



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DIOGO ZAMPIERI MONTANHER

**COMPÓSITOS LAMINARES MAGNETOELÉTRICOS
APLICADOS AO SENSORIAMENTO DE CAMPOS
MAGNÉTICOS**

Maringá, 01/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Diogo Zampieri Montanher

COMPÓSITOS LAMINARES MAGNETOELÉTRICOS
APLICADOS AO SENSORIAMENTO DE CAMPOS
MAGNÉTICOS

Tese de Doutorado apresentada à Universidade
Estadual de Maringá para a obtenção do título
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Dias Pereira

Maringá – PR

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M764c Montanher, Diogo Zampieri
Compósitos laminares magnetoelétricos aplicados
ao sensoriamento de campos magnético / Diogo
Zampieri Montanher. -- Maringá, 2013.
viii, 85 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Dias
Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Física, 2013.

1. Magnetoelétrico. 2. Ligas Heusler. 3. Sensor
de campo magnético I. Santos, Ivair Aparecido dos,
orient. II. Pereira, José Roberto Dias, coorient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em
Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.412

ECSL-001270

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos pela orientação ao longo de todo o trabalho e pela transmissão de seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. José R. D. Pereira pela orientação referente às caracterizações do sensor magnetoelétrico.

Ao Dr. Valdirlei F. Freitas e ao Msc. Gustavo S. Dias pela colaboração no processo de automação da técnica de caracterização magnetoelétrica.

Ao Daniel Matos pela construção dos equipamentos para medidas de magnetização e susceptibilidade magnética.

Ao Prof. Dr. Luiz F. Cótica e aos Msc. Igor B. Castelani e Guilherme M. Santos pela colaboração nas análises estruturais.

Ao Msc. Otávio A. Protzek pela colaboração na realização da microscopia eletrônica de varredura e pelo auxílio na produção das ligas de $Ni_xMn_yGa_z$.

Ao Prof. Dr. Antônio M. Neto pela colaboração nas análises térmicas.

Ao Prof. Dr. José A. Eiras pelo fornecimento das cerâmicas piezelétricas.

Aos funcionários do DFI/UEM: Sergio C. Silva, Jurandir A. Pereira, Márcio H. Babata e Akiko Nisida.

Aos coordenadores do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais pelos equipamentos e espaço físico fornecidos para a realização desse trabalho.

À todos os integrantes do grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais pelas discussões e trocas de conhecimentos.

À minha esposa, por tomar conta de todos os afazeres cotidianos nos últimos meses, possibilitando a minha dedicação exclusiva ao fechamento desse trabalho.

À minha família, grande incentivadora dos meus estudos.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã.”

Edward Teller (1908-2003)

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de projetar e construir um sensor de campo magnético fundamentado no princípio da interação entre os ordenamentos magnético e elétrico da matéria, comumente denominado Efeito Magnetoelétrico. Para tanto, foi realizada a sinterização e determinação das propriedades físicas dos materiais que constituem esses sensores. Como material magnetostritivo foi utilizada uma liga metálica com estrutura Heusler ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$) e composição química próxima à do composto Ni_2MnGa . Como material piezelétrico foram utilizadas cerâmicas ferroelétricas de $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% Nb}$ (PZT-5A) e cerâmicas multiferroicas de $(0,6)\text{BiFeO}_3 - (0,4)\text{PbTiO}_3 + 5 \text{ wt\% La}$ (BFPT-5L). As caracterizações realizadas revelam que a liga $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ apresenta deformação mecânica induzida por campo magnético à temperatura ambiente, enquanto a cerâmica ferroelétrica de PZT-5A possui efeito magnetoelétrico extrínseco de 1,4 V/cm.Oe. A cerâmica multiferroica de BFPT-5L, por sua vez, apresenta uma sobreposição dos efeitos magnetoelétricos extrínseco e intrínseco, que resulta em um efeito magnetoelétrico de 7,5 V/cmOe. Três compósitos laminares foram montados (dois com $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ e PZT-5A, e um com $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ e BFPT-5L), e as suas propriedades magnetoelétricas foram investigadas com o objetivo de verificar suas potencialidades na construção de sensores de campo magnético magnetoelétricos. Os compósitos laminares $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$ apresentam um efeito magnetoelétrico extrínseco maior que o do compósito laminar $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$. Contudo, o compósito laminar $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$ apresenta um comportamento diferente daqueles compósitos construídos com PZT-5A devido à sobreposição dos efeitos magnetoelétricos intrínseco e extrínseco observados na cerâmica de BFPT-5L. Por fim, o compósito laminar $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$ foi utilizado na construção de um sensor magnetoelétrico multifuncional. Construiu-se, então, um dispositivo capaz de determinar campos magnéticos contínuos em um intervalo de campos magnéticos que se estende desde 78 mOe até 10 kOe. Tal dispositivo apresentou um tempo de resposta de 1,5 ms, que possibilita a detecção de campos magnéticos pulsantes com frequências de até 667 Hz e com amplitudes similares às observadas no modo de detecção de campos magnéticos contínuos.

ABSTRACT

This work was developed for designing and constructing a magnetic field sensor based in the interaction between the magnetic and the electric ordering of the matter, i. e., the Magnetoelectric Effect. In this sense, the sintering and characterization of the materials that form these sensors was performed. The magnetostrictive material was a Heusler alloy ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$) with a chemical composition near to that of the Ni_2MnGa compound. The piezoelectric materials were ferroelectric $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% Nb}$ (PZT-5A) ceramics and multiferroic $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3 + 5 \text{ wt\% La}$ (BFPT-5L) ceramics. The whole set of characterizations reveal a magnetic field induced strain for the $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ alloy at room temperature. PZT-5A ferroelectric ceramics present an extrinsic magnetoelectric effect of 1.4 V/cm.Oe , while BFPT-5L multiferroic ceramics shows an overlap of the intrinsic and extrinsic magnetoelectric effects, resulting in a magnetoelectric response of 7.5 V/cm.Oe . Three laminated composites were mounted (two with $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ and PZT-5A, and one with $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ and BFPT-5L), and their magnetoelectric properties were investigated in order to verify their potential for constructing magnetoelectric magnetic field sensors. The $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$ laminated composite shows an extrinsic magnetoelectric effect greater than that of the $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$ composite. However, the $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$ laminated composite presents a dissimilar behavior, in comparison with those mounted with PZT-5A, due to the overlap of the intrinsic and extrinsic magnetoelectric effects observed in the BFPT-5L ceramic. The $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$ laminated composite was employed for constructing a multifunctional magnetoelectric-based sensor. A device able to determine continuous magnetic fields in a range that extends from 78 mOe to 10 kOe was developed. Such device presents a time response of 1.5 ms , enabling the detection of pulsed magnetic field with frequencies up to 667 Hz , and magnetic field amplitudes similar to those obtained in the continuous magnetic field detection mode.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	06
2.1. Acoplamento Magnetoelétrico.....	06
2.2. Técnicas de Caracterização Magnetoelétrica.....	14
<i>2.2.1. Método Dinâmico de Caracterização Magnetoelétrica.....</i>	<i>16</i>
2.3. Pesquisas Recentes em Magnetoelétricidade.....	18
<i>2.3.1. Acoplamento Magnetoelétrico em Compostos Ferroelétricos.....</i>	<i>19</i>
<i>2.3.2. Diferentes Materiais Magnetostritivos e Piezelétricos.....</i>	<i>20</i>
2.4. Propriedades Físicas da Liga $Ni_xMn_yGa_z$.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. Materiais.....	26
<i>3.1.1. Material Magnetostritivo.....</i>	<i>26</i>
<i>3.1.2. Materiais Piezelétricos.....</i>	<i>27</i>
<i>3.1.3. Compósitos Laminares.....</i>	<i>28</i>
3.2. Métodos.....	29
<i>3.2.1. Susceptibilidade Magnética.....</i>	<i>29</i>
<i>3.2.2. Análise Térmica Diferencial por Fluxo de Calor (DSC).....</i>	<i>30</i>
<i>3.2.3. Difractometria de Raios X.....</i>	<i>31</i>
<i>3.2.4. Magnetometria de Amostra Vibrante.....</i>	<i>32</i>
<i>3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>33</i>
<i>3.2.6. Método Dinâmico de Caracterização Magnetoelétrica.....</i>	<i>34</i>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Material Magnetostritivo.....	36

4.2. Caracterização Magnetoelétrica dos Materiais Piezelétricos.....	43
4.3. Compósitos Laminares.....	46
5. SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO.....	54
5.1. Sensor Magnetoelétrico.....	55
5.2. Circuito Eletrônico.....	56
5.2.1. <i>Módulo Oscilador.....</i>	57
5.2.2. <i>Módulo Amplificador de Corrente.....</i>	58
5.2.3. <i>Módulo de Amplificação da Resposta Magnetoelétrica.....</i>	60
5.2.4. <i>Módulo de Filtragem Passa-Faixa.....</i>	60
5.2.5. <i>Módulo Conversor Alternado/Contínuo.....</i>	62
5.2.6. <i>Módulo Conversor Analógico/Digital.....</i>	63
5.3. Metodologia de Investigação.....	66
5.3.1. <i>Resposta Magnetoelétrica.....</i>	66
5.3.2. <i>Dependência com a Temperatura.....</i>	67
5.3.3. <i>Sensibilidade.....</i>	67
5.3.4. <i>Tempo de Resposta.....</i>	68
5.3.5. <i>Leitura de Campos Magnéticos Oscilantes.....</i>	68
5.4. Resultados e Discussão.....	69
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	78
Bibliografia.....	80

LISTA DE ABREVIACOES

SCM: Sensor de Campo Magnético

A-ME: Acoplamento Magnetoelétrico - Relação entre magnetismo e ferroeletricidade existentes em materiais que apresentam ordenamento magnético e ferroelétrico simultaneamente

E-ME: Efeito Magnetoelétrico – Propriedade que certos materiais possuem em polarizar-se eletricamente mediante aplicação de campos magnéticos externos, ou vice-versa.

E-ME-I: Efeito Magnetoelétrico Intrínseco – Efeito magnetoelétrico decorrente da relação direta (interações quânticas ou estruturais) entre ordenamento magnético e elétrico da matéria.

E-ME-E: Efeito Magnetoelétrico Extrínseco – Efeito magnetoelétrico decorrente da relação indireta (mediado por deformação mecânica) entre ordenamento magnético e elétrico da matéria.

α_{ME} : Coeficiente de Voltagem Magnetoelétrica – Relação entre a voltagem elétrica decorrente da polarização elétrica com a espessura do material e o campo magnético aplicado.

Composto Monofásico: Material contendo apenas uma fase estrutural.

Compósito Granular: Material que apresenta duas (ou mais) fases estruturais dispostas em forma de grão.

Compósito Laminar: Material que apresenta duas (ou mais) fases estruturais dispostas em forma de laminas (ou pastilhas).

PZT-5A: Composto monofásico formado por $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 + 1 \text{ wt\% Nb}$.

BFPT-5L: Composto monofásico formado por $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5 \text{ wt\% La}$.

Compósito 1: Compósito laminar formado por uma pastilha retangular de $Ni_xM_yG_a$ com dimensões (6x3x10 mm) e uma pastilha retangular de PZT-5A com dimensões (6x1x12 mm).

Compósito 2: Compósito laminar formado por uma pastilha retangular de $Ni_xM_yG_a$ com dimensões (6x2x8 mm) e uma pastilha retangular de PZT-5A com dimensões (6x1x12 mm).

Compósito 3: Compósito laminar formado por uma pastilha retangular de $Ni_xM_yG_a$ com dimensões (6x3x10 mm) e uma pastilha retangular de BFPT-5L com dimensões (6x0,8x12 mm).

1. INTRODUÇÃO

Sensores de campo magnético (SCM) são transdutores capazes de converter a informação de um campo magnético, \vec{H} , em um sinal eletrônico mensurável [1]. Um SCM também é empregado quando um sinal não magnético pode ser detectado por meio de uma conversão intermediária de \vec{H} [1], como por exemplo, na detecção de corrente elétrica. Deste modo, podem-se distinguir dois principais grupos de aplicações dos SCM:

- Em aplicações diretas, a quantidade física a ser determinada é o próprio campo magnético. Como exemplo, pode-se citar a detecção do campo magnético terrestre, a leitura de discos e fitas magnéticas, cartões de crédito e de identificação, entre outras [1].
- Em aplicações indiretas, o campo magnético é utilizado como uma maneira intermediária para a detecção de um sinal não magnético. Como exemplo, pode-se citar a detecção de fluxos de corrente elétrica, sensores de deslocamento mecânico (linear e angular), chaves sem contato mecânico, entre outras [1].

Na atualidade, cinco tipologias de SCM são bem conhecidas, a saber: (1) sensores fundamentados no princípio de indução eletromagnética (bobina), (2) sensor tipo *fluxgate*, (3) sensores fundamentados no efeito magnetoresistivo, (4) dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUID), e (5) sensores fundamentados no efeito Hall. Cada um desses sensores possui características específicas, de modo que uma dada aplicação prática requer inicialmente a escolha da tipologia que melhor se ajuste à aplicação em questão. Sendo assim, uma breve descrição de cada tipologia será dada a seguir, a começar pela Figura 1, que ilustra a faixa de intensidade do campo magnético \vec{H} na qual os diferentes sensores podem ser utilizados [2 -10].

Sensores fundamentados no princípio de indução eletromagnética são constituídos basicamente por N espiras de um fio condutor dispostas em formato de bobina. Quando um fluxo de campo magnético atravessa a secção transversal de uma bobina, uma força eletromotriz proporcional à variação temporal do fluxo magnético é gerada nos terminais desse enrolamento ($\mathcal{E} = -N d\phi_B/dt$) [2]. Esse tipo de sensor possibilita a detecção de um amplo intervalo de campos magnéticos, e a sua construção é fácil e pouco dispendiosa. Entretanto, ele não é capaz de detectar campos magnéticos contínuos.

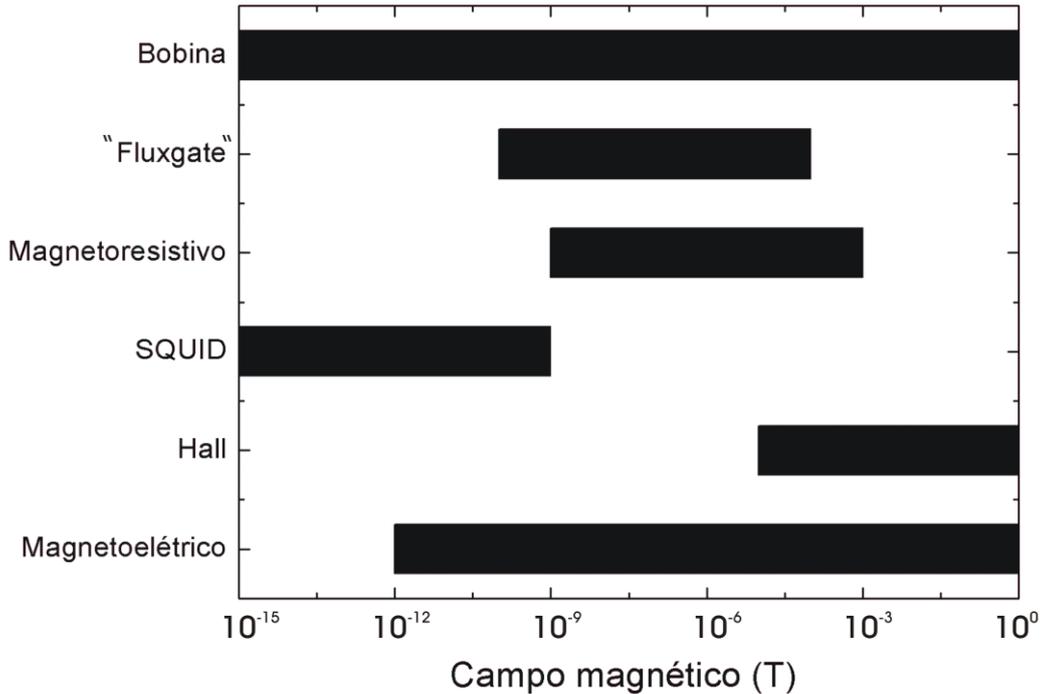


Figura 1: Faixas de intensidade do campo magnético nos quais os principais tipos de sensores de campo magnético podem ser utilizados [2-10].

O sensor *fluxgate* é um dispositivo de estado sólido desenvolvido para medidas de campos magnéticos contínuos, ou de baixas frequências, em um intervalo de intensidade de campos de 10^{-10} T até 10^{-4} T [3]. Eles são constituídos por um núcleo composto de um material magnético sobre o qual duas bobinas são enroladas. O material magnético é periodicamente saturado por uma excitação magnética, que é produzida por uma corrente aplicada em uma das bobinas (bobina primária). Consequentemente, a permeabilidade magnética do núcleo muda de forma que um campo magnético externo, ao atravessar a secção transversal da segunda bobina (bobina secundária), é modulado por essa saturação, induzindo dessa forma uma corrente elétrica mensurável na bobina secundária [3,4].

Os sensores magnetoresistivos são capazes de detectar campos magnéticos contínuos até campos magnéticos com frequências de algumas centenas de quilohertz em um intervalo de intensidade de campos de 10^{-9} T até 10^{-3} T [5]. Esses sensores são fundamentados no fato de que alguns materiais magnéticos apresentam uma resistividade elétrica dependente do ângulo entre as direções dos vetores densidade de corrente elétrica e magnetização [5,6,7].

Os dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUID) figuram como uma classe de detectores de fluxo magnético de alta sensibilidade, com capacidade para

medir campos magnéticos da ordem de 10^{-15} T até 10^{-9} T [8]. Esse tipo de dispositivo consiste de um anel de material supercondutor, Nb ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [8], interrompido por uma (ou duas) junção Josephson, que é constituída de dois eletrodos separados por uma fina barreira de material isolante [8]. Para um campo magnético nulo, os elétrons tunelam livremente por essa barreira, criando uma supercorrente, de modo que a voltagem elétrica entre os eletrodos da junção Josephson é nula. Quando um campo magnético é aplicado o tunelamento é dificultado, e uma diferença de potencial entre os eletrodos da junção Josephson passa a ser observada [8]. Esse tipo de sensor é muito caro e de difícil produção, além de possuir a desvantagem de ter que trabalhar a temperaturas criogênicas (4,2 K ou 77 K, para supercondutores produzidos com Nb ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, respectivamente) [8].

Os sensores de efeito Hall, por sua vez, são capazes de detectar desde campos magnéticos contínuos até campos magnéticos com frequências de algumas dezenas de quilohertz, além de possuírem sensibilidade da ordem de 10^{-5} T [9]. Um típico sensor Hall consiste de um cristal semiconductor crescido sobre uma placa de alumínio. O crescimento de um cristal semiconductor consiste em um rigoroso e caro processo, tornando esse tipo de sensor caro e de difícil produção. Contudo, a sua larga utilização tem barateado sistematicamente a produção desse tipo de sensor.

Recentemente, uma nova classe de SCM, com capacidade de detectar campos magnéticos contínuos até campos magnéticos com frequências de algumas dezenas de quilo Hertz, em um intervalo de intensidade de campos de 10^{-12} até 10^0 T, vêm sendo desenvolvida. Esse novo tipo de sensor é fundamentado na interação entre os ordenamentos ferroelétrico e magnético (ferro, ferri, ou antiferromagnético) da matéria (denominado como acoplamento magnetoelétrico) e tem despertado grande interesse devido a sua alta sensibilidade à temperatura ambiente e sua ampla gama de aplicabilidades [10]. Sua construção consiste basicamente no acoplamento mecânico de um material magnético-magnetostritivo, tal como o $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$, com um material ferroelétrico-piezelétrico, tal como o $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, sobre os quais uma bobina de fio condutor é enrolada. Suas dimensões podem variar desde escalas micrométricas até algumas dezenas de milímetros, dependendo das dimensões dos materiais magnéticos e ferroelétricos utilizados e da aplicação desejada.

Dentre as inúmeras aplicações práticas nas quais os sensores magnetoelétricos podem ser utilizados, tais como detectores de metal, leituras de cartões magnéticos, detecção do campo magnético terrestre, medidas de correntes elétricas, entre outros, ressaltam-se as aplicações biomagnéticas, as quais tratam da medição dos campos

magnéticos gerados por seres vivos que, por sua vez, são utilizados na obtenção de informações que ajudam a entender sistemas biofísicos, realizar diagnósticos e criar novas terapias [11]. As áreas de pesquisa nas quais é maior o potencial para futuras aplicações são o neuromagnetismo e o cardiomagnetismo, além da detecção de contaminantes magnéticos no corpo humano.

O neuromagnetismo em particular, é estudado pela técnica de magnetoencefalografia (MEG), que envolve a medição dos campos magnéticos associados à atividade elétrica cerebral e possibilita a localização de regiões funcionais do córtex cerebral e a avaliação da integridade das vias de transmissão de sinais [12]. As aplicações clínicas mais importantes da MEG são a localização funcional pré-cirúrgica e a localização da atividade epiléptica [12].

O cardiomagnetismo, por sua vez, é estudado pela técnica de magnetocardiografia (MCG), que consiste na medição da variação da intensidade do campo magnético sob o tórax. Essa técnica permite o diagnóstico de hipertrofia do átrio e do ventrículo, identificação de fontes de arritmia, detecção da síndrome de Brugada (um tipo de arritmia com altos índices de ocorrência), entre outras anomalias do coração. Além disso, a MCG permite o monitoramento do batimento cardíaco de fetos com maior precisão que as técnicas baseadas na análise de ondas ultrassônicas [13].

Os órgãos que armazenam partículas magnéticas, como os pulmões e fígado, também são alvo de estudos do biomagnetismo. Em geral, pessoas expostas à ambientes insalubres por muito tempo acumulam partículas ferromagnéticas no pulmão, que afetam sua respiração [11]. No fígado, o depósito de partículas paramagnéticas ocorre em pessoas com distúrbios na síntese das hemoglobinas [11].

Muito embora o biomagnetismo seja de grande serventia para diagnósticos de anomalias no funcionamento biofísico de seres humanos, esses fenômenos são investigados por apenas ~50 grupos de pesquisa em todo o mundo [11]. Isso se deve, principalmente, às dificuldades na detecção dos baixos campos magnéticos gerados pelo corpo humano, que são da ordem de 10^{-9} a 10^{-15} T [11]. Na atualidade, esse tipo de medida é realizado por equipamentos contendo dezenas (ou até centenas) de sensores do tipo SQUID, o que torna esses equipamentos caríssimos, além da desvantagem de terem que ser operados a temperaturas criogênicas.

Contudo, por meio da utilização de sensores magnetoelétricos, o custo de produção desses equipamentos pode ser radicalmente reduzido devido a simplicidade de construção desses sensores. Além disso, a sua alta temperatura de operação (temperatura ambiente)

elimina a necessidade de refrigeração, tornando o custo de operação desse tipo de sensor bem menos dispendioso. Entretanto, até o presente momento, os sensores magnetoelétricos foram capazes de detectar campos magnéticos de no máximo 10^{-12} T [10]. Porém, as intensas atividades de pesquisa acerca desse tipo de sensor tem demonstrado potencialidade para a detecção de campos magnéticos menores que 10^{-12} T.

Considerando as potencialidades dos sensores magnetoelétricos em aplicações práticas, este trabalho tem como principal objetivo a produção e investigação das propriedades físicas de materiais magnetoelétricos e a sua utilização na construção de um sensor magnetoelétrico multifuncional. Para alcançar estas finalidades, algumas etapas intermediárias foram realizadas e são apresentadas como segue:

- No capítulo 2 uma revisão bibliográfica acerca do efeito magnetoelétrico, tendo como meta a identificação de materiais magnetoelétricos com boas propriedades físicas para o desenvolvimento de sensores é apresentada. Nessa revisão, os métodos de caracterização empregados para a investigação desses materiais também são descritos e, por fim, são apresentados alguns materiais com potencialidades para sensoriamento de campo magnético.
- No capítulo 3, os materiais escolhidos para o desenvolvimento deste trabalho são apresentados e suas propriedades físicas são investigadas no capítulo 4. Nessa investigação, realizamos primeiramente a determinação de algumas propriedades que são fundamentais para a existência do efeito magnetoelétrico, para posteriormente determinar o efeito magnetoelétrico em si.
- No capítulo 5, construímos um sensor de campo magnético magnetoelétrico, assim como um circuito eletrônico para a medição e interpretação dos sinais gerados por esse sensor. Algumas propriedades e funcionalidades do sensor são determinadas e apresentadas, tais como a sensibilidade, tempo de resposta, e detecção de campos oscilantes a baixa frequência.
- Por último, no capítulo 6, as conclusões deste trabalho e suas perspectivas futuras são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Acoplamento Magnetoelétrico

A chave para o desenvolvimento de um bom SCM fundamentado no acoplamento magnetoelétrico (A-ME) da matéria é o entendimento do efeito magnetoelétrico (E-ME). Deste modo, faremos uma ampla revisão desse efeito, abordando cronologicamente os materiais empregados em sua investigação. Tal revisão será conduzida do ponto de vista do aumento do E-ME (e conseqüentemente na sensibilidade dos sensores fundamentados no E-ME), pois esta característica é uma das mais importantes em aplicações práticas.

O E-ME em materiais cristalinos é observado quando uma polarização, \vec{P} , é induzida pela aplicação de um campo magnético externo, \vec{H} , ou ao contrário, quando uma magnetização, \vec{M} , é induzida pela aplicação de um campo elétrico externo, \vec{E} [14]. O estudo desse efeito começou em 1894, quando Pierre Currie declarou ser possível que um material com assimetria molecular fosse polarizado pela influência de um campo magnético [15]. Em seguida, Landau e Lifshitz [16] mostraram, por considerações de simetria, que um E-ME linear pode ocorrer em cristais com ordenamento magnético. Subsequentemente, Dzyaloshinskii [17] previu a existência do E-ME no cristal de Cr_2O_3 . Essa predição foi confirmada por Astrov [18], que em 1961 mediu a magnetização induzida por campo elétrico no cristal de Cr_2O_3 , e por Rado e Folen [19], que em 1961 mediram a polarização elétrica induzida por campo magnético nesse cristal.

A observação do E-ME desencadeou intensas pesquisas devido ao óbvio potencial de correlação entre as propriedades elétricas e magnéticas da matéria para aplicações práticas. Sendo assim, após uma década de trabalhos experimentais e teóricos, cerca de 80 compostos magnetoelétricos monofásicos foram identificados [20]. Entretanto, o E-ME observado nesses materiais, o qual é descrito por meio de um coeficiente de voltagem magnetoelétrico (α_{ME}), apresentou valores muito baixos ($\alpha_{\text{ME}} < 20$ mV/cmOe) [14], dificultando o desenvolvimento de aplicações práticas, e conseqüentemente, levando essa linha de pesquisa ao declínio.

Contudo, em 1976, J. van den Boomgard [21] sintetizou o primeiro compósito ME granular, o qual combinava uma fase ferroelétrica-piezelétrica (BaTiO_3) e uma fase ferrimagnética-magnetostriativa (CoFe_2O_4). Nesse tipo de compósito o campo magnético é

convertido em campo elétrico, ou vice-versa, por um processo mediado por deformação mecânica, i.e., um campo magnético externo deforma mecanicamente a fase magnetoestrutiva, e tal deformação é transferida para a fase piezoeétrica que, por sua vez, converte a deformação mecânica em polarização elétrica. De forma análoga, um campo elétrico pode ser convertido em campo magnético via deformação mecânica. Para diferenciar esse mecanismo daquele que ocorre em compostos monofásicos, os termos intrínseco e extrínseco foram utilizados. Deste modo, diz-se que um composto monofásico apresenta E-ME intrínseco (E-ME-I), enquanto que os compósitos granulares apresentam E-ME extrínseco (E-ME-E).

Boomgard [21] também propôs um modelo teórico para descrever o E-ME-E, assumindo que: (1) a constante dielétrica da fase ferroelétrica piezoeétrica é muito maior que a da fase magnética magnetoestrutiva, (2) os módulos de Young de ambas as fases são iguais, e (3) existe um perfeito acoplamento mecânico entre as fases [21]. Assim, considerando tais condições, o E-ME-E é dado por:

$$\alpha_{ME} = \left(\frac{dE}{dH} \right)_{\text{Compósito}} = \left(\frac{dl}{dH} \right)_{\text{Compósito}} \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{Compósito}} = V_f \left(\frac{dl}{dH} \right)_{\text{Magnetoestrutiva}} \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{Piezoelectrico}} \quad (1)$$

sendo l a deformação mecânica e V_f a fração volumétrica do material magnetoestrutiva. Usando valores otimizados de $(1/l)(dl/dH) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Oe}^{-1}$ para o CoFe_2O_4 e $(dE/dl) = 2 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ para o BaTiO_3 , com $V_f = 0,5$, Boomgard encontrou um limite teórico de (5 V/cmOe) para tal compósito. Entretanto, o máximo valor obtido experimentalmente foi de apenas $0,13 \text{ V/cmOe}$ [21].

Considerando os compósitos granulares, Boomgard e colaboradores [21] obtiveram um α_{ME} com uma ordem de grandeza superior aos compostos monofásicos. Além disso, eles demonstraram, por meio de considerações teóricas, a possibilidade de obtenção de um α_{ME} com duas ordens de grandeza superiores aos compostos monofásicos. Esses fatos acarretaram um resurgimento do interesse científico nessa linha de pesquisa, de modo que diversos outros compósitos granulares foram investigados na tentativa da obtenção de materiais com α_{ME} tão altos quanto aquele previsto teoricamente.

Desse modo, após o experimento pioneiro realizado em compósitos granulares, uma grande variedade de compósitos do tipo titanato/ferritas foi investigada [22,23,24]. Outros compostos ferroelétricos piezoelectricos foram também utilizados, tal como o polividileno-

fluoridros, o $\text{PbMg}_{1/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_3$ e o $\text{PbX}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$). Na fase magnetostritiva, materiais tais como as manganitas, o LiFe_5O_8 e o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ também foram testados. Interessantemente, um material que combina boas propriedades piezelétricas e disponibilidade comercial é o $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), que possui um coeficiente piezelétrico (d_{33}) de $\sim 250 \text{ pmV}^{-1}$ [14], enquanto que as ligas compostas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) apresentam um comportamento magnetoestrutivo superior ao das ferritas. Portanto PZT/Ferritas e PZT/Terfenol-D são os compósitos granulares geralmente mais estudados e reportados na literatura [21-24].

Na busca por um alto α_{ME} em compósitos granulares, além da investigação de seus constituintes (fase piezelétrica e magnetostritiva), diferentes procedimentos de sinterização foram utilizados, enquanto distribuições de tamanhos de grão e razões molares foram sistematicamente avaliadas [21-24]. Apesar de todos os esforços, nenhum α_{ME} superior a $\sim 100 \text{ mV/cmOe}$ foi observado ao longo de quase três décadas de pesquisa, embora a teoria tenha previsto um α_{ME} com 1 ou 2 ordens de magnitude maior que as observadas. Diversas razões para essa discrepância foram identificadas, tais como:

- Reações químicas entre os constituintes e/ou seus precursores durante o processo de sinterização do compósito, ou uma interdifusão de fases.
- Baixa resistividade da fase magnetoestritiva. A baixa resistividade favorece o surgimento de correntes de Foucault quando o compósito é submetido a um campo magnético oscilante, além de tornar a fase piezelétrica do compósito difícil de ser polarizada.
- Defeitos mecânicos nas interfaces dos grãos, que limitam a transferência de energia mecânica entre as fases piezelétrica e magnetostritiva. Tais defeitos podem ser poros ou fissuras microscópicas.

Esses obstáculos, por sua vez, foram superados em 2001 por Ryu e colaboradores [25] por meio da preparação de compósitos laminares ao invés de compósitos granulares. Os compósitos laminares consistem basicamente de uma camada de material magnetoestrutivo acoplado mecanicamente (colado) a uma camada de material piezelétrico. Nesses compósitos, os materiais são produzidos separadamente e acoplados de modo que não haja contato elétrico entre eles. Deste modo, reações químicas entre os constituintes

(fases magnetostritiva e piezométrica) durante o processo de sinterização ou interdifusão de fases, as quais limitam o α_{ME} , não ocorrem devido ao fato de que cada um de seus constituintes é preparado separadamente. Devido ao mesmo motivo, a fase piezométrica do compósito é facilmente polarizada e as correntes de Foucault não afetam as medidas devido ao isolamento elétrico entre as camadas constituintes do compósito. Desta forma, Ryu e colaboradores [25] obtiveram um α_{ME} de 4,68 V/cmOe para um compósito laminar formado por dois discos de Terfenol-D entre os quais foi colocado um disco de PZT. O alto α_{ME} reportado em compósitos laminares (superior em mais de uma ordem de grandeza ao observado em compósitos granulares) despertou ainda mais o interesse científico e tecnológico acerca desse assunto. Esse fato pode ser visualizado por meio do número de publicações anuais envolvendo trabalhos sobre magnetoeletricidade (Figura 2), que aumentou consideravelmente após a data de publicação do primeiro artigo sobre compósitos ME laminares.

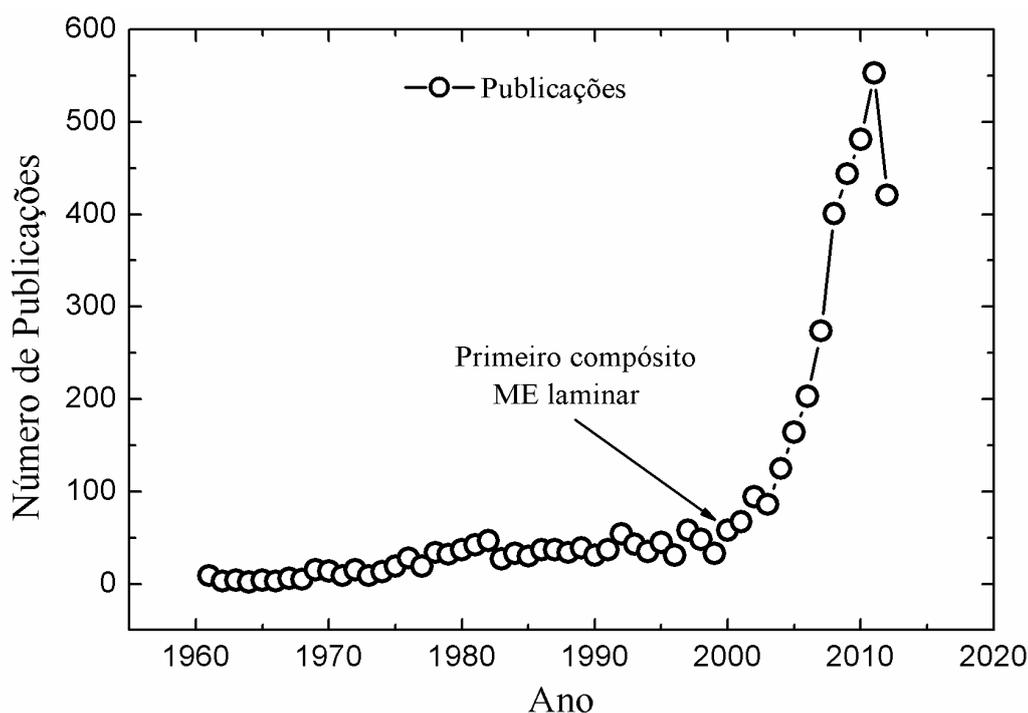


Figura 2: Número de publicações envolvendo trabalhos sobre magnetoeletricidade por ano. Dados obtidos utilizando “magnetoelectric” como palavra chave para a pesquisa no banco de dados *Web of Science* (www.periodicos.capes.gov.br).

Em compósitos laminares ME, os quais são formados por camadas de materiais magnetostritivos e piezométricos e acoplados entre si mecanicamente (Figura 3), o mecanismo de conversão entre os campos magnético e elétrico se dá de forma análoga aos

compósitos granulares, i.e., a conversão é realizada por meio da transferência de energia mecânica entre as fases magnetostritiva e piezolétrica. Ou seja, quando um campo magnético externo (H) é aplicado sobre o compósito laminar, a fase magnetoestritiva é magnetizada por uma quantidade (M) e sofre uma deformação mecânica (D) proporcional a esse campo, e conseqüentemente, por estar acoplada mecanicamente à fase magnetostritiva, a fase piezolétrica sofrerá a mesma deformação mecânica (D), de modo que uma polarização elétrica (P) será gerada em decorrência do efeito piezolétrico direto (Figura 3).

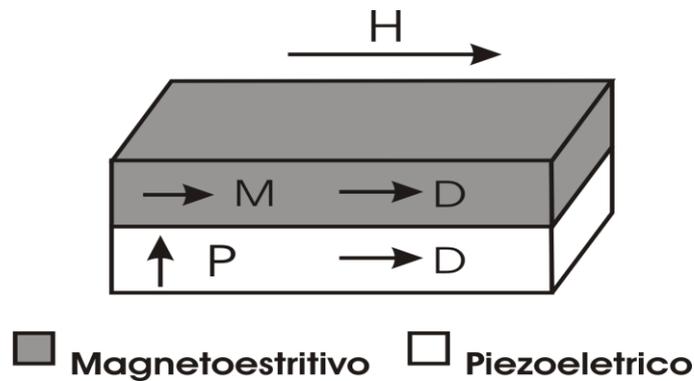


Figura 3: Diagrama esquemático da configuração de montagem de compósitos laminares magnetoelétricos. As setas indicam a direção e sentido do campo magnético externo aplicado, da magnetização, da deformação mecânica que ocorre no material magnetoestritivo e piezolétrico e da polarização elétrica. Na figura, ilustra-se também o fato de que a deformação mecânica (D) em ambos os materiais é idêntica devido ao fato deles estarem acoplados mecanicamente.

Em função da análise de diversas pesquisas relacionadas à área em questão, quatro aspectos fundamentais para a construção de compósitos laminares com elevado coeficiente de acoplamento magnetoelétrico foram encontrados e estão sumarizados a seguir:

i-) A escolha de materiais com altos coeficientes magnetostritivos e piezolétricos para a construção de compósitos laminares constitui um caminho obvio para aumentar a magnitude do α_{ME} . Além disso, é importante que os módulos de Young de ambas as fases sejam semelhantes [21]. Atualmente, os materiais magnetostritivos mais utilizados são as ligas $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ (Terfenol-D), que apresentam uma deformação mecânica induzida por campo magnético de até 0,24% [26]. Com relação aos materiais piezolétricos, os mais utilizados são os $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT), além do $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT) mono e policristalino.

ii-) A espessura e o número de camadas piezelétricas e magnetostritivas afetam a transferência de energia mecânica entre as camadas, e conseqüentemente, influenciam na conversão da energia entre as formas magnética e elétrica. O α_{ME} (dE/dH) depende das espessuras da camada magnetostritiva, t_m , e da camada piezelétrica, t_p , de modo que o aumento da razão t_m/t_p aumenta o α_{ME} do compósito até atingir a sua saturação (Figura 4 (a)) [14]. Isto se deve ao fato de que uma deformação mecânica produzida por compressão ou expansão é maior em um material piezelétrico pouco espesso. Entretanto, quanto mais fina for a camada piezelétrica menor será a voltagem elétrica produzida (dV/dH), pois a voltagem elétrica está diretamente relacionada com a espessura da camada piezelétrica ($V_p = E_p t_p$) [14]. Sendo assim, existe uma razão t_m/t_p que otimiza a resposta do sistema [27,28]. A utilização de três camadas, uma camada piezelétrica disposta entre duas camadas magnetoestrutivas (“sanduiche”), aumenta o coeficiente de voltagem ME. Entretanto, para compósitos com mais de três camadas (multicamadas) uma redução de α_{ME} é observada. Conforme investigação realizada por Srinivasan e colaboradores [29], os compósitos multicamadas formado por ferrita de Níquel (NFO) e PZT apresentam uma diminuição do α_{ME} em torno de 10% para cada camada adicional do compósito, além de apresentar saturação a campos magnéticos maiores (Figura 4b).

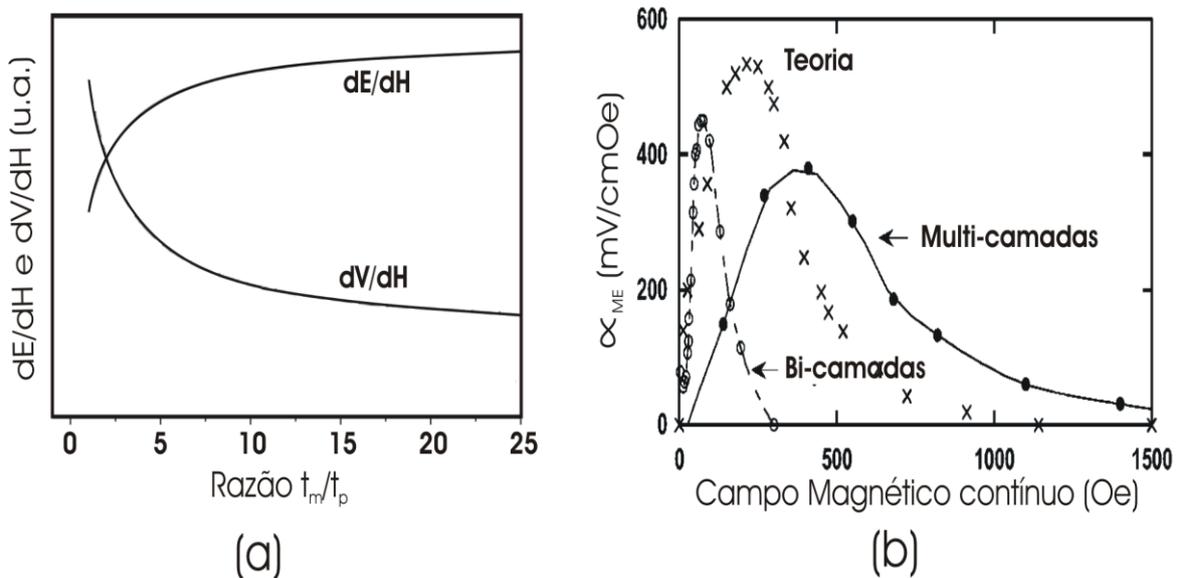


Figura 4: (a) Expectativa teórica do α_{ME} (dE/dH) e voltagem ME (dV/dH) em função da razão entre as espessuras (t_m/t_p) entre Terfenol-D e PZT (figura adaptada da referência [14]). (b) α_{ME} para um compósito formado por NFO-PZT. Os círculos abertos (e fechados) representam as medidas realizadas para o compósito com duas camadas (e multi-camadas), as cruzes representam o resultado teórico para o compósito com duas camadas (figura adaptada da referência [29]).

iii-) Conforme citado anteriormente, o acoplamento mecânico entre as fases constituintes é de extrema importância para a obtenção de um alto α_{ME} . Desta forma, diversas técnicas foram utilizadas na busca da otimização desse parâmetro. Por exemplo, Ryu e colaboradores [25] aqueceram os constituintes a 80 °C por diversas horas para posteriormente conectá-los com resina epóxi, enquanto Cai e colaboradores [28] misturaram os pós de PZT e terfenol-D com PVDF e em seguida realizaram prensagem a quente, formando um empilhamento PZT/Terfenol-D/PZT. Já Chang e colaboradores [30] usaram deposição por laser pulsante para a formação de um filme fino composto por BaTiO₃ e CoFe₂O₄. Além dessas, outras técnicas de acoplamento mecânico são revisadas por Fiebig [20]. Entretanto, devido à diversidade dos materiais magnetostritivos e piezelétricos utilizados nos trabalhos citados acima, além de seus diferentes tamanhos e espessuras, a comparação entre esses resultados não permite a determinação de uma melhor técnica de acoplamento mecânico que leve à maximização do α_{ME} .

iv-) A direção do campo magnético/elétrico externo aplicado ao compósito, e a orientação relativa entre as direções de magnetização e de polarização de cada constituinte, é de extrema importância nos compósitos laminares. Em relação ao campo externo aplicado, o A-ME é classificado em longitudinal ou transversal. No primeiro caso, a direção do campo aplicado é paralela à resposta ME induzida (dV/dH). No segundo caso, dV/dH é detectada perpendicularmente ao campo aplicado. Considerando que em compósitos laminares o A-ME é mediado pela deformação mecânica de seus constituintes, a magnitude do A-ME, em cada um dos modos de operação (longitudinal e transversal), depende das propriedades magnetoestrivas e piezelétricas do material na direção de interesse. Do ponto de vista da orientação relativa entre os constituintes, quatro modos de operação são frequentemente encontrados na literatura: magnetização e polarização transversais (modo T_m-T_p), magnetização longitudinal e polarização transversal (modo L_m-T_p), magnetização e polarização longitudinais (modo L_m-L_p), e magnetização e polarização radiais (modo R_m-R_p) (ver Figuras 5a até 5d). Os símbolos L, T e R representam, respectivamente, longitudinal, transversal e radial, e os subíndices m e p representam, respectivamente, magnetização e polarização. É importante ressaltar que, neste contexto, os termos apresentados acima referem-se a longitudinal ou transversal em relação à deformação mecânica dos constituintes do compósito laminar. Por exemplo, quando dizemos magnetização transversal, a leitura correta é: magnetização transversal à direção da deformação mecânica. Além dos modos apresentados acima, Viehland e colaboradores

[10] propuseram um novo modo de acoplamento, que é fundamentado em um diferente tipo de empilhamento das camadas constituintes, denominada por *push-pull* (Figura 5e).

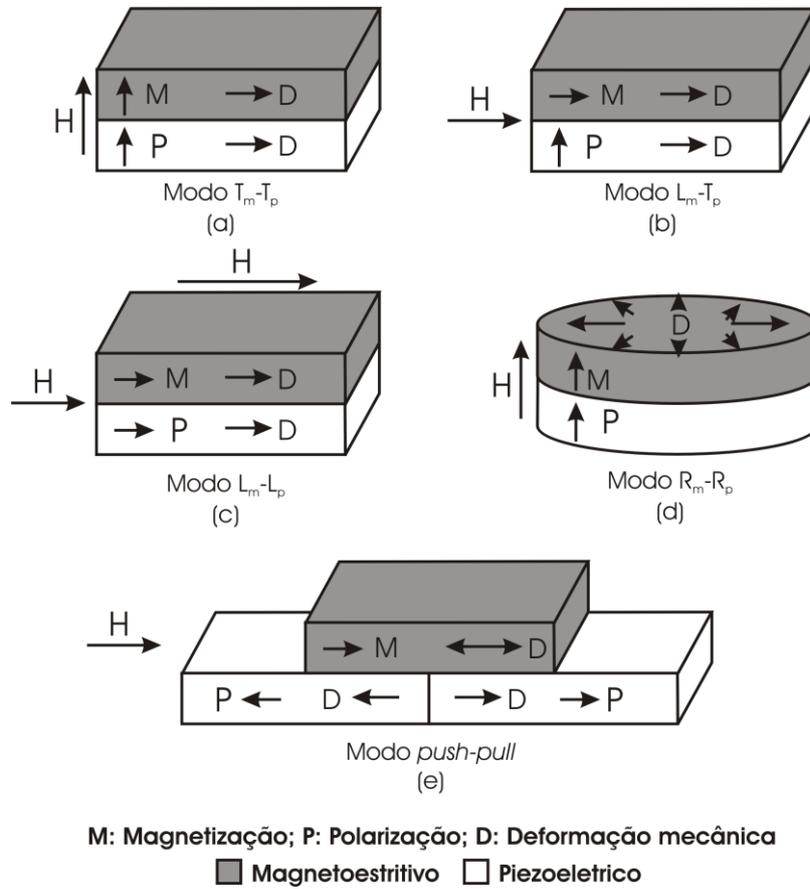


Figura 5: Modos de operação dos compósitos laminares ME (a) modo T_m-T_p , (b) modo L_m-T_p , (c) modo L_m-L_p , (d) modo R_m-R_p , e (e) modo *push-pull*. As setas indicadas pelas letras M, P, D, e H representam as direções e sentidos da magnetização, polarização elétrica, deformação mecânica e campo magnético externo, respectivamente.

Um levantamento bibliográfico realizado acerca desse assunto revelou uma forte dependência do α_{ME} em função do modo de operação dos compósitos laminares. Para compósitos formados por PZT/Terfenol-D, Dong e colaboradores [31] mostraram que o modo $L_M - T_P$ apresenta α_{ME} 7 vezes maior que o modo $T_M - T_P$, enquanto Viehland e colaboradores [10] mostraram que para um compósito formado por Terfenol-D/PMN-PT/Terfenol-D o modo $L_M - L_P$ é 3,5 vezes maior que o modo $L_M - T_P$. Viehland e colaboradores demonstraram também que o modo *push-pull* apresenta α_{ME} 14 vezes maior que o modo $L_M - T_P$ [10].

Embora a intensidade do α_{ME} seja o grande diferencial entre os modos de operação, as suas diferentes configurações geométricas podem (ou não) favorecer uma determinada

aplicação prática. Por exemplo, um compósito laminar construído para operar no modo T_m-T_p pode ser inserido em regiões mais estreitas do que um que opere no modo *push-pull*.

Em 2003, Cai e colaboradores [28] descobriram que o compósito laminar (PZT-PVDF/Terfenol-D-PVDF) apresentava um α_{ME} 40 vezes maior quando excitado por um campo magnético oscilante com frequência de 100 kHz. Essa frequência coincidia com a ressonância eletromecânica do PZT e, portanto, foi atribuída a uma mudança na interação do acoplamento elástico entre os compostos PZT-PVDF e Terfenol-D-PVDF. Subsequentemente, esse fenômeno foi observado em diversos compósitos laminares [10,32,33], proporcionando um considerável aumento do α_{ME} , e conseqüentemente, despertando ainda mais o interesse nesses materiais no que concerne ao desenvolvimento de aplicações práticas.

A seguir, faremos uma revisão bibliográfica acerca das técnicas de medidas existentes para a investigação do A-ME, discutindo suas configurações experimentais, e as vantagens e desvantagens que cada uma delas apresenta.

2.2. Técnicas de Caracterização Magnetoelétrica

O E-ME na matéria, seja em compostos monofásicos, compósitos granulares ou laminares, é determinado pela medida da magnetização (ou polarização elétrica) induzida pela aplicação de um campo elétrico (ou magnético) externo. Deste modo, duas rotas distintas podem ser empregadas para a determinação dessa propriedade física. A primeira delas consiste na aplicação de um campo elétrico externo para a determinação da magnetização resultante [18] (ME_E), enquanto que a segunda consiste na aplicação de um campo magnético externo para a determinação da polarização elétrica resultante [19] (ME_H). Embora as duas técnicas devam conduzir aos mesmos resultados, em 1970 O'Dell e colaboradores [34] mencionaram que a exploração do efeito ME_H apresenta algumas vantagens práticas, tais como: (i) uma maior densidade de energia pode ser criada com um campo magnético ao invés de um campo elétrico. Esse fato pode ser melhor entendido analisando as expressões matemáticas da densidade de energia magnética (u_B) e elétrica (u_E) em função dos campos magnético e elétrico, respectivamente, ou seja $u_B = B^2 / 2\mu_0$ e $u_E = \epsilon_0 E^2 / 2$ sendo μ_0 a susceptibilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 1,26 \times 10^{-6}$ Tm/A) e ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ C²/Nm). (ii) é mais seguro aplicar um

alto campo magnético do que um alto campo elétrico durante a caracterização. A configuração experimental para detecção do efeito ME_E pode levar a avarias nos equipamentos utilizados devido a possíveis rupturas dielétricas no sistema utilizado para a produção de um campo elétrico elevado.

A exploração do efeito ME_H , por sua vez, pode ser realizada por três caminhos diferentes: método estático, quase-estático e dinâmico [35]. No método estático a resposta ME (carga ou voltagem) é medida utilizando-se geralmente de um eletrômetro para cada valor de campo magnético estático aplicado [35]. Contudo, para materiais policristalinos previamente polarizados, cargas elétricas se acumulam nos contornos de grão e se movem para a superfície do material quando este é submetido a um campo magnético estático. Essas cargas se somam àquelas induzidas pelo efeito ME gerando erros de medida. Deste modo, é essencial que, após a aplicação do campo magnético desejado, um longo período seja esperado para que o sistema se estabilize e o efeito da movimentação das cargas acumuladas nos contornos de grão se torne desprezível [35]. Devido ao requerido período de estabilização do sistema, os processos dinâmicos desses materiais, tal como o tempo de resposta ou a sua relaxação, não podem ser estudados por meio desse método.

O método quase-estático consiste na aplicação de um campo magnético que varia lentamente com o tempo, enquanto a resposta ME (carga ou voltagem) é sucessivamente medida utilizando-se geralmente de um eletrômetro [35]. A taxa de variação temporal do campo magnético pode ser ajustada de modo que alguns processos dinâmicos do material possam ser estudados. Entretanto, esse método não pode ser aplicado a materiais policristalinos, pois as cargas acumuladas nos contornos de grão, ao se moverem para a superfície do material, geram erros de medida similares aos do método estático [35,36].

O método dinâmico, por sua vez, consiste na aplicação de um campo magnético oscilante (h_{ac}) sobreposto paralelamente a um campo magnético aproximadamente estático (H_{dc}), enquanto a resposta ME (voltagem) é medida utilizando-se, geralmente, um amplificador *Lock-In* [35,36]. O campo magnético oscilante aplicado impede que as cargas acumuladas nos contornos de grão se movam para a superfície do material, eliminando desse modo os erros de medida gerados em função do movimento de cargas em materiais policristalinos [35,36]. Além disso, alguns processos dinâmicos dos materiais podem ser estudados ajustando a taxa de variação temporal do campo magnético aproximadamente estático (igual ao método quase-estático). Sendo assim, o método dinâmico de medida reúne as vantagens dos métodos estático e quase-estático e supera as suas desvantagens. Ou seja, com esse método é possível realizar medidas de materiais mono ou policristalinos,

além de determinar os processos dinâmicos associados ao E-ME. Devido a essas vantagens, o método dinâmico de medida é atualmente o mais utilizado para a investigação de materiais magnetoelétricos, e por esse motivo, uma descrição detalhada desse método será realizada a seguir.

2.2.1. Método Dinâmico de Caracterização Magnetoelétrica

A configuração experimental para a caracterização dinâmica do efeito ME_H é apresentada na Figura 6. O material a ser investigado é inserido no centro de uma bobina de Helmholtz, a qual esta disposta sobre os núcleos de um eletroímã. Desse modo, um campo magnético oscilante (h_0) de baixa intensidade (gerado pela bobina de Helmholtz), sobreposto paralelamente a um campo magnético estático (H_0) de alta intensidade (gerado pelo eletroímã), é aplicado sobre o material. Para a criação de tal campo magnético a bobina de Helmholtz é conectada a uma fonte de corrente alternada, enquanto o eletroímã é conectado a uma fonte de corrente contínua. O campo magnético oscilante é mantido com intensidade e frequência constantes durante toda a medida, enquanto o campo magnético aproximadamente estático é programado para variar lentamente no tempo, e é monitorado geralmente por uma ponta de prova Hall. Por fim, a resposta ME_H é medida com um amplificador *Lock-In* sintonizado na frequência do campo magnético oscilante [35,36].

Nesse arranjo, assumindo que a resposta ME (voltagem) depende somente do campo magnético aplicado, expande-se essa voltagem em série de potências, como segue:

$$V = (\alpha H + \beta H H) \quad (2)$$

sendo α e β os coeficientes linear e quadrático do E-ME. Considerando que um campo magnético oscilante é sobreposto ao campo magnético contínuo, então o campo efetivo será:

$$H = H_0 + h_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

Assim, a resposta ME pode ser escrita como:

$$V = [\alpha H_0 + \alpha h_0 \text{sen}(\omega t) + \beta H_0^2 + 2\beta H_0 h_0 \text{sen}(\omega t) + \beta h_0^2 \text{sen}^2(\omega t)] \quad (4)$$

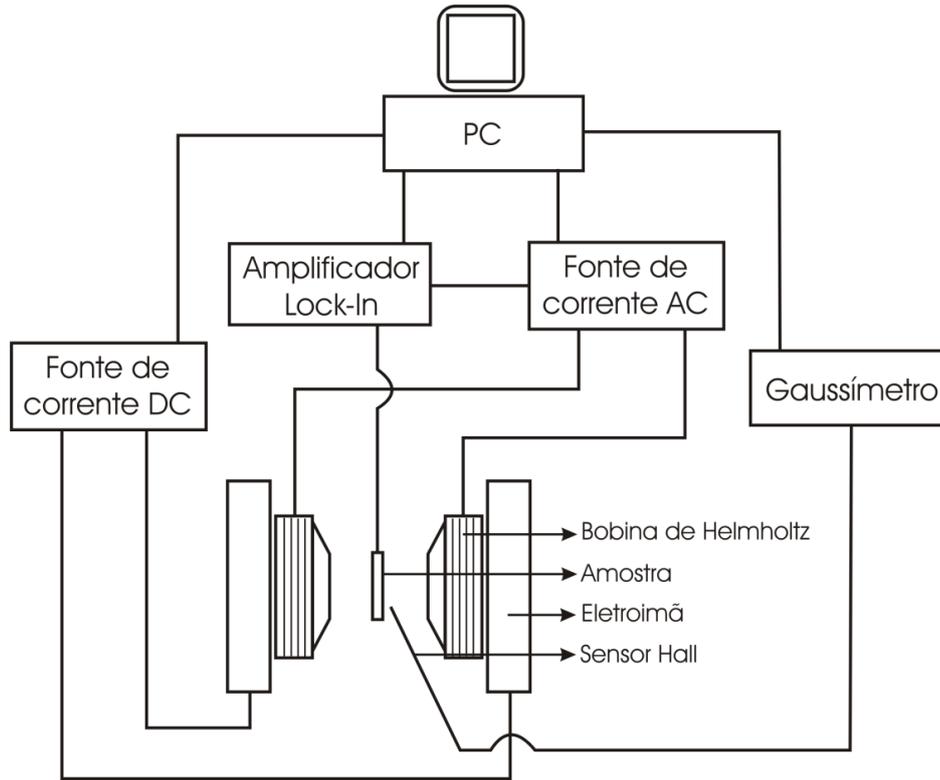


Figura 6: Diagrama de blocos da configuração experimental para caracterização magnetoelétrica dinâmica. A fonte de corrente DC fornece uma corrente elétrica contínua ao eletroímã para a produção de um campo magnético contínuo, enquanto que a fonte de corrente AC fornece uma corrente elétrica oscilante as bobinas de Helmholtz para a produção de um campo magnético oscilante. Ambos os campos são monitorados por um sensor Hall e a resposta ME é medida com um amplificador Lock-In. Os dados são registrados automaticamente por um computador.

O amplificador *Lock-In*, sintonizado na frequência ω , deve medir apenas voltagens oscilantes com frequência ω . Deste modo temos,

$$V = \alpha h_0 + 2\beta H_0 h_0 \quad (5)$$

Quando H_0 é zero, é possível encontrar o coeficiente linear α , e conseqüentemente o termo de segunda ordem, β , pode ser encontrado na presença de um campo magnético contínuo. Quando H_0 é diferente de zero a equação acima pode ser escrita em termos de um coeficiente pseudo-linear, α_{ME} , também conhecido como coeficiente de voltagem magnetoelétrica.

$$V = (\alpha + 2\beta H_0) h_0 = \alpha_{ME} H_0 h_0 \quad \text{com} \quad \alpha_{ME} = (\alpha/H_0 + 2\beta) \quad (6)$$

O sistema de unidades geralmente usado na medida do coeficiente α_{ME} combina campo elétrico, \vec{E} , em mV/cm , e campo magnético, \vec{H} , em Oe , de forma a obter-se a unidade de medida em $mV/(cmOe)$ [37]. Deste modo, a tensão medida pelo amplificador *Lock-In* deve ser dividida pelo módulo do campo magnético oscilante e pela espessura do material, d , para que o valor do α_{ME} seja obtido. No caso de compósitos laminares o campo elétrico é induzido apenas no material piezelétrico, ou seja, a conversão da tensão medida em campo elétrico ($E=V/d$) deve ser realizada utilizando a espessura da camada piezelétrica.

2.3. Pesquisas Recentes em Magnetoelasticidade

Apesar da grande quantidade de publicações anuais referentes à magnetoelasticidade, há ainda muito trabalho a ser feito nesta área, pois diferentes materiais magnetostritivos e piezelétricos podem ser utilizados, novos modos de operações podem ser propostos, melhorias no acoplamento mecânico entre os constituintes podem ser realizadas, e novas aplicações práticas podem ser desenvolvidas.

Por exemplo, Tilley e Scott [38] demonstraram que um considerável aumento no acoplamento ME deve ocorrer quando a frequência do campo magnético oscilante é sintonizada com os modos normais de vibração (frequência de ressonância) da estrutura cristalina ou magnética do material em análise. Para isso, esses autores investigaram teoricamente a excitação de magnons e fônons e seus respectivos polos magnéticos e dielétricos em um cristal de $BaMnF_4$.

Em 2003, Cai e colaboradores [28] demonstraram experimentalmente que para um compósito laminar um alto α_{ME} é obtido quando a frequência do campo magnético oscilante é sintonizada com a frequência de ressonância piezelétrica. Para realizar essa investigação foi utilizado um sistema idêntico ao descrito na Figura 6, entretanto, ao invés de fixar o campo magnético oscilante e variar o campo magnético contínuo, Cai e colaboradores fixaram o campo magnético contínuo e variaram a frequência do campo magnético oscilante.

Devido à grande diversidade de trabalhos que ainda podem ser realizados com foco nesse assunto, o surgimento de novas linhas de pesquisa tem sido rotineiramente observado na literatura. Apresentaremos a seguir duas novas linhas, a saber: a primeira diz respeito ao

A-ME-E observado em cerâmicas puramente ferroelétricas, enquanto a segunda é referente à utilização de um material magnetostritivo alternativo para a produção de compósitos laminares.

2.3.1. Acoplamento Magnetoelétrico em Compostos Ferroelétricos

Atualmente é bem conhecido que, para a existência do E-ME na matéria, é fundamental a existência simultânea dos ordenamentos magnético e elétrico. Entretanto, em 2010, Guiffard e colaboradores [39] mostraram que uma cerâmica com ordenamento puramente elétrico, sobre condições especiais, também apresenta um E-ME-E. Quando uma cerâmica ferroelétrica, em formato de disco e com eletrodos em suas superfícies, é submetida a um campo magnético oscilante (h_{ac}) sobreposto paralelamente a um campo magnético estático (H_{dc}) (igual ao método dinâmico de caracterização do E-ME), um E-ME-E é observado. Uma representação gráfica do mecanismo do efeito E-ME-E é apresentado na Figura 7.

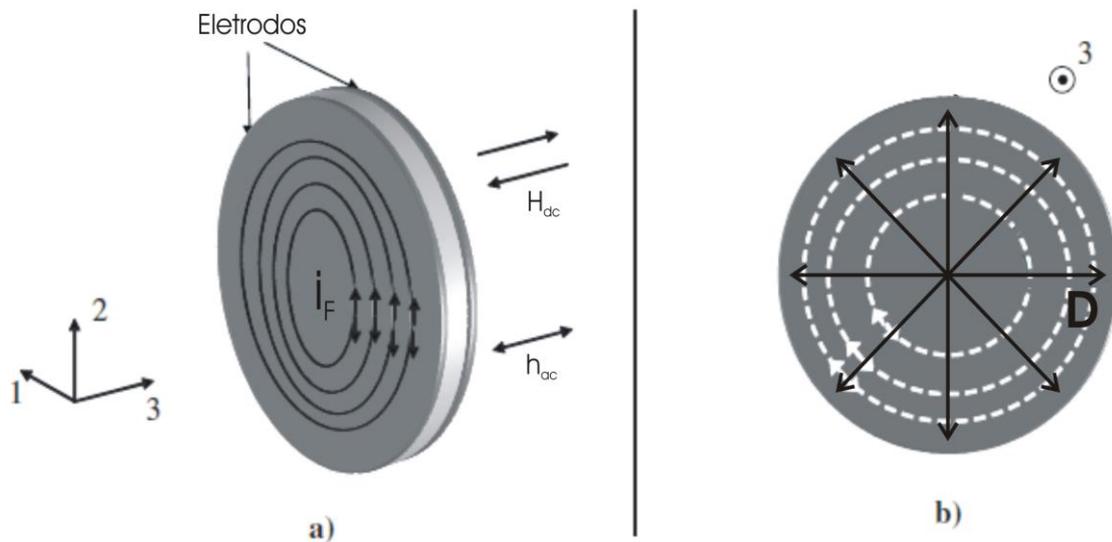


Figura 7: Representação gráfica do efeito magnetoelétrico extrínseco existente em cerâmicas ferroelétricas em formato de disco com eletrodos depositados em sua superfície. Em (a) observam-se as direções dos campos magnéticos estático e oscilante e as correntes de Foucault induzidas nos eletrodos da cerâmica, enquanto que em (b) observa-se a deformação mecânica induzida pela força de Lorentz. Figura adaptada da referência [39].

Com essa configuração, o campo magnético oscilante (h_{ac}) induz uma corrente de Foucault (i_F) nos eletrodos da cerâmica (Figura 7a), e essa corrente, sob a influência do campo magnético estático (H_{dc}), gera uma força de Lorentz que induz uma deformação mecânica periódica no material (D) (Figura 7b), induzindo conseqüentemente uma polarização elétrica via efeito piezoeletrico. Esse efeito é maximizado quando a frequência do campo magnético oscilante é sintonizada com a frequência de ressonância piezoeletrica. Nessa condição, a força de Lorentz gera uma alta deformação mecânica, a qual é convertida em energia elétrica via acoplamento eletromecânico.

Esse fenômeno foi teoricamente modelado com relativo sucesso por meio da utilização das equações piezoeletricas e de Faraday-Lenz [39], conforme apresentado abaixo:

$$V_{ext} = Z \cdot i_F = 0,5 \cdot Z \cdot Q \cdot d_{31} \cdot \gamma \cdot (2 \cdot \pi \cdot f_{res})^2 \cdot \pi \cdot R^4 \cdot h_{ac} \cdot H_{dc} \quad (7)$$

Em (7), Z é a impedância da cerâmica na frequência de ressonância, Q é o fator de qualidade mecânico, d_{31} é a constante piezoeletrica transversal, γ é a condutividade elétrica dos eletrodos metálicos, ω é a frequência de ressonância, e R é o raio da cerâmica.

2.3.2. Diferentes Materiais Magnetostritivos e Piezoeletricos

Em 2009, Zeng e colaboradores [40] produziram o primeiro compósito ME formado com uma fase magnética composta de $Ni_xMn_yGa_z$, desenvolvida para operar no modo L_m-T_p . Em seu trabalho, Zeng aderiu uma pastilha de $Ni_2Mn_{1,16}Ga_{0,84}$ a um filme fino de PVDF, obtendo desta forma um máximo acoplamento ME de 1,24 V/cmOe. De 2009 até o presente momento, um reduzido número de publicações envolvendo compósitos laminares ME formados por $Ni_xMn_yGa_z$ é encontrado na literatura [41,42,43,44]. Embora nenhum desses compósitos laminares tenha apresentado um acoplamento ME superior àqueles formados por Terfenol-D, sua investigação consiste de um promissor caminho para aumentar o acoplamento ME pois, conforme reportado na literatura, ligas de $Ni_xMn_yGa_z$ apresentam uma deformação mecânica induzida por campo magnético de até uma ordem de grandeza superior ao Terfenol-D [45], além de serem menos susceptíveis à oxidação e não conter elementos terras-raras.

Tendo em vista as potencialidades, ainda pouco exploradas, da utilização das ligas de $Ni_xMn_yGa_z$ como substitutas ao Terfenol-D, realizamos nesse trabalho a montagem e caracterização de compósitos laminares ME formados por duas camadas, sendo uma delas de $Ni_xMn_yGa_z$ e a outra de PZT. Além disso, investigamos o A-ME de um compósito laminar formado por uma camada de material magnético magnetostritivo ($Ni_xMn_yGa_z$) acoplado a uma camada de material multiferroico ((0,6)BiFeO₃-(0,4)PbTiO₃ dopado com 5 % de La) (BFPT-5L). Essa investigação foi motivada pelo fato de que o BFPT-5L, além de apresentar o efeito piez elétrico requerido para a formação de compósitos laminares ME, apresenta também um A-ME intrínseco.

Considerando essa linha de pesquisa específica, realizaremos uma revisão bibliográfica acerca dos compostos $Ni_xMn_yGa_z$ em seguida produzimos e caracterizamos esse material. Paralelamente, realizamos as caracterizações magnetoelétricas das cerâmicas de PZT e BFPT-5L, e por fim montamos os compósitos para a realização da medida do E-ME.

2.4. PROPRIEDADES FÍSICAS DA LIGA $Ni_xMn_yGa_z$

As ligas de $Ni_xMn_yGa_z$ apresentam diversas propriedades físicas de interesse para aplicações práticas, como por exemplo: o efeito magnetocalórico, que é geralmente empregado em processos de refrigeração; e o efeito de memória de forma, que pode ser empregado em aplicações que vão desde aparelhos odontológicos até dispositivos aeronáuticos. Entretanto, nesta seção, focaremos nossa atenção na propriedade de deformação mecânica induzida por campo magnético, conhecida como MFIS (magnetic field induced strain).

Materiais com magnetoestrição consideravelmente grande, como o Terfenol-D, apresentam deformações mecânicas da ordem de 0,24% [26]. Em contraste, compostos com composição química próximos da estequiometria Ni_2MnGa (chamadas fase Heusler) podem apresentar MFIS de até 10% [45]. Esse material não difere do Terfenol-D apenas na magnitude de sua deformação mecânica, mas também no mecanismo físico que leva a essa deformação. Enquanto a magnetoestrição é observada em materiais com microestruturas homogêneas, o fenômeno da MFIS requer uma microestrutura especial, a qual é obtida por meio de uma transformação martensítica [45].

A transição martensítica é uma transformação da estrutura cristalina do material, o qual parte de uma estrutura com alta simetria para uma estrutura com baixa simetria durante o resfriamento [45]. Essa transformação estrutural se dá por meio de um escorregamento dos planos atômicos do material.

Para minimizar a energia de deformação oriunda nessa transição, o sistema físico se rearranja formando uma microestrutura do tipo *twin*. Esses *twin's* são constituídos por diferentes regiões de domínios estruturais com contornos bem definidos, chamados de *twin* variantes [45,46]. Um exemplo esquemático de transformação martensítica e formação de *twin's* é apresentado na Figura 8.

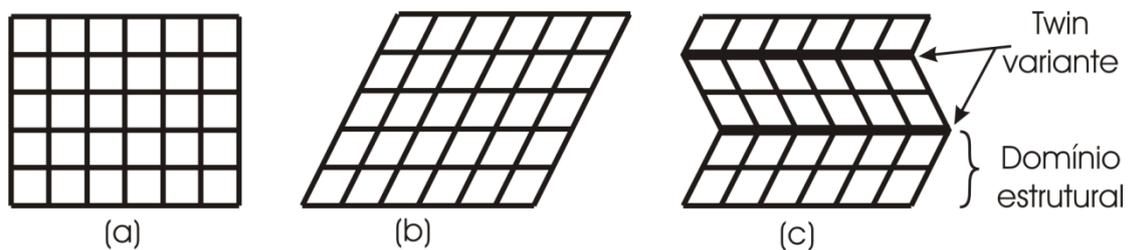


Figura 8: Evolução da estrutura cristalina do composto $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ durante a transição martensítica (a) Estrutura cristalina com alta simetria (austenita), (b) estrutura cristalina com baixa simetria, (c) microestrutura do tipo *twin* formada devido a transição de fase estrutural austenítica/martensítica. A linha mais grossa em (c) indica os contornos de domínios estruturais (*twin's* variantes) separando 3 regiões de domínios.

Quando a fase martensítica apresenta ordenamento magnético, um campo magnético externo aplicado ao material tenta alinhar os domínios magnéticos. Se a energia requerida para mover a magnetização da cela unitária é maior que a energia requerida para mover o *twin*, então é energeticamente mais favorável que os *twin* variantes se movam ao invés da magnetização [45,46]. Esse processo resulta em uma grande deformação mecânica conforme ilustrado na Figura 9.

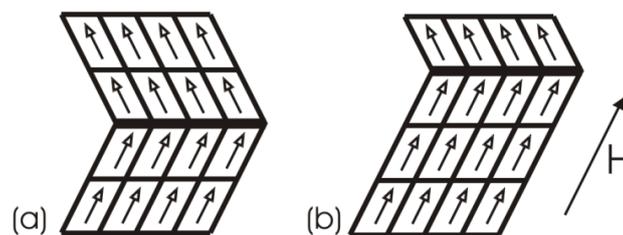


Figura 9: (a) Disposição dos momentos magnéticos do composto $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ sem a presença de campo magnético externo. (b) Redistribuição dos *twin's* variantes (linha mais grossa da figura) na presença de campo magnético externo.

O mecanismo de deformação mecânica induzida por campo magnético pode ser observado somente abaixo da temperatura de Curie, T_C , e da temperatura de transição martensítica, T_M [47]. Desta forma, altas temperaturas de transição (magnética e estrutural) são de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos que exploram tal mecanismo, pois desta forma, aplicações práticas podem ocorrer em um grande intervalo de temperaturas.

Para os compostos $Ni_xMn_yGa_z$, a temperatura de transição martensítica estende-se por um grande intervalo de temperaturas [47,48,49,50,51], que vai de 160 K até 620 K, e depende fortemente da composição química da liga em questão. A temperatura de Curie é menos sensível a variação composicional e está entre 320 K e 380 K. Essa dependência é geralmente descrita em função da média de elétrons de valência por átomo (e/a), que está diretamente relacionada com a composição química da liga por meio da equação abaixo [48],

$$\frac{e}{a} = \frac{xN_v(Ni) + yN_v(Mn) + zN_v(Ga)}{x + y + z} \quad (8)$$

sendo que $N_v(Ni)$, $N_v(Mn)$, $N_v(Ga)$ representam o número de elétrons de valência dos átomos de Níquel, Manganês e Gálio, respectivamente.

As temperaturas de transição martensítica e de Curie para diversos compostos com diferentes razões e/a estão ilustradas na Figura 10. Para a construção dessa figura, diversas composições da liga $Ni_xMn_yGa_z$, com suas respectivas temperaturas de transição martensítica e de Curie determinadas, foram coletadas na literatura [47-51]. As interpolações (curvas cheias e pontilhadas) revelam que existe um comportamento bem definido para T_C e T_M em função do número de elétrons de valência por átomo. Esses resultados nos permitem observar um comportamento linear para a temperatura de transição martensítica em função da razão e/a , e um suave decaimento exponencial para a transição de Curie. Sendo assim, utilizamos equações empíricas para ajustar os resultados observados (ver equações 9a e 9b) com o intuito de prever a temperatura de transição martensítica e de Curie em função da razão e/a .

$$T_M = 758,5 \cdot e/a - 5488,6 \quad (9.a)$$

$$T_C = 375,9 - 9,2 \exp[(e/a)/0,19] \quad (9.b)$$

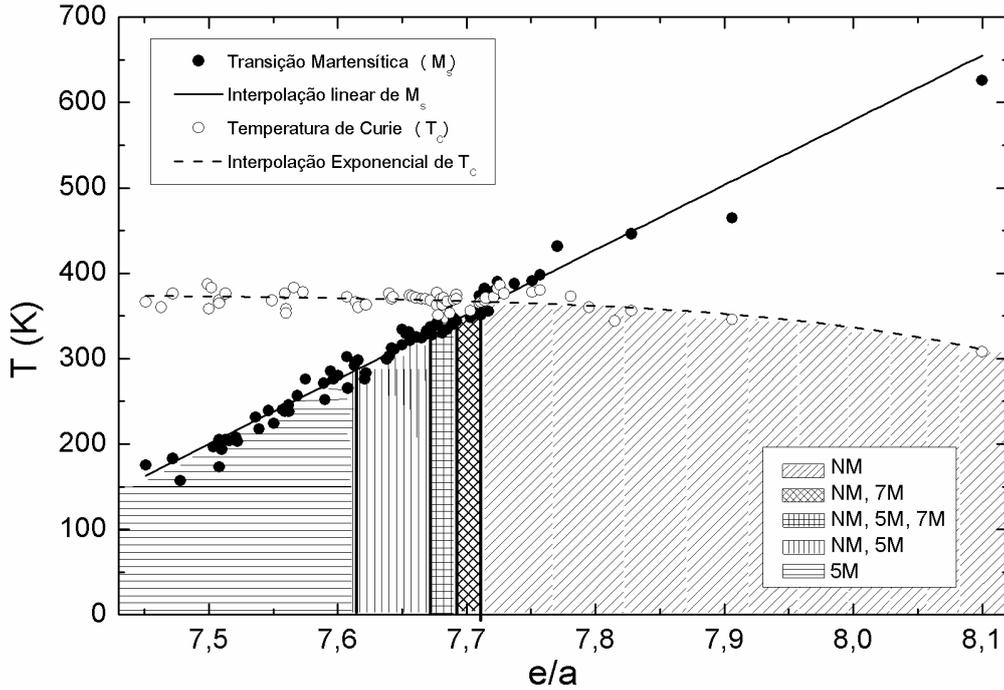


Figura 10: Dados experimentais e interpolações ilustrando temperatura de transição martensítica (T_M) e de Curie (T_C) em função da média do número de elétrons de valência por átomo do sistema $Ni_xMn_yGa_z$. As áreas rachuradas indicam diferentes regiões de fase estrutural (5M, 7M, e NM) em função do número de elétrons de Valencia por átomo para o sistema $Ni_xMn_yGa_z$.

Outro aspecto de extrema importância em aplicações práticas é a estrutura cristalina do material. Os compostos $Ni_xMn_yGa_z$, na fase austenítica, apresentam estrutura cristalina cúbica com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [52]. Contudo, na fase martensítica, o escorregamento dos planos atômicos oriundos da transformação martensítica cria três diferentes simetrias, sendo duas delas tetragonais e uma ortorrômbica. Na primeira fase tetragonal a razão entre os parâmetros de rede c e a é de $\sim c/a = 0.94$. Além disso, nessa fase, o escorregamento dos planos atômicos $(1\bar{1}0)$ conduz a uma modulação na direção $[110]_T$, com período de cinco planos atômicos (denominada 5M). Na outra fase tetragonal a deformação c/a é de aproximadamente 1,2, e o escorregamento dos planos atômicos não promove modulação (fase NM). A estrutura ortorrômbica possui razões $b/a = 0.94$ e $c/a = 0.89$, e é designada como 7M por possuir modulação com sete camadas atômicas na direção $[110]_O$ [45,52].

Não obstante, a razão entre os parâmetros c e a (e conseqüentemente o tipo de modulação) determina o máximo valor teórico da MFIS, o qual é descrito como: $1 - c/a$ [47]. Desse modo, o máximo valor teórico da MFIS ocorre para a modulação NM

(~ 20%), seguido pela modulação $7M$ (~ 11%) e, por último, pela modulação $5M$ (~ 6%). Apesar das previsões teóricas, o efeito MFIS nunca foi observado para a modulação NM. A razão para isto é que a energia requerida para mover os *twin's* variantes é maior que a energia requerida para mover a magnetização [47].

O tipo de modulação da fase cristalina (NM , $5M$, e $7M$) também é dependente da razão e/a . Conforme estudo realizado por Lanska e colaboradores [47], para concentrações eletrônicas (e/a) maiores que 7,711, a fase martensítica é não modulada (NM), enquanto que para concentrações eletrônicas entre 7,692 e 7,711 é possível a existência das fases NM e $7M$. Para e/a entre 7,672 e 7,692 é possível a existência das fases NM, $5M$ e $7M$, e para e/a entre 7,614 e 7,672 é possível a existência da modulação NM e $5M$. Por fim, para e/a menor que 7,614 a fase martensítica apresenta modulação $5M$. O diagrama de fase estrutural, apresentada pelo tipo de modulação em função da média de elétrons de valência por átomo é apresentada na Figura 10.

Tendo em vista as propriedades apresentadas acima, e visando uma grande MFIS e uma alta temperatura de operação, nota-se que as melhores composições dessas ligas metálicas são aquelas em que os valores da média de elétrons de valência por átomos (Ni, Mn, Ga) estão entre 7,672 e 7,711 (ver Figura 10). Nesse intervalo de e/a as ligas podem conter a fase com modulação $7M$, que é a que apresenta o maior valor da MFIS, além de poder operar em temperaturas mais elevadas (≤ 346 K para $e/a=7,711$ e ≤ 331 K para $e/a=7,672$) sem ultrapassar a temperatura de Curie ou de transição martensítica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo é dedicado à descrição da síntese dos materiais utilizados nesse trabalho e dos métodos de caracterização empregados para investigar as propriedades físicas desses materiais. Iniciaremos por uma descrição detalhada acerca da fabricação do material magnetoestritivo ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$), em seguida apresentaremos o método de preparação das cerâmicas piezelétricas, para posteriormente detalhar o processo de construção do compósito laminar ME. Por fim, descreveremos as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1. Materiais

3.1.1. *Material Magnetostritivo*

O composto de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ foi o escolhido para o desenvolvimento deste trabalho devido a sua grande deformação mecânica induzida por campo magnético. Além disso, a fabricação desse material se deu por uma rota pouco utilizada na produção desse tipo de material, a qual foi reportada apenas pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM-UEM) [53], e até o presente momento não havia sido estudada sob o ponto de vista do fenômeno MFIS.

A rota mais utilizada para a produção de compostos $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ é a fusão por arco voltaico, seguida de tratamento térmico ($\sim 1100\text{ K}$) em atmosfera de argônio por longos períodos (de 1 a 9 dias) [49,50,51,54]. Esse método não permite que o material seja moldado no formato desejado de modo que, para a obtenção de uma pastilha com dimensões pré-definidas, o material deve ser serrado. Outra desvantagem desse método consiste na grande quantidade de energia consumida durante a realização do tratamento térmico. Diante dessas dificuldades e desvantagens práticas, tentamos encontrar nesse trabalho uma rota alternativa para a produção desses compostos.

Nesse contexto, a metalurgia do pó apresenta-se como uma possível rota para a fabricação desses compostos, pois ela possibilita a mistura de diversos materiais metálicos para a obtenção de peças com formatos pré-definidos e com alto teor de pureza. A metalurgia do pó é um processo constituído basicamente por quatro etapas: obtenção dos

pós metálicos, mistura dos pós, compressão da mistura em matrizes, e aquecimento para produzir ligação entre as partículas. Detalhes de cada um desses processos, empregados na fabricação do composto $Ni_xMn_yGa_z$, são dados a seguir.

A composição química desejada, com razão e/a de 7,762, foi preparada a partir dos pós de Níquel e Manganês metálicos e de pequenos pedaços de Gálio metálico fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, com teor de pureza de 99,99 %. Os precursores, pesados em uma balança analítica e homogeneizados em almofariz de ágata, foram submetidos à moagem em altas energias com o uso de um moinho planetário de bolas Retsch PM 100. A moagem foi realizada em vaso de moagem de aço/carbono endurecido VC-131 por 3 h, com intervalos de 10 minutos para cada hora de moagem e a uma velocidade de 250 rotações por minuto. A moagem foi realizada em atmosfera de argônio, utilizando 20 esferas de 4 g, com uma proporção de 30 g de esfera para cada grama de amostra. Posteriormente, as amostras foram conformadas uniaxialmente em barras, e subsequentemente submetidas à prensagem isostática a 148 MPa por 30 min. Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamento térmico (sinterização reativa) em fluxo de argônio, a uma temperatura de 1000 °C por 4 h.

Devido a utilização de uma rota não convencional para a produção do composto $Ni_xMn_yGa_z$, algumas caracterizações foram realizadas visando a determinação das propriedades fundamentais para a existência da deformação mecânica induzida por campo magnético nesses compostos. Para tanto, utilizamos cinco técnicas de caracterização, são elas: susceptibilidade magnética, análise calorimétrica diferencial (DSC), difratometria de raios X, magnetometria de amostra vibrante (VSM), e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais serão descritas na seção 3,2 e seus resultados apresentados no capítulo 4.

3.1.2. *Materiais Piezelétricos*

Como materiais piezelétricos, utilizamos cerâmicas ferroelétricas-piezelétricas de $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 + 1 \text{ wt\% Nb}$ (PZT-5A) e cerâmicas multiferroicas-piezelétricas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5 \text{ wt\% La}$ (BFPT-5L).

A utilização das cerâmicas de PZT-5A foi motivada devido a sua ampla utilização em dispositivos e equipamentos comerciais, além de sua fácil obtenção no mercado, enquanto que a utilização das cerâmicas de BFPT-5L foi motivada devido às suas propriedades multiferroicas [55,56], i.e., esse material apresenta simultaneamente

ordenamento magnético e elétrico, possuindo dessa forma um A-ME intrínseco, além de apresentar o efeito piezelétrico, o qual é fundamental para a construção de compósitos laminares ME.

O PZT-5A foi produzido pelo método cerâmico convencional em moinho de bolas, e sinterizado a 1250 °C por 3 h em atmosfera livre. Tais materiais foram fornecidos pelo grupo de cerâmicas ferroelétricas (GCFerr), situado no DF/UFSCar, São Carlos, SP. O BFPT-5L foi preparado a partir dos precursores La_2O_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO e TiO_2 . Esses precursores foram processados por moagem em altas energias em moinho planetário de bolas, com proporção de 20 gramas de esferas para cada grama de amostra, e com velocidade de 300 rotações por minuto. Tal moagem foi realizada em atmosfera livre por um período de 1 h. O pó resultante foi moldado e compactado isostaticamente a uma pressão de 148 MPa e em seguida as amostras foram sinterizadas (sinterização reativa) a 1065 °C por 1 h [55,56].

As propriedades piezelétricas e dielétricas desses materiais são bem conhecidas e difundidas na literatura [57,58]. Deste modo, neste trabalho, realizamos apenas a investigação da resposta elétrica induzida por campo magnético (E-ME) nesses materiais, empregando o método dinâmico de caracterização magnetoelétrica.

3.1.3. *Compósitos Laminares*

Os materiais descritos acima foram utilizados para a fabricação de compósitos laminares ME. Para tanto, acoplou-se com resina epóxi, uma pastilha retangular de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ não magnetizada, a uma pastilha retangular de material piezelétrico (PZT-5A ou BFPT-5L). A pastilha piezelétrica teve previamente duas de suas superfícies pintadas com tinta condutiva de prata (eletrodos) e foi polarizada na direção de espessura (Figura 11). Considerando essa configuração, três compósitos laminares foram montados, sendo que as suas dimensões e o material utilizado em cada um dos constituintes (fase ferromagnética e piezelétrica) são dados na tabela 1.

Independentemente do material utilizado em cada constituinte, ou de suas dimensões, a configuração utilizada (Figura 11) permite ao compósito operar em dois modos distintos, modo T_m - T_p , e modo L_m - T_p (rever secção 2.1, Figura 5). A seleção do modo de operação se dá exclusivamente por meio da direção do campo magnético externo aplicado, i.e., aplicando um campo magnético externo na direção da espessura ativamos o

modo T_m-T_p , enquanto que, ao aplicarmos um campo magnético externo na direção longitudinal ativamos o modo L_m-T_p .

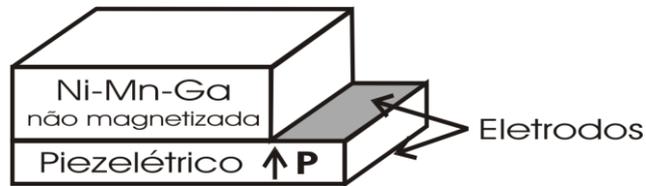


Figura 11: Ilustração dos compósitos laminares magnetoelétricos montado nesse trabalho. Na figura é possível observar a direção da polarização da camada piezelétrica e as superfícies nas quais foram depositados os eletrodos metálicos.

Tabela 1: Materiais utilizados para a formação dos compósitos laminares magnetoelétricos e suas respectivas dimensões. Relação entre a espessura da camada magnetoelétrica (t_m) e piezelétrica (t_p).

	Fase Magnética				Fase Piezelétrica				t_m/t_p
	Material	Dimensões (mm)			Material	Dimensões (mm)			
		Larg.	Esp.	Comp.		Larg.	Esp.	Comp.	
Compósito 1	Ni-Mn-Ga	6,0	3,0	10	PZT-5A	6,0	1,0	12	3,0
Compósito 2	Ni-Mn-Ga	6,0	2,0	8,0	PZT-5A	6,0	1,0	12	2,0
Compósito 3	Ni-Mn-Ga	6,0	3,0	10	BF-PT	6,0	0,8	12	3,8

Tais compósitos foram submetidos à caracterização por meio do método dinâmico de caracterização magnetoelétrica aplicado em função da frequência do campo magnético oscilante e em função da intensidade do campo magnético estático.

3.2. Métodos

3.2.1. Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade AC é uma técnica utilizada para caracterizar transições de fase magnéticas e efeitos dinâmicos em função da temperatura e da frequência do campo magnético aplicado a um determinado material [59].

O método utilizado neste trabalho é o da indutância mútua. Essa técnica é configurada por meio da inserção de uma bobina (bobina secundária) no interior de outra bobina (bobina primária). A bobina secundária é constituída de dois solenoides, enrolados em sentidos opostos e ligados em série, enquanto que a bobina primária é constituída por apenas um solenoide (Figura 12) [59].

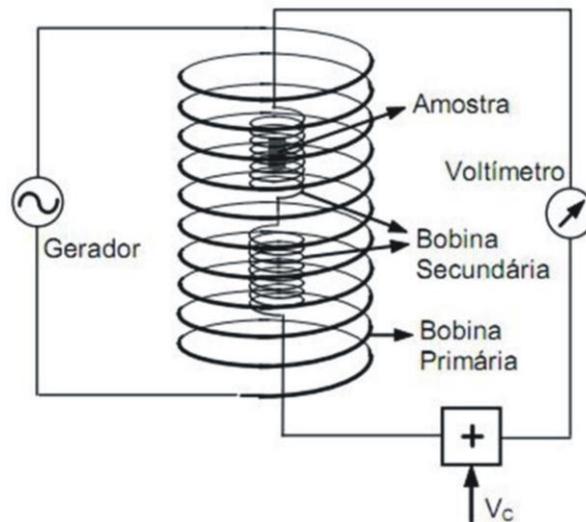


Figura 12: Diagrama ilustrando a configuração básica para medidas de susceptibilidade magnética. Figura adaptada da referência [60].

A bobina primária é conectada a um gerador de funções, de modo que um fluxo de campo magnético é gerado em seu interior. A bobina secundária, por sua vez, é conectada a um voltímetro, o qual irá detectar a voltagem elétrica induzida na bobina secundária devido ao fluxo magnético criado pela bobina primária. Essa voltagem elétrica é nula quando nenhuma amostra é colocada no interior das bobinas. Entretanto, ao colocarmos uma amostra no interior da bobina secundária (conforme ilustrado na Figura 12), uma voltagem elétrica proporcional à susceptibilidade magnética da amostra será induzida [59].

As bobinas (primária e secundária) utilizadas neste trabalho foram enroladas sobre um carretel de alumínio, e inseridas dentro de um criostato Janis CCS-400H/204, o qual foi programado para variar a sua temperatura de 100 a 500 K com uma taxa de 1 K/min. A bobina primária foi conectada a um gerador de funções agilent 33210A, de modo a produzir um campo magnético oscilante com frequência de 100 Hz, enquanto que a leitura da bobina secundária foi realizada com um amplificador *Lock-In* SRS830. O controle da temperatura e a aquisição dos dados foi realizada via software (programa VEE) interfaceado por comunicação GPIB.

3.2.2. Análise Térmica Diferencial por Fluxo de Calor (DSC)

A análise térmica diferencial por fluxo de calor (DSC) é uma técnica desenvolvida para medir o fluxo de energia calorífica absorvida ou liberada por um material em função

da temperatura. Para isso, o fluxo de calor entre a amostra que se deseja investigar e uma amostra de referência é monitorada enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou resfriamento, rigorosamente controlado [61].

Essas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos de processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) ou exotérmicos (liberação de energia calorífica), possibilitando a determinação da temperatura em que esses processos ocorrem, sua entalpia, além de outras propriedades do material [61].

Em nosso trabalho, essas medidas foram realizadas em um sistema de análise térmica simultânea da marca Netzsh modelo STA 409 PG controlado por microcomputador. A amostra foi inserida dentro de um cadinho de Pt e resfriada a 273 K, onde permaneceu por 5 minutos para estabilização. Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura de 430 K e subsequentemente resfriada novamente a temperatura de 278 K. A taxa de aquecimento e arrefecimento utilizado foi de 10 K/min, e a amostra de referência utilizada foi um cadinho de Pt vazio. Essa medida foi realizada em atmosfera inerte (He a um fluxo 50ml/min).

3.2.3. Difratomia de Raios X

Nessa técnica, um feixe de raios X é aplicado sobre a amostra que se quer investigar, formando um ângulo (θ) com o vetor normal a sua superfície, o qual pode variar desde baixos até altos ângulos (de 0 a 90°). Esse feixe de raios X, quando difratado pelo material, é detectado por sensores posicionados em um ângulo $-\theta$ em relação ao vetor normal a superfície do material [62] (ver Figura 13).

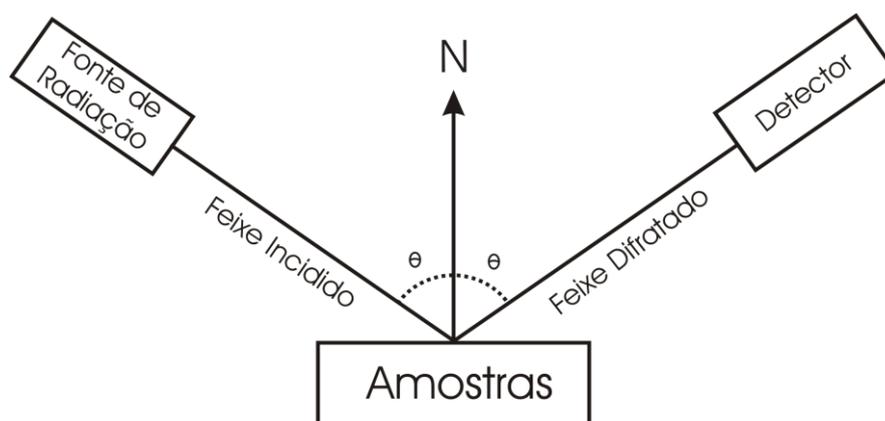


Figura 13: Instrumentação básica para realização da técnica de difratometria de raios X.

Quando o ângulo do feixe incidido (θ) se relaciona com o seu comprimento de onda (λ) e com a distância interatômica (d) dos planos cristalinos por meio da equação: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta$, ocorre uma interferência construtiva, e a intensidade do feixe detectado é maximizada. Caso contrario, a interferência é destrutiva, e a intensidade do feixe detectado é nula [63]. Deste modo, para diferentes ângulos do feixe incidido, diferentes intensidades de ondas difratadas são observadas, formando um padrão de difração, chamado de difratograma.

Esses difratogramas podem ser submetidos a análises matemáticas conhecidas como técnicas de refinamento estrutural. Tais técnicas são fundamentadas na comparação dos resultados medidos com difratogramas teóricos, calculados a partir das estruturas cristalinas existentes, de modo que, por meio de ajustes matemáticos, é possível a identificação dos grupos de simetria espaciais, parâmetros de rede, e posições atômicas do material em análise [64].

Os difratogramas foram obtidos com um difratometro Shimadzu XRD7000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$. A análise da amostra, em forma de pastilha, foi realizada no intervalo 2θ de 10° a 120° , com passos de $0,01^\circ$, e o resultado obtido foi analisado por refinamento estrutural pelo método de Le Bail.

3.2.4. Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) é uma técnica utilizada para medir o momento magnético de um material quando este é submetido a um determinado campo magnético [65]. O equipamento utilizado para este fim, chamado de magnetômetro, é constituído basicamente por três componentes: eletroímã, sensor de campo magnético, e um sistema para movimentação da amostra (oscilador mecânico), e a sua montagem esquemática pode ser visualizada na Figura 14.

A amostra é submetida a uma oscilação mecânica, gerando um sinal oscilante de mesma frequência no sensor de campo magnético (geralmente bobinas). Para minimizar ruídos gerados por fontes externas, ou vibrações espúrias da amostra, o sinal gerado pela bobina é geralmente detectado com um amplificador *Lock-In*. Com essa técnica é possível determinar, além da magnetização da amostra, algumas importantes características magnéticas do material, tal como a magnetização de saturação e o tipo de ordenamento magnético [65].

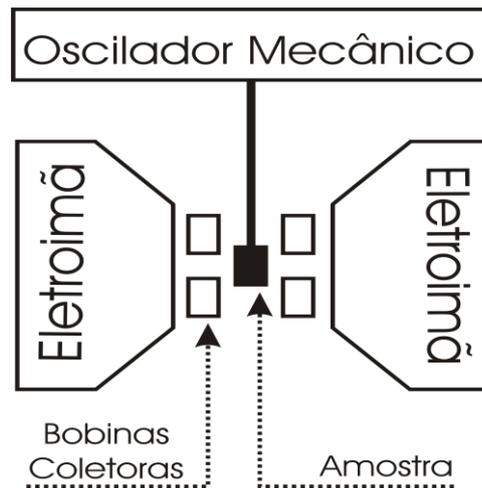


Figura 14: Configuração básica de um magnetômetro de amostra vibrante.

Nesse trabalho, utilizamos um VSM construído no grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM), o qual foi montado a partir de um eletroímã GMW 3473 -70A. A vibração mecânica da amostra é providenciada por um alto falante (oscilador mecânico) conectado a um gerador de sinais agilent 33210A, e a detecção do sinal gerado em bobinas coletoras é realizada com um amplificador *Lock-In* SRS830. Após montado, o equipamento foi extensivamente testado por meio da utilização de amostras com ordenamento magnético previamente determinado.

Para a investigação das propriedades magnéticas de nosso material, primeiramente realizamos a calibração do sistema com uma amostra de Níquel metálico puro. Em seguida, a amostra a ser investigada foi disposta no VSM conforme ilustra a Figura 14, e posta a oscilar com frequência de 45 Hz, enquanto um campo magnético estático incidia sobre a amostra. O campo magnético estático foi programado para realizar pequenas variações de intensidade a cada 30 segundos, e a aquisição dos dados (intensidade do campo e magnetização) foram registrados ao final desse tempo. Essas pequenas variações foram programadas de forma que a medida iniciasse em 0 kOe, aumentando sua intensidade progressivamente até 15 kOe, e em seguida diminuindo progressivamente até - 5 kOe, e subsequentemente aumentando novamente até 15 kOe.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para investigar alguns detalhes da microestrutura de um material, tal como a distribuição de tamanhos de

grão em materiais pulverizados, defeitos, porosidade, morfologia, entre outros aspectos [66]. Nessa técnica, um feixe de elétrons colimado (elétrons primários) incide sobre a superfície do material que se deseja investigar. Ao atingir a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos da superfície produzindo uma série de radiações, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X e fótons. Esses sinais são captados por detectores específicos para a construção da imagem da amostra [66].

Os elétrons secundários e os retroespalhados são os de maior interesse para a microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons secundários são utilizados para a formação de imagens de alta resolução, permitindo a observação da topografia de superfície, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem espectros característicos de variações composicionais [66].

As micrografias obtidas neste trabalho foram feitas com um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550. A amostra investigada foi propositalmente fraturada, e sobre essa fratura foram obtidas micrografias com ampliações de 450X, 1500X, 12000X, e 20000X.

3.2.6. Método Dinâmico de Caracterização Magnetoelétrica

Para determinar o acoplamento ME e a sua dependência com a frequência de excitação magnética, um sistema análogo ao descrito na Figura 6, subseção 2.2.1, foi montado. Para tanto utilizamos um eletroímã GMW 3473 -70A acoplado a uma fonte de corrente Sorensen SGA60X83C. Para fornecer o campo magnético oscilante utilizamos um solenoide inserido na abertura do eletroímã, o qual é alimentado por um gerador de funções Agilent 33210A. O monitoramento dos campos magnéticos contínuo e oscilante foi realizado com um gaussímetro Lakeshore 425 e ponta Hall HMFT-3E03-VR, e a leitura da resposta ME se deu por meio de um amplificador *Lock-In* SRS830. A aquisição dos dados foi realizada via software (programa VEE) interfaceado por comunicação GPIB.

Com essa configuração experimental, dois procedimentos diferentes de medida puderam ser realizados. Um deles consistiu na investigação do α_{ME} em função da frequência do campo magnético oscilante ($\alpha_{ME} \times f$), enquanto o outro consistiu na investigação do α_{ME} em função da intensidade do campo magnético estático ($\alpha_{ME} \times H_{dc}$). Detalhes de cada um desses procedimentos serão dados a seguir:

i-) Para investigar a dependência do coeficiente de voltagem magnetoelétrico em função da frequência do campo magnético oscilante ($\alpha_{ME} \times f$), H_{dc} foi fixado em 10 kOe, enquanto a frequência de h_{ac} , cujo valor inicial é de 1kHz, foi periodicamente acrescida em 100 Hz até atingir o valor de 200 kHz. Os incrementos na frequência de h_{ac} foram realizados a cada 10 segundos, e a aquisição dos dados (voltagem elétrica e frequência de excitação) foi realizada ao final desse período.

ii-) Para investigar a dependência do coeficiente de voltagem magnetoelétrico em função do campo magnético estático ($\alpha_{ME} \times H_{dc}$), h_{ac} teve a sua frequência fixada no valor que maximiza a resposta ME, enquanto H_{dc} foi programado para variar de 0 kOe até 10 kOe, seguido por uma variação de 10 kOe até -10 kOe, e por fim retornando a 0 kOe. Tal variação foi realizada por incrementos periódicos (30 segundos) de aproximadamente 0,6 kOe, e a aquisição dos dados (voltagem elétrica e campo magnético estático) foi realizada ao final desse período. Além disso, nesse procedimento a diferença de fase entre o sinal magnetoelétrico e o campo magnético oscilante aplicado foi medida com o amplificador *Lock-In*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As discussões acerca dos resultados apresentados a seguir foram divididas em três seções, a saber: Material Magnetoestrutivo, Caracterização Magnetoelétrica dos Materiais Piezelétricos, e Compósitos Laminares.

Na seção, Materiais Magnetoestrutivos, as discussões foram desenvolvidas visando a identificação das propriedades requeridas para a existência da deformação mecânica induzida por campo magnético no material de $Ni_xMn_yGa_z$, enquanto que a seção de Caracterização Magnetoelétrica dos Materiais Piezelétricos teve como objetivo demonstrar a existência de uma sobreposição dos efeitos magnetoelétricos intrínseco e extrínseco em cerâmicas de BFPT-5L. Por último, na seção Compósitos Laminares, uma minuciosa investigação acerca do E-ME-E em compósitos formados por $Ni_xMn_yGa_z/PZT-5A$ e $Ni_xMn_yGa_z/BFPT-5L$ foi realizada.

4.1. Material Magnetostrutivo

A Figura 15 ilustra a curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura (durante o resfriamento) para a amostra de $Ni_xMn_yGa_z$ produzida neste trabalho. Para tanto, utilizamos um susceptômetro AC desenvolvido em nosso laboratório, inserido dentro de um criostato Janis CCS-400H/204. A taxa de resfriamento utilizada foi de 1 °C/min. Deste modo, foi possível constatar a existência das transições de fase martensítica (T_M) e de Curie (T_C) por meio das variações da resposta magnética do material em função da temperatura [45,50]. As temperaturas de transição, determinadas na inflexão da curva de susceptibilidade magnética, foram de 326 K e 332 K, para as transições martensítica e magnética, respectivamente.

Substituindo o valor da razão e/a de nosso material (7,672) nas equações 9(a) e 3(b) obtivemos valores de 330 K e 340 K para as temperaturas de transição martensítica e magnética, respectivamente. Essa discrepância corresponde a um desvio percentual de 1,2 % para a transição martensítica e de 2,3 % para a transição magnética, e a sua origem pode ser decorrente de uma perda de estequiometria ocorrida durante a produção do composto, ou ser oriunda de erros experimentais, tal como a calibração da temperatura medida no susceptômetro. Independente da origem do desvio, os valores de T_M e T_C medidos em nossa amostra apresentaram uma excelente concordância com os valores

esperados [47-51], fornecendo assim o primeiro indício de sucesso na produção desse material.

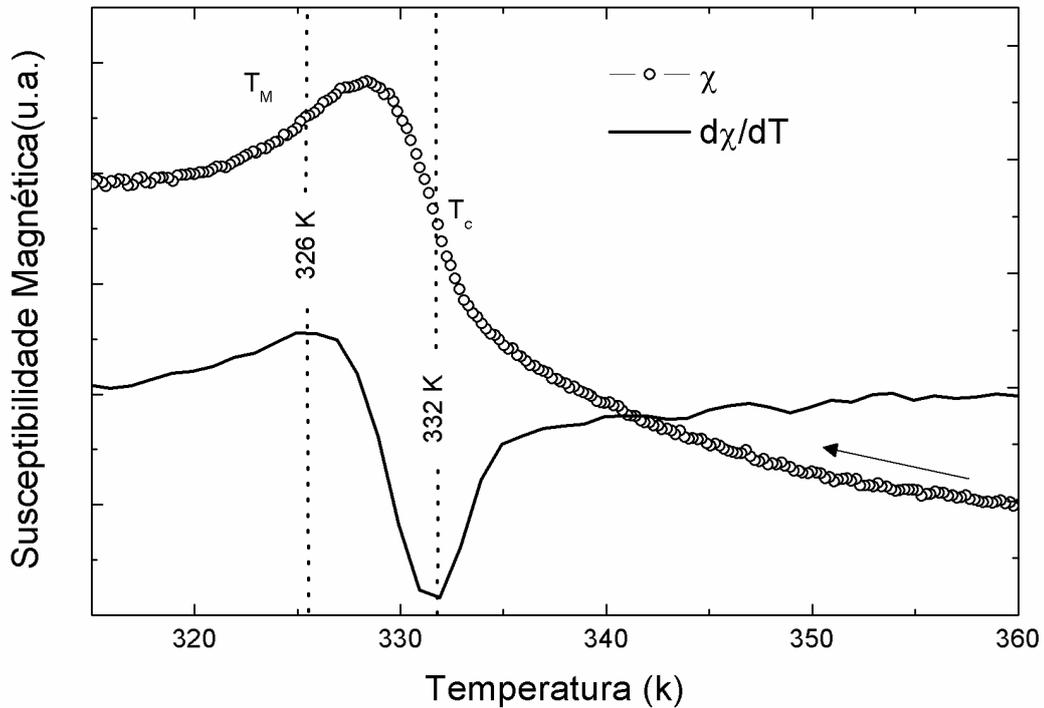


Figura 15: Susceptibilidade magnética em função da temperatura obtida durante o resfriamento da amostra. As temperaturas de transição martensítica (T_M) e magnética (T_C) foram determinadas na inflexão da curva, a qual corresponde ao ponto máximo e mínimo de sua derivada (linha contínua) e estão indicadas na figura pela linha tracejada vertical.

A análise calorimétrica diferencial, realizada em um sistema de análise térmica STA 409 PG Netzsh, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 K/min, está ilustrada na Figura 16. Por meio dessas análises, uma investigação mais detalhada acerca da transição de fase estrutural pôde ser realizada. Durante o processo de aquecimento da amostra observa-se a transição estrutural da fase martensítica para a fase austenítica (transição austenítica), a qual consiste de um processo exotérmico. Essa transição inicia-se em 324 K (A_S) e finaliza-se em 358 K (A_F), gerando uma variação de entalpia de 5,99 J/g. Observa-se, também, que a temperatura de transição austenítica (T_A) é ligeiramente superior (14 K) à temperatura de transição martensítica (T_M) (curva de resfriamento), conforme divulgado na literatura [47,49].

Durante o processo de resfriamento da amostra, a transição de fase austenítica/martensítica inicia-se em 354 K e finaliza-se em 314 K, e é constituída por um processo endotérmico, ou seja, em 354 K o material começa a absorver energia calorífica

para promover uma transição estrutural, partindo da fase austenítica para a fase martensítica. Ao atingir a temperatura de 314 K, a transição é concluída, e o material encontra-se completamente na fase martensítica.

A diferença entre a temperatura de transição martensítica inicial (M_S) e final (M_F), para um composto de $Ni_xMn_yGa_z$ produzido por fusão à arco, é tipicamente de 4 K quando aquecida ou resfriada com taxa de 10 K/min [47,49]. Em nossa amostra, um valor 10 vezes superior foi encontrado (40 K). Acreditamos que essa divergência seja promovida por uma não homogeneidade da composição química do material, em outras palavras, regiões do material com composições químicas levemente diferentes daquela desejada, e conseqüentemente, com razões e/a diferentes, possuem temperaturas de transição martensítica alterada. Conseqüentemente a absorção de energia calorífica ocorre em diferentes temperaturas, ocasionando um aumento no intervalo da temperatura requerida para que o material transite completamente.

Para exemplificar essa hipótese, consideramos uma pequena variação (1 %) na composição química do composto $Ni_xMn_yGa_z$, essa variação pode gerar um desvio percentual de até 0,88 % na razão e/a do material (ver equação 8), que por sua vez, altera a temperatura de transição martensítica em aproximadamente 50 K (ver Figura 10 e equação 9a).

Essa hipótese é fortalecida por dois fatos: (1) A preparação da amostra foi realizada a partir de precursores metálicos de Níquel e Manganês em forma de pó, enquanto o precursor de Gálio encontrava-se em forma de pequenos pedaços. Desse modo, a homogeneização do sistema durante a moagem é prejudicada, podendo gerar erros estequiométricos. (2) O fluxo de calor medido por DSC durante o resfriamento da amostra apresenta dois picos espúrios, os quais podem estar relacionados à diferentes composições químicas do material.

Por outro lado, o caráter granular com grande quantidade de poros, a qual foi observado em nossa amostra (ver Figura 19), pode também estar relacionado à grande variação de temperatura requerida para completar a transição estrutural. Em um material granular e poroso, a homogeneização de sua temperatura é prejudicada, i.e., a temperatura medida pelo analisador térmico nem sempre corresponde a real temperatura de uma dada região do material. Desta forma, variações na determinação da temperatura de transição são esperadas.

A variação da entalpia no processo endotérmico, determinada a partir da análise calorimétrica diferencial, foi de 6,25 J/g, o qual é muito próximo daquela reportada na

literatura para uma amostra de $Ni_xMn_yGa_z$ com mesma razão e/a [49], possuindo um desvio percentual de apenas 5,8 %. Tendo em vista que em materiais compostos por $Ni_xMn_yGa_z$ microestruturas do tipo *twin's* são criadas para minimizar a energia de deformação do sistema [45,46], e considerando a igualdade da variação da entalpia de nosso material em comparação com aqueles reportados na literatura [49], encontramos um forte indício da formação dessas microestruturas em nosso material. Além do mais, essa concordância é um indício de que a estequiometria do nosso material esta próxima daquela desejada.

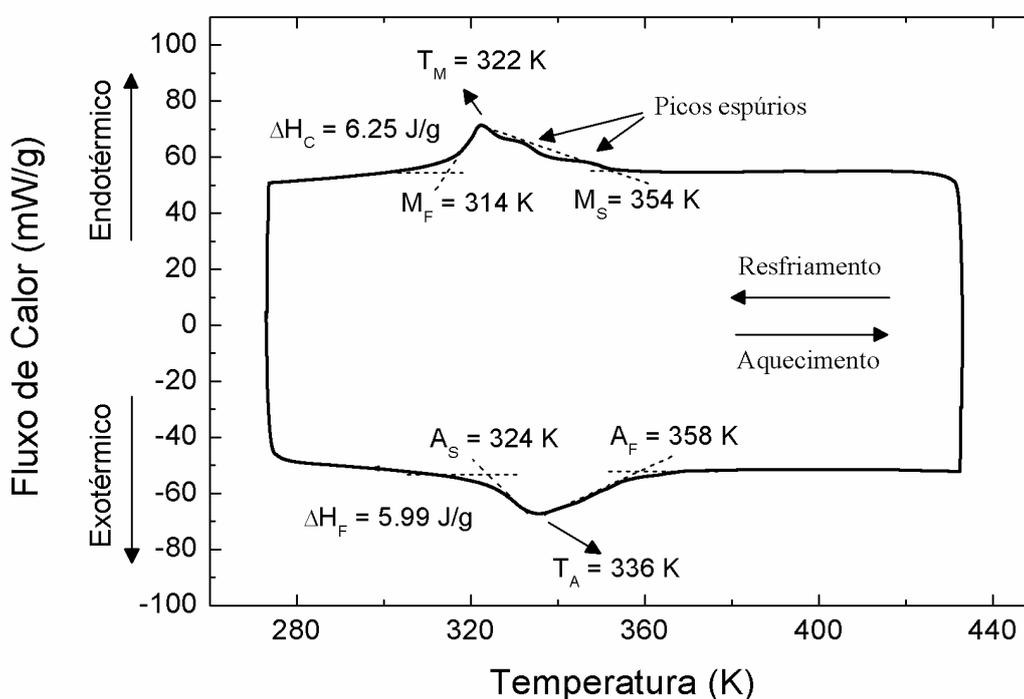


Figura 16: Fluxo de energia por grama de amostra medida por meio de análise calorimétrica diferencial. T_M e T_A são as temperaturas de transição martensítica e austenítica, respectivamente. M_S , M_F , A_S e A_F são, respectivamente, as temperaturas nas quais se iniciam e se finalizam as transições martensítica e austenítica. ΔH_C e ΔH_F são as entalpias nos processos endotérmico e exotérmico, respectivamente.

O difratograma, obtido em uma amostra em forma de pastilha, foi obtido com um difratometro Shimadzu XRD7000 e analisado via refinamento estrutural pelo método de Le Bail (Figura 17). Deste modo, observa-se uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnmm$ e parâmetros de rede $a = 4,273(6) \text{ \AA}$, $b = 29,7189 \text{ \AA}$, e $c = 5,5115 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede da fase ortorrômbica são geralmente descritos em termos dos

parâmetros de uma rede pseudocúbica [67], a qual é relacionada com os parâmetros de rede da fase ortorrômbica por meio das seguintes equações: $a_{orto} = a_{p-cub}/\sqrt{2}$, $b_{orto} \approx 7a_{p-cub}/\sqrt{2}$, e $c_{orto} = c_{p-cub}$ [67]. Assim, a razão entre os parâmetros de rede c e a (na fase pseudocúbica) é $c_{p-cub}/a_{p-cub} = 0,8954$, coincidindo perfeitamente com aquele reportado na literatura (0.89)[45,52] para uma amostra com modulação 7M. Além disso, o parâmetro de rede b_{orto} é aproximadamente 7 vezes maior que o parâmetro a_{orto} , indicando novamente a presença de uma modulação tipo 7M na direção $[110]_O$.

Conclui-se, então, que a estrutura cristalina desse material favorece a existência de *twin's* variantes, e conseqüentemente, a existência do fenômeno de deformação mecânica induzida por campo magnético (MFIS).

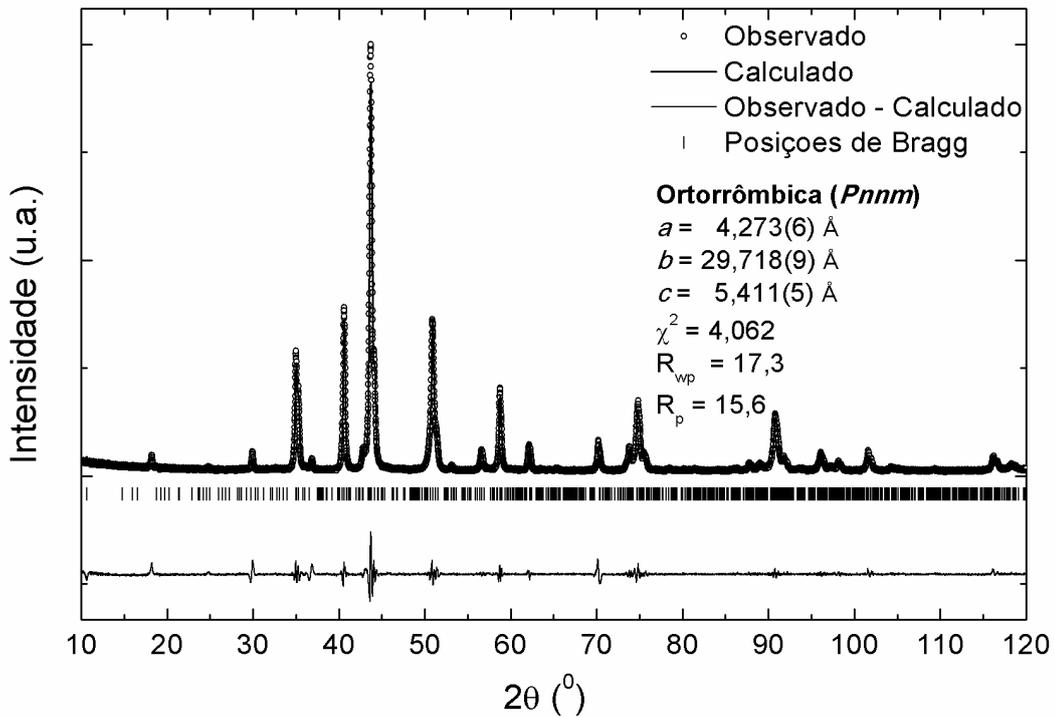


Figura 17: Difração de raios-X e ajuste matemático realizado pelo método Le Bail para a amostra de $Ni_xMnyGaz$ com razão e/a de 7,672.

Embora a existência da fase magnética (requerida para que ocorra MFIS) já tenha sido observada por meio da medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura, a magnetização em função do campo magnético foi determinada a fim de obtermos a magnetização de saturação do material (Figura 18). Para tanto, utilizamos um VSM construído em nosso laboratório, o qual foi calibrado utilizando-se de uma amostra

de níquel metálico puro. A curva de magnetização da amostra de referência pode ser observada no quadro inserido na Figura 18, e indica uma excelente concordância com os valores de remanência e coercividade reportados na literatura para o Níquel [68].

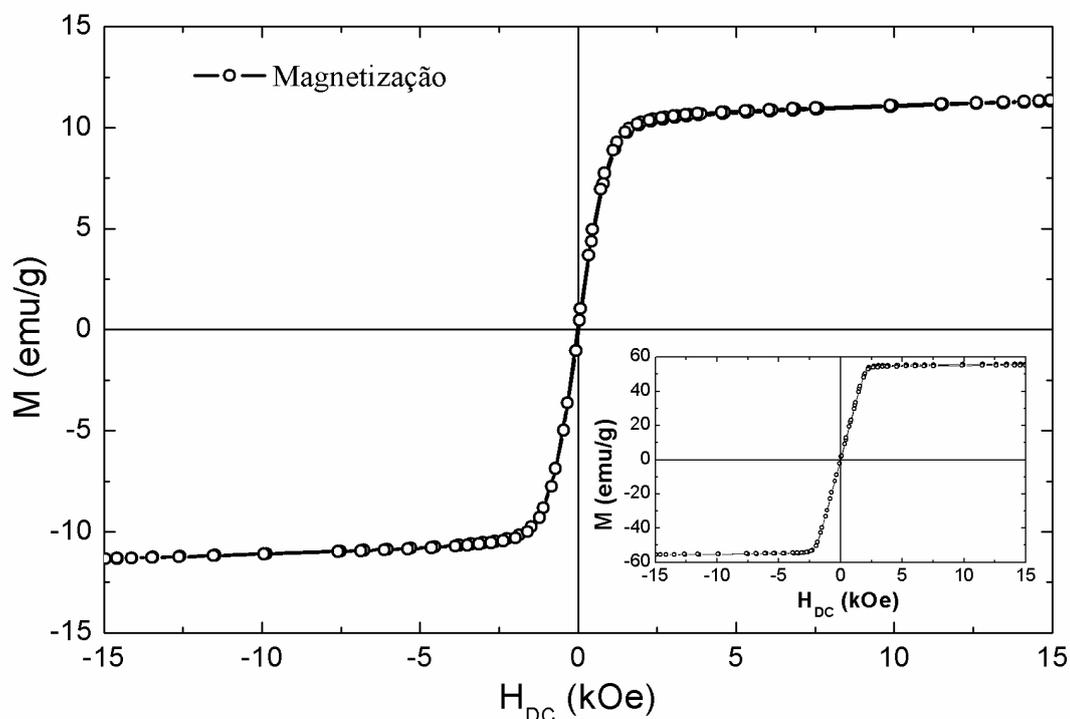


Figura 18: Magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente (300 K) para a amostra de $Ni_xMn_yGa_z$. No quadro inserido na figura é apresentado a magnetização do Níquel metálico utilizado na calibração do magnetômetro.

Uma magnetização de saturação em torno de 10 emu/g, que ocorre em um campo magnetizante de aproximadamente 1 kOe, foi detectada para o composto $Ni_xMn_yGa_z$. Comparando esse resultado com a literatura [50], verifica-se uma grande discrepância. De fato, enquanto uma amostra de $Ni_xMn_yGa_z$ com razão e/a de 7,60 e fase ortorrômbica, preparada pelo método de fusão a arco, apresenta magnetização de saturação em temperatura ambiente (302 K) de aproximadamente 50 emu/g, a nossa amostra, que foi preparada por moagem em altas energias com razão e/a de 7,672 e possui fase ortorrômbica (determinada pelo refinamento estrutural Le Bail), apresentou magnetização de saturação à temperatura ambiente (300 K) 5 vezes menor.

Embora a magnetização de saturação apresente forte dependência em função da temperatura [50], uma pequena variação (2 K) não é suficiente para justificar a grande diferença ocorrida entre o nosso resultado e o resultado encontrado na literatura. Por outro

lado, Babita e colaboradores [54] mostraram que uma pequena variação na composição química (~2 %) pode acarretar uma variação na magnetização de saturação superior a 60 %. Entretanto, mais uma vez, essa variação não é suficiente para justificar a discrepância encontrada em nossa amostra. Desta forma, acreditamos que o método de produção do composto $Ni_xMn_yGa_z$ contribuiu de forma dominante na redução da magnetização de saturação. De fato, o método de preparação utilizado favoreceu a produção de um material poroso (ver Figura 19), com alta área superficial. Geralmente, a magnetização de saturação é menor na superfície de um material do que em seu interior [69], podendo justificar a redução na magnetização de saturação observada.

Por último, a amostra foi fraturada e sua microestrutura investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SuperCan SS-550 (Figura 19).

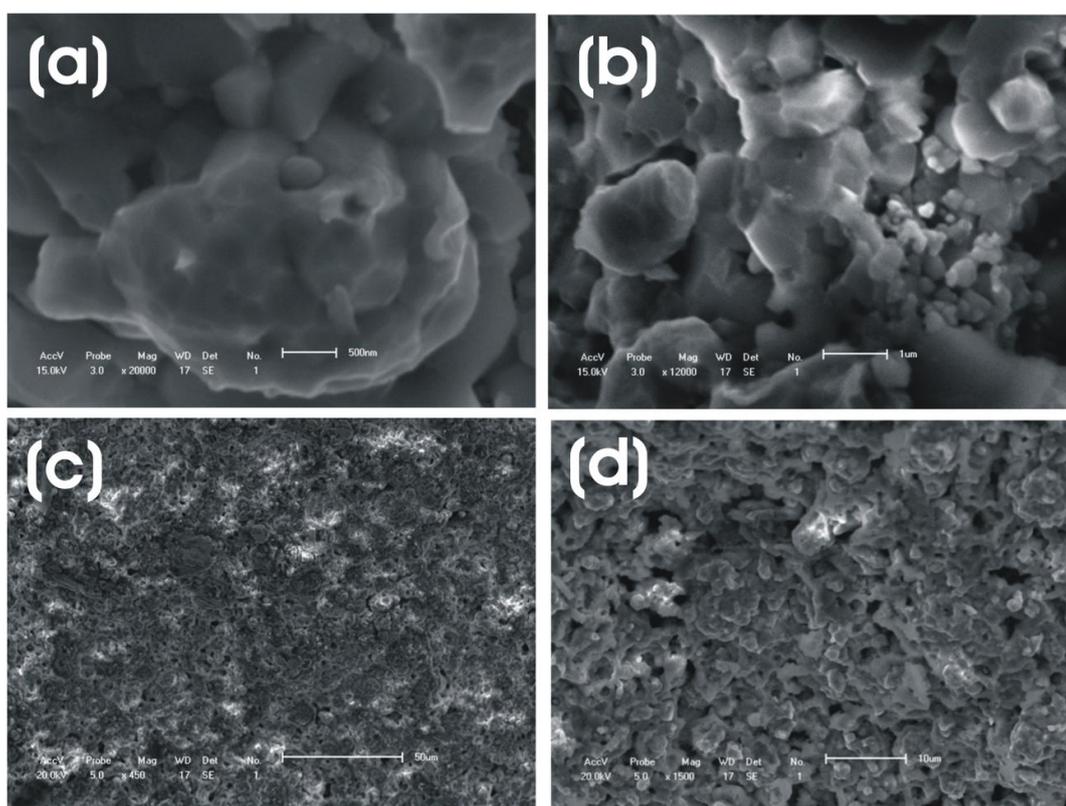


Figura 19: Imagens da amostra fraturada obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEI).

Por meio das imagens registradas observa-se uma microestrutura granular com grande quantidade de poros. As imagens (a) e (b) revelam uma ampla distribuição de tamanhos de grão, enquanto que as imagens (c) e (d) revelam a porosidade da amostra. Além disso, medidas de densidade foram realizadas pelo método de Arquimedes,

apresentando resultados de $5,23 \text{ g/cm}^3$, enquanto que para uma amostra de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ produzida por arco fusão, a densidade é tipicamente de $\sim 8,1 \text{ g/cm}^3$. Segundo Zhang e colaboradores [70], o composto $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ policristalino apresenta uma baixa deformação mecânica induzida por campo magnético (MFIS). Segundo esses autores, esse fato é decorrente de uma perda de mobilidade dos *twin*'s variantes devido a uma tensão mecânica gerada nos contornos de grão. Entretanto, eles demonstraram ser possível o aumento da MFIS pela simples adição de poros na amostra. De fato, a superfície de contato entre os grãos é reduzida e conseqüentemente a mobilidade dos *twin*'s variantes é menos afetada. Em seu trabalho, Zhang e colaboradores utilizaram uma complicada rota de preparação, a qual consiste em misturar o pó de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ com aluminato de sódio (NaAlO_2) para subseqüentemente fundir a solução resultante. Após fundida, a pastilha formada é submetida a um longo tratamento em ácido para a remoção do aluminato de sódio. Em nossa amostra, a porosidade surge de forma natural sem que nenhum procedimento específico tenha sido realizado para alcançar esse fim.

Embora a deformação mecânica induzida por campo magnético não tenha sido diretamente investigada, as caracterizações realizadas nessa seção revelam todas as propriedades requeridas para a existência desse fenômeno. Ou seja, por meio das curvas de susceptibilidade magnética e DSC observou-se a existência das transições magnéticas e estruturais, enquanto a difratometria de raios X revelou a existência da fase ortorrômbica com modulação 7M. A medida da magnetização, por sua vez, revelou o ordenamento magnético à temperatura ambiente, enquanto a microscopia eletrônica de varredura revelou a porosidade do material, que acredita-se proporcionar um aumento da MFIS em materiais policristalinos.

4.2. Caracterização Magnetoelétrica dos Materiais Piezelétricos

O coeficiente de voltagem magnetoelétrico, α_{ME} , e a diferença de fase, θ (entre a voltagem magnetoelétrica e o campo magnético oscilante), para as cerâmicas de PZT-5A e BFPT-5L estão ilustradas na Figura 20. Tais medidas foram realizadas pelo método dinâmico de medida magnetoelétrica na frequência de ressonância piezelétrica e em temperatura ambiente (300 K). Ambas as cerâmicas possuem formato de disco com eletrodos metálicos em suas superfícies. Suas espessuras (d) são de 1 mm e seus raios (R)

de 6,45 mm, e as suas frequências de ressonância piezelétrica (f_{res}) são 162,3 kHz e 184,6 kHz, para o PZT-5A e o BFPT-5L, respectivamente.

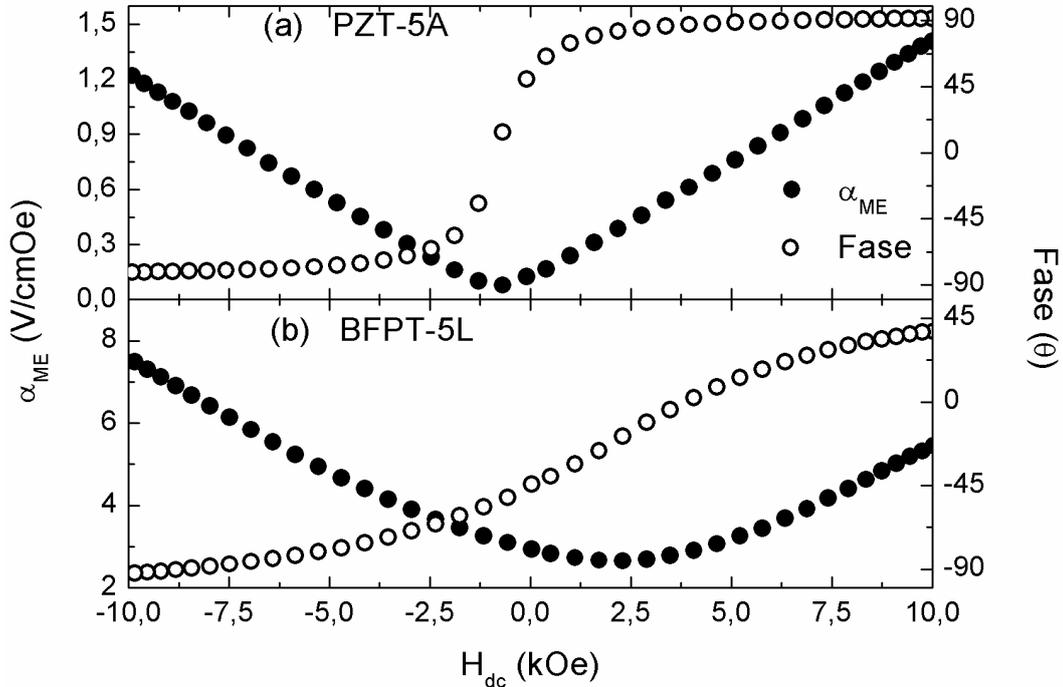


Figura 20: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica, α_{ME} , e diferença de fase entre a voltagem elétrica induzida e o campo magnético oscilante, θ , determinadas em temperatura ambiente (300 K) sob a aplicação de um campo magnético oscilante sintonizado na frequência de ressonância (f_{res}) das cerâmicas de (a) PZT-5A e (b) BFPT-5L e função do campo magnético estático.

Na cerâmica puramente ferroelétrica (PZT-5A – Figura 20a), α_{ME} apresenta uma dependência linear com H_{dc} , a qual é atribuída às forças de Lorentz induzidas nos elétrodos da cerâmica [39,71], conforme discutido no capítulo 2 subsecção 2.3.1. A diferença de fase é de 90° em relação à h_{ac} , e revela uma rápida e completa inversão quando a direção do campo magnético é invertida, conforme reportado em trabalhos anteriores [39,71].

No caso da cerâmica com ordem magnética e elétrica simultânea (BFPT-5L), um comportamento diferente foi observado (Figura 20b). O α_{ME} apresenta uma dependência quadrática com H_{dc} ($\alpha_{ME} \propto H_{dc}^2$) em regimes de baixos campos ($H_{dc} = -2,5$ a $5,0$ kOe), e a diferença de fase varia lentamente de -90° até 45° . Essa discordância sugere que um outro mecanismo físico ocorre no BFPT-5L. De fato, dois efeitos distintos contribuem para a polarização total do BFPT-5L. O primeiro deles, o qual é defasado em 90° em relação à h_{ac} , é a força de Lorentz induzida nos eletrodos da cerâmica (acoplamento devido ao efeito magnetoelétrico extrínseco) [39]. O segundo, que não é defasado em relação à h_{ac} , é

originado pelo acoplamento intrínseco entre a ordem magnética e ferroelétrica (efeito magnetoelétrico intrínseco) [71,72]. Considerando isoladamente a fase de cada uma das duas contribuições, ou seja, entre os efeitos piezoeletrico e magnetoelétrico, a diferença de fase medida no BFPT-5L deve ser 0° quando a contribuição intrínseca é dominante, e deve ser $\pm 90^\circ$ quando a contribuição extrínseca for dominante. Além disso, se as duas contribuições tiverem a mesma ordem de magnitude, a diferença de fase deve assumir algum valor entre 0° e $\pm 90^\circ$, dependendo da magnitude de cada contribuição isoladamente. De fato, para altos campos magnéticos, α_{ME} é aproximadamente linear, indicando que a contribuição extrínseca é dominante e, conseqüentemente, a diferença de fase tende a $\pm 90^\circ$. Contudo, sob o regime de baixos campos magnéticos, a diferença de fase tende a 0° , indicando que o efeito magnetoelétrico intrínseco é dominante [71].

Nesse sentido, o efeito magnetoelétrico intrínseco foi obtido utilizando-se a porção de α_{ME} que se encontra em fase com o campo magnético oscilante cosenoidal aplicado ($\alpha_{MEint} = \alpha_{ME} \cos(\theta)$). Analogamente, a contribuição extrínseca foi obtida utilizando-se a porção de α_{ME} que se encontra fora de fase com o campo magnético oscilante cosenoidal aplicado ($\alpha_{MEext} = \alpha_{ME} \cos(\theta+90)$), de modo que a contribuição total é dada pela expressão:

$\alpha_{ME} = (\alpha_{MEint}^2 + \alpha_{MEext}^2)^{1/2}$ [71]. Além disso, α_{MEext} foi simulado pela equação 10, utilizando-se dos parâmetros apresentados na Tabela 2, esses resultados podem ser observados na Figura 21. Essa equação combina a voltagem elétrica induzida pela força de Lorentz (equação 7), com a espessura da cerâmica (d) e a intensidade do campo magnético oscilante aplicado (h_{ac}), ou seja:

$$\alpha_{MEext} = \frac{V_{ext}}{d \cdot h_{ac}} = \frac{Z(i + i_{loop})}{d \cdot h_{ac}} = \frac{Z(0,5 \cdot Q \cdot d_{31} \cdot \lambda \cdot (2 \cdot \pi \cdot f_{res})^2 \cdot \pi \cdot R^4 \cdot h_{ac} \cdot H_{dc} + i_{loop})}{d \cdot h_{ac}} \quad (10)$$

Tabela 2: Parâmetros elétricos, piezoeletricos e dimensionais para BFPT-5L e PZT-5A. Z – impedância, Q – fator de qualidade mecânica, d_{31} – coeficiente piezoeletrico, γ – condutividade elétrica dos eletrodos metálicos, f_{res} – frequência de ressonância, d – espessura da cerâmica, R – raio da cerâmica, h_{ac} – magnitude do campo magnético aplicado na cerâmica, e i_{loop} – corrente entre cerâmica e induzida nos cabos.

	Z(Ω)	Q	d_{31} (pC/N)	γ (m Ω) ⁻¹	f_{res} (kHz)	d(mm)	R(mm)	h_{ac} (Oe)	i_{loop} (μ A)
BFPT-5L	838	142	-20,2	63×10^3	184,6	1	6,45	0,32	2,3
PZT-5A	58	75	-171	63×10^3	162,3	1	6,45	0,32	2,3

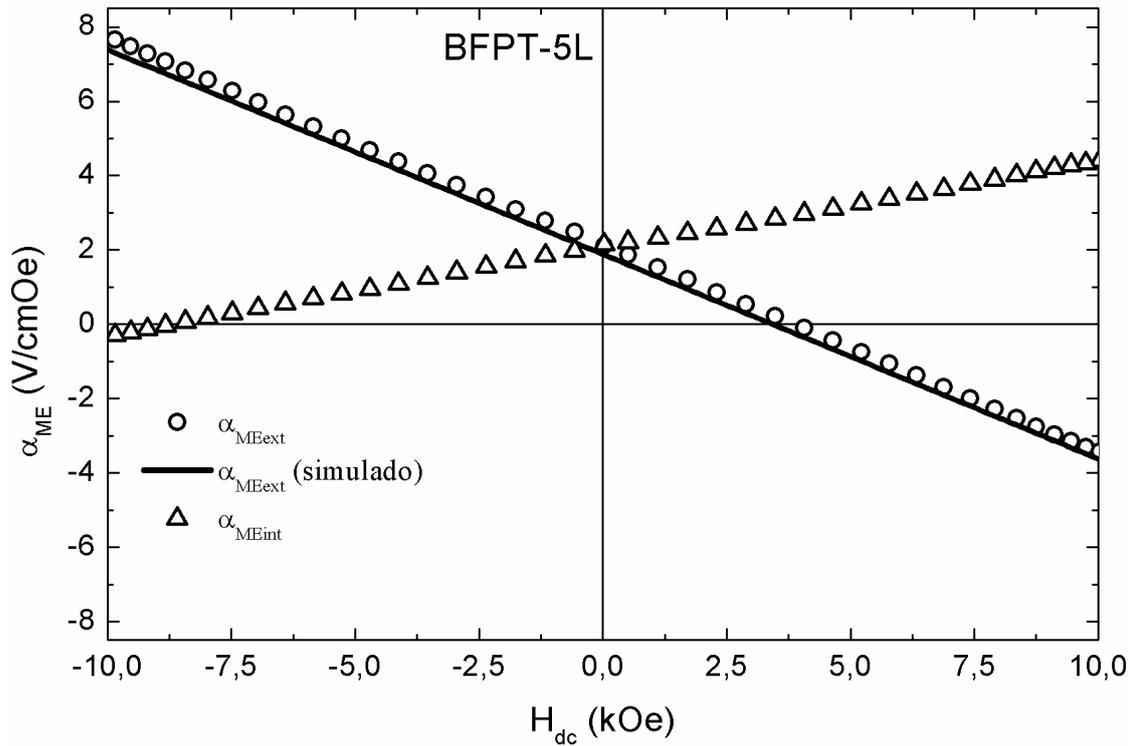


Figura 21: Coeficiente de tensão magnetoelétrica, α_{ME} , decomposto em suas partes extrínseca (círculos abertos) e intrínseca (triângulos abertos) para a cerâmica de BFPT-5L na frequência de ressonância e em temperatura ambiente. A linha contínua representa o α_{ME} simulada pela equação 10.

O deslocamento de α_{ME} para campo magnético estático nulo é devido a uma corrente originada nos cabos que conectam a cerâmica ao amplificador *Lock-In* (i_{loop}). Essa corrente também é responsável pela assimetria observada em relação ao campo magnético estático nulo, e foi experimentalmente determinada e adicionada no modelo teórico, e é apresentada na tabela 2, juntamente com os parâmetros utilizados para simular α_{MEext} . A concordância entre o α_{MEext} medido e simulado confirma a existência de uma sobreposição de dois efeitos distintos na cerâmica de BFPT-5L, e descreve uma forma simples de desacoplamento desses efeitos.

4.3. Compósitos Laminares

Os resultados referentes à caracterização física dos compósitos laminares que serão apresentados a seguir foram obtidos pelo método dinâmico de caracterização magnetoelétrica. Por meio dessa técnica, dois procedimentos distintos foram empregados: o primeiro deles foi desenvolvido para a investigação da dependência do coeficiente de

voltagem ME em função da frequência do campo magnético oscilante ($\alpha_{ME} \times f$), enquanto o outro permite a investigação do coeficiente de voltagem ME em função do campo magnético contínuo ($\alpha_{ME} \times H_{dc}$).

As duas caracterizações foram realizadas no modo de operação L_m-T_p , ou seja, o campo magnético é aplicado na direção paralela à deformação mecânica induzida, enquanto as variações que ocorrem na polarização elétrica do material piezelétrico acontecem na direção perpendicular a esse campo. Essa configuração experimental foi escolhida devido ao fato de que, para compostos de $Ni_xMn_yGa_z$, a deformação mecânica induzida na direção do campo externo é aproximadamente 3 vezes maior que na direção perpendicular a esse campo [73]. Deste modo, um maior A-ME é esperado para o modo de operação L_m-T_p .

Outro fato de extrema importância que deve ser levado em consideração diz respeito à temperatura na qual foram realizadas as medidas magnetoelétricas. Conforme discutido anteriormente, as ligas de $Ni_xMn_yGa_z$ utilizadas para a formação dos compósitos apresentam deformação mecânica induzida por campo magnético apenas na fase martensítica, deste modo, é fundamental que o compósito seja resfriado inicialmente abaixo da temperatura de transição martensítica final (314 K), para que a fase martensítica seja formada (ver Figura 16). Após esse resfriamento o compósito se torna funcional desde baixas temperaturas (não determinada nesse trabalho) até a temperatura de transição austenítica inicial (324 K), a qual corresponde o início da transição da fase estrutural martensítica para a fase austenítica (ver Figura 16). Neste trabalho, as caracterizações magnetoelétricas foram realizadas a temperatura de 300 K (temperatura ambiente), de modo que a liga de $Ni_xMn_yGa_z$ encontra-se na fase estrutural requerida para a existência da MFIS.

A constante dielétrica em função da frequência foi investigada utilizando-se uma ponte de impedâncias Agilent E4980. Para a realização dessas medidas a ponte de impedâncias foi conectada aos eletrodos da cerâmica piezelétrica, de modo que os resultados obtidos refletem apenas a constante dielétrica da fase piezelétrica do compósito.

O coeficiente de voltagem ME em função da frequência de excitação magnética ($\alpha_{ME} \times f$), foi determinado no intervalo compreendido entre 1 e 200 kHz, sob a influência de um campo magnético contínuo de 10 kOe. A constante dielétrica foi determinada utilizando-se do mesmo intervalo de frequências, e os resultados podem ser observados na Figura 22.

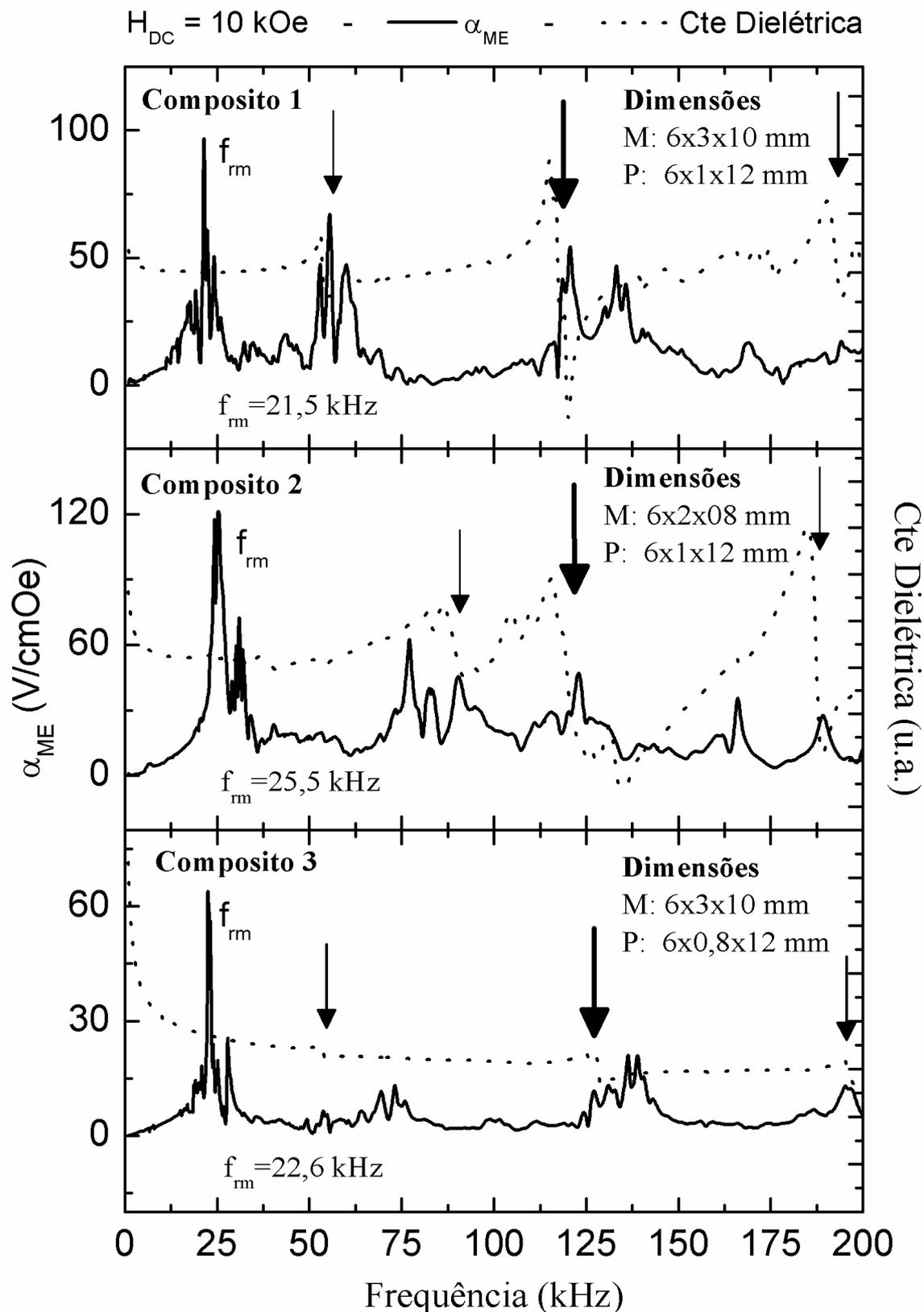


Figura 22: Acoplamento ME em função da frequência do campo magnético oscilante (linha contínua) e constante dielétrica em função da frequência (linha pontilhada) para os compósitos 1, 2, e 3 determinados em temperatura ambiente (300 K). As dimensões das camadas magnetostritivas (M) e piezelétrica (P) desses compósitos estão apresentadas na figura.

O coeficiente de voltagem ME apresenta uma complicada dependência com a frequência do campo magnético oscilante aplicado, apresentando diversos picos de intensidade ao longo do intervalo de frequências analisado. Para tentarmos entender essa dependência, levaremos em consideração o estudo realizado por Cai e colaboradores [28]. Eles demonstraram que para um compósito laminar ME, existe um considerável aumento no coeficiente de voltagem ME quando a frequência do campo magnético oscilante coincide com a frequência de ressonância piezolétrica.

O fenômeno da ressonância piezolétrica em um material pode ser estudado por meio de sua constante dielétrica, a qual esta ilustrada na Figura 22 pela curva pontilhada. A grosso modo, a frequência na qual ocorre a ressonância piezolétrica (f_{rp}) pode ser identificada pela variação abrupta da constante dielétrica, conforme indicado na Figura 22 por meio das setas verticais. Por outro lado, considerando as constantes de frequência (N_{31} e N_{33}) do PZT-5A e do BFPT-5L empregados na construção dos compósitos laminares e as suas dimensões (espessura, largura e comprimento), foi possível determinar teoricamente as frequências fundamentais nas quais ocorre a ressonância piezolétrica quando a cerâmica não estão acopladas a camada magnetostritiva ($f_{rp} = N_{ij} \cdot d$), ou seja, 116,6 kHz, 233,3 kHz, e 1,4 MHz para o PZT-5A; e 133,3 kHz, 266,6 kHz, e 2,1 MHz para o BFPT-5L, as quais foram representadas (quando possível) pelas setas verticais grandes da Figura 22. Entretanto, a caracterização da constante dielétrica, realizada no intervalo de frequência compreendido entre 1 e 200 kHz revelou, além dessas, outras frequências nas quais a ressonância piezolétrica ocorre (setas verticais pequenas na Figura 22), essas ressonâncias ocorrem devido aos novos modos de vibração gerados pelo acoplamento da cerâmica piezolétrica com o material magnetostritivo.

Entretanto, observa-se que os picos de maior intensidade, que ocorrem em 21,5 kHz, 25,5 kHz, e 22,6 kHz para os compósitos 1, 2, e 3, respectivamente, não estão relacionados com a nenhuma ressonância piezolétrica. Sendo assim, acreditamos que o alto coeficiente de acoplamento ME existente nessas frequências seja proveniente de alguma ressonância produzida pela excitação de magnons ou fônons [38] da rede cristalina do $Ni_xMn_yGa_z$, e por esse motivo será denominada por frequência de ressonância magnética (f_{rm}). Esse fato ganha notoriedade ao observarmos que esse fenômeno ocorre aproximadamente na mesma frequência para os três compósitos.

A investigação da dependência do coeficiente de voltagem ME em função do campo contínuo ($\alpha_{ME} \times H_{dc}$), foi realizada utilizando um campo magnético oscilante

sintonizado com a frequência que maximiza a resposta ME do compósito (f_{rm}), ou seja, 21,5 kHz, 25,5 kHz, e 22,6 kHz para os compósitos 1, 2, e 3, respectivamente. Os resultados podem ser visualizados na Figura 23.

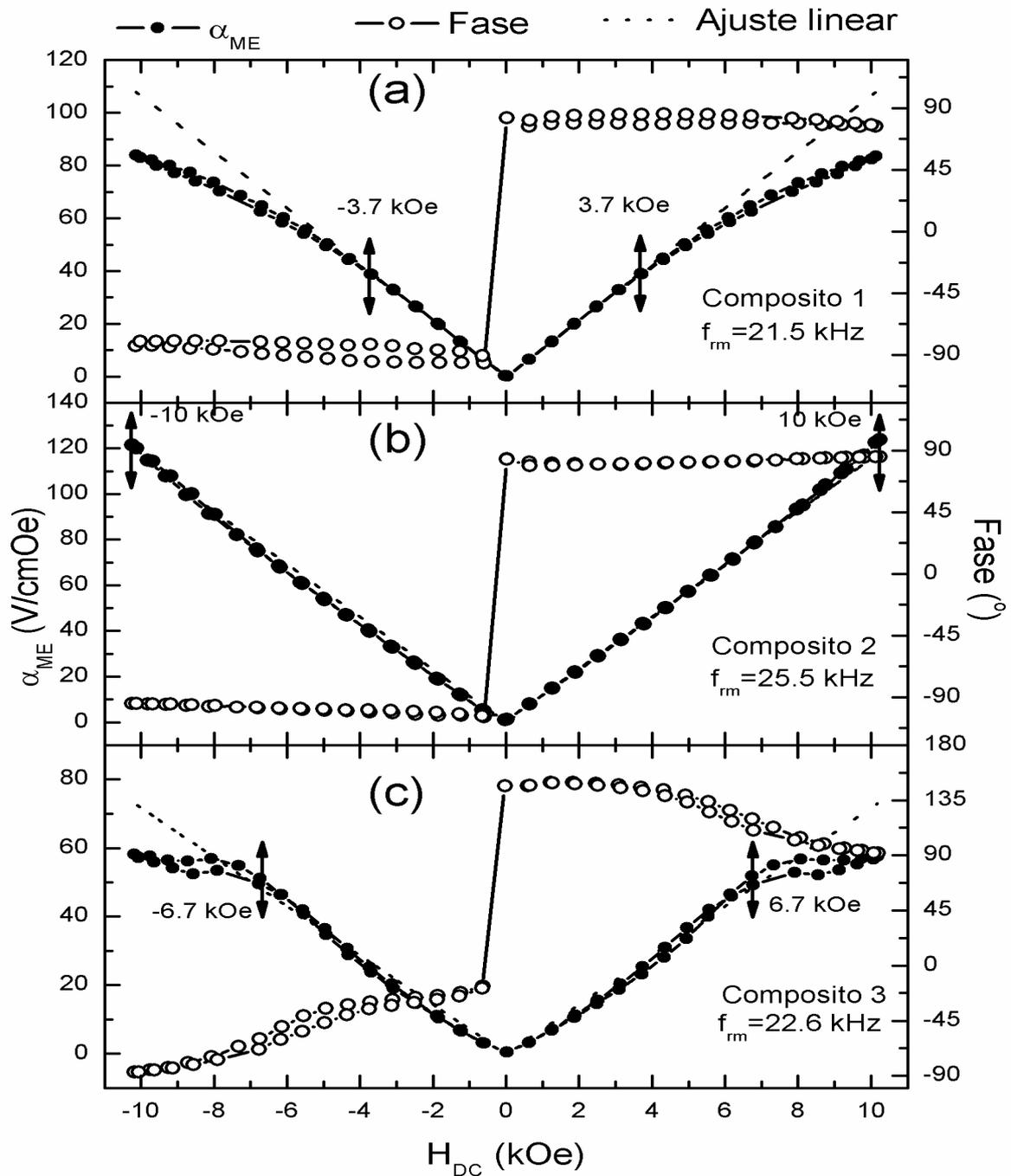


Figura 23: Acoplamento ME (círculos fechados) em função do campo magnético contínuo medido na frequência de ressonância magnética dos compósitos determinados em temperatura ambiente (300 K). As setas duplas delimitam a região de acoplamento ME linear, e a curva pontilhada representa o ajuste linear realizado nesta região. A fase (círculos abertos) entre o campo magnético oscilante aplicado e a resposta ME é apresentada em cada caso.

No compósito 1, α_{ME} apresenta um comportamento linear no intervalo que vai de -3,7 a 3,7 kOe (linha pontilhada na Figura 23). Fora dessa região de campo magnético, α_{ME} apresenta um comportamento típico exponencial. Além disso, a região não linear apresenta uma pequena histerese magnetoelétrica, i.e., os valores de α_{ME} obtidos durante o aumento do campo magnético são ligeiramente menores que os obtidos durante a redução do campo magnético. Esse fato pode estar relacionado com um alto tempo de relaxação dos *twin's* variantes sob a influência de altos campos magnéticos.

Para o compósito 2, que possui dimensões da camada magnetostritiva menores que o compósito 1, α_{ME} é linear durante todo o intervalo de medida (-10 a 10 kOe), e possui uma pequena histerese para campos magnéticos superiores a ± 7 kOe.

Para o compósito 3, o qual tem como material piezelétrico o BFPT-5L, existe uma região aproximadamente linear no intervalo que vai de -6,7 a 6,7 kOe (linha pontilhada). Nesse compósito, uma pequena histerese ME pode ser observada desde baixos campos (~ 2 kOe). Após a região linear, o acoplamento ME apresenta uma saturação, e uma grande histerese ME, em comparação com os compósitos 1 e 2, é observada.

Para os três compósitos, α_{ME} na região linear foi ajustado pelo módulo da equação 11, a qual combina a equação 5 com o fato que $\alpha_{ME} = V/d \cdot h_{uc}$. Logo:

$$\alpha_{ME} = d^{-1}(\alpha + 2 \cdot \beta \cdot H_{dc}) \quad (11)$$

sendo α e β os coeficientes linear e quadrático do efeito ME, e d a espessura da camada piezelétrica, que estão listados na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de ajuste do coeficiente de voltagem ME para os compósitos 1, 2, e 3. d é a espessura da camada piezelétrica, α é o coeficiente ME linear e β o coeficiente ME quadrático. A razão entre as espessuras das camadas magnetoestrