização, ocorre a formação de poros, fazendo com que as porções de ferrita contidas dentro da amostra expandam-se sem pressionar a matriz piezoelétrica. Lembrando que o efeito magnetoelétrico de compósitos multiferróico é devido ao acoplamento indireto entre as fases, logo, se o *strain* devido ao campo magnético aplicado não for todo absorvido pela fase ferroelétrica, o resultado será um baixo valor para o coeficiente magnetoelétrico. Então a solução seria a sinterização de amostras em temperaturas mais elevadas de forma a minimizar a formação de poros dentro da amostra. Isso é válido até certo valor, que nesse caso foi para a amostra sinterizada a 1080 °C. O máximo valor obtido foi de 3 mV/cm.Oe para campos magnéticos aplicados da ordem de 500 Oe. Quando a temperatura de sinterização torna-se muito elevada chegando ao ponto de ocorrer à fusão da fase ferromagnética, ocorre a formação de uma fase

secundária entre as fases ferromagnética e ferroelétrica devido à difusão entre essas duas fases. O resultado é a diminuição do coeficiente magnetoelétrico, como observado para a amostra sinterizada à 1140 °C.

O trabalho publicado por Sheikh [20] o para o mesmo tipo de compósito, mostra que o valor máximo do coeficiente magnetoelétrico desse tipo de compósito foi de 7 mV/cm.Oe. Apesar da boa qualidade das amostras sinterizadas e dos bons resultados obtidos nas curvas de magnetização, os melhores resultados obtidos para o coeficiente magnetoelétrico das amostras estudadas foram para os compósitos sinterizados a 1050 °C e 1080 °C, 2.5 mV/cm.Oe e 3 mV/cm.Oe respectivamente, valores abaixo do que foi publicado. Essa comparação com o resultado encontrado na literatura implica dizer que as amostras sinterizadas ainda precisam ser analisadas, ou seja, no processo de síntese pode estar havendo algum tipo de reação que diminui a eficiência no acoplamento entre as fases.

4.3- Medidas do coeficiente magnetostrictivo

Antes de realizar as medidas de efeito magnetostrictivo das amostras de ferritas e dos compósitos, foi realizada uma medida de calibração utilizando uma amostra de níquel policristalino (Figura 4.3.1). O valor de saturação da variação relativa foi de -45×10^{-6} para campos magnéticos aplicados da ordem de 3000 Oe. O valor encontrado na literatura é da ordem de -40×10^{-6} (Figura 2.1.6). Esses valores são próximos, indicando que a célula tem sensibilidade para a realização das medidas de magnetostrictão.

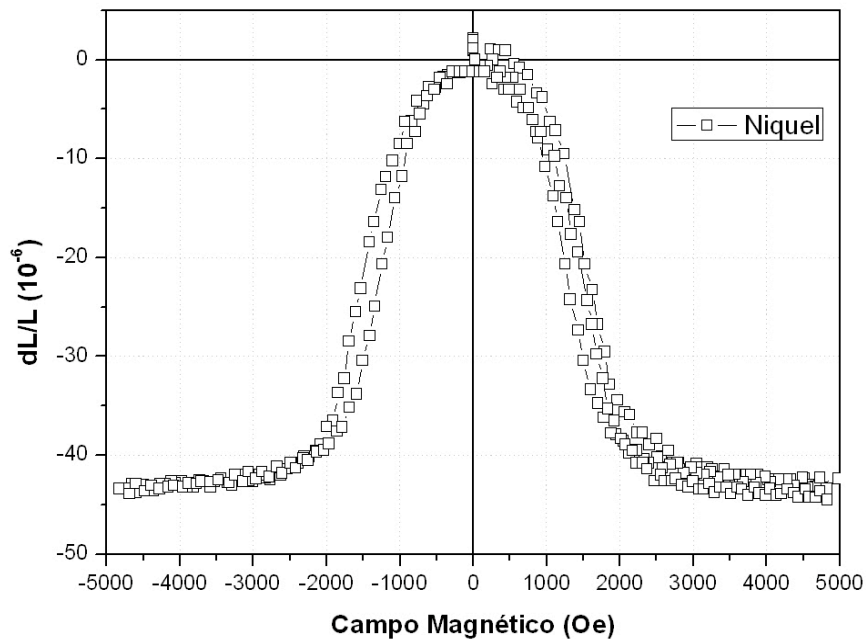


Figura 4.3.1 – Variação relativa da espessura de uma amostra de níquel policristalino. O valor negativo indica que a amostra está se contraindo a medida em que aumenta-se o campo. O valor de saturação é de -45×10^{-6} para campo magnético aplicado da ordem de 3000 Oe.

Após a calibração foram realizadas as medidas de magnetoestricção das ferritas de níquel (Figura 4.3.2). A figura mostra a região de saturação do efeito magnetostrictivo das amostras sinterizadas pelo método de sinterização convencional. A curva completa do efeito para a amostra de ferrita de níquel sinterizada a 1150 °C é visto na Figura 4.3.3. Pela figura pode-se observar que ocorre uma contração no comprimento das amostras de ferrita à medida que se aumenta o valor do campo magnético. Em particular, a ferrita sinterizada a 1200 °C, dilata-se para campos aplicados de até 750 Oe no qual o valor da variação relativa é positivo ($2,5 \times 10^{-6}$). À medida que o campo magnético é aumentado, a amostra começa a se contrair até atingir o valor de -25×10^{-6} para campos acima de 3000 Oe.

