

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE COMPÓSITOS  
MULTIFERRÓICOS PARTICULADOS  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Korllvary Rhanddy Charles Parra Jimenez

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

Agosto/2014

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

P258cm

Parra Jimenez, Korllvary Rhanddy Charles.

Caracterização magnética de compósitos multiferrícos  
particulados  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  / Korllvary Rhanddy  
Charles Parra Jimenez. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
78 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

1. Física da matéria condensada. 2. Magnetização. 3.  
Magnetoelétrico. 4. Magnetoestricção. 5. Ferroelétricos. 6.  
ZFC-FC. I. Título.

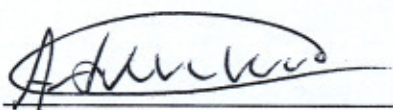
CDD: 530.41 (20ª)

**Korllvary Rhanddy Charles Parra Jimenez**

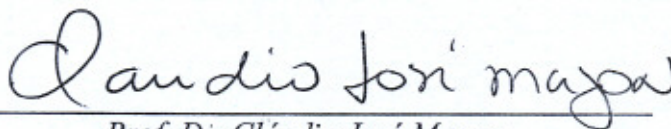
Dissertação de mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em física.

**Aprovado em: 26 de agosto de 2014**

**BANCA EXAMINADORA**



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



*Prof. Dr. Cláudio José Magon*  
*Universidade de São Paulo - IFSC*



*Prof. Dr. Michel Venet Zambrano*  
*Universidade Federal de São Carlos - DF*

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço 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. Agradeço pela confiança depositada em mim, pela estrutura que me foi fornecida para a realização do meu trabalho.

Aos professores Wilson Aires Ortiz, Fabiano Colauto e Paulo Cesar de Camargo, pelo profissionalismo e pela dedicação do grupo.

A Claudia, a Prof. Dra. Ruth H. G. A Kiminami e a Prof. Dra. Ducinei Garcia pela cooperação, dedicação ao trabalho e a amizade.

Ao Cláudio Raffa, por todo o suporte técnico para a realização de meu trabalho. Além disso, agradeço a amizade durante estes dois últimos anos.

Aos meus amigos de laboratório, Alexandre, André, Diego, Danusa, Driele, Flavia, Flavio, Fernanda, Maycon, Marlon, Lincoln, Leonardo, Lazaro, Ricardo, e Vinicius, pela amizade e companheirismo, discussões e divertimentos.

À secretária Renata, pelo suporte administrativo e pela amizade.

Aos meus amigos de turma de mestrado, Cesar, Marco e Emanuel pelos conselhos e amizade ao longo do caminho que percorremos juntos durante estes dois últimos anos.

Ao Henry, Eduar, Xiomara, Leticia, Wilson, David, Rodolfo e Cleomacia pelo acolhimento aqui em São Carlos e pela amizade nestes últimos par de anos que compartilhamos muitas historias.

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

Aos meus pais, Carlos e Belinda, os quais amo, agradeço pela vida que me deram, pela oportunidade e apoio nos estudos, pelo carinho, amor, atenção, dedicação e tudo.

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

A CAPES pelo auxílio financeiro, concedido a partir da bolsa de mestrado.

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

## Resumo

Nesta dissertação foram estudadas as propriedades magnéticas e elétricas do compósito multiferróico particulado de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PZT/CFO) tipo 0-3 preparado pelo método polimérico de Pechini e sinterizado pelo método ultra-rápido em forno micro-ondas e em forno convencional, nas relações molares 80/20 e 50/50. Foram realizadas medidas de ferroeletricidade em função do campo elétrico, magnetização em função do campo magnético, medidas de magnetoestricção e do efeito magnetoelétrico.

O foco principal do nosso estudo foi análise e caracterização da resposta magnética e magnetoelétrica dos compósitos particulados PZT/CFO, levando-se em conta a contribuição da distribuição de dois tamanhos de grãos médios bem definidos da ferrita de cobalto, em relação ao tamanho do grão médio da matriz de PZT, comparando os métodos de sinterização.

Observamos que, tanto nas amostras de ferrita de cobalto quanto nas amostras de compósitos, existe uma dependência das propriedades magnéticas com os métodos de sinterização e o tamanho do grão médio da fase ferrimagnética. Este efeito também foi observado na resposta da polarização elétrica, da fase ferroelétrica de PZT. Além disso, foram observadas as diferenças nas propriedades magnéticas a 5K e 300 K, principalmente, no campo coercivo, para as amostras de ferrita de cobalto e os compósitos de PZT/CFO 50/50, atribuídas às diferenças das densidades aparentes.

## Abstract

This work was studied the magnetic and electrical properties of particulate multiferroic composite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PZT / CFO) (0-3 type) prepared by the polymeric method of Pechini and sintered by ultra-rapid method in microwave and conventional oven, with two molar concentration (80/20 and 50/50). These samples were characterized by ferroelectricity measurements as a function of applied electric field. And magnetization, magnetostriction and magnetoelectric effect as a function of magnetic applied.

The main goal of our study was to analyze and characterization of the magnetic and magnetoelectric dependence of particulate composites PZT / CFO, where these samples exhibits two different grains size distribution of cobalt ferrite when compared of grain size average of PZT matrix, with two methods of sintering.

We observed these samples present a dependence of the magnetic properties with the methods of sintering and the average grain size of ferrimagnetic phase. This effect was observed in the electric polarization of the ferroelectric PZT. In addition, differences were observed in the magnetic properties 5K and 300K, especially in the coercive field, for samples of cobalt ferrite and composite PZT / CFO 50/50, associated to differences of apparent densities.

## Lista de Figuras

**Figura 2.1.1-** Relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos. Materiais ferromagnéticos (ferroelétricos) formam um subconjunto de materiais que são magneticamente (eletricamente) polarizáveis, tais como paramagnetismo e antiferromagnetismo (para-eletricidade e antiferroeletricidade). A região em vermelho forma o conjunto de materiais que são multiferróicos pois exibem tanto propriedades ferromagnéticas quanto ferroelétricas. A região em azul delimita os materiais magnetoelétricos, pois são materiais multiferróicos que são tanto magneticamente quanto eletricamente polarizáveis [10]. Pag#7.

**Figura 2.1.2-**Diagrama esquemático de um material magnetoelétrico, no qual representa o controle de fases em materiais ferróicos e multiferróicos. O campo elétrico  $E$ , o campo magnético  $H$  e o stress  $\sigma$  controlam espontaneamente a polarização elétrica  $P$ , a magnetização  $M$  e o strain  $\epsilon$  respectivamente. Porém, não é natural o campo elétrico atuar na magnetização ou qualquer uma das combinações. Devido a um novo acoplamento, é possível, utilizando um material multiferróico, controlar a magnetização aplicando um campo elétrico. [21]. Pag#9

**Figura 2.1.3-**Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos (A) Compósito particulado 0-3; (B) Compósito laminado 2-2; (C) Compósito fibroso 1-3 [17]. Pag#10.

**Figura 2.2.1-**Curva  $M$  VS.  $H$  para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnéticos. Na figura (c) é a curva de Histereses magnética, de magnetização  $M$  Vs. Campo magnético aplicado  $H$ , característica dos materiais ferromagnéticos [31]. Pag#12.



**Figura 2.2.2-** Alinhamento de dipolo magnético de um ferromagnético e ferrimagnético [32]. Pag#14.

**Figura 2.2.3-** Dependência da magnetização  $I$ , e da magnetoestricção linear e volumétrica,  $dL/L$  e  $dV/V$  respectivamente, de uma amostra de ferro policristalino. Cada região de curva de magnetização pode ser relacionada ao processo de magnetização do material [33]. Pag#17.

**Figura 2.2.4-** Magnetoestricção de saturação de uma amostra cristalina de 2.52% SiFe medida nas direções [001] e [011] em função do ângulo formado entre magnetização de saturação e direção [001],[33]. Pag#19.

**Figura 2.2.5-** Magnetoestricção de algumas substâncias ferromagnéticas em função do campo magnético [33]. Pag#22.

**Figura 2.2.6-** Curva de polarização elétrica,  $P$  VS Campo elétrico,  $E$ , típica de um material ferroelétrico [30]. Pag#25.

**Figura 2.2.7-** Representação esquemática da conversão energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento piezoelétrico/ferromagnético [17]. Pag#28.

**Figura 3.1.1-** MEV das amostras dos compósitos PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizados por forno convencional A), C) e sinterizados pelo forno microondas B), D). Pag#31.

**Figura 3.1.2-** Imagens por MEV das amostras das superfícies polidas e quimicamente atacadas de cerâmicas de ferrita de cobalto (CFO), sinterizadas por forno convencional (SC) em A) e microondas (SM) em B). Cortesia da estudante de doutorado Claudia Patrícia Perdomo Fernandez (Dema) [39]. Pag#33.

**Figura 3.2.1-** Sistema geral do MPMS VSM SQUID a) e Módulo do VSM SQUID b). Pag#36.

**Figura 3.2.2-** Corte transversal do criostato a) e Módulo de magnetometria do PPMS b). Pag#37.

**Figura 3.3.1-** Representação esquemática da célula capacitiva desenvolvida no laboratório de GSM [40]. Pag#38.

**Figura 3.3.2-** Representação do funcionamento da célula. A variação de  $\Delta L$  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  $\Delta C$ [40]. Pag#39.

**Figura 3.3.3-** Fixação da amostra dentro da célula capacitiva. A amostra é presa com a placa móvel através de um ajuste de dupla face ou silicone. A outra face da amostra fica em contacto com a tampa da célula [40]. Pag#39.

**Figura 3.4.1-** Esquema da técnica de medida do efeito ME utilizando a montagem experimental no PPMS [40]. Pag#41.

**Figura 3.4.2-** 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 colocados os fios de contacto utilizando tinta epox prata [40]. Pag#42.

**Figura 3.4.3-** Detalhe da fixação da amostra para realização de medidas do efeito magnetoelétrico no PPMS [40]. Pag#43.

**Figura 3.5.1-** Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização da histerese ferroelétrica em materiais. Pag#45.

**Figura 4.1.1-** Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz. Para o fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 80:20 SC (a), e Para o fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 80:20 SM (b). Pag#47.

**Figura 4.1.2-** Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz. Para o fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 50:50 SC (a), e Para o fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 50:50 SM (b). Pag#49.

**Figura 4.2.1-** Comparação do efeito magnetoelétrico dos compósitos 80:20 SC e 80:20 SM, com frequência de excitação de 500 Hz de campo AC e amplitude de 2 Oe, à temperatura ambiente. Pag#53.

**Figura 4.2.2-** Comparação do efeito magnetoelétrico dos compósitos 80:20 SC e 80:20 SM, com frequência de excitação de 1000 Hz de campo AC e amplitude de 2 Oe, à temperatura ambiente. Pag#53.

**Figura 4.3.1-** Comparação das curvas magnetoestricção em função do campo magnético aplicado, à temperatura ambiente. E dos métodos de sinterização convencional (SC) e microondas (SM). Pag#56.

**Figura 4.3.2-** Comparação da variação relativa da espessura em função do campo magnético, a temperatura ambiente, dos compósitos PZT/CFO 80:20 sinterizados por forno convencional (SC) e microondas (SM). Pag#57.

**Figura 4.3.3-** Comparação da variação relativa da espessura em função do campo magnético, a temperatura ambiente, dos compósitos PZT/CFO 50:50 sinterizados por forno convencional (SC) e microondas (SM). Pag#58.

**Figura 4.4.1.1** Medidas magnetização em função do campo magnético, às temperaturas de 300K (a) e 5 K (b). Comparação das ferritas de cobalto( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )por (SC) e (SM). Pag#60.

**Figura 4.4.1.2** Medidas magnetização em função do campo magnético, à temperatura de 300K. Comparação dos compósitos PZT/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por (SC) e (SM) para mesma relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Pag#62.

**Figura 4.4.1.3-** Medidas magnetização em função do campo magnético à temperatura de 5K. Comparação dos compósitos PZT/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por (SC) e (SM) para mesma relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Pag#63.

**Figura 4.4.1.4-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para os compósitos 80:20 sinterizados por SC e SM. Pag#65.

**Figura 4.4.1.5-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para os compósitos 50:50 SC e SM. Pag#66.

**Figura 4.4.1.6-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para as amostras de ferritas de cobaltos interizadas por SC e SM. Pag#67.

**Figura 4.4.2.1-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 5 kOe, para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM. Pag#69.

**Figura 4.4.2.2-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 10 kOe para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM. Pag#70.

**Figura 4.4.2.3-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 50 kOe, para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM. Pag#71.

## Índice de Tabela

**Tabela 2.2-** Magnetoestricção de saturação para algumas ferritas policristalinas [37]. Pag#23.

**Tabela 3.1.1-** Valores de temperatura de sinterização, densidade relativa, tamanho de grão médio para CFO e PZT, respectivamente, para os compósitos sinterizados por forno convencional (SC) e microondas (SM). Pag#32.

**Tabela 3.1.2 -** Características físicas das amostras de CFO sinterizados por forno convencional (SC) e por microondas (SM). Cortesia dos autores da ref. 39. Pag#34.

**Tabela 4.1.1-** Valores característicos obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica (figura 4.1.1), a temperatura ambiente e 1 Hz, do compósito 80:20 SC e o compósito 80:20 SM. Esses resultados comparados com o compósito PZT/CFO sintetizado por prensagem a quente (PQ), que possuem a mesma relação molar 80:20 [51]. Pag#47.

**Tabela 4.1.2-** Comparação dos valores da resistividade elétrica a temperatura ambiente, para os compósitos PZT/CFO obtidos *in situ* pela sinterização dos métodos convencional e microondas. Pag#50.

**Tabela 4.2-** Coeficiente de voltagem magnetoelétrica, dos compósitos PZT/CFO de 80:20 SC e 80:20 SM Comparados com os sistemas PZT/CFO e PZT/NFO sinterizados por prensagem a quente (PQ), que possuem a mesma relação molar 80:20 [51]. Pag#55.

**Tabela 4.4.1-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300K das amostras de CFO por SC e SM. Pag#61.

**Tabela 4.4.2-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 5K das amostras de CFO por SC e SM. Pag#61.

**Tabela 4.4.3-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300K dos compósitos 80:20 e 50:50 por SC e SM. Pag#63.

**Tabela 4.4.4-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético, à temperatura de 5K, dos compósitos 80:20 e 50:50 por SC e SM. Pag#64.

# Índice

1-Introdução .....	1
2- Revisão bibliográfica e Fundamentos Teóricos .....	4
2.1 Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos .....	4
2.2- Fundamentos Teóricos .....	11
2.2.1- Classificação dos Materiais: Ponto de vista Magnético .....	11
2.2.2- Classificação dos materiais: Ponto de Vista Dielétrico .....	23
2.2.3- O acoplamento magnetoelétrico .....	25
3- Amostras e Técnicas Experimentais .....	29
3.1- Amostras .....	29
3.2 – Magnetometria .....	34
3.3- Técnica da Medida de Magnetoestricção .....	37
3.3.1- Funcionamento da Técnica .....	37
3.4- Técnica de Medida do Efeito Magnetoelétrico .....	41
3.5- Caracterização Ferroelétrica .....	44
4- Resultados e Discussões .....	46
4.1- Polarização elétrica da fase de PZT nos compósitos multiferróicos .....	46
4.2- Análises das propriedades magnetoelétricas dos compósitos multiferróicos a temperatura ambiente .....	52
4.3- Efeito magnetostrictivo da fase ferrimagnética nos compósitos multiferróicos magnetoelétricos .....	55
4.4- Propriedades magnéticas da fase de ferrita de cobalto nos compósitos de PZT/CFO pela comparação de SC e SM .....	60
4.4.1- Magnetização em função do campo magnético aplicado .....	60
4.4.2 – Magnetização em função da temperatura, curvas de ZFC-FC .....	68
5- Conclusões e Considerações Finais .....	73
6- Referências .....	75

# 1-Introdução

Os contínuos avanços tecnológicos devido à crescente demanda de novos dispositivos eletrônicos com alto desempenho tanto para o processamento como para a estocagem de informação, requerem que eles possuam características particulares, que visem integrar duas ou mais propriedades físicas. Dentro desse contexto, uma classe de materiais como os compósitos multiferróicos magnetoelétricos têm sido investigados devido ao fato de poderem apresentar, simultaneamente, em um único material, as propriedades de ordenamento elétrico e magnético, que levam ao aparecimento do o efeito magnetoelétrico [1].

Os materiais multiferróicos são investigados desde a década 1960. As publicações de artigos teóricos e experimentais vêm crescendo principalmente desde o início da década de 1990 [2,3]. Talvez a principal razão disso seja o desenvolvimento de novos métodos e técnicas de obtenção e de caracterização desses tipos de materiais, tais como prensagem a quente, sol-gel, Pechini, etc. Tais técnicas ajudam a otimizar as propriedades derivadas do acoplamento dos sistemas ferroelétricos e ferromagnéticos.

O primeiro material, no qual foi identificado experimental o efeito magnetoelétrico, em 1960, foi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que possui efeito magnetoelétrico a temperatura ambiente.

O desenvolvimento de compósito multiferróico abriu novas possibilidades de se produzir, materiais que exibam o efeito magnetoelétrico em temperatura ambiente.

Os materiais magnetoelétricos permitem utilizar simultaneamente propriedades elétricas e magnéticas para estocagem e processamento de informações, além também de desenvolver aplicações em novos dispositivos multifuncionais, tais como transformadores de estado sólido que são



dispositivos para geração de energia em redes elétricas e telecomunicações [4], sensores de campo magnético de alta sensibilidade [5,6], indutores ajustáveis, que exibem um fator de qualidade melhorado devido ao acoplamento magnetoelétrico no compósito multiferróico [7], controle da configuração magnética através do campo elétrico externo aplicado em dispositivos spintrônica utilizando filmes magnetoelétricos [8], entre outros.

Outra aplicação promissora é o uso como elementos de memória de múltiplo estado, nos quais os dados poderiam ser armazenados através da polarização elétrica e magnética, 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 apresenta o estudo das propriedades magnéticas e magnetoelétricas de compósitos multiferróicos  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sintetizados pelo método químico de Pechini, e sinterizados pelos métodos de forno convencional e forno microondas. Foram obtidas amostras com diferentes distribuições de tamanhos de grãos médios de ferrita de cobalto, em relação aos tamanhos do grão médio de PZT, na qual os grãos de ferrita ficam embebidos, e dessa forma alterando as propriedades magnéticas e elétricas dos compósitos.

O capítulo 2 apresenta, uma revisão bibliográfica dos materiais multiferróicos e magnetoelétricos, quanto a sua classificação. Também foi realizada uma revisão dos fundamentos teóricos sobre as propriedades dos materiais ferromagnéticos e ferroelétricos, para discutir a origem da resposta magnetoelétrica e o acoplamento entre as fases ferromagnéticas e ferroelétricas.

O capítulo 3 trata sobre os procedimentos utilizados nos processos de síntese e sinterização das amostras, técnicas e procedimentos experimentais.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos resultados obtidos das caracterizações ferroelétrica, magnética, magnetoestrictiva e magnetoelétrica dos compósitos multiferróicos do tipo PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sinterizados pelos métodos de forno convencional e forno microondas.

Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões, considerações finais e sugestões de continuidade desse trabalho.

## 2- Revisão bibliográfica e Fundamentos Teóricos

### 2.1 Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos

O fenômeno da eletricidade e magnetismo foram combinadas em uma única disciplina no século XIX, por meio das equações de Maxwell. Porém, geralmente, os dois fenômenos são considerados separadamente devido a suas origens independentes: as cargas elétricas dos elétrons e íons são responsáveis pela eletricidade, enquanto que os spins dos elétrons governam as propriedades magnéticas. Porém em alguns casos, os dois efeitos estão fortemente acoplados, manifestando assim, a resposta do efeito magnetoelétrico em um conjunto específicos de materiais chamados de multiferróicos.

Os materiais multiferróicos são aqueles caracterizados pela coexistência de duas ou mais ordens ferróicas como ferroeletricidade, (anti-)ferromagnetismo ou ferroelasticidade, para um mesmo intervalo de temperatura [9]. Eles apresentam efeitos que depende dos acoplamentos das ordens ferróicas tais como, magneto-elasticidade, eletro-elasticidade e magnetoelétrico.

O primeiro indício de ocorrência do efeito de acoplamento magnetoelétrico em materiais ocorreu no final do século XIX, quando foi mostrada que a magnetização de um dielétrico se alterava na presença de um campo elétrico, conhecido como efeito direto [9] e a polarização de um dielétrico em movimento em um campo magnético aplicado se modificava, o efeito inverso [10].

O termo magnetoelétrico foi utilizado pela primeira vez por DEBYE (1926) para descrever o efeito magnetoelétrico linear e foi adotado por VAN VLECK (1932) e finalmente estabelecido por DZYALOSHINSKII (1959) [11]. 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, quando observaram o efeito magnetoelétrico em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [12, 13, 14].

Embora, questões relacionadas à simetria cristalina, apontadas por P. CURIE, em 1894, fossem consideradas como essenciais para o entendimento do efeito ME, a expectativa gerada na área não foi suficiente, devido aos baixos valores encontrados para os coeficientes do acoplamento, além das sérias limitações em compreender a química e a física básica relacionada a esses efeitos. Além disso, a falta de técnicas adequadas para a observação de estruturas de domínios elétricos e magnéticos do material e modelos para a compreensão das causas/efeitos do fenômeno [8].

Na busca por novos materiais que apresentassem efeito magnetoelétrico, VAN SUCHTELEN propõe em 1972 [15], a utilização de materiais compósitos para a obtenção do efeito magnetoelétrico. Neste caso, o efeito ME é resultado do acoplamento mecânico entre fases piezoelétricas e ferromagnéticas, que separadamente não apresentam tal efeito [16,17]. Entre os primeiros compósitos obtidos por VAN SUCHTELEN et al, está o  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtido pela técnica de solidificação eutética, com um coeficiente magnetoelétrico aproximado de  $130 \text{ mV}[\text{cm} \cdot \text{Oe}]^{-1}$  [15].

O efeito magnetoelétrico obtido desta forma chegou a cerca de cem vezes mais do que o efeito magnetoelétrico exibido por um multiferrítico de fase única. Mas a solidificação unidirecional é complexa e exige um controle crítico sobre a composição e processamento. Naquela época, esses resultados não atraíram a atenção, e o campo da pesquisa dos compósitos magnetoelétricos foi postergada por quase duas décadas.

A partir dos anos 1990 o interesse foi retomado do ponto de vista tecnológico e científico devido às melhores técnicas de obtenção dos materiais,

que levaram a altos valores dos coeficientes magnetoelétricos em comparação aos compósitos monofásicos, à temperatura ambiente. Embora os estudos experimentais desses compósitos magnetoelétricos na década de 1990 não representaram um grande avanço, eles inspiraram desenvolvimento das teorias para entender o acoplamento entre as duas fases ferróicas e prever a resposta ME nos compósitos volumétricos [16,18].

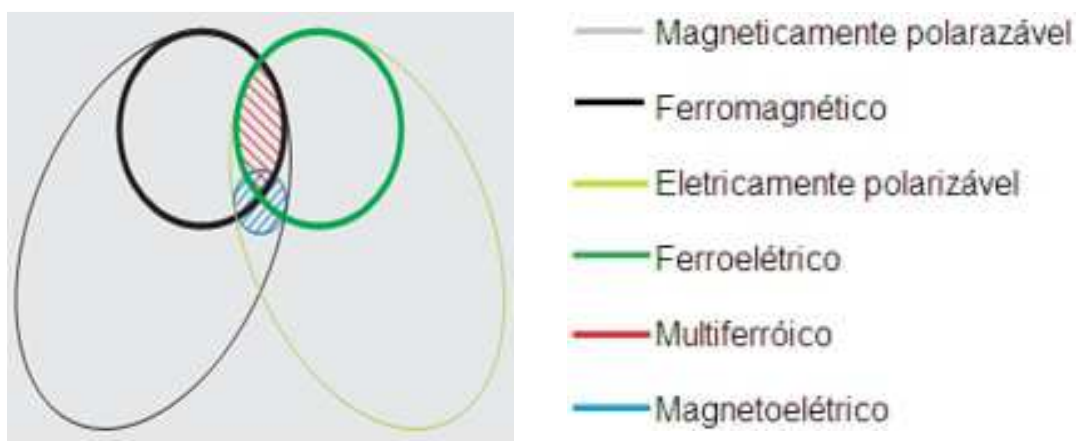
Até o momento, a maioria dos estudos têm-se concentrado principalmente em estruturas multicamadas por laminação de filmes espessos de PZT, ferritas e outros materiais piezoelétricos e magnetostrictivos como alternativa para garantir uma alta resistividade elétrica. No entanto, o contato entre a fase piezoelétrica e a fase ferromagnética é muito menor na estrutura laminada, em comparação aos compósitos em “bulk” devido à fraca junção entre as camadas, que limita o acoplamento mecânico entre as fases. BICHURIN ET AL [19] sugerem que o coeficiente de acoplamento ME pode ser muito maior para compósitos em bulk, que para sistemas de camadas.

A partir disso, vários compósitos magnetoelétricos foram até hoje preparados e constituídos por ferroelétricos como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e ferritas de Ni, Co, Mg, (Ni, Zn), (Ni, Co, Mn), como a fase magnética[17].

As principais vantagens para a produção de compósitos particulados ME sinterizados estão relacionados com a fabricação fácil e barata, a possibilidade de controle da razão molar das fases, densificação e controle do tamanho de grão de cada fase a partir de pós de boa qualidade, boa mistura das fases e adequada estratégia de sinterização, além de apresentar características multifuncionais e altos coeficientes magnetoelétricos. Foram reportados para materiais compósitos particulados tipo bulk, os valores de coeficientes magnetoelétricos entre  $3,0$  e  $115 \text{ mV}[\text{cm} \cdot \text{Oe}]^{-1}$ ; principalmente à temperatura ambiente [9] [16].

Os materiais multiferróicos exibem simultaneamente a coexistência de pelo menos duas propriedades ferróicas, seja ferromagnetismo, ferroelasticidade e ferroeletricidade. Porém não basta que o material tenha essa propriedade, é preciso que esteja magnetizado e polarizado eletricamente como se mostra na figura 2.1.1.

**Figura 2.1.1**-Relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos. Materiais ferromagnéticos (ferroelétricos) formam um subconjunto de materiais que são magneticamente (eletricamente) polarizáveis. A região em vermelho forma o conjunto de materiais que são multiferróicos pois exibem tanto propriedades ferromagnéticas quanto ferroelétricas. A região em azul delimita os materiais magnetoelétricos, pois são materiais multiferróicos que são tanto magneticamente quanto eletricamente polarizáveis [9].



Do ponto de vista das fases constituintes, os materiais multiferróicos ME podem ser classificados em dois tipos: Monofásicos [20,21] e compósitos bifásicos [15,16].

Um material monofásico ou de fase única é aquele que apresenta o efeito magnetoelétrico de forma intrínseca ou naturalmente no material. Entre tanto, a obtenção de materiais que apresentem simultaneamente ferroeletricidade e magnetismo não é imediata, uma vez que a maioria dos

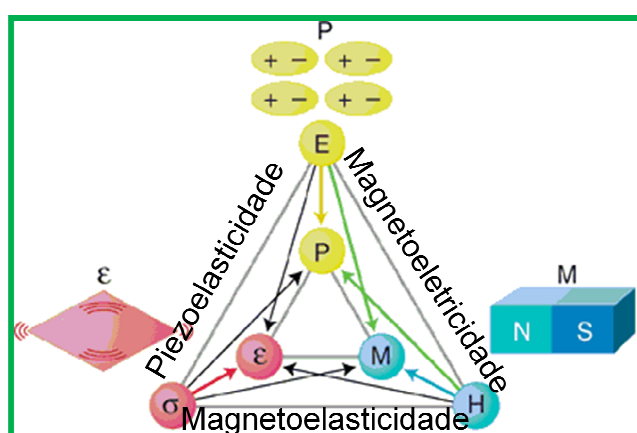
ferroelétricos e óxidos de metais de transição apresentam íons com orbitais **d** vazios e ficam carregados positivamente e na sua vizinhança se formam íons negativos de oxigênio. Este estado coletivo favorece a ferroeletricidade, mas não a formação de ordem magnética, pois é necessário, nesse caso, 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 fase magnética, em particular a ferromagnética [22]. Alguns compostos como os  $\text{BiMnO}_3$  e o  $\text{BiFeO}_3$ , que possuem íons magnéticos como  $\text{Mn}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  apresentam fase ferroelétrica. No caso do  $\text{BiMnO}_3$  a sua transição ferroelétrica é  $T_{\text{FE}}= 800$  K e a transição ferromagnética é  $T_{\text{FM}}= 110$  K. Abaixo dessa temperatura ocorre a coexistência dessas duas fases. Esse material é o único que apresenta simultaneamente alta magnetização e polarização elétrica [23, 24].

Em contraste, nos compósitos magnetoelétricos bifásicos, isto é, incorporando as ordens ferroelétricas e ferromagnéticas, o efeito ME pode ser induzido por acoplamento direto ou indireto, via strain/stress, entre dois materiais ferroelétricos e ferromagnéticos cujas 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.

A figura 2.1.2 representa um diagrama dos possíveis estados de ordenamento primário em conjunto com as possibilidades de interação entre si, levando a estados multiferróicos. Entre os estados possíveis pode ser observado o estado ferroelétrico-ferromagnético, também conhecido como magnetoelétrico, que apresentam propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas acopladas para um mesmo intervalo de temperatura [9,25]. Nesse caso podem

ocorrer coeficientes ME com altos valores acima da temperatura ambiente [16], permitindo que eles sejam utilizados para aplicações tecnológicas.

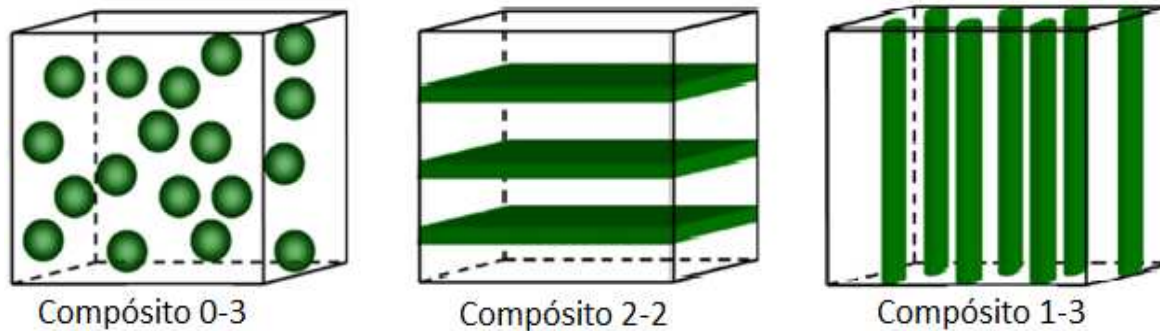
**Figura 2.1.2-**Diagrama esquemático de um material magnetoelétrico, no qual representa o controle de fases em materiais multiferrícos. O campo elétrico  $E$ , o campo magnético  $H$  e o stress  $\sigma$  controlam espontaneamente a polarização elétrica  $P$ , a magnetização  $M$  e o strain  $\epsilon$  respectivamente [20].



Os materiais compósitos, em geral, são classificados de acordo com a maneira com que as fases constituintes se distribuem, ou seja, pela sua conectividade no compósito [26], as três mais comuns são: compósito 0-3 particulado, que é formado por pequenos grãos ferromagnéticos imersos em uma matriz ferroelétrica; compósito 2-2 laminado, que é a combinação de camadas ferromagnéticas e ferroelétricas formando um sanduíche e o compósito 1-3 que são pequenos fios de uma fase ferromagnética (ferroelétrica) imerso em uma matriz ferroelétrica (ferromagnética) (figura 2.2.1.3). Os índices referem-se às dimensões associadas a cada fase. As cerâmicas  $BaTiO_3$ , PZT,  $Pb(MgNb)O_3$ - $PbTiO_3$  são os materiais mais comumente usados na fase ferroelétrica e nos compósitos feitos mais proeminente (com maior resposta ME) tem sido encontrados com fase magnética de ligas de terfenol-D e metaglas.



**Figura 2.1.3** -Tipos de configurações possíveis mais comuns para a combinação de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos (A) Compósito particulado 0-3; (B) Compósito laminado 2-2; (C) Compósito fibroso 1-3 [16].



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

## 2.2- Fundamentos Teóricos

### 2.2.1- Classificação dos Materiais: Ponto de vista Magnético

#### Principais fases magnéticas

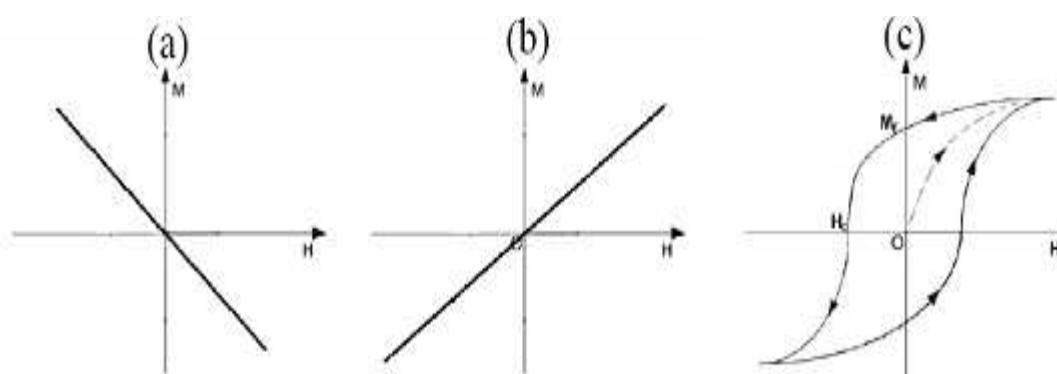
As propriedades magnéticas da matéria se originam essencialmente dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos (que em geral pertencem à camada **3d** no caso dos elementos do grupo dos metais de transição e **4f** nas terras-raras) e de elétrons desemparelhados na banda de transição. De acordo com a interação entre estes momentos, os materiais podem ser classificados, de modo geral, como sendo diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos ou ferromagnéticos.

Um material diamagnético apresenta resposta magnética fraca, caracterizado por possuir suscetibilidade negativa, portanto, a orientação dos momentos magnéticos é oposta a direção do campo magnético aplicado, apresentando uma magnetização negativa versus o campo magnético (figura 2.2.1 (a)).

Por outro lado, em um material paramagnético os momentos magnéticos intrínsecos são não interagentes entre si. Na ausência de campo magnético nestes materiais a magnetização é nula. A aplicação de um campo magnético tende a alinhar os momentos na mesma direção do campo, pois está

configuração é energeticamente favorável. Por isso, os materiais paramagnéticos têm suscetibilidade magnética positiva. Apresentando magnetização positiva ou negativa dependendo da direção do campo magnético aplicado (figura 2.2.1 (b)).

**Figura 2.2.1** - Curva M VS. H para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnéticos. Na figura (c) é a curva de histereses magnética, de magnetização (M) Vs. campo magnético aplicado (H), característica dos materiais ferromagnéticos [27].



Os materiais ferromagnéticos são materiais que apresentam magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie  $T_c$ , que caracteriza a transição de fase ferromagnética/paramagnética. Exemplos desses materiais são os elementos do grupo de transição, como ferro, cobalto, níquel, puros ou mesmo ligas contendo outros elementos. O fenômeno do ferromagnetismo está relacionado ao fato desses materiais possuírem momentos magnéticos intrínsecos, altamente interagentes e que se alinham entre si. O valor absoluto da magnetização dos materiais ferromagnéticos é várias vezes maiores que os materiais paramagnéticos e diamagnéticos.

A principal característica dos materiais ferromagnéticos é a existência de uma curva de histerese magnética, que está associada à formação de domínios magnéticos. Ao se aplicar um campo magnético  $H$  em um material ferromagnético os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção do campo magnético. A Figura 2.2.1 (c), o comportamento de  $M$  como uma função

de  $H$  mostra o típico comportamento de um material ferromagnético. Aplicando-se um campo magnético no material inicialmente desmagnetizado, a magnetização cresce de acordo com a curva pontilhada até atingir a um valor máximo denominado magnetização de saturação ( $M_s$ ). Diminuindo o campo  $H$  a partir deste valor,  $M$  decresce mais lentamente seguindo a sentido dado pela seta até o valor residual da magnetização em campo magnético nulo denominado magnetização remanente ( $M_r$ ), no qual o material permanece magnetizado sem aplicação do campo  $H$ . Invertendo o sentido do campo segue o mesmo sentido da curva para valores de  $M$  menores que  $M_r$  até que a magnetização se anule para um determinado valor do campo chamado campo coercivo ( $H_c$ ). Se continuarmos a variar o módulo do campo magnético, este chegará novamente a uma região de saturação e repetindo o ciclo no sentido inverso obtemos uma curva fechada que é a curva de histerese.

Entre as substâncias magnéticas mais utilizadas que possuam a curva de histerese, estão os ferrimagnetos. As ferritas de cobalto e níquel, as quais possuem a propriedade da magnetoestricção são um exemplo disso.

Em um material ferrimagnético temos duas sub-redes magnéticas com momentos magnéticos distintos, de forma que a soma total dos momentos magnéticos é não nula. As orientações dos momentos magnéticos tanto para um ferromagnético como para um ferrimagnético estão representadas na figura 2.2.2.

**Figura 2.2.2** - Alinhamento dos momentos magnéticos de um ferromagnético e ferrimagnético [28].



Weiss [29] postulou a existência de domínios magnéticos nos materiais, no qual cada um teria um momento magnético total. 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.

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. Este efeito geralmente é descrito 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:

$$E_K = K_1(\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2) \quad (1),$$

na qual  $K_1$  é chamada a constante de anisotropia, que é característica de cada material, podendo assumir tanto valores positivos quanto negativos. As constantes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  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] no 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 são importantes para entender como ocorre o fenômeno da magnetoestricção em um material.

Ao se aplicar um campo magnético em um material ferromagnético, primeiramente haverá um aumento do volume dos domínios magnéticos nas 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, na qual terão um aumento volumétrico comparado aos domínios que não minimizam a energia. Na ausência de qualquer tipo de perturbação, esse processo ocorre para pequenos campos, pois enquanto a magnetização espontânea ( $M_s$ ), aumenta, a energia de anisotropia permanece praticamente inalterada.

## Magnetoestricção

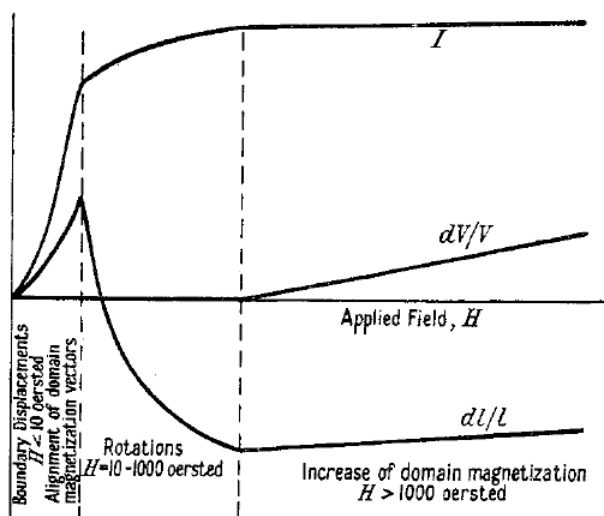
Quando uma substância ferromagnética está na presença de um campo magnético externo, a energia total do sistema depende da combinação das energias elástica, exchange (troca) e magnetostática [30]. Todas elas variam com o estado de deformação da substância ferromagnética. Portanto, na presença do campo magnético aplicado, a energia total do sistema diminui e o material chegará ter uma deformação mecânica, aumentando ou diminuindo seu tamanho dependendo do tipo de material. Este fenômeno é conhecido como magnetoestricção, o qual foi primeiramente observado por Joule em 1842 [31]. Na ocasião ele observou que as substâncias ferromagnéticas têm seu tamanho alterado quando estão magnetizadas. Nesses experimentos, observou-se que uma barra de ferro, na presença de baixo campo, expandia-se na direção de magnetização a medida que se aumentava o campo magnético. Além disso, experimentos sub-sequentes mostraram que o aumento do 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) [32] que está relacionado ao efeito magnetoestrictivo de uma barra quando está elasticamente ou plasticamente dobrada (deformada) e o efeito WIEDEMANN (1883) [22] que ocorre quando uma haste ferromagnética está com uma de suas extremidades presa e é circularmente magnetizada pela passagem de uma corrente elétrica a ao mesmo tempo aplica-se um campo magnético na direção longitudinal da haste e observa-se uma torção da sua extremidade livre.

Uma substância ferromagnética apresenta magnetização espontânea abaixo de uma determinada temperatura, definida como temperatura de Curie. Normalmente os efeitos de baixos campos magnéticos sobre o valor da magnetização espontânea é pequeno, sendo mais relevante para altos campos.

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 da Figura 2.2.3.

**Figura 2.2.3-** Dependência da magnetização  $I$ , e da magnetoestricção linear e volumétrica,  $dL/L$  e  $dV/V$  respectivamente, de uma amostra de ferro policristalino. Cada região de curva de magnetização pode ser relacionada ao processo de magnetização do material [30].



Existem dois processos diferentes que relacionam a magnetização 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 magnetoestrictivo.



No processo de alinhamento, o vetor do domínio magnético muda de direção, porém a orientação cristalográfica é mantida constante. É possível explicar de forma simplificada 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 magnético é dependente da variação na direção do domínio magnético com relação a um eixo fixo (eixo de observação). Tomemos  $\theta$  como a representação do ângulo formado entre a direção do domínio magnético e a direção do campo magnético aplicado, neste caso o eixo de observação.

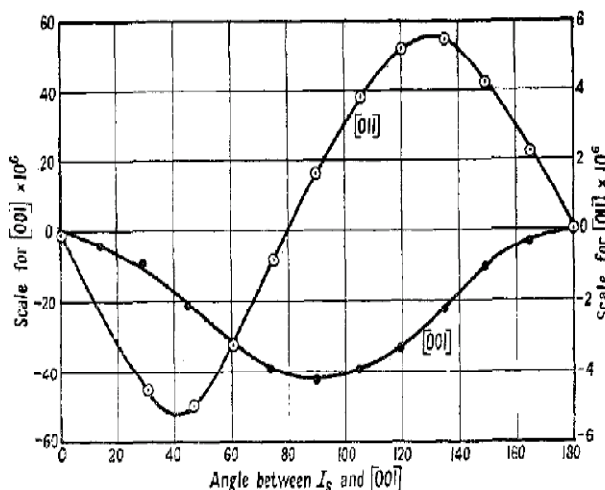
Geometricamente uma expressão para a variação relativa do comprimento observado da amostra  $dL/L$  pode ser definida como a combinação de  $\sin(\theta)$  e  $\cos(\theta)$  a menos de uma constante que dependa do tipo de material. É comum a realização de medidas do efeito magnetoestrictivo a partir de um estado teoricamente desmagnetizado, no qual se admite que  $dL/L$  seja igual a zero. 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:

$$\frac{dL}{L} = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos(\theta)^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (14),$$

na qual a constante  $\lambda_s$  representa o *strain* total da substância na saturação, ou seja, é a diferença entre o *strain* da amostra que inicia-se de um estado inicialmente desmagnetizado e o *strain* da amostra na magnetização de saturação. Esta equação implica que o efeito magnetoestrictivo pode ser descrito apenas por uma constante.

Esta descrição é válida para amostras policristalinas, pois não tem eixos de orientação preferenciais. Em amostras cristalinas, essa equação não é válida, uma vez que o valor da magnetoestricção de saturação depende com a direção do campo em relação ao eixo fácil de magnetização. Como apresentado na Figura 2.2.4.

**Figura 2.2.4** - Magnetoestricção de saturação de uma amostra cristalina de 2.52% SiFe medida nas direções [001] e [011] em função do ângulo formado entre magnetização de saturação e direção [001] [30].



Portanto, a equação (14) não serve para determinar o efeito magnetoestrictivo de forma geral, para uma amostra cristalina, é necessário considerar as simetrias do cristal e  $\frac{dL}{L}$  deve ser expresso em termos dos cossenos diretores.

Considere um ponto P da rede cristalina, cuja distância entre um ponto fixo da rede é  $r_0$  com componentes  $x_0$ ,  $y_0$  e  $z_0$ . Considerando as possíveis deformações que possa ter a rede. A distância do novo ponto será da seguinte forma:

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

na qual  $\mathbf{A}_{ij}$  é definido como o tensor de stress e  $A_{ij}=f(a_1,a_2,a_3)$ , e para um sistema isotrópico  $A_{ij}=A_{ji}$ , isto é, o tensor de stress é um tensor simétrico.

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 realizando os produtos de  $\mathbf{A}_{ij}$ , é possível encontrar a seguinte relação para  $dL/L$ :

$$\left(\frac{dL}{L}\right)_{ij} = \sum_{i,j} A_{ij} \beta_i \beta_j \quad (15)$$

Esta é uma equação mais geral que a equação (14), nela leva em conta as simetrias cristalinas do material. Sendo valida para qualquer tipo de configuração da rede.

Para cada estrutura cristalina se obtém o tensor de stress  $\mathbf{A}_{ij}$ . Uma forma de encontrar o tensor de stress é através da minimização da energia total do sistema, que é soma da energia de anisotropia ( $\mathbf{E}_K$ ), energia magnetostática ( $\mathbf{E}_M$ ) e energia elástica ( $\mathbf{E}_L$ ) representadas como função de constantes e dos vetores da rede cristalina:

$$E_K = \alpha_i a_i + \alpha_{ij} a_i a_j + \dots + \alpha_{ijkl} a_i a_j a_k a_l \quad (16-a),$$

$$E_M = b_{ijk} a_i A_{jk} + b_{ijkl} a_i a_j A_{kl} \quad (16-b),$$

$$E_L = c_{ijk} A_{ij} A_{kl} \quad (16-c),$$

$$E_T = E_K + E_M + E_L \quad (16-d).$$

Nessas equações os termos  $\alpha_{ij}$ ,  $b_{ijkl}$  e  $c_{ijkl}$  são constantes que dependem do tipo de material e da simetria cristalina da substância estudada. Para um cristal com simetria cúbica,  $dL/L$  pode ser escrito como:

$$\frac{dL}{L} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( a_1^2 \beta_1^2 + a_2^2 \beta_2^2 + a_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3\lambda_{111} (a_1 a_2 \beta_1 \beta_2 + a_2 a_3 \beta_2 \beta_3 + a_3 a_1 \beta_3 \beta_1) \quad (17)$$

Na equação (17) temos que,

$$\lambda_{100} = -\frac{3}{2} \frac{b_{1111}}{C_{11} - C_{12}}$$

$$\lambda_{111} = -\frac{1}{3} \frac{b_{1212}}{C_{44}} \quad (18).$$

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

Fazendo uma simplificação da equação (17), em quase toda  $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$  e  $\cos(\theta) = \sum a_i \beta_i$  é possível chegar novamente em uma relação que

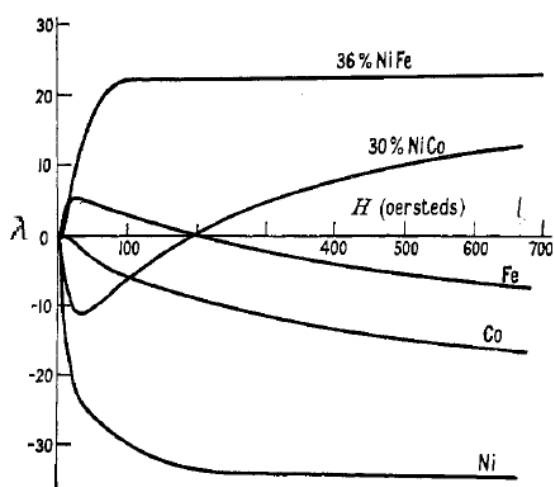
depende somente de uma constante e do ângulo entre o vetor magnetização e da direção de observação:

$$\frac{dl}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2(\theta) - \frac{1}{3} \right) \quad (19),$$

que é exatamente igual à equação (12). 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.

Em geral, a magnetoestricção é uma propriedade dos materiais ferromagnéticos (ou com outro tipo de ordenamento magnético), isto é, cada material tem um comportamento diferente de deformação, o que determina este comportamento é o chamado coeficiente magnetostrictivo ( $\lambda$  – *strain inducido magneticamente*) que depende da resposta do material ao campo magnético externo aplicado e do tipo da estrutura cristalina da rede (Figura 2.2.3). Pode-se também ter o efeito inverso, no qual uma deformação do material induz magnetização.

**Figura 2.2.5-**Magnetoestricção de algumas substâncias ferromagnéticas em função do campo magnético [30].



A tabela 2.2 apresenta valores experimentais para a magnetoestricção de diferentes ferritas policristalinas em temperatura ambiente. Destaca-se que a ferrita de Cobalto é um dos materiais que apresenta maiores valores de magnetoestricção.

Composição	$\lambda_m \times 10^{-6}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+40
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-5
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-110
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-26
Ni <sub>0,56</sub> Fe <sub>0,44</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0
Ni <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-11
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-6

**Tabela 2.2-** Magnetoestricção de saturação para algumas ferritas policristalinas [33].

## 2.2.2- Classificação dos materiais: Ponto de Vista Dielétrico

Os dielétricos são definidos como sendo materiais que, na presença de um campo elétrico externo  $E_0$  as suas cargas são reorganizadas de modo a neutralizar a presença do campo no seu interior [34]. Nesses materiais, a aplicação de um campo elétrico externo gera deslocamento de cargas resultado na indução de polarização elétrica.

A quebra na simetria de distribuição de carga, pela aplicação de um campo elétrico externo ocorre devido a diversos fatores: deslocamento da nuvem eletrônica (ou polarização eletrônica); deslocamento de íons na rede cristalina (ou polarização iônica); orientação dos dipolos já existentes

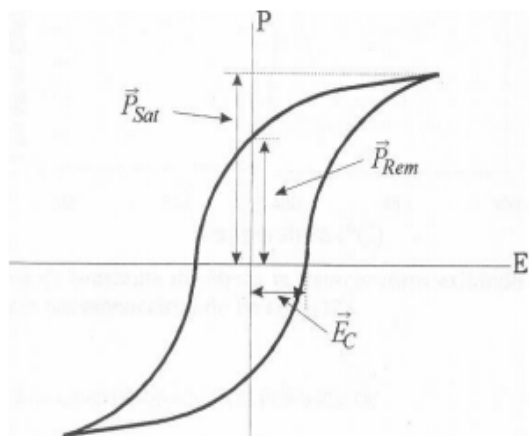
(polarização dipolar); e ordenamento e redistribuição de cargas espaciais que podem estar presentes em defeitos (polarização de cargas espaciais). Cada contribuição responde até certa frequência de oscilação do campo elétrico.

De ponto de vista da simetria cristalina, os materiais podem ser classificados em 32 grupos de simetria, que se subdividem em: 21 grupos não-centrossimétricos (ou polares) e 11 centrossimétricos (ou não polares). Dos materiais não-centrossimétricos, 20 grupos são piezoelétricos (polarizáveis sob ação de tensão mecânica). Desses 20, 10 grupos são classificados como materiais piroelétricos entre os quais, por sua vez, se encontra o subgrupo dos materiais ferroelétricos. Assim, materiais ferroelétricos diferem-se dos materiais polares devido à existência de polarização espontânea em um intervalo de temperatura. Os materiais ferroelétricos podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com distintas simetrias [39].

A propriedade mais geral exibida pelos materiais ferroelétricos é a chamada histerese ferroelétrica, similarmente a definida para os materiais ferromagnéticos. A histerese ferroelétrica é uma curva não linear que evidencia a inversão da direção dos dipolos elétricos com a aplicação de um campo elétrico alternado. A figura 2.2.6 mostra uma típica curva de histerese ferroelétrica, assim como as principais informações provenientes dela.

Se um campo elétrico é aplicado, os dipolos ferroelétricos tendem a se orientar na mesma direção do campo, aumentando a polarização até atingir a saturação ( $\mathbf{P}_{sat}$ ). Quando o campo elétrico aplicado é reduzido a zero, estes materiais apresentam uma polarização remanescente ( $\mathbf{P}_{rem}$ ). O campo elétrico necessário para anular a polarização elétrica macroscópica é campo coercitivo ( $\mathbf{E}_c$ ).

**Figura 2.2.6**-Curva de polarização elétrica, P VS Campo elétrico, E, típica de um material ferroelétrico [26].



### 2.2.3- O acoplamento magnetoelétrico

O acoplamento entre propriedades elétricas e magnéticas nos materiais é conhecido como sendo acoplamento magnetoelétrico. Neste caso é possível induzir magnetização por meio da aplicação do campo elétrico e/ou induzir polarização elétrica pela aplicação de campo magnético [20]. Em materiais compósitos o efeito ME é gerado do produto das propriedades magnetostrictivas e piezoelétricas das fases constituintes [16].

Para um material bifásico, como no caso dos compósitos multiferróicos, podemos descrever o acoplamento magnetoelétrico, através da energia livre do sistema, com as contribuições entre campos elétricos e magnéticos como:

$$G(\vec{E}, \vec{H}, \vec{X}) = P_i^S E_i + M_i^S H_i + \left(\frac{1}{2}\right) S_{ijkl} X_{ij} X_{kl} + \left(\frac{1}{2}\right) \chi_{ij}^E E_i E_j + \left(\frac{1}{2}\right) \chi_{ij}^M H_i H_j \quad (24),$$

$$+ \alpha_{ij} E_i H_j + 2Q_{ijk} H_i X_{jk} + 2d_{ijk} E_i X_{jk} + \dots$$



na qual, respectivamente,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  são os campos elétricos e magnéticos,  $\mathbf{X}$  é a tensão mecânica;  $\mathbf{P}^S$  e  $\mathbf{M}^S$  são a polarização e a magnetização espontânea;  $S_{ijkl}$ ,  $\chi_{ij}^E$  e  $\chi_{ij}^M$  são os tensores das componentes elásticas da tensão, suscetibilidades elétricas e magnéticas; e  $\alpha_{ij}$ ,  $Q_{ijk}$  e  $d_{ijk}$  são os tensores associados aos coeficientes de acoplamento magnetoelétrico, piezomagnético e piezoelétrico [36]. Tanto a polarização como a magnetização do sistema pode ser obtida a partir da derivação parcial da energia livre  $\mathbf{G}$ , que leva respectivamente, às expressões:

$$P(E, H, X) = \frac{dG}{dE_i} = P_i^S + \left(\frac{1}{2}\right) \chi_{ij}^E E_j + 2d_{ijk} X_{jk} + 2\alpha_{ij} H_j \quad (26),$$

$$M(E, H, X) = \frac{dG}{dH_i} = M_i^S + \left(\frac{1}{2}\right) \chi_{ij}^M H_j + 2Q_{ijk} X_{jk} + 2\alpha_{ij} E_j \quad (27),$$

Destas equações pode-se observar que tanto a polarização quanto magnetização total do sistema apresentam contribuições da polarização e da magnetização espontânea (o que caracteriza as propriedades ferríticas primárias), os termos  $2\alpha_{ij} H_j$  e  $2\alpha_{ij} E_j$  evidenciam um acoplamento intrínseco entre estados de polarização e magnetização, como é o caso dos materiais monofásicos. Os termos  $2d_{ijk} X_{jk}$  e  $2Q_{ijk} X_{jk}$  permitem um acoplamento indireto entre polarização e magnetização quando são escolhidos os meios que permitem um acoplamento mecânico entre piezeletricidade e ferromagnetismo (ou magnetoestricção), conhecido com acoplamento extrínseco. Nas equações (26) e (27) o tensor  $\alpha_{ij}$  referido ao efeito magnetoelétrico, corresponde a indução de polarização pela aplicação de um campo magnético (designado efeito ME direto, isto é,  $\mathbf{P} = \alpha_{ME} \mathbf{H}$ ) ou à indução de magnetização pela aplicação de um campo elétrico (designado efeito ME inverso, isto é,  $\mathbf{M} = \alpha_{ME} \mathbf{E}$ ).

Quando o campo magnético é aplicado no material compósito será induzido um strain (ou deformação) devido à componente ferromagnética da

amostra por meio do efeito magnetostrictivo, a qual transmite a tensão para a componente piezoelétrica (fase ferroelétrica devidamente polarizada), que via acoplamento mecânico, induz polarização elétrica em função da deformação da fase ferromagnética, na qual  $\chi$  é a deformação,  $\epsilon^m$  é o coeficiente piezomagnético e  $\epsilon$  coeficiente da fase piezoelétrico respectivamente. De uma maneira geral, o efeito ME apresentado neste tipo de compósito pode ser apresentado do modo seguinte [16]:

$$\text{Efeito ME} = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \chi \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (28),$$

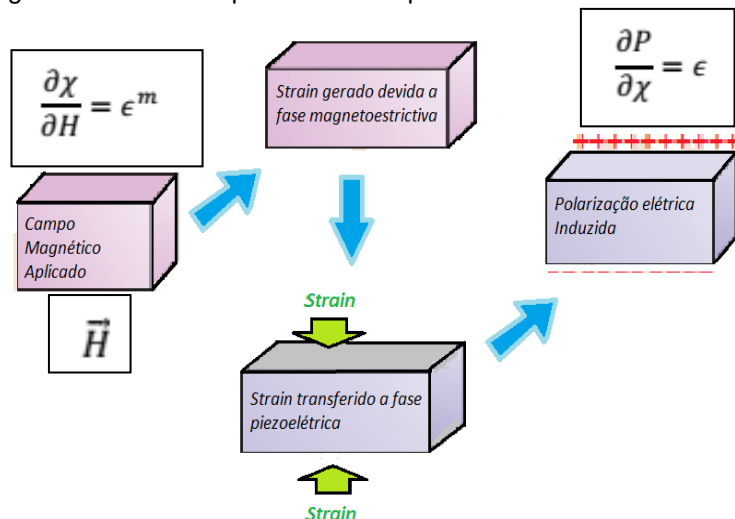
Como resultado para um material bifásico, este pode ser caracterizado através da seguinte equação, que se deriva da equação (28):

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k_c \epsilon^m \epsilon = \alpha \quad (29),$$

na qual  $k_c$  é o fator de acoplamento entre as duas fases e pode variar entre 0 e 1 ( $0 \leq k_c \leq 1$ ),  $\alpha$  é o coeficiente ME do compósito.

O efeito magnetoelétrico extrínseco em materiais compósitos é o resultado da interação mecânica, em um processo strain/stress entre duas fases distintas acopladas. Neste caso nem a fase ferroelétrica nem a ferromagnética possuem propriedades magnetoelétricas por separadas, porém o compósito formado possui efeito magnetoelétrico, como resultado da interação entre essas propriedades, via acoplamento mecânico, como exemplificado no seguinte esquema:

**Figura 2.2.7-** Representação esquemática da conversão energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos via acoplamento ferroelétrico/ferromagnético [16].



A primeira observação do efeito ME em compósitos bulk foi realizada em 1993 por HARSHE et al. [37]. Ele admitiu um modelo cúbico simples no qual um compósito particulado 0-3 fosse constituído de cubos menores, conseguindo resolver o sistema para um único cubo simples, no qual as condições de contorno do problema são mais simples, de tal maneira que este modelo considera cada grão da amostra como se fossem cubos.

Outros trabalhos descrevem os mecanismos de acoplamento ME em compósitos 0-3 [38], calculando o coeficiente magnetoelétrico através das constantes dielétrica e permeabilidade magnética das fases constituintes do material. 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, as quais são tensão  $\mathbf{S}$ , deformação  $\chi$ , campo elétrico  $\mathbf{E}$ , deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$ , campo magnético  $\mathbf{H}$  e indução magnética  $\mathbf{B}$ . Isto nos leva a uma resposta do acoplamento Magneto-eleto-mecânico em compósitos magnetoelétricos:

$$\begin{pmatrix} \chi \\ D \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & -d^T & -q^T \\ d & \varepsilon & \alpha \\ q & \alpha^T & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ E \\ H \end{pmatrix} \quad (30),$$

Nos materiais compósitos, o efeito ME é medido por meio da aplicação de um campo magnético AC de baixa intensidade (até aproximadamente 10 Oe), em frequências entre 100 Hz e 1 MHz, 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:

$$\frac{dE}{dH} = \varepsilon_0 \varepsilon \alpha \quad (31),$$

que é geralmente expresso em termos das unidades  $\text{mV}[\text{cm} \cdot \text{Oe}]^{-1}$ .

## 3- Amostras e Técnicas Experimentais

### 3.1- Amostras

As amostras estudadas nesta dissertação são compósitos de titanato zirconato de chumbo (ou PZT) com ferrita de cobalto nas relações molares de 80/20 (80 moles de PZT e 20 moles de ferrita) e 50/50 (50 moles de PZT e 50 moles de ferrita). As amostras foram produzidas, durante o trabalho de mestrado Claudia P. Fernández Perdomo, do programa de Pós-Graduação em ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), sob a orientação da Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami (do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMA, UFSCar) e co-

orientação da Profa. Dra. Ducinei Garcia (do Departamento de Física, DF, UFSCar) [39].

A fase ferroelétrica  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , de estrutura cristalina tipo perovskita, foi escolhida por apresentar excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, principalmente por pertencer a composições próximas ao contorno de fase morfotrópico (CFM) [39].

A fase ferromagnética escolhida, a ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio, e é escolhida devido ao relativamente altos valores de magnetização e coeficiente magnetoestrictivo.

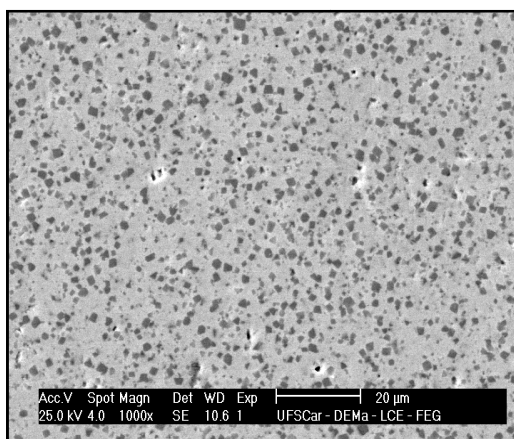
Este trabalho está inserido em uma colaboração científica de caráter multidisciplinar entre pesquisadores dos dois departamentos (DEMA e DF) da UFSCar.

Os pós de cada fase constituinte foram sintetizados *in situ* utilizando o método químico de precursor polimérico (Pechini). A sinterização dos corpos cerâmicos (pós misturados proporcionalmente e prensados uniaxial- e isostaticamente a frio na forma de pastilhas) de PZT/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi feita pelo método convencional em atmosfera rica em PbO (SC) e em forno de microondas, utilizando, nesse caso, atmosfera comum (SM). Mais detalhes da síntese e processamento podem ser obtidos na referência 39.

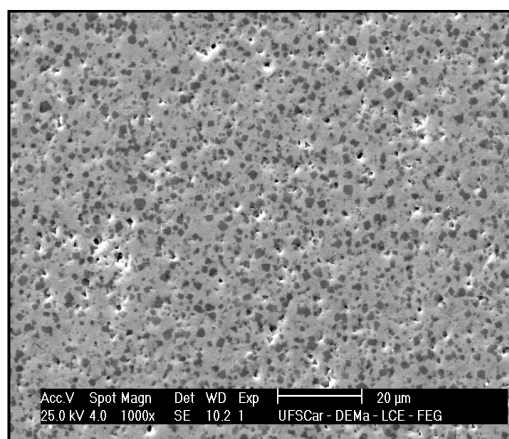
Na figura 3.1.1 apresenta-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos sinterizados pelo método convencional (SC) em (A) e (C), e pelo método microondas (SM) em (B) e (D). As amostras apresentam uma distribuição de dois tamanhos de grãos de ferrita de cobalto, no interior da matriz de PZT, as quais possuem um esquema de conectividade tipo 0-3. Não há traços de fases espúrias pelos resultados da análise de difração de raio-X [39].

**Figura 3.1.1**-Imagens por MEV das amostras dos compostos PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizados por forno convencional (SC) para A), C) e sinterizados pelo forno microondas (SM) para B), D).(Região clara: PZT, região escura: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Cortesia da estudante de doutorado Claudia Patrícia Perdomo Fernandez(Dema) [39].

### Imagens por SE

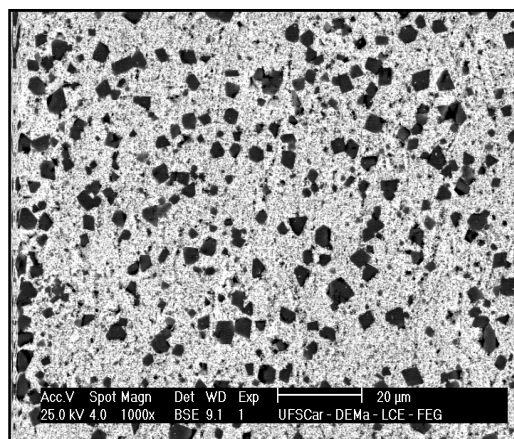


A) Compósito 80:20 SC.

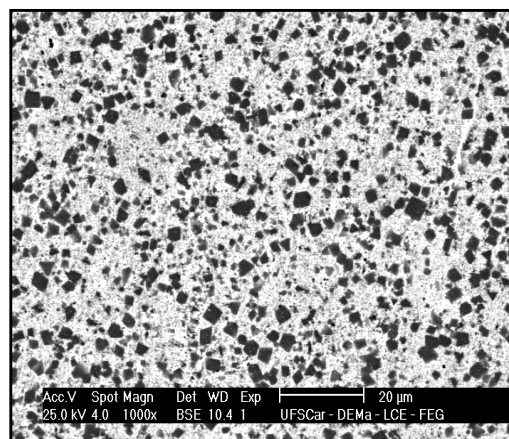


B) Compósito 80:20 SM.

### Imagens por BSE



C) Compósito 50:50 SC.



D) Compósito 50:50 SM.

A tabela 3.1.1 resume as condições de processamento e as características principais dos compósitos PZT/CFO sinterizados investigados neste trabalho

Compósitos PZT/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Temperatura Sinterização e taxa	Densidade Aparente (%)	Tamanho de grão médio CFO (µm)	Tamanho de grão meio PZT (µm)
<b>Convencional</b>				
<b>80:20</b>	1025°C 5 °C/min 3 h	97	2,25 1,75	0,299
<b>50:50</b>	1000°C 5 °C/min 3 h	97	3,5 0,3	0,234
<b>Microondas</b>				
<b>80:20</b>	1100°C 100 °C/min 15 mim	95	1,9 1,5	0,323
<b>50:50</b>	1050°C 100 °C/min 15 mim	91	2,7 0,2	0,173

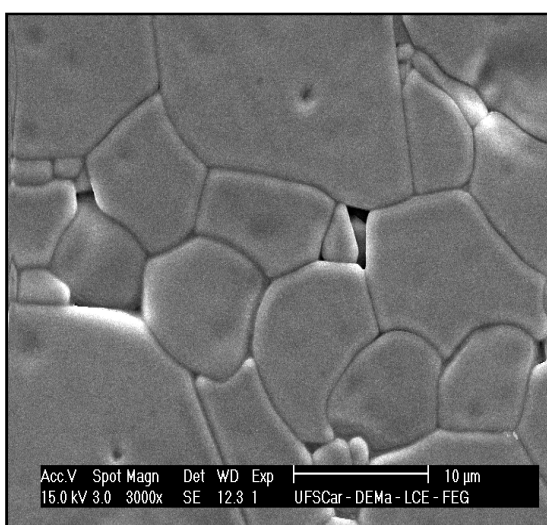
**Tabela 3.1.1-** Valores de temperatura de sinterização, densidade relativa, tamanho de grão médio para as fases CFO e PZT, para os compósitos sinterizados por forno convencional (SC) e microondas (SM).Cortesia dos autores da ref. 39.

Com o objetivo de se comparar e discutir os resultados da caracterização magnética e magnetoelétrica dos compósitos (foco deste trabalho), também caracterizou-se as propriedades das ferrita de cobalto.

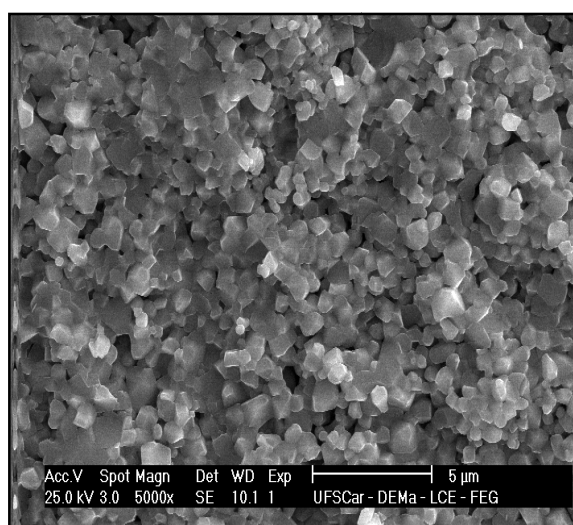
Na figura 3.1.2 apresenta-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de ferritas de cobalto sinterizadas pelo método convencional (a 1200 °C/3h) e pelo método microondas (a 1200 °C/15 min) e na tabela 3.1.2, encontram-se algumas das suas principais características físicas.

**Figura 3.1.2-** Imagens por MEV das amostras das superfícies polidas e quimicamente atacadas de cerâmicas de ferrita de cobalto (CFO), sinterizadas por forno convencional (SC) em A) e microondas (SM) em B). Cortesia da estudante de doutorado Claudia Patrícia Perdomo Fernandez (Dema) [39].

### Imagens por SE



A) *Amostra CFO - SC*



B) *Amostra CFO - SM*



Amostra	Temperatura de sinterização e Taxa	Densidade aparente (%)	Tamanho de grão médio CFO ( $\mu\text{m}$ )
<b>Convencional</b>			
CFO	1200 °C 5 °C/min 3 h	97	7,72
<b>Micro-ondas</b>			
CFO	1200 °C 100 °C/min 15 min	95	0,74

**Tabela 3.1.2** - Características físicas das amostras de CFO sinterizados por forno convencional (SC) e por microondas (SM). Cortesia dos autores da ref. 39.

## 3.2 – Magnetometria

As medidas magnéticas foram realizadas em dois tipos de magnetômetros desenvolvidos pela Quantum Design: MPMS3 (Magnetic Property Measurement System) que utiliza o sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) e a técnica de magnetometria de amostra vibrante, e PPMS-6000 (Physical Properties Measurement System), que utiliza a técnica de magnetometria de extração.

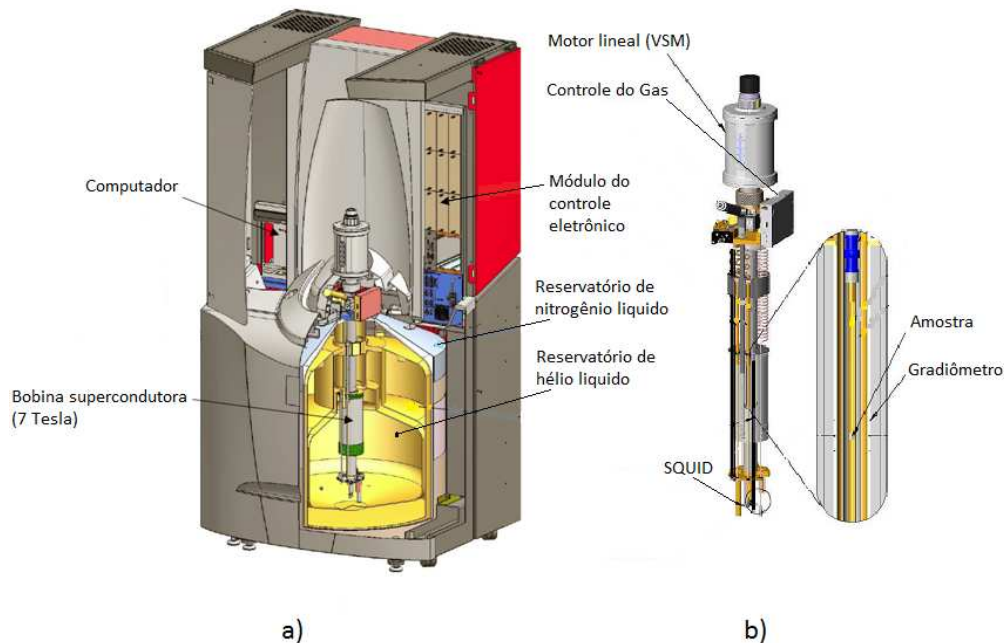
O princípio da magnetometria da amostra vibrante VSM é medir a força eletromotriz induzida por uma substância ferromagnética quando está vibrando a uma determinada frequência, que nosso caso é de 14 Hz, submetida pela

presença de um campo magnético uniforme. Esta movimentação da amostra produz uma tensão alterna ou campo AC de mesma frequência que é induzida nas bobinas de detecção, que atuam como os sensores de leitura do sistema SQUID e que também faz a medida do momento magnético que gera um sinal de 28 Hz que entra no modulo de controle do SQUID (figura-3.2.1 a).

Na Figura-3.2.1 b é apresentado um diagrama de um magnetômetro VSM. O MPMS SQUID VSM oferece uma sensibilidade magnética  $\leq 10^{-8}$  emu, possui a capacidade de combinar a rapidez de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com a sensibilidade de um magnetômetro SQUID, o qual dispõe de um rango de temperaturas para realizar a análise da suscetibilidade magnética desde 1,8 até 400 K controlada por um fluxo de gás de Hélio e campos magnéticos até 70 kOe.

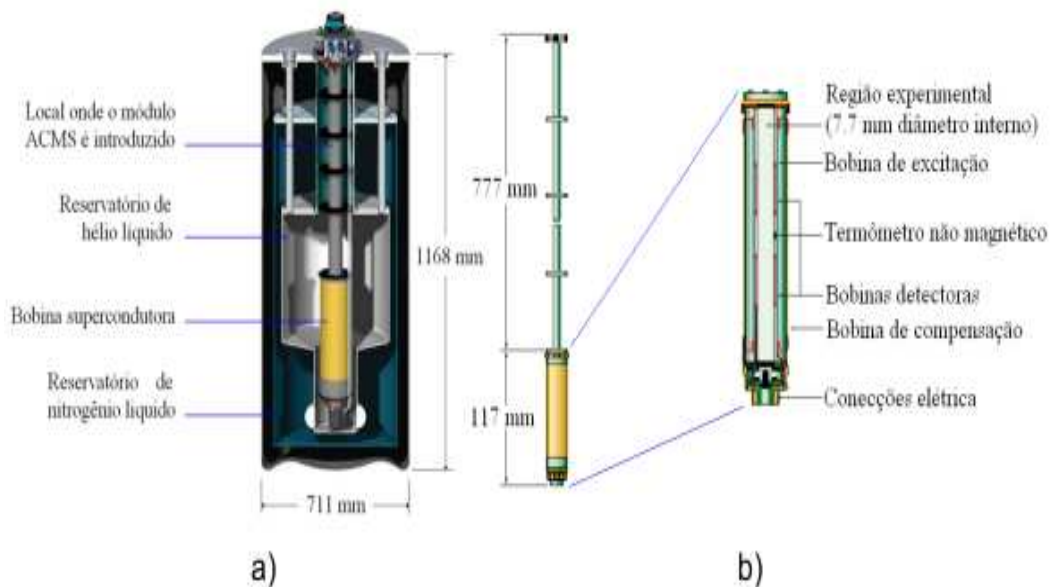
As medidas de magnetização foram realizadas com as amostras na forma de bulk. As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram feitas até 300K, as de magnetização em função da temperatura foram realizadas utilizando os protocolos ZFC/FC (Zero Field Cooling/Zero Cooling). No processo ZFC a amostra é esfriada sem aplicação de campo magnético até a temperatura de 5 K. Após a estabilização da temperatura aplica-se o campo magnético e aquece a amostra na taxa de 3 K/min coletando uma medida a cada 1 K. No processo FC a amostras após de atingir 300 K é resfriada como o mesmo campo aplicado com a mesma taxa de variação de temperatura e coleta de dados.

**Figura 3.2.1-** Sistema geral do MPMS VSM SQUID a) e Módulo do VSM SQUID b).



O sistema PPMS permite realizar diversos tipos de medidas tais como resistividade Hall, transporte elétrico AC e DC, magnetometria. A plataforma principal (Figura 3.2.2 a) é constituída de um criostato, que opera na faixa de temperaturas entre 1,8 a 350 K controlada por um fluxo de gás de hélio, e uma bobina supercondutora que atinge campos magnéticos de até 9 kOe. Para as medidas de magnetização é acoplado um módulo à plataforma principal (Figura 3.2.2(a) e (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 vareta de fibra de carbono. A vareta junto com amostra é inserida no sistema do criostato e é sustentada por um motor que é responsável pela movimentação da amostra.

**Figura 3.2.2-** Corte transversal do criostato a) e Módulo de magnetometria do PPMS b).



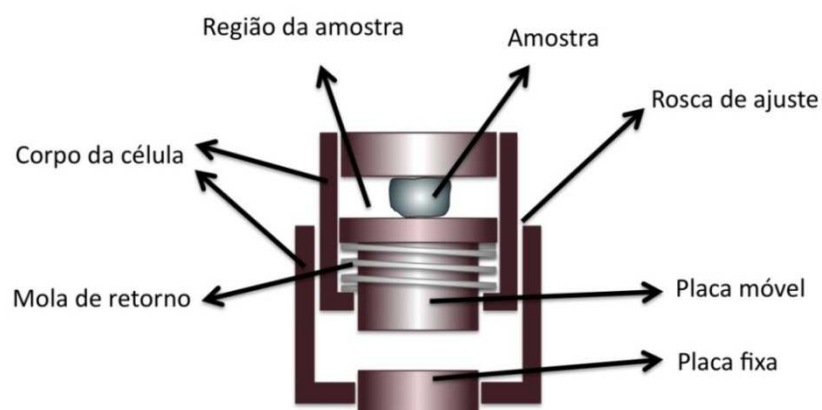
## 3.3- Técnica da Medida de Magnetoestricção.

### 3.3.1- Funcionamento da Técnica

A técnica de magnetoestricção foi feita utilizando uma célula capacitiva construída no GSM, A. J. Gualdi [36]. Desenvolvida a partir de um modelo elaborado por de CAMARGO ET AL. [40], que utiliza a técnica de medida de capacitância de três pontas. Essa célula consiste em 3 partes (Figura 3.3.1): 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

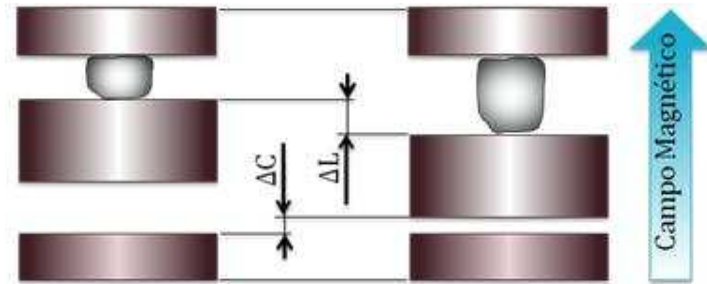
abrigar as partes internas, a base também funciona como uma gaiola de Faraday, bloqueando as interferências eletromagnéticas externas. Outra característica da base é a possibilidade de poder-se ajustar a célula ao tamanho da amostra.

**Figura 3.3.1-** Representação esquemática da célula capacitiva desenvolvida no laboratório [36].



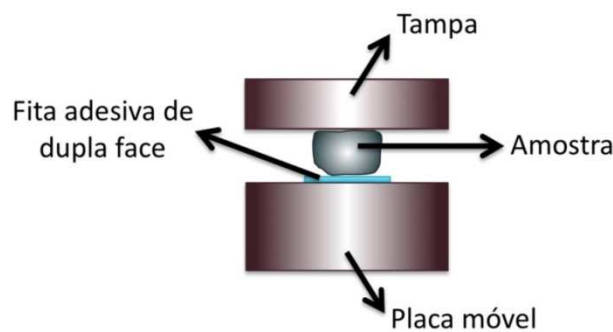
A amostra é colocada em contato com uma placa capacitiva móvel. O outro lado da amostra é apoiado em uma tampa que é presa na célula. Uma mola não magnética faz com que a placa móvel sempre esteja em contato com a amostra, pressionando-a sobre uma tampa presa ao corpo da célula (Figura 3.3.2).

**Figura 3.3.2-** Representação do funcionamento da célula. A variação de  $\Delta L$  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  $\Delta C$  [36].



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

**Figura 3.3.3-** Fixação da amostra dentro da célula capacitiva. A amostra é presa com a placa móvel através de uma fita de dupla face ou silicone. A outra face da amostra fica em contato com a tampa da célula [36].



A variação do comprimento,  $\Delta L$ , que pode ocorrer devido à 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,  $\Delta C$ , da célula (Figura 3.3.2).

A variação de capacitância na célula é medida fonte de capacitância (medidor de capacitância) de frequência fixa da Andeen-Hagering modelo 2500<sup>a</sup> com precisão de  $1 \times 10^{-7}$  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:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \left( 1 + \frac{d}{\pi R} \ln \left( \frac{2\pi R}{d} \right) - \frac{d}{\pi R} \right) \quad (32),$$

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 eletroímã que permite alcançar campos de até 10 kOe. A interface entre o computador e os equipamentos utilizados para a realização das medidas, é feita via interface GPIB e usando o programa Labview.

Para se obter maior sensibilidade no sistema, ajusta-se a capacitância do sistema (célula capacitiva) girando as duas partes da base, de forma esta fique em torno de 7pF. Esse procedimento maximiza a sensibilidade da medida.

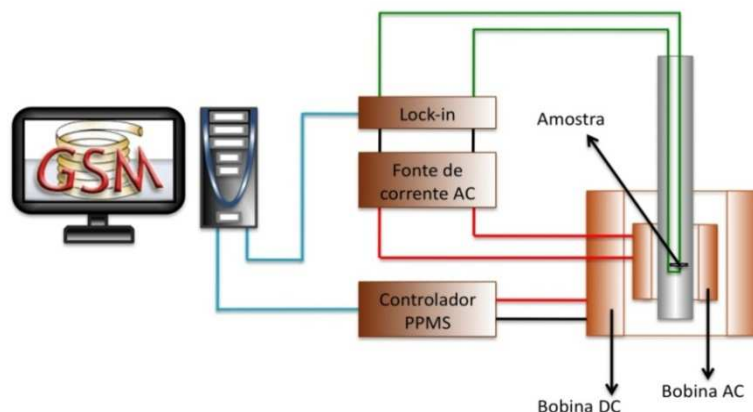
Geralmente o efeito magnetostrictivo é expresso em função da variação relativa do comprimento da amostra  $dL/L$ , no qual  $dL/L$  da ordem de  $1 \times 10^{-5}$ . Uma amostra com 1 mm de espessura terá aproximadamente variações do comprimento da ordem de  $1 \times 10^{-8}$ m. Isso equivalente a variações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

### 3.4- Técnica de Medida do Efeito Magnetoelétrico

A medida realizada para obter a resposta do efeito magnetoelétrico, consiste em aplicar um campo magnético AC e variar o campo magnético DC enquanto mede-se diretamente a tensão induzida sobre a amostra. Para isto, se utilizou uma fonte de corrente AC que amplifica um sinal AC a uma determinada frequência proveniente de um lock-in. Esse sinal vai para uma bobina responsável por gerar um campo magnético AC. Este experimento foi realizado no sistema PPMS (figura 3.4.1), utilizando a bobina feita pela Quantum Design que foi projetada para realizar medidas de suscetibilidade magnética AC, com a qual é possível aplicar campos AC de até 15 Oe de amplitude e frequência de até 2000 Hz.

A amostra é colocada dentro do equipamento e fica isolada eletromagneticamente do meio externo. A tensão induzida na amostra foi medida diretamente também pelo Lock-in, e todo o resto do sistema, são monitorados por computador.

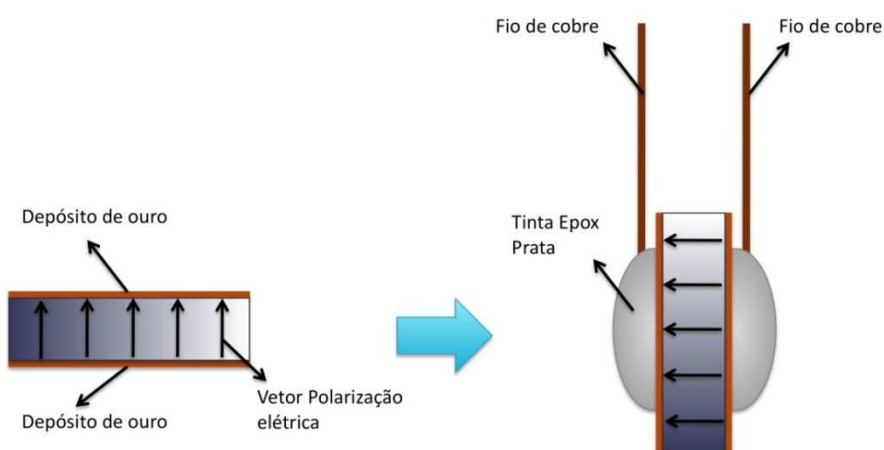
**Figura 3.4.1**-Esquema da técnica de medida do efeito ME utilizando a montagem experimental no PPMS [36].





Para realizar medida de efeito magnetoelétrico, foi evaporada uma fina camada de ouro sobre as superfícies paralelas da amostra, na qual o vetor de polarização é perpendicular. Em seguida, é colado um fio de cobre em cada superfície, nas quais foi depositado ouro. Essa colagem é feita utilizando tinta epox de prata mantendo a amostra em temperatura ambiente por 24h (figura 3.4.2).

**Figura 3.4.2-** 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 colocados os fios de contacto utilizando tinta epox de prata [36].

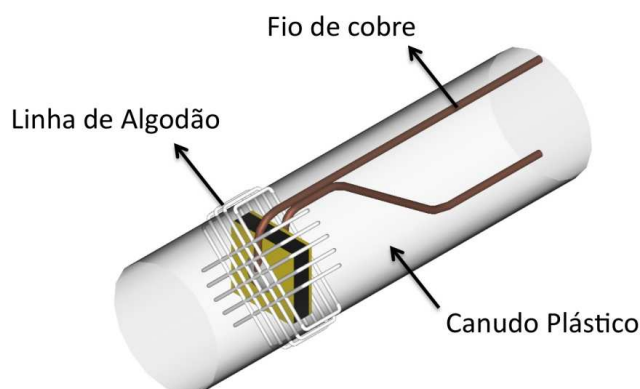


Após da colocação dos contatos, a amostra foi colocada dentro de um canudo plástico e presa com linha de algodão (figura 3.4.3). Os fios colados na amostra foram soldados com estanho nos contactos da bobina AC e depois a montagem é introduzida dentro do sistema de medida PPMS.

Para execução da medida 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 3.4.3**-Detalhe da fixação da amostra para realização de medidas de efeito magnetoelétrico no PPMS. [36].



O resultado final do processo foi uma curva de tensão induzida em função do campo magnético aplicado. Para se encontrar o valor do coeficiente magnetoelétrico, divide-se o valor da tensão induzida pelo produto da espessura da amostra e da amplitude do campo AC aplicado, equação (13),

$$\alpha = \frac{V_{\text{induzido}}}{H_{AC}d} \quad (33),$$

no qual  $d$  é a espessura da amostra. Essa expressão surge da derivada do campo elétrico com relação ao campo magnético aplicado [42].

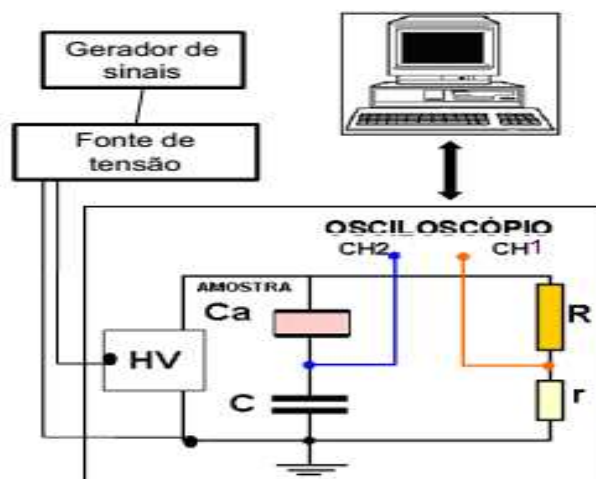
### 3.5- Caracterização Ferroelétrica

A caracterização ferroelétrica para cada amostra foi feita, aplicando-se um campo elétrico bipolar de frequência de 1 Hz, à temperatura ambiente. As amostras possuíam a dimensão de 2,5x2,5x1mm. Os dados foram coletados com base em um circuito de dois ramos do tipo Sower-Tower como representado na figura 3.5.1. O sistema é constituído por um circuito elétrico de dois ramos, um capacitivo e outro resistivo, associados em paralelo. Neste circuito, o ramo capacitivo possui dois capacitores,  $C_a$  e  $C$ , ligados em série que correspondem a um capacitor de um material dielétrico desconhecido (a amostra) e um capacitor comercial de valor conhecido, respectivamente. O ramo resistivo é formado por duas resistências comerciais de valores conhecidos  $R$  e  $r$  que servem de divisores da tensão. Assim, é possível calcular a polarização elétrica como uma função do campo elétrico como sendo:

$$P = \frac{V_c * C}{A} ; Q = V * C ; E = \frac{V}{d} \quad (34),$$

na qual  $P$  é a polarização,  $V_c$  é a tensão medida no capacitor  $C$ , e  $A$  é a área da amostra,  $Q$  carga armazenada no capacitor,  $E$  o campo elétrico e  $d$  a espessura da amostra .

**Figura 3.5.1-** Esquema do circuito elétrico utilizado para a caracterização da histerese ferroelétrica em materiais.



## Resistividade Elétrica DC

Na segunda etapa, foi realizada a medida da resistividade elétrica DC. A resistividade DC foi calculada a partir da resistência das amostras medidas por meio de um eletrômetro (marca Keithley 617), pela tensão aplicada e as medidas da corrente de saída registrada mediante um multímetro (marca Keithley 617) em interface com um computador para aquisição dos dados. A tensão aplicada foi na faixa de 0,1 e 5 volts variando de 0,1 volts por passo.

As medidas para obter as curvas de histerese ferroelétrica, além dos valores da resistividade DC, foram obtidas em colaboração com o Grupo de Cerâmicas ferroelétricas do departamento de física da UFSCar.

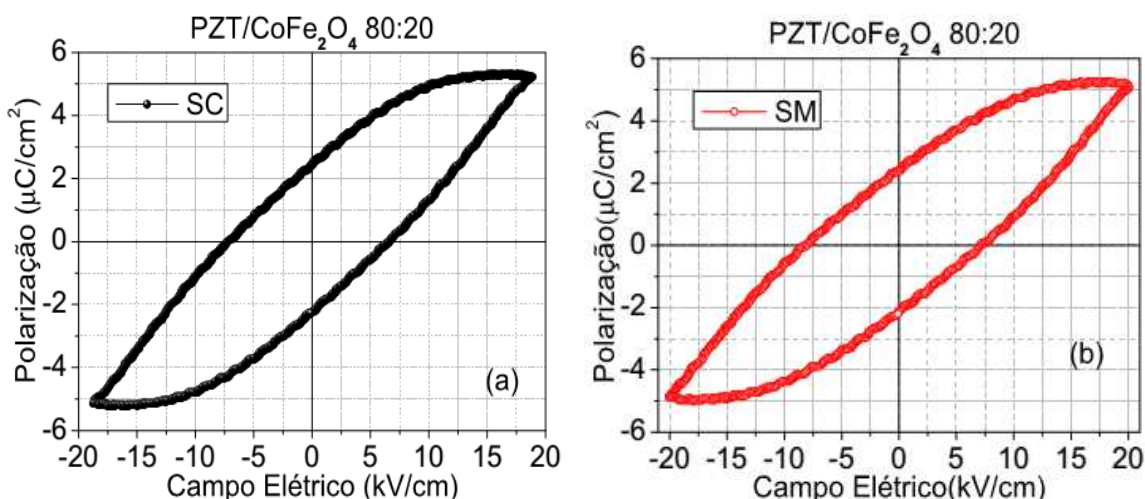
## 4- Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados e discussões das caracterizações elétricas e magnéticas realizadas nos compósitos investigados.

### 4.1- Polarização elétrica da fase de PZT nos compósitos multiferróicos

Nas figuras 4.1.1 (a) e (b) mostram-se as curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado (histerese ferroelétrica), a 1 Hz e a temperatura ambiente, das composições estudadas de PZT/CFO, sinterizadas pelo método forno convencional (SC) e pelo método forno microondas (SM), para as razões molares 80:20. Observamos para essas amostras a polarização de saturação ( $P_s$ ), polarização remanente ( $P_r$ ), e campo coercivo ( $E_c$ ).

**Figura 4.1.1-** Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz. Para a fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 80:20 SC (a), e Para a fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 80:20 SM (b).



Na tabela 4.1.1, se apresentam todos os valores das grandezas físicas correspondentes as curvas histerese ferroelétrica, da fase constituinte de PZT para cada um dos compósitos com relação molar de 80:20 respectivamente.

Compósito	P <sub>s</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	P <sub>r</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)
80:20 SC	5,3	2,4	6,9
80:20 SC	5,2	2,3	7,6
PZT/CFO P.Q.	12	4	10

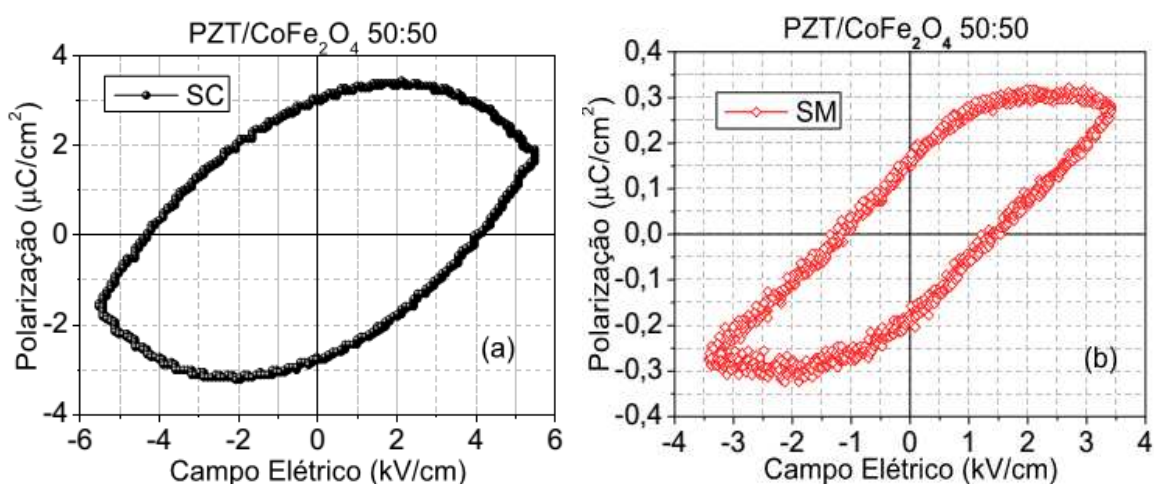
**Tabela 4.1.1-** Valores característicos obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica (figura 4.1.1), a temperatura ambiente e 1 Hz, do compósito 80:20 SC e o compósito 80:20 SM. Esses resultados comparados

com o compósito PZT/CFO sintetizado por prensagem a quente (PQ), que possuem a mesma relação molar 80:20 [42]\*.

Os resultados mostram que estes compósitos, exibem resposta de polarização elétrica, atribuída a fase do PZT, mas, os valores obtidos para a polarização de saturação e remanescente são menores do que o compósito com a mesma concentração de ferrita de cobalto e PZT por ZABOTTO [42].

A diferença entre as nossas amostras e as preparadas por ZABOTTO [42] em relação aos parâmetros de polarização elétrica pode estar associado à diminuição no valor do campo elétrico local devido à presença de uma fase com valor de permissividade elétrica menor que a fase ferroelétrica no interior do dielétrico [43]; ou também poder ser devido a uma reação química produzida por uma difusão entre as fases constituintes dos compósitos, no processo sinterização alterando suas propriedades físicas ou estruturais, devido a diferenças que existem entre as entalpias de formação no processo de calcinação para a formação dos cristais, dando como origem uma fase secundária, mas não detectada pelos métodos de caracterização mencionados na seção 3.1, devido a sua pequena quantidade nas amostras.

**Figura 4.1.2-** Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz. Para a fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 50:50 SC (a), e para a fase ferroelétrica do compósito PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 50:50 SM (b).



Nas Figuras 4.1.2 (a) e (b), apresentam-se os resultados da histerese ferroelétrica dos compósitos com relação molar 50:50 por SC e SM. Esses resultados não mostram condições da polarização elétrica suficiente, isto é, orientação de todos os domínios elétricos até atingir a região de saturação, comparados com obtidos das amostras com relação molar 80:20 por SC e SM (figura 4.1.1). Como também, apresentam baixos valores da resistividade elétrica DC como se mostra na tabela 4.1.2, interferindo na obtenção de uma fase de PZT bem polarizada e conseguir o efeito magnetoelétrico correspondente.

Esse comportamento mostrado na figura 4.1.2 pode ser explicado se consideramos que todas as amostras possuem o formato de um capacitor de placas metálicas paralelas infinitas, separadas a certa distância (espessura das amostras). No processo de carga e descarga de um capacitor, durante



aplicação da diferença de potencial, quanto maior for a resistência elétrica do material maior será a capacidade de armazenar carga no tempo para um capacitor, neste caso o compósito PZT/CFO.

Os resultados na curva de P-E, das amostras com relação molar 50:50, mostram que o efeito é o contrário, pois os sistemas apresentam baixa resistividade elétrica, apresentando resultados não comparáveis, com os obtidos para os compósitos 80:20, independentemente do método de sinterização.

Na tabela 4.1.2 observa-se que os valores das resistividades para os compósitos aumentam com a diminuição da proporção da fase de ferrita. Com 20% de ferrita os compósitos apresentam valores de  $10^{10}\Omega\cdot m$  para SC e SM, e com 50% de ferrita os compósitos apresentam valores de  $10^6\Omega\cdot m$  e  $10^7\Omega\cdot m$ .

Compósito	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (%)	Resistividade ( $\Omega\cdot m$ )
80:20 SC	1025	97	$1\times 10^{10}$
80:20 SM	1100	96	$1\times 10^{10}$
50:50 SC	1000	97	$2\times 10^6$
50:50 SM	1050	91	$2\times 10^7$

**Tabela 4.1.2-** Comparação dos valores da resistividade elétrica a temperatura ambiente, para os compósitos PZT/CFO obtidos *in situ* pela sinterização dos métodos convencional e micro-ondas.

Nos compósitos com 80% de PZT, pode-se observar uma resistividade maior, comparando os métodos de sinterização SC e SM, fato que pode ser atribuído à baixa porosidade entre as fases constituintes e baixa percolação dos grãos de ferrita de cobalto, não permitindo que as amostras sejam muito condutivas.

Por outro lado, para o compósito com 50% de PZT por SM apresenta um 95% de densidade aparente menor que, o 50% de PZT do compósito por SC, o qual indica uma amostra porosa.

O compósito 50:50 SC apresenta baixa porosidade, permitindo o acoplamento entre as fases de PZT e a ferrita de cobalto, mas leva uma baixa resistividade. Portanto, a amostra apresentou-se condutiva, fato que pode ser causado pela percolação entre os grãos da ferrita de cobalto.

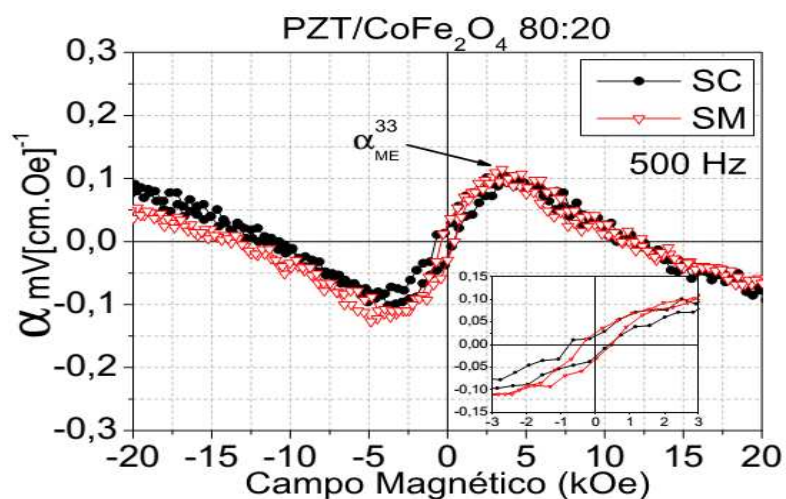
Para o compósito 50:50 SM que apresenta baixa resistividade, pode ser atribuída à percolação entre os grãos de ferrita de cobalto, mesmo assim, a porosidade devido à baixa densidade, dificulta o acoplamento entre as fases constituintes, em comparação ao compósito 50:50 SC. Isto de certa maneira, pode causar uma resposta magnetoelétrica nula, devido que os poros agem como centros atenuadores no acoplamento mecânico entre as fases, prejudicando a transmissão da energia magnética a elétrica entre as fases.

## 4.2- Análises das propriedades magnetoelétricas dos compósitos multiferróicos a temperatura ambiente

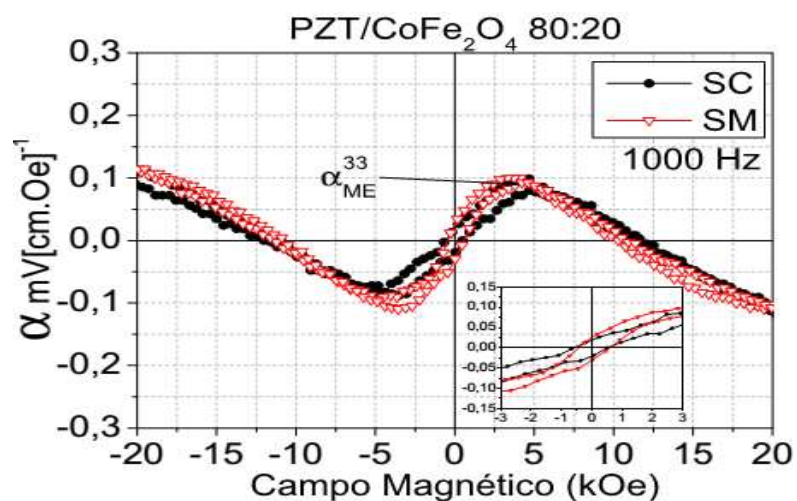
Nesta seção são apresentadas e discutidas as propriedades de acoplamento entre a polarização e campo magnético, ou seja, o acoplamento magnetoelétrico entre as fases constituintes dos compósitos PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com relação molar 80:20 SC. e 80:20 SM. Os valores do coeficiente magnetoelétrico foram obtidos em função do campo magnético DC, e aplicando-se o campo AC de 2 Oe, com as frequências de excitação de 500 HZ e 1000 Hz, a temperatura ambiente. Essas amostras foram polarizadas eletricamente, à temperatura ambiente, com um campo elétrico de 2 kV/cm por 30 minutos, usou-se como critério o valor do campo coercitivo da curva de histerese ferroelétrica, de cada amostra respectivamente, para isto, utilizou-se para este uma fonte de tensão marca Bertran serie 105. Para assim, obter a orientação dos domínios elétricos em uma direção preferencial.

Na figura 4.2.1 e a figura 4.2.2 são apresentados os resultados da medida do coeficiente magnetoelétrico para as amostras 80:20 SC e SM. Observa-se que para estes compósitos, o valor do coeficiente magnetoelétrico passa por um valor máximo, chamado de coeficiente magnetoelétrico de saturação ( $\alpha_{ME}^{33}$ ), para um determinado campo magnético máximo,  $H_{max}$ , dependendo do par ferroelétrico-ferromagnético.

**Figura 4.2.1-** Comparação do Efeito magnetoelétrico dos compósitos 80:20 SC e 80:20 SM, com frequência de excitação de 500 Hz de campo AC e amplitude de 2 Oe, à temperatura ambiente.



**Figura 4.2.2-** Comparação do Efeito magnetoelétrico dos compósitos 80:20 SC e 80:20 SM, com frequência de excitação de 1000 Hz de campo AC e amplitude de 2 Oe, à temperatura ambiente.



O efeito magnetoelétrico é um efeito dinâmico e pode ser entendido em analogia como um sistema massa-mola, no qual o coeficiente magnetoelétrico pode ser comparado com a constante  $k$  da mola. Além disso, a medida que aumenta-se a frequência de excitação do campo AC, maior deve ser a vibração do grão ferrimagnético e maior seria a energia transferida à fase ferroelétrica devido ao acoplamento magnetoelétrico [36]. Neste caso, pode-se observar nas figuras que, para os dois valores da frequência de excitação do campo AC, não alteram significativamente a oscilação da fase ferrimagnética, mantendo um valor baixo e quase constante do coeficiente magnetoelétrico, fato que pode ser atribuído à frequência aplicada, não for próxima ou igual à frequência de ressonância da fase ferrimagnética ou ferroelétrica. Outra consideração destes resultados, é que o coeficiente magnetoelétrico diminui com a diminuição do tamanho dos grãos de PZT e da ferrita de cobalto ou também pode ser atribuída a densidade aparente que impede o acoplamento das fases, Segundo Islam et al. [44], tanto as propriedades piezoelétricas como dielétricas diminuem com a diminuição do tamanho do grão, como foi observado na figura 4.1.1, que os resultados obtidos para a polarização elétrica foram menores quando comparados aos da literatura.

Dessa forma os compósitos 80:20 SC e 80:20 SM, que apresentam tamanho de grão da fase PZT menor que 500 nm, tanto na sinterização convencional e microondas, seu coeficiente magnetoelétrico é menor, comparado com o resultado obtido por ZABOTTO [42]. Na tabela 4.2 observamos os valores do coeficiente magnetoelétrico medidos das amostras e o encontrado na literatura.

Compósito	$\alpha_{ME}^{33}$ (mV/cm.Oe)	H <sub>max</sub> (Oe)
80:20 SC	0,10	3400
80:20 SM	0,11	3400
PZT/CFO PQ*	2,5	2020

**Tabela 4.2-** Coeficiente de voltagem magnetoelétrica, dos compósitos PZT/CFO de 80:20 SC e 80:20 SM Comparados com os sistemas PZT/CFO e PZT/NFO sinterizados por prensagem a quente (PQ), que possuem a mesma relação molar 80:20 [42]\*.

### 4.3- Efeito magnetostrictivo da fase ferrimagnética nos compósitos multiferróicos magnetoelétricos

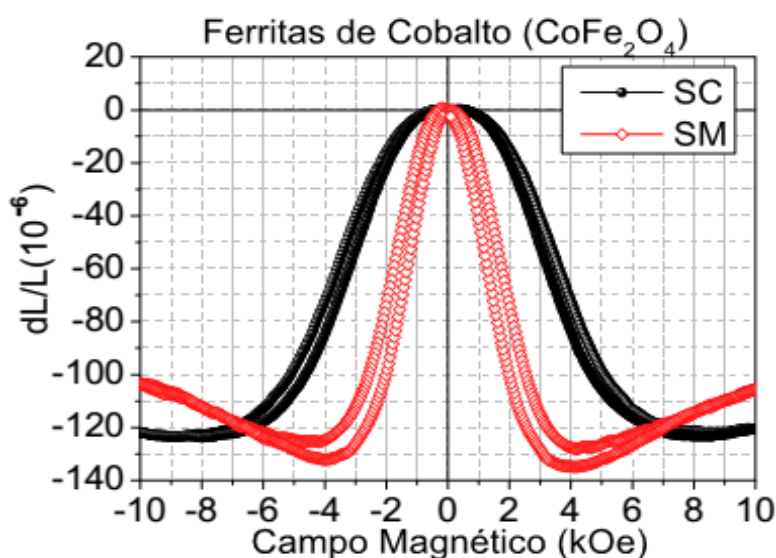
Nesta seção são apresentados os resultados obtidos do efeito de magnetoestricção das amostras de compósitos e de ferritas de cobalto policristalinas, sinterizadas por forno convencional (SC) e forno micro-ondas (SM). Para a discussão dos resultados da magnetoestricção, assumiremos a seguinte notação  $\frac{dL}{L} = \left(\frac{dL}{L}\right)_{ij}$ .

Na figura 4.3.1 apresenta-se os resultados, da variação relativa do comprimento da amostra em função do campo magnético aplicado (efeito magnetostrictivo), à temperatura ambiente, para as amostras de ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), sinterizadas por forno convencional (SC) e forno microondas (SM).

Os dados mostram que para campos na ordem de 10 kOe as amostras se aproximam da magnetoestricção de saturação nas quais observamos o coeficiente magnetostrictivo de  $-120 \times 10^{-6}$  e de  $-105 \times 10^{-6}$  para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SC e

SM, respectivamente. Estes valores do coeficiente de magnetoestricção são semelhantes e comparados com o reportado na literatura ( $-110 \times 10^{-6}$ ) [33,45] para estes materiais.

**Figura 4.3.1-** Comparação das curvas das variações relativas das espessuras em função do campo magnético aplicado (efeito magnetostrictivo), à temperatura ambiente. E dos métodos de sinterização convencional (SC) e sinterização micro-ondas (SM).

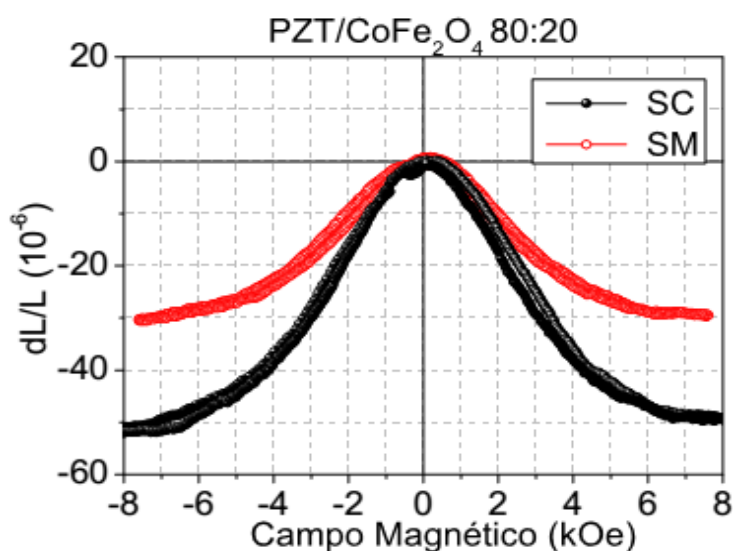


Os dados mostram que para as ferritas há uma contração da espessura quanto se aumenta o campo magnético. Contudo, para a ferrita de cobalto por SM, além de ocorrer uma contração, a partir do valor do campo de 4000 Oe verifica-se uma mudança de comportamento e a amostra volta a se expandir a partir desse campo, o que não é observado para a ferrita de cobalto por SC, provavelmente porque para essa amostra seria necessário um campo magnético mais alto, fora do nosso range experimental, para verificar esse efeito.

De acordo com as medidas de magnetização em função do campo magnético, a ferrita de cobalto por SC atinge a magnetização de saturação em campos na ordem de 20 kOe, enquanto a SM na ordem de 10 kOe (Figura 4.4.1.1, próxima seção).

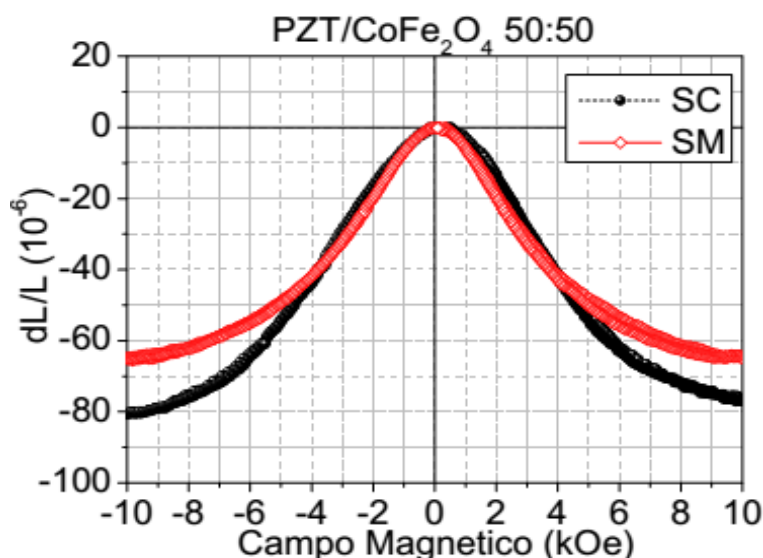
Ao comparar os resultados da medida do efeito magnetoestrictivo da fase ferrimagnética nos compósitos por diferentes métodos de sinterização, mas com a mesma relação molar como se mostra na figura 4.3.2 e a Figura 4.3.3, observa-se que as variações  $dL/L$  dos compósitos 80:20 nos campos máximos são menores do que para os compósitos 50:50. Isto é de esperar, devida à menor quantidade molar da fase ferrimagnética dentro da matriz de PZT.

**Figura 4.3.2**-Variação relativa da espessura em função do campo magnético, em temperatura ambiente, dos compósitos PZT/CFO 80:20 (SC) e (SM).





**Figura 4.3.3**-Variação relativa da espessura em função do campo magnético, em temperatura ambiente, dos compósitos PZT/CFO 50:50 (SC) e (SM).



As diferenças das variações relativas das espessuras dessas amostras estão relacionadas à concentração da fase de ferrita de cobalto, mesmo assim, tem-se que os compósitos 80:20 apresentam menores tamanhos dos grãos de ferrita de cobalto, comparados com os compósitos 50:50.

A análise leva a idéia que as fases constituintes dos compósitos podem ser otimizadas e sinterizadas em um único material, e continuar procurando um melhor controle de sínteses *in situ* dos métodos sinterização das fases constituintes do compósito. Para tal, os materiais apresentem maiores efeitos para cada fase constituinte, e um melhor acoplamento entre as fases, e apresentem uma maior resposta magnetoelétrica.

Porém deve-se levar em consideração que a síntese *in situ* e os métodos de sinterização de dois materiais juntos no mesmo processo de obtenção dos compósitos, pode levar à formação de outras fases secundárias dificilmente detectada. Por isso é necessário o estudo das técnicas que,

consigam unir diversos tipos de materiais preservando suas características individuais.

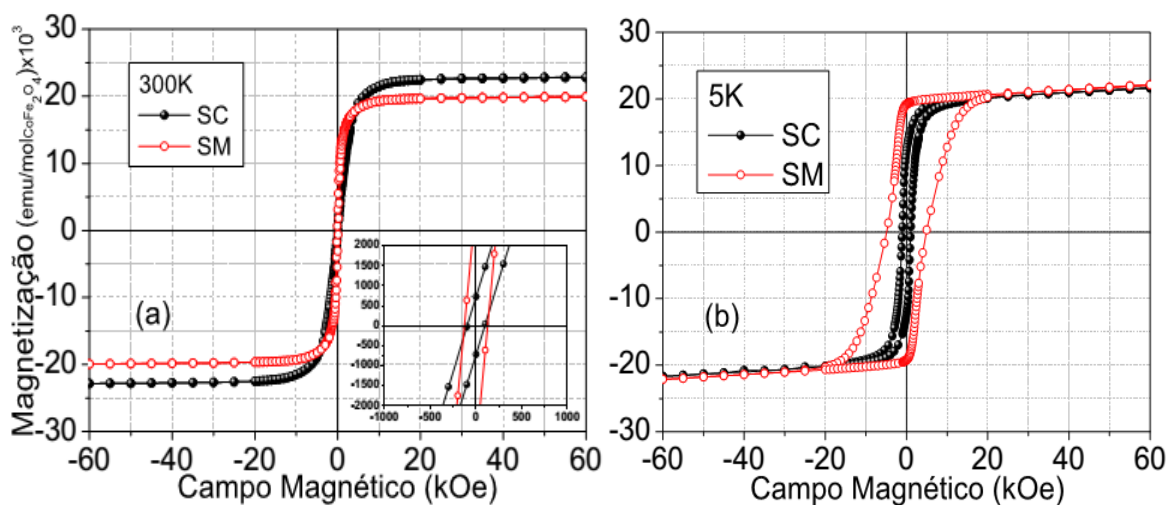
Um efeito relevante que acontece dentro dos compósitos é a competição de contração (ou expansão) do grão de ferrita e da contração (ou expansão) da matriz ferroelétrica, o qual produz mudanças da qual vai depender a resposta magnetoestrictiva com a magnetização, devido às diferentes propriedades elásticas do grão e a matriz. A matriz gera stress sobre o grão de ferrita, e o campo magnético produz strain induzido sobre a matriz através do grão ferromagnético [45]. Este efeito do stress sobre o grão de ferrita vai depender do tipo de sinal que apresente a resposta da magnetoestrictção ( $dL/L$ ). Isto é, se  $dL/L$  é positiva, o grão empurraria a matriz; si  $dL/L$  é negativa, a matriz pressionará sobre o grão.

## 4.4- Propriedades magnéticas da fase de ferrita de cobalto nos compósitos de PZT/CFO pela comparação de SC e SM

### 4.4.1- Magnetização em função do campo magnético aplicado

Na figura 4.4.1.1 (a) e (b) são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (histerese ferrimagnética), nas temperaturas de 300 K e 5 K, das amostras de ferrita de cobalto, sinterizadas pelo método convencional (SC) e pelo método de micro-ondas (SM).

**Figura 4.4.1.1** Medidas magnetização em função do campo magnético, às temperaturas de 300K (a) e 5 K (b). Comparação das ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) por (SC) e (SM).



Na tabela 4.4.1 apresentamos os valores das grandezas físicas correspondentes às curvas de histerese ferrimagnética, das ferritas de cobalto puras a temperatura de 300 K.

Amostra	Ms (emu/mol)x10 <sup>3</sup>	Mr (emu/mol)x10 <sup>3</sup>	Hc (Oe)
CFOSC	22,7	3,1	94
CFOSM	19,7	0,7	125

**Tabela 4.4.1** - Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300K das amostras de CFO por SC e SM.

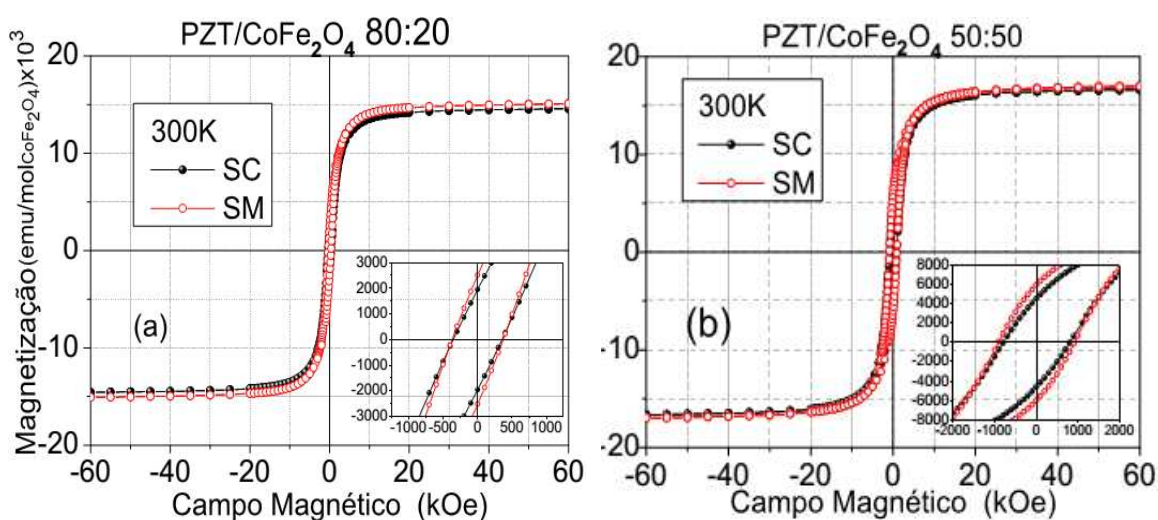
Na tabela 4.4.2 apresentamos os valores das grandezas físicas correspondentes às curvas de histerese ferrimagnética, das ferritas de cobalto puras a temperatura de 5 K.

Amostra	Ms (emu/mol)x10 <sup>3</sup>	Mr (emu/mol)x10 <sup>3</sup>	Hc (Oe)
CFOSC	20,7	12,2	1047
CFOSM	21,2	19,1	4885

**Tabela 4.4.2** - Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 5K das amostras de CFO por SC e SM.

Na figura 4.4.1.2 (a) e (b) apresentam-se os resultados das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (histerese ferrimagnética), a temperatura de 300 K, das composições estudadas de PZT/CFO, sinterizadas pelo método convencional (SC) e pelo método de micro-ondas (SM), para as razões molares de 80:20 e 50:50.

**Figura 4.4.1.2** Medidas magnetização em função do campo magnético, à temperatura de 300K. Comparação dos compósitos PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por (SC) e (SM) para mesma relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b).



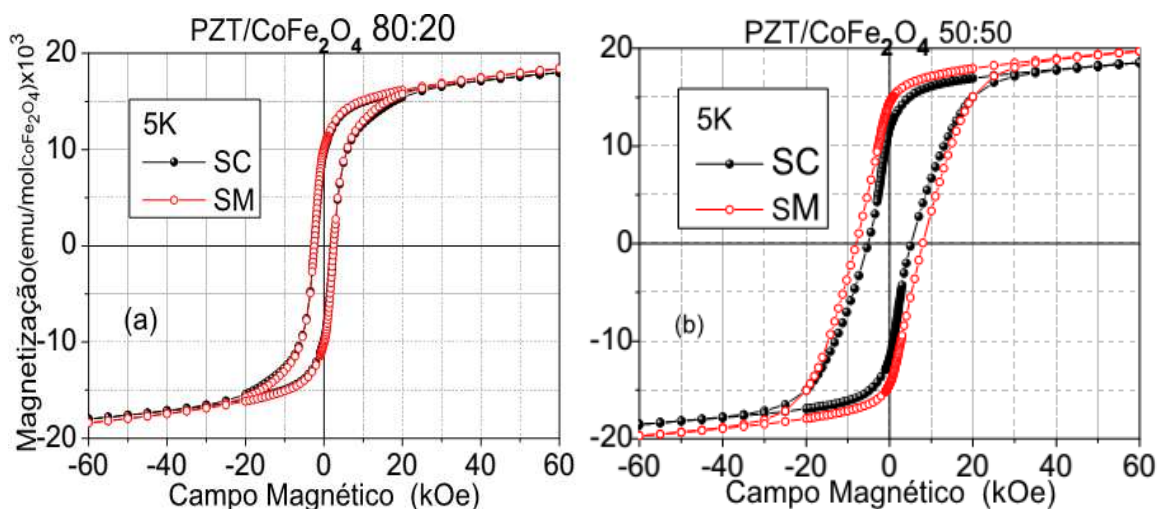
Na tabela 4.4.3, apresentamos os valores das grandezas físicas correspondentes as curvas de histerese ferrimagnética, da fase constituinte de CFO para cada um dos compósitos com relação molar de 80:20 e 50:50 respectivamente a temperatura de 300 K.

Compósito	Ms (emu/mol) $\times 10^3$	Mr (emu/mol) $\times 10^3$	Hc (Oe)
80:20 SC	14,4	1,95	350
80:20 SM	14,9	2,51	400
50:50 SC	16,4	4,60	850
50:50 SM	16,7	6,01	900

**Tabela 4.4.3-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético à 300K dos compósitos 80:20 e 50:50 por SC e SM.

Na figura 4.4.1.3 (a) e (b) apresentam-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (histerese ferrimagnética), a temperaturas de 5 K, das mesmas composições estudadas de PZT/CFO, sinterizadas pelo método convencional (SC) e pelo método de micro-ondas (SM), para as razões molares de 80:20 e 50:50.

**Figura 4.4.1.3-** Medidas magnetização em função do campo magnético à temperatura de 5K. Comparação dos compósitos PZT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por (SC) e (SM) para mesma relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b).



Na tabela 4.4.4, apresentamos os valores das grandezas físicas correspondentes as curvas de histerese ferrimagnética, da fase constituinte de CFO para cada um dos compósitos com relação molar de 80:20 e 50:50 respectivamente a temperatura de 5K.

Compósito	Ms (emu/mol) x10 <sup>3</sup>	Mr (emu/mol) x10 <sup>3</sup>	Campo coercivo (Oe)
80:20 SC	17,0	9,8	2500
80:20 SM	17,4	10,1	2500
50:50 SC	17,6	11,8	4955
50:50 SM	18,3	14,4	7900

**Tabela 4.4.4-** Propriedades das curvas de magnetização em função do campo magnético, à temperatura de 5K, dos compósitos 80:20 e 50:50 por SC e SM.

Das curvas de histerese magnética assim como também dos valores das grandezas físicas, podemos concluir que os resultados são muito semelhantes, o que indica a boa qualidade dos métodos de sinterização convencional (SC) e microondas (SM), não alterando as propriedades físicas e mantendo integridade da fase constituinte de CFO em todos os compósitos.

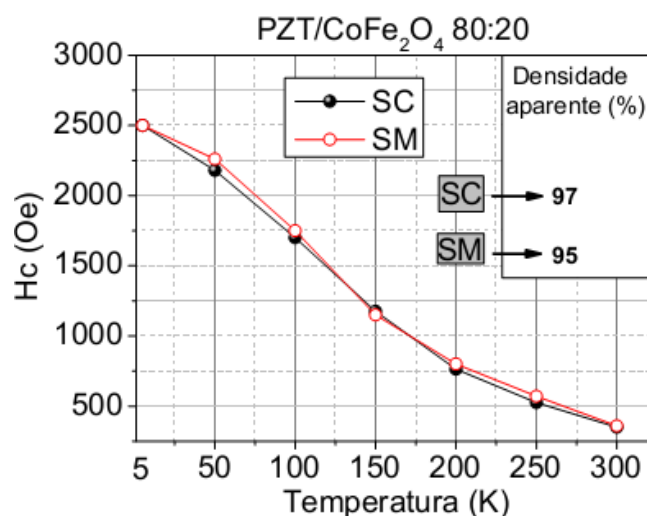
Um material ferromagnético sofre mudanças em suas propriedades magnéticas, quando é submetido a forças de stress, produzidas pelo campo magnético aplicado e a variação de temperatura ou tensões mecânicas produzidas por uma matriz dielétrica na qual fica embebida a fase magnética BOZORTH [46]. Portanto, o resultado da aplicação de stress afeta as propriedades em um material ferromagnético (ou ferrimagnético), que se apresentam usualmente na curva de magnetização, além da dependência das condições em que foi sinterizado o material.

Na figura 4.4.1.3 (b) (figura da direita), pode-se apreciar a comparação dos métodos de sinterização convencional (SC) e micro-ondas (SM) do compósito PZT/CFO 50:50 a temperatura de 5 K. Na qual apresenta mudanças nos valores das grandezas físicas da curva histerese magnética do compósito 50:50 SM que não são semelhantes aos do compósito 50:50 SC (ver tabela 4.4.2).

A amostra 50:50 SC apresenta uma densidade aparente de 97%, o qual indica uma baixa porosidade e melhor acoplamento entre as fases do compósito. Portanto, a amostra fica submetida a um stress mecânico ou tensão gerada pela matriz de PZT em comparação do compósito 50:50 SM que apresenta um densidade aparente de 91%, ou seja, maior porosidade, o que implica menor stress aplicado pela matriz de PZT.

Na figura 4.4.1.4 apresenta-se o resultado do campo coercivo em função da temperatura, dos compósitos 80:20 por SC e SM, nas quais se aprecia a comparação em função da densidade aparente das amostras.

**Figura 4.4.1.4-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para os compósitos 80:20 sinterizados por SC e SM.

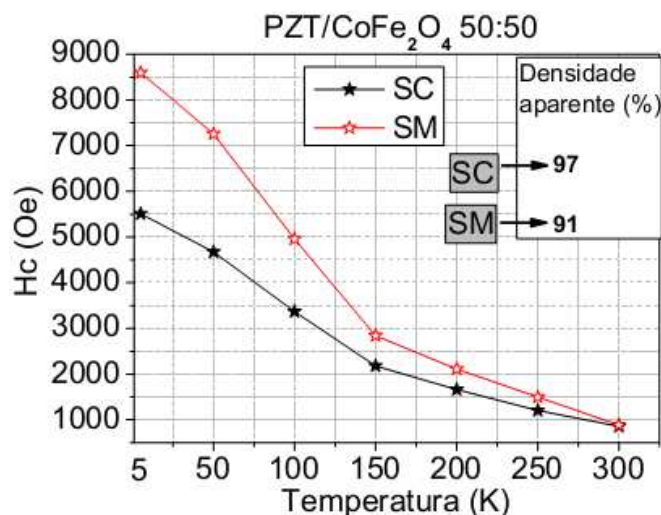




Para os compósitos com razão molar 80:20 por SC e SM da figura 4.4.1.4, mostra-se que com o aumento da temperatura, o valor de campo coercivo diminui, e as curvas são quase as mesmas uma da outra, de tal forma que o stress produzido pelo PZT é o mesmo, isto pode ser atribuído à densidade aparente ser muito aproximadas, mostrando que as fases constituintes ficaram melhores acopladas e as propriedades da magnetização se conservam para cada valor de temperatura.

A figura 4.4.1.5, mostra o resultado do campo coercivo em função da temperatura, para o compósito 50:50 SC com densidade aparente 97% e o compósito 50:50 SM com densidade aparente de 91% respectivamente.

**Figura 4.4.1.5-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para os compósitos 50:50 SC e SM.



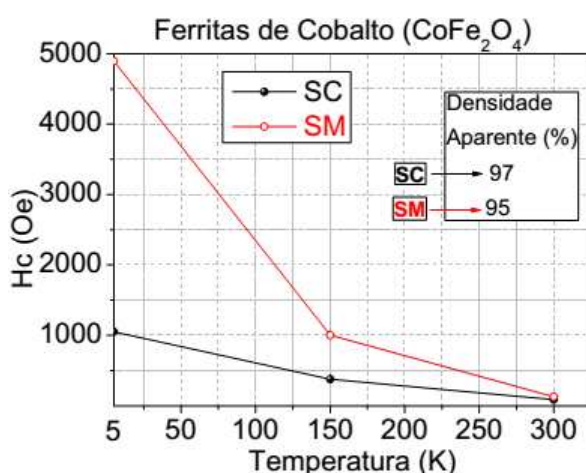
Na figura 4.4.1.5 mostra-se que a medida que a temperatura aumenta o campo coercivo diminui nos compósitos 50:50 por SC e SM, e as amostras apresentam valores de campos coercivos aproximados na temperatura de 300

K, mas para diferentes temperaturas os valores do campo coercivo são maiores para o compósito 50:50 SM.

O compósito 50:50 SM por apresentar uma densidade de 91%, apresenta maior porosidade comparada com a amostra 50:50 SC, e as fases constituintes dessa amostra não ficaram bem acopladas, de tal forma que a matriz de PZT não gera o stress mecânico suficiente sobre a fase ferrimagnética, e devido que os grãos da fase ferrimagnética ficam com baixo stress mecânico, as paredes dos domínios magnéticos possuem maior liberdade de movimentação para cancelar a magnetização.

A figura 4.4.1.6, mostra o resultado do campo coercivo em função da temperatura, para as amostras de ferrita de cobalto sinterizadas por SC que apresenta densidade aparente de 97% e sinterizadas por SM com densidade aparente de 95% respectivamente. Para 300 K os campos coercivos são aproximados, mas para baixas temperaturas apresenta valores maiores coercivos para a CFO por SM, comportamento semelhante ao compósito 50:50 SM.

**Figura 4.4.1.6-** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura, para as amostras de ferritas de cobalto sinterizadas por SC e SM.



O campo coercivo é o campo necessário para reduzir a zero a magnetização remanente pelo campo magnético aplicado [35]; esse campo pode diminuir devido às deformações internas que produz o stress sobre a fase de ferrimagnética, dificultando a movimentação das paredes dos domínios magnéticos. Nos resultados apresentados na figura 4.4.1.5 e a figura 4.4.1.6, mostraram uma contradição ao definido na teoria. Comportamento que poderia ser atribuído aos tamanhos dos grãos das ferritas de cobalto, o pouco stress de uma fase sobre a outra.

## 4.4.2 – Magnetização em função da temperatura, curvas de ZFC-FC

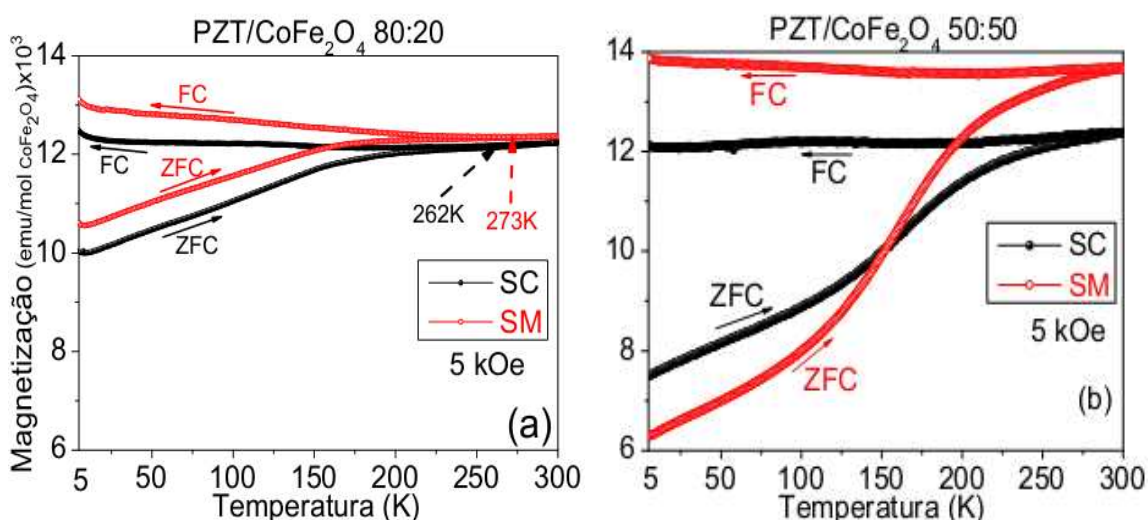
Os grãos magnéticos dependendo do tamanho apresentam diferentes comportamentos magnéticos, que são atribuídos aos mecanismos para a reversão da direção da magnetização na presença de um campo magnético aplicado. Para os estudos dos materiais com resposta magnética e que dependa da temperatura, usa-se a técnica de medida ZFC-FC (Zero Field Cooling – Field Cooling), como se podem verificar nos resultados das figuras 4.4.2.1; 4.4.2.2 e 4.4.2.3.

Neste tipo de medida, a amostra é resfriada a uma determinada temperatura com campo zero, em seguida é aplicado um campo magnético, que altere o mínimo possível a barreira de energia do material, e se mede a magnetização. Esse campo magnético será fixo durante o restante da medida toda.

Em seguida, a temperatura é aumentada em pequenos intervalos e a magnetização é medida em função da temperatura. Essa é a chamada de curva ZFC. Quando o sistema chega a uma determinada temperatura de interesse, ele é novamente resfriado até a temperatura inicial, medindo-se a magnetização como o mesmo valor de campo magnético aplicado, esta etapa é conhecida como curva FC.

Na figura 4.4.2.1 (a) e (b) apresenta-se os resultados das curvas de ZFC-FC de magnetização em função da temperatura, dos compósitos 80:20 por SC e SM, e 50:50 por SC e SM, para o valor de campo aplicado de 5 kOe.

**Figura 4.4.2.1-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 5 kOe para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM.



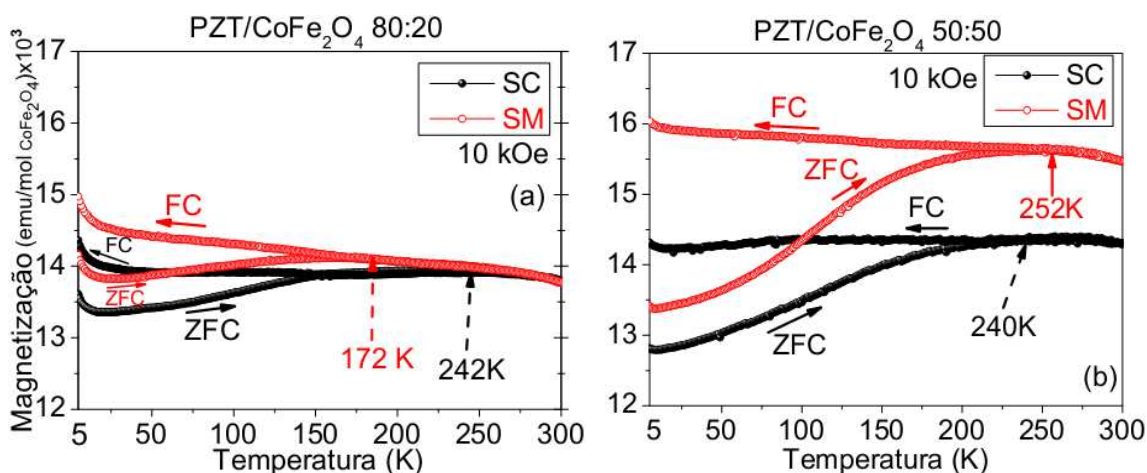
Comparando os resultados da figura 4.4.2.1 (a) para os compósitos 80:20 por SC e SM, observa-se que as curvas ZFC-FC apresentam irreversibilidade para valor de campo aplicado de 5 kOe e valor de temperatura

na qual se separam as curvas ZFC-FC é de 262 K para 80:20 SC e 273 K para 80:20 SM.

Para a figura 4.4.2.1 (b) comparam-se os resultados obtidos para os compósitos 50:50 por SC e SM, observa-se que as curvas ZFC-FC apresentam irreversibilidade com mesmo valor de campo aplicado. Porém, dentro do mesmo range de temperatura não é possível observar o ponto de separação dessas curvas.

Na figura 4.4.2.2 (a) e (b) apresentam-se os resultados das curvas ZFC-FC da magnetização em função da temperatura, dos compósitos 80:20 por SC e SM, e 50:50 por SC e SM, para valor de campo aplicado de 10 kOe.

**Figura 4.4.2.2-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 10 kOe para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM.

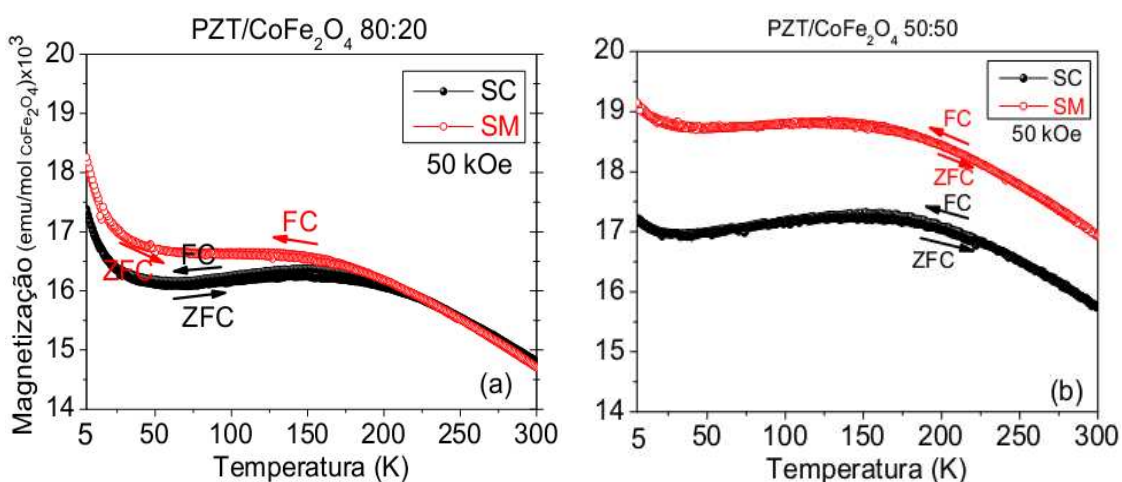


Os resultados da figura 4.4.2.2 (a) e (b) para campo magnético de 10 kOe, o qual está perto da região de saturação magnética das amostras como foi discutido na seção 4.4.1, mostra-se que a temperatura de separação das curvas ZFC-FC para o compósito 80:20 SC é de 172 K e para 80:20 SM é 242

K na figura (a). Para o compósito 50:50 SC é de 240 K e para 50:50 SM é de 252 K figura (b).

Na figura 4.4.2.3 (a) e (b) apresenta-se os resultados de ZFC-FC das curvas de magnetização em função da temperatura, dos compósitos 80:20 por SC e SM, e 50:50 por SC e SM, para valor de campo aplicado de 50 kOe.

**Figura 4.4.2.3-** Comparação das curvas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FC}$  em função da temperatura, a campo magnético fixo de 50 kOe para os compósitos PZT/CFO com relação molar 80:20 (a) e 50:50 (b). Sinterizados por SC e SM.



O resultado na figura 4.4.2.3 (a) e (b) das curvas ZFC-FC mostram o mesmo comportamento reversível, isto é atribuído ao fato que os momentos magnéticos ficaram todos alinhados na mesma direção do campo magnético aplicado de 50 kOe, que é superior ao campo da saturação magnética, portanto, tem-se atingido a região da magnetização de saturação.

Em todos os resultados apresentados nas figuras 4.4.2.1, 4.4.2.2 e 4.4.2.3 da parte (a) dos compósitos 80:20 por SC e SM apresentam que as curvas de ZFC-FC fecham aproximadamente para o mesmo valor de

magnetização na temperatura de 300 K, a diferença dos resultados da parte (b) para os compósitos 50:50 por SC e SM que fecham para um valor de magnetização diferente a temperatura de 300 K. Isto pode ser atribuído ao fato que a densidade aparente da amostra 50:50 por SM é baixa, como foi discutido anteriormente, mudando as propriedades da magnetização.

Em todos os resultados apresentados podemos verificar que, para os campos magnéticos aplicados de 5 kOe e 10 kOe nas curvas de ZFC-FC, no range de temperatura de 5k até 300K, a magnitude da magnetização resultante vai depender da anisotropia do sistema. Portanto, esses campos aplicados não são suficientes para alinhar os momentos magnéticos por completo na mesma direção e apresentam curvas de ZFC irreversíveis. Este comportamento para cada um dos compósitos pode-se apreciar em cada uma das figuras anteriores.

## 5- Conclusões e Considerações Finais

Ao longo desse trabalho foi possível estudar as propriedades magnéticas e elétricas de compósitos de PZT/CFO com o objetivo de compreender a influência da fase ferroelétrica nas propriedades magnéticas das amostras.

Os resultados das respostas ferroelétricas nos compósitos de relação molar 80:20 apresentaram baixos valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo coercitivo, o qual é atribuído ao fato do menor tamanho de grão do PZT diminuir as propriedades dielétricas e ferroelétricas. Nas duas amostras 80:20 apresentaram altos valores de resistividade elétrica DC, ao contrário das amostras 50:50 que possuem baixa resistividade elétrica. Portanto, apresentaram histerese de polarização elétrica condutiva, atribuído a percolação entre os grãos ferrimagnéticos.

Os compósitos 80:20 por SC e SM estudados para a realização de medidas de efeito magnetoelétrico se mostraram funcionais, mas, os valores do coeficiente magnetoelétrico máximo dessas amostras são baixos, comparados com a literatura, porém ainda é preciso realizar estudos acerca das melhores condições de sinterização e estudo das propriedades magnetoelétricas para melhorar o acoplamento entre as fases.

As medidas de magnetoestricção mostraram uma boa qualidade das amostras, mas, sem possibilidades de obter o coeficiente da variação relativa por limitações de aplicar maior campo aplicado que atingirá a região de saturação. Por outro lado, as amostras de ferrita pura apresentaram efeitos de expansão e contração, principalmente atribuídas à constante de anisotropia magneto-cristalina representadas



pelo strain total nas direções [100] e [111], cujos resultados são comportamentos, reportados na literatura, confirmando que os resultados obtidos para as amostras de ferritas e dos compósitos são de confiança.

Os resultados das medidas de magnetização mostraram que os dois métodos de sinterização alteram as propriedades magnéticas dos compósitos à temperatura de 300 K, tanto as ferritas quanto a fase ferrimagnética dos compósitos que apresentaram altos valores de magnetização de saturação e baixos valores de magnetização remanente e campo coercivo a temperatura de 300 K. Estas mesmas propriedades foram maiores a 5 K, de tal forma que o comportamento não foi o mesmo nas duas temperaturas, como era esperado.

Nos resultados das curvas de ZFC-FC para os compósitos 50:50 por SC e SM apresentaram diferenças na resposta de magnetização de saturação nas temperaturas de 5 K e 300 K, atribuído à baixa densidade aparente e menor acoplamento entre as fases constituintes, o qual geram as diferenças como também foi obtido nas curvas de magnetização em função de campo magnético.

Como continuidade de trabalho, se propõe realizar as medidas de magnetoestricção das amostras para os campos de saturação magnética e em função da temperatura. Uma investigação da resposta magnetoelétrica em função da temperatura para uma maior compreensão do acoplamento entre as fases constituintes, em particular para levar em conta as mudanças na magnetização das amostras que observamos em baixas temperaturas, principalmente relacionadas ao alto valor do campo coercivo para os compósitos 50:50.

## 6- Referências

1. - Spaldin N. A.; Fiebig M. **The renaissance of magnetoelectric multiferroic**, vol. 309, n. 5733, p. 391-391, 2005.
2. - Yao Wang, Jiamian Hu, Yuanhua Lin and Ce- Wen Nan. **Multiferroic magnetoelectric composite nanostructure**, NPG Asia Mater. 2(2) 61-68, 2010.
3. - Manfred Fiebig. **Revival of the magnetoelectric effect**, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R123-R152, 2005.
4. - Dong S; Li JF; Viehland, D. **Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> under resonant drive**, Appl. Phys. Lett. 84:4188–90, 2004.
5. - Zhai J; Xing Z; Dong S; Li JF; Viehland, D. **Magnetoelectric laminate composites: An Overview**, J. Am. Ceram. Soc. 91, 351, 2008.
6. - Bergs R; Islam RA; Vickers M; Stephanou H; Priya S. J. **Magnetoelectric laminate composite based tachometer for harsh environment applications**, Appl. Phys. 101:024108, 2007.
7. - Lou J; Reed D; Liu M; Sun N. X. **Giant electric field tuning of magnetism in novel multiferroic FeGaB/Lead Zinc Niobate-Lead Titaante (PZN-PT) heterostructures**, Appl. Phys. Lett. 94:112508, 2009.
8. - Binek, Ch.; Doudin, B. **Magnetolectronics and magnetoelectrics**, J. Phys9.: Matter 17, L39-L44, 2005.
9. - Eerenstein, W.; Mathur, N.D.; Scott, J, F. **Multiferroic and magnetoelectric materials**, Nature, 442: p. 59-765, 2006.
10. - Röntgen, W. C. **Annalender Physik**, v. 35, p. 264, 1888.

- 11.- SHI, Z.; Nan, C.W. **Calculations of magnetoelectric properties in three-phase ferroelectric and ferromagnetic particulate composites.** *Acta Physica Sinica*, v.53, n.8 p. 2766-2770, 2004.
- 12.- Astrov, D. N. **The magnetoelectric effect in antiferromagnetics.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 11, n.3, p. 708, 1960.
- 13.- Astrov, D. N. **Magnetoelectric effect in chromium Oxide.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 13, n.4, p. 729-733, 1961.
- 14.- Rode, G, T., Folen, V. J. **Observation of magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains.** *Physical Review Letters*, v.7 n.8, p. 310-311, 1961.
- 15.- Van Suchtelen. **Product properties: a new application of composite materials,** *J. Philips. Res. Rep.*, v. 27, p. 28-37, 1972.
- 16.- Ce-Wen Nan, et al. **Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,** *APL* 103, 031104, 2008.
- 17.- Priya, S.; Islam, R.; Dong, S.; Viehland, D. **Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites,** *Journal of Electroceramics*, 19, p. 147-164, 2007.
- 18.- Ryu, J.; Priya, S.; Uchino, K.; Kim, H.E. **Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials.** *Journal of electroceramics*, v.8, n.2, p.107 – 110, 2002.
- 19.- Bichurim, M.; Filippov, D.; Petrov, V.; Laletsin, V.; Paddubnaya, N.; Srinivasan, G. **Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive – piezoelectric composites.** *Physical Review B*, 68, p. 132408 (1-4), 2003.
- 20.- Fiebig, M. **Revival of the magnetoelectric effect.** *Journal of Physics D-Applied Physics*. V. 38 (8): p. R123-R152, 2005.
- 21.- Wang, K.F.; J. Liu, Z.F. Ren. **Multiferroity: The coupling between magnetic and polarization orders,** *Advances in physics*. 58, 321, 2009.
- 22.- Wiedemann, W.; *Lehre von der elektrizitat*. 3: p.680, 1883.

- 23.- Kimura, T., et al., **Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>**.
- 24.- Yang, C.H., et.al. **Resonant x-ray scattering study on multiferroic BiMnO<sub>3</sub>**. *Physical Review B*. 73 (22): p.5, 2006.
- 25.- Bibes, M.; Barthelemy, A. **Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory**, *Nature materials*, v.7, n.6, p. 425-426, 2008.
- 26.- Kenji Uchino. **Ferroelectrics Devices**, pag. 48. (Marcel Dekker, Inc., 2000.
- 27.- Coey J. M. D.; **Magnetism and Magnetic materials**. Ed. Cambridge, Pag. 8-10, 2010.
- 28.- Cullity, B. D.; C.D. Graham, **Introduction to magnetic material**. 2ed. New Jersey: John Wiley and sons, Inc, 2009. Pag. 266-268, 276.
- 29.- Weiss, P. **L'hypothèse du champm déculaire et la propriété ferromagnétique**. *J. Phys. Theor. Appl*. 6(1): pag.29, 1907.
- 30.- Lee, E.W. **Magnetostriction and Magnetomechanical effects**, *Reports on progress in Physics* 18, 184, 1955.
- 31.- J. P. Joule, 8, 219, 1842.
- 32.- Guillemim, A., C. R. Acad. Sci. Paris. 22: pag. 264, 1846.
- 33.- Nlebedim, I. C.; N. Ranvah, et al. *IEEE Transactions on magnetic*, Vol. 45, No. 10, October, 2009.
- 34.- Rippel, A.R.V. **Dielectrics and Waves**. Massachusetts: MIT Press, 1954.
- 35.- Charles Kittel, **Introdução à física do estado sólido**. (Jhon Wiley & Sons, Inc., NewYork, 1996. 5<sup>TH</sup>. Pag.462-472.
- 36.- Alexandre Jose Gualdi. **Caracterização magnética do composto multiferroico (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-xPbTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Dissertação de Mestrado. UFSCAR. Março, 2010.
- 37.- Harshe, G.; Dougherty, J. P. and Newnham, R. E. **Theoretical modeling of 3-0, 0-3 magnetoeelctric composites**, *Int. J. Appl. Electromagn. Mater*. 4, 145, 1993.

38. - Milgrom M and Shitrikman S. **Ferroelectrics** Pag.87-91, 1994.
- 39.- Claudia Patricia Fernandez Perdomo. **Síntesis, Sinterização e Caracterização de nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co**. Dissertação de mestrado, UFSCAR. 2011.
- 40.- Decamargo, P. C., F. R. Brotzen, and S. Steinemann. **Thermal – expansion and elastic properties of NB-Mo alloys**. *Journal of physics F-Metal physics*. 17(5): p. 1065 –1079, 1987.
- 41.- Duong, G.V., et al. **The lock-in technique for studying magnetolectric effect**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2): p. 390-393, 2007.
- 42.- Fabio Luis Zabotto. **Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM**. Tese de doutorado, UFSCAR. Agosto, 2010.
- 43.- Jaffe, B.; Cook, W.R.; Jaffe, H. **Piezoelectric Ceramics**. London: Academic Press, 1971. Pag. 28- 35, 115-123, 135.
- 44.- Kothale, M.B et al. **Dielectric behavior and magnetolectric effect in copper-cobalt ferrite + barium lead titanate composites**. *Materials Chemistry and Physics*, 77, p, 691-696, 2002.
- 45.- A.J. Gualdi, F.L. Zabotto, D. Garcia, and A. J. A. de Oliveira. **Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composites**. *JAP*. 114, 053913, 2013.
- 46.- Richard M. Bozorth. **Ferromagnetism**. IEEE Press. Pag. 595-609.