O valor de saturação da variação relativa das amostras de ferrita sinterizadas à 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C diminui a medida em que a temperatura de sinterização aumenta. O que não ocorre para a amostra

sinterizada à 1150 °C. A diminuição do valor pode estar associada à maior densificação da amostra com a maior temperatura de sinterização.

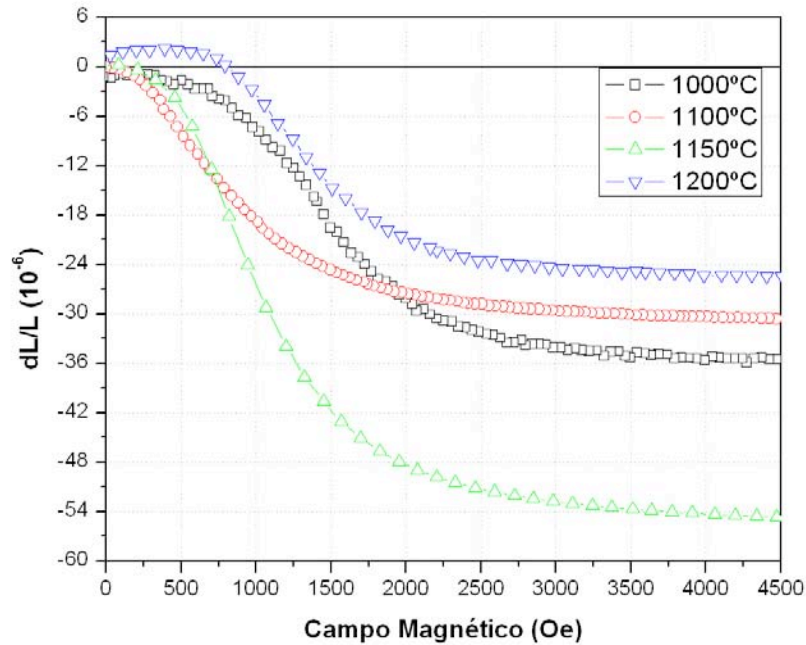


Figura 4.3.2 – Comparação da variação relativa da espessura das amostras de ferrita sinterizada convencionalmente em diferentes temperaturas: 1000 °C, 1100°C, 1150 °C e 1200 °C.

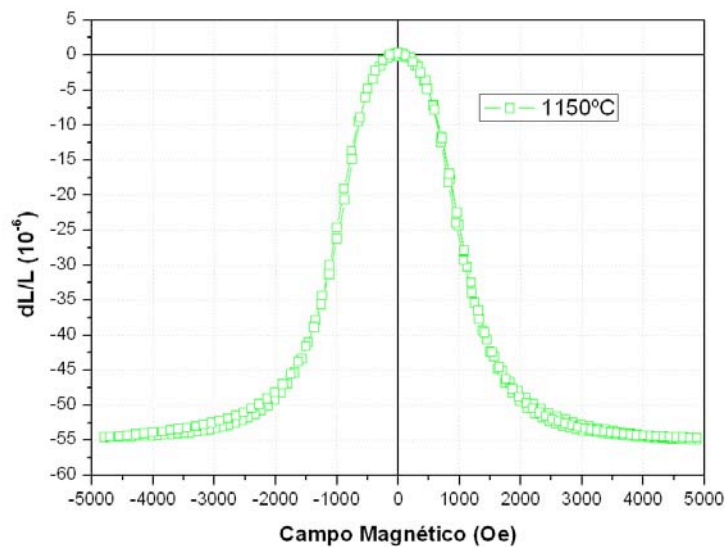


Figura 4.3.3 – Curva completa da curva de magnetoestricção da ferrita de níquel sinterizada à 1150°C.

Depois de realizadas as medidas de magnetoestricção das ferritas sinterizadas em diferentes temperaturas, realizou-se as medidas de magnetoestricção dos compósitos sinterizados por prensagem a quente. As medidas, assim como as da ferritas, foram comparadas em função da temperatura de sinterização das amostras (950 °C, 1050 °C, 1080 °C, 1120 °C e 1140 °C). Pela Figura 4.3.4 pode-se observar que para as amostras sinterizadas em baixa temperatura, 950 °C, e em alta temperatura, 1120 °C e 1140 °C, obtiveram valores para a variação relativa abaixo dos obtidos para a ferrita pura (Figura 4.3.2). Isso indica que, pode ter ocorrido a formação de poros dentro da amostra, para o compósito sinterizado em 950 °C e para as amostras sinterizadas em mais alta temperatura, pode ter ocorrido a formação de uma fase secundária devido a combinação, devido a uma difusão, das fases ferromagnéticas e ferroelétricas. Essa também foi a conclusão obtida na análise dos resultados obtidos para o coeficiente magnetoelétrico (Figura 4.2.4).

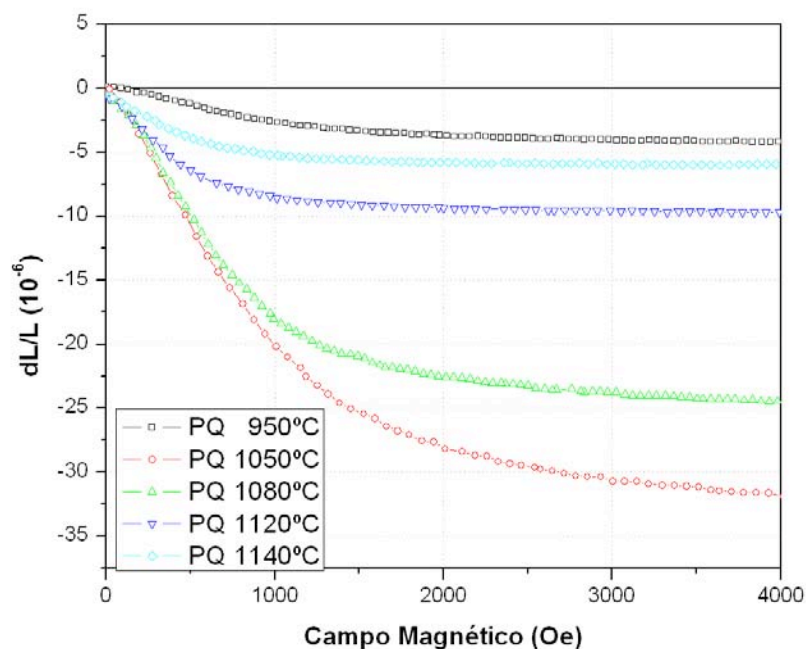


Figura 4.3.4 - Comparação da variação relativa da espessura dos compósitos sinterizados por prensagem a quente em diferentes temperaturas: 950 °C, 1050 °C, 1080°C, 1120 °C e 1140 °C.

Comparando os dois resultados, pode-se observar que, para as amostras com baixo valor de coeficiente magnetoelétrico, também se obteve baixos valores para a magnetoestricção. As amostras sinterizadas a 1050 °C e 1080 °C foram as que obtiveram os maiores valores, tanto para efeito magnetoelétrico quanto para o efeito magnetostrictivo. Isso indica que essas duas temperaturas de sinterização são as que maximizam o acoplamento magnetoelétrico do compósito formado por PMN-PT e ferrita de níquel.

Esse fato reforça a ideia de que as fases constituintes do compósito podem ser otimizadas separadamente e sinterizadas em um único material, levando a pensar que materiais que apresentam maiores valores de efeito magnetostrictivo serão os melhores candidatos a terem valores do efeito ME. Porém deve-se levar em conta que a sinterização de dois materiais diferentes pode levar a formação de outros materiais, como observado nas amostras sinterizadas em altas temperaturas. Isso implica que não basta só que cada fase esteja otimizada individualmente, é preciso que ela também seja otimizada quando em compósito. Por isso é preciso o estudo de técnicas que consigam unir diversos tipos de materiais preservando suas características individuais.

4.4- Comparação entre os efeitos magnetostrictivo e magnetoelétrico.

Após a realização das medidas do coeficiente magnetoelétrico e do efeito magnetostrictivo, fizemos uma comparação entre eles. A Figura 4.4.1 compara o coeficiente magnetoelétrico, α , e o coeficiente magnetostrictivo, λ , do compósito sinterizado por prensagem a quente à 1050 °C. O coeficiente λ é obtido através da derivada da variação relativa com relação ao campo magnético aplicado.

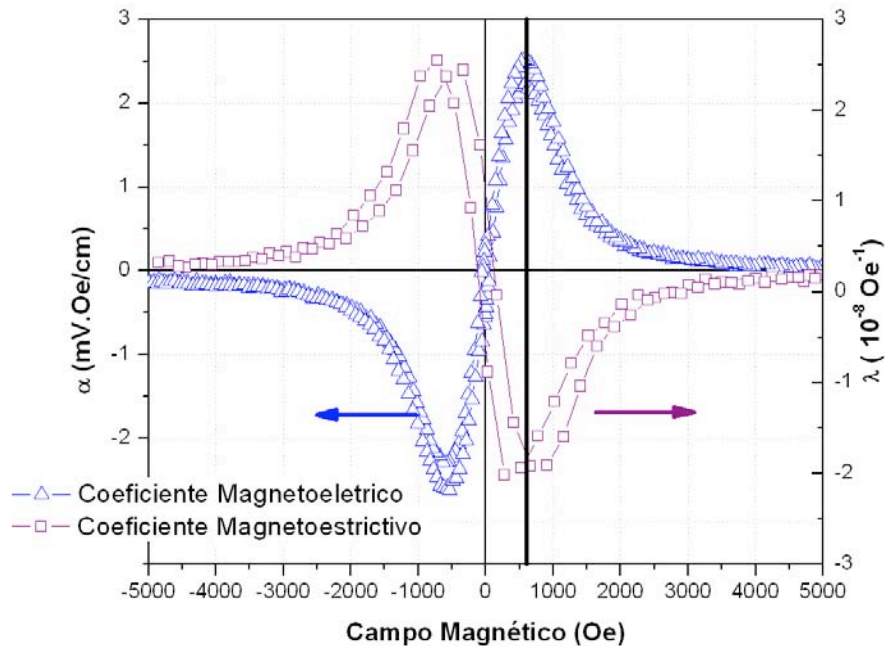


Figura 4.4.1 – Comparação do coeficiente magnetoelétrico (α) e do coeficiente magnetostrictivo (λ). A linha indica que a posição dos picos equivalentes a cada efeito são iguais, em torno de 500 Oe, indicando a correlação entre a magnetoelasticidade com a magnetoelasticção.

Esse resultado comprova a relação de acoplamento magnetoelétrico entre uma fase ferroelétrica e a fase ferromagnética de um composto multiferróico. Sozinha, a amostra ferroelétrica não apresenta sinal elétrico induzido por magnetização, assim como a fase ferromagnética também não apresenta. Pelo gráfico, pode-se observar que o pico do coeficiente magnetoelétrico coincide com o pico do coeficiente magnetostrictivo, ambos para campo magnético aplicado da ordem de 500 Oe, indicando que o efeito magnetoelétrico ocorreu devido à presença da fase ferromagnética no material. Esse resultado pode ser comparado à equação 2.2.8

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k_c \epsilon^m \epsilon$$

que diz que o coeficiente magnetoelétrico é devido a ao produto do coeficiente piezoelétrico, ϵ , da fase ferroelétrico pelo coeficiente

magnetoestrictivo, ϵ^m , da fase ferromagnética, a menos de uma constante de acoplamento, k_c , chamada de acoplamento magnetoelétrico.

Além das medidas de efeito magnetoelétrico em função do campo magnético, também foram realizadas medidas de α em função do ângulo (Figura 4.4.2). Pelo gráfico observa-se que à medida que o ângulo aumenta, ocorre a diminuição do pico do coeficiente magnetoelétrico até chegar ao ponto de ocorrer a total inversão quando o ângulo chega à 90° . A explicação pode estar associada ao fato do efeito magnetoelétrico ser dependente da magnetoestrictão da ferrita (Figura 4.4.1)

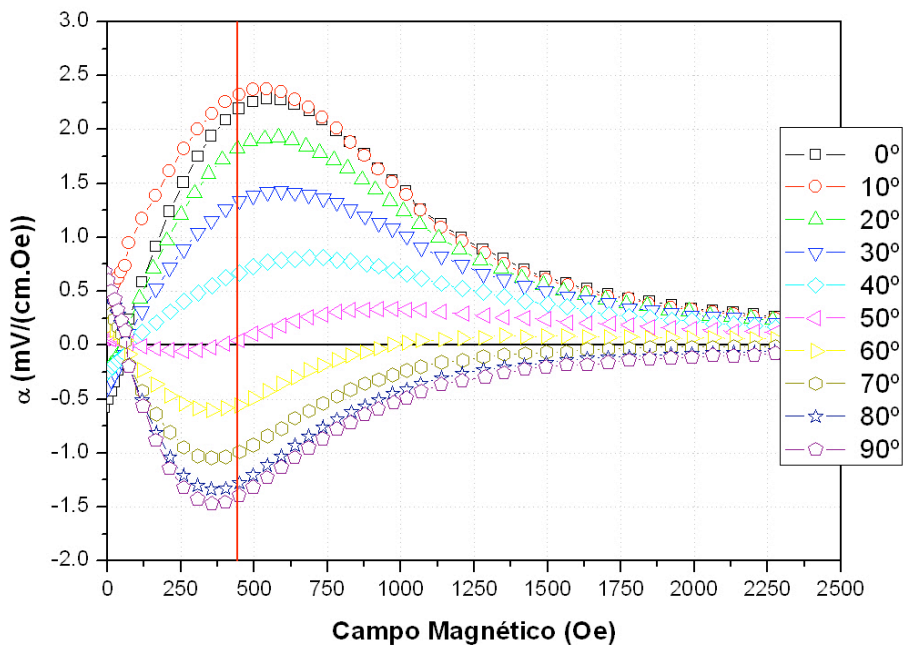


Figura 4.4.2 - Comparação do efeito magnetoelétrico do composto PMN-PT/NiFe₂O₄ sinterizado à 1050 °C com diferentes ângulos de medida com campo AC de 3 Oe e 1000 Hz à 300 K. Existe a inversão do sinal do coeficiente magnetoelétrico quando o ângulo é maior que 50° e indo até 90° .

Uma tentativa de comprovar essa dependência foi feita analisando a equação 1.2. Por ela é possível observar que o efeito magnetoestrictivo de um material policristalino é dependente do ângulo de observação, passando pelo zero quando $\cos(\theta)^2$ é igual à $1/3$, ou seja, quando θ for igual à 55° e 125° . Uma maneira de relacionar matematicamente ambos os efeitos foi

realizar um ajuste da curva do coeficiente magnetoelétrico em função do ângulo para uma expressão similar à expressão do efeito magnetostrictivo:

$$Y = \frac{3}{2}L \left(\cos(\theta + c)^2 - \frac{1}{3} \right) + d \quad 4.1$$

na qual c é uma constante para ajuste da fase, d é uma constante para normalização e L também é uma constante similar à constante encontrada na equação original. A Figura 4.4.3 mostra o ajuste da função 4.1 com a dependência do pico do coeficiente magnetoelétrico ângulo da amostra. Os valores referentes a cada ponto da curva experimental de α foi tomado traçando-se uma linha média entre os picos positivos e negativos do efeito magnetoelétrico em função do campo magnético e, o ponto escolhido referente a cada ângulo foi tomado quando a curva experimental cruzava a reta (Figura 4.4.2).

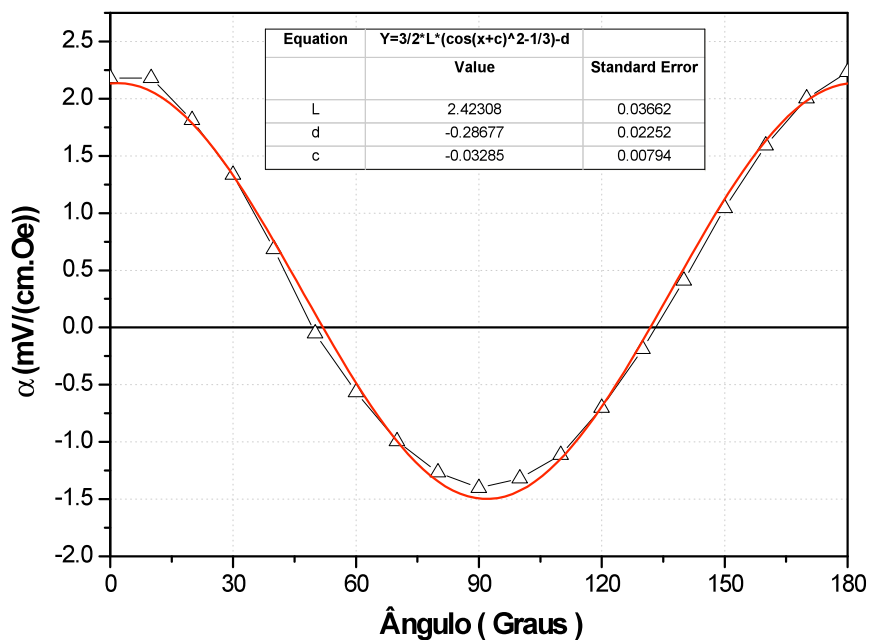


Figura 4.4.3 – Ajuste do efeito magnetoelétrico em função do angulo utilizando uma expressão característica do efeito magnetostrictivo.

O resultado desse ajuste mostra que a dependência do coeficiente magnetoelétrico em função do ângulo obedece a mesma dependência da magnetoestricção. Isso indica que, como era esperado, o efeito magnetoelétrico é devido ao fato de que fase ferromagnética tem seu tamanho alterado quando se aplica um campo magnético e, o resultado dessa variação é a indução de um campo elétrico devido à fase ferroelétrica.

Um modelo simples pode ser adotado para explicar o comportamento ME em função do ângulo. Para isso, imaginamos que os grãos de ferrita dentro do compósito têm a forma de uma esfera de raio R (Figura 4.4.4)

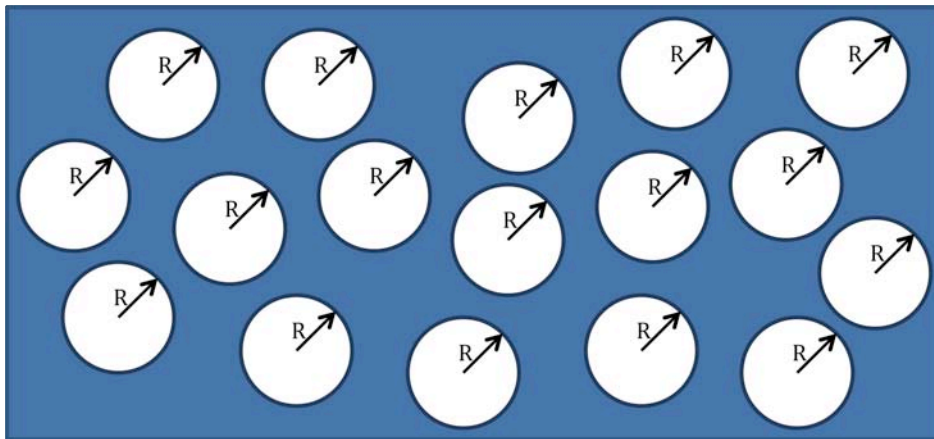


Figura 4.4.4-Representação dos grãos de ferrita dentro da matriz ferroelétrica.

Ao aplicarmos o campo magnético em uma direção, cada ferrita irá se modificar devido ao efeito magnetostrictivo. Foi discutido na revisão bibliográfica que o volume total de um material não se altera quando esse sofre uma deformação causada pelo efeito magnetostrictivo, ou seja, $dV/V=0$. Com isso, ao aplicarmos campo em uma direção, os grãos de ferritas (considerados como esferas), se contraem na mesma direção, devido ao fato de que o efeito magnetostrictivo da amostra de ferrita é negativo (Figura 4.3.2). Para manter o volume constante, ocorrerá uma dilatação da esfera na direção perpendicular ao campo aplicado (Figura 4.4.5). A nova geometria da esfera é responsável pelo comportamento ME da amostra em função do ângulo θ (lembrando que θ é o ângulo de observação que, no caso de um efeito magnetostrictivo na direção do campo, podemos assumir $\theta=0$).

Pela Figura 4.4.5, é possível observar que existem duas regiões com comportamentos magnetostrictivos diferentes. A primeira ocorre para ângulos abaixo de 55° e maiores que 125° , no qual ocorre a contração do raio da ferrita. Ao observarmos o gráfico de α com o ângulo (4.4.2), vemos que essa região corresponde a uma resposta ME positiva. A segunda região é tomada para ângulos entre 55° e 125° . Nesse caso, ocorre uma dilatação no raio da ferrita que corresponde a uma resposta negativa no efeito magnetoelétrico. No ponto em que $\theta = 55^\circ$ e $\theta = 125^\circ$, não ocorre variação no raio da amostra, logo não ocorre nenhuma resposta magnetoelétrica do compósito.

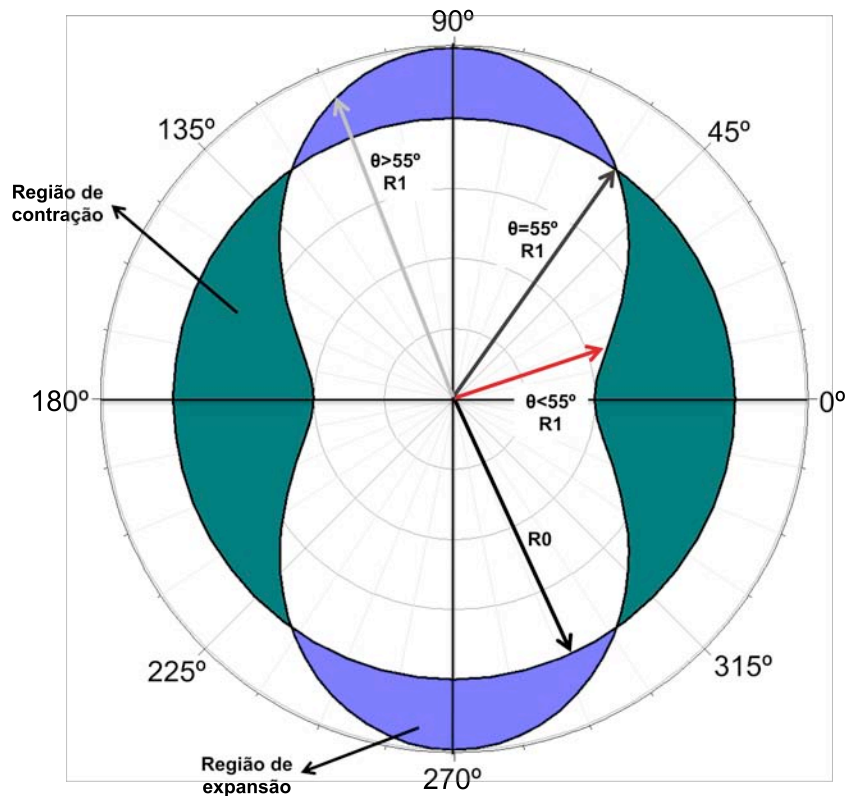


Figura 4.4.5-Representação de uma deformação de uma esfera de raio R_0 causado pelo efeito magnetostrictivo. Abaixo do ângulo de 55° , a esfera sofre uma contração no raio passando para R_1 , representado pela seta em vermelho. No exato ângulo de 55° , seta em azul escuro, não ocorre nenhuma deformação no raio da amostra, ou seja, o raio R_2 é exatamente igual ao raio R_0 . Acima de 55° , seta em azul claro, ocorre uma dilatação do raio da amostra, valendo agora R_3 .

O simples fato desse modelo, aliado ao ajuste realizado na curva de α em função do ângulo, conseguir explicar a resposta ME em função do ângulo,

é plausível dizer que os grãos de ferritas se comportam como pequenas esferas dentro da matriz piezoelétrica. Essa comprovação é feita analisando os dados de microscopia eletrônica feita nas amostras de compósito (Figura 3.1.2). Além disso, a constante d da equação 4.1 coloca Ad doc pode ser explicada como uma normalização devido ao fato que não temos esferas de ferritas de mesmo raio dentro da matriz, mas sim uma distribuição de grão com diferentes tamanhos.

Capítulo 5

Conclusões e Considerações

Finais

O estudo de materiais multiferróicos compósitos vem crescendo ao longo dos últimos anos devido as grandes possibilidades de aplicações. As pesquisas buscam melhorar os valores obtidos para coeficiente magnetoelétrico, uma vez que, para que haja qualquer tipo de aplicação, esses valores devem ser algumas vezes maiores que os obtidos até hoje. Porém, para maximizar as propriedades magnetoelétricas, ainda é preciso esclarecer muitas dúvidas acerca de como as fases se acoplam dentro do material.

Nesse sentido, este trabalho de mestrado procurou desenvolver ferramentas que auxiliem o estudo do acoplamento magnetoelétrico de fases ferromagnéticas e ferroelétricas.

Primeiramente as medidas de magnetização mostraram que o processo de sinterização realizado produz boas amostras com relação as propriedades magnéticas. Tanto as ferritas puras quanto os compósitos tiveram altos valores de magnetização de saturação e baixo valores de magnetização remanente e campo coercivo.

Os sistemas montados para a realização de medidas de efeito magnetoelétrico se mostraram funcionais e de boa qualidade. Com eles, pode-se analisar os efeitos das amostras sinterizadas pelo grupo de cerâmicas ferroelétricas do departamento de física da UFSCar. Os valores de efeito ME obtidos das amostras sinterizadas são baixos para qualquer tipo de

aplicação, porém ainda é preciso realizar estudos acerca das melhores condições de sinterização e eventual estudo das propriedades magnetoelétricas para melhorar o acoplamento magnetoelétrico entre as fases.

As medidas de magnetoestricção mostraram que a célula capacitiva desenvolvida e aperfeiçoada tem sensibilidade para a realização de medidas de qualquer tipo de material bulk (isolantes, metálicos, etc.). O resultado obtido para a amostra de níquel está em acordo com os valores encontrados na literatura.

O resultado final obtido com a comparação entre os efeitos magnetoelétrico e magnetostrictivo indicam que os fenômenos observados estão relacionados, evidenciando ainda mais a confiabilidade das técnicas desenvolvidas. Além disso, por meio das medidas realizadas em função do ângulo, foi possível ajustar uma curva para o efeito magnetoelétrico através de uma curva característica do efeito magnetostrictivo evidenciando a relação de causa e efeito entre a fase ferromagnética e a fase ferroelétrica do compósito.

Como sugestão de trabalhos futuros a utilização da célula capacitiva em conjunto com os experimentos de efeito magnetoelétrico para se estudar qualitativamente e quantitativamente o acoplamento magnetoelétrico em outros sistemas como PMN-PT/CFO, PZT/CFO, filmes finos, etc. Também é possível a realização de medidas de efeito magnetostrictivo em função do ângulo e também em função da temperatura. A realização do estudo do acoplamento ME em função da temperatura pode fornecer uma melhor compreensão das propriedades de acoplamento entre as fases do compósito.

Capítulo 6

Referências

1. Baibich, M.N., et al., *GIANT MAGNETORESISTANCE OF (001)FE/(001) CR MAGNETIC SUPERLATTICES*. Physical Review Letters, 1988. **61**(21): p. 2472-2475.
2. Scott, J.F., *Data storage - Multiferroic memories*. Nature Materials, 2007. **6**(4): p. 256-257.
3. Bibes, M. and A. Barthelemy, *Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory*. Nature Materials, 2008. **7**(6): p. 425-426.
4. Joule, J.P., *New class of magnetic forces*. Sturgeons Annals of Electricity, 1842. **8**: p. 219.
5. Guillemin, A., C. R. Acad. Sci. Paris, 1846. **22**: p. 264.
6. Wiedemann, W., *Lehre von der Elektrizität*, 1883. **3**: p. 680.
7. Weiss, P., *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*. J. Phys. Theor. Appl., 1907. **6**(1): p. 29.
8. Lee, E.W., *MAGNETOSTRICTION AND MAGNETOMECHANICAL EFFECTS*. Reports on Progress in Physics, 1955. **18**: p. 184-229.
9. Carr, W.J. and R. Smoluchowski, *THE MAGNETOSTRICTION OF SINGLE CRYSTALS OF IRON-SILICON ALLOYS*. Physical Review, 1951. **83**(6): p. 1236-1243.
10. NASA, *Magnetostrictive Actuators for Cryogenic Applications*. NASA Tech Briefs, 1996. **20**(3).
11. Mathur, N.D., et al., *Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds*. Nature, 1998. **394**(6688): p. 39-43.
12. Kimura, T., et al., *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature, 2003. **426**(6962): p. 55-58.
13. Scott, J.F., *PHASE-TRANSITIONS IN BAMNF4*. Reports on Progress in Physics, 1979. **42**(6): p. 1055-&.
14. Fox, D.L. and J.F. Scott, *FERRO-ELECTRICALLY INDUCED FERROMAGNETISM*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1977. **10**(11): p. L329-L331.
15. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 2006. **442**(7104): p. 759-765.
16. Kimura, T., et al., *Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃*. Physical Review B, 2003. **67**(18): p. 180401.
17. Yang, C.H., et al., *Resonant x-ray scattering study on multiferroic BiMnO₃*. Physical Review B, 2006. **73**(22): p. 5.
18. Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2005. **38**(8): p. R123-R152.
19. Nan, C.W., et al., *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(3): p. 35.

20. Sheikh, A.D. and V.L. Mathe, *Effect of the piezomagnetic NiFe₂O₄ phase on the piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})(0.67)Ti_{0.33}O₃ phase in magnetoelectric composites*. Smart Materials & Structures, 2009. **18**(6).
21. Röntgen, W.C., *Annalen der Physik*, 1888. **35**.
22. Wilson, H.A., *On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1905. **204**: p. 121-137.
23. Curie, P., *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1895. **3**: p. 21.
24. Astrov, D.N., *THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN ANTIFERROMAGNETICS*. Soviet Physics JETP-USSR, 1960. **11**(3): p. 708-709.
25. Astrov, D.N., *MAGNETOELECTRIC EFFECT IN CHROMIUM OXIDE*. Soviet Physics JETP-USSR, 1961. **13**(4): p. 729-733.
26. Rado, G.T. and V.J. Folen, *OBSERVATION OF MAGNETICALLY INDUCED MAGNETOELECTRIC EFFECT AND EVIDENCE FOR ANTIFERROMAGNETIC DOMAINS*. Physical Review Letters, 1961. **7**(8): p. 310-&.
27. Folen, V.J., G.T. Rado, and E.W. Stalder, *ANISOTROPY OF MAGNETOELECTRIC EFFECT IN CR₂O₃*. Physical Review Letters, 1961. **6**(11): p. 607-&.
28. Alshin, B.I. and D.N. Astrov, *MAGNETOELECTRIC EFFECT IN TITANIUM OXIDE Ti₂O₃*. Soviet Physics JETP-USSR, 1963. **17**(4): p. 809-811.
29. Rivera, J.P., *Ferroelectrics*, 1993. **161**.
30. Krichevstov, B.B., V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev, *GIANT LINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECT IN GARNET FERRITE FILMS*. JETP Letters, 1989. **49**(8): p. 535-539.
31. Rado, G.T., J.M. Ferrari, and W.G. Maisch, *MAGNETOELECTRIC SUSCEPTIBILITY AND MAGNETIC SYMMETRY OF MAGNETOELECTRICALLY ANNEALED TBPO₄*. Physical Review B, 1984. **29**(7): p. 4041-4048.
32. Odell, T.H., *FIELD INVARIANTS IN A MAGNETO-ELECTRIC MEDIUM*. Philosophical Magazine, 1963. **8**(87): p. 411-&.
33. Hill, N.A., *Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics*. Annual Review of Materials Research, 2002. **32**: p. 1-37.
34. Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Magnetoelectrics - A new route to magnetic ferroelectrics*. Nature Materials, 2004. **3**(12): p. 849-851.
35. Van Aken, B.B., et al., *The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃*. Nature Materials, 2004. **3**(3): p. 164-170.
36. Nan, C.W., *MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITES OF PIEZOELECTRIC AND PIEZOMAGNETIC PHASES*. Physical Review B, 1994. **50**(9): p. 6082-6088.
37. van Suchtelen, J., *Philips Res. Rep.*, 1972. **27**: p. 28.
38. Hur, N., et al., *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*. Nature, 2004. **429**(6990): p. 392-395.
39. Tang, Y.H., et al., *Dielectric and magnetoelectric characterization of CoFe₂O₄/Ba_{0.55}Sr_{0.25}Ca_{0.2}Nb₂O₆ composites*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2005. **116**(2): p. 150-155.
40. Carr, R.H., G.K. White, and R.D. McCammon, *THERMAL EXPANSION OF COPPER AT LOW TEMPERATURES*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1964. **280**(138): p. 72-&.
41. Kroeger, F.R. and C.A. Swenson, *ABSOLUTE LINEAR THERMAL-EXPANSION MEASUREMENTS ON COPPER AND ALUMINUM FROM 5 TO 320 K*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(3): p. 853-864.

42. Fawcett, E., *MAGNETOSTRICTION OF PARAMAGNETIC TRANSITION METALS .1. GROUP-4 - TI AND ZR - GROUP-5 - V, NB, AND TA - GROUP-6 - MO AND W*. Physical Review B, 1970. **2**(6): p. 1604-&.
43. Fawcett, E., *Magnetostriction of paramagnetic transition metals. II. Group-VIII metals Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, and their alloys*. Physical Review B-Solid State, 1970. **2**(10): p. 3887-3890.
44. Decamargo, P.C., F.R. Brotzen, and S. Steinemann, *THERMAL-EXPANSION AND ELASTIC PROPERTIES OF NB-MO ALLOYS*. Journal of Physics F-Metal Physics, 1987. **17**(5): p. 1065-1079.
45. Duong, G.V., et al., *The lock-in technique for studying magnetoelectric effect*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **316**(2): p. 390-393.
46. Patil, D.R. and B.K. Chougule, *Effect of copper substitution on electrical and magnetic properties of NiFe₂O₄ ferrite*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **117**(1): p. 35-40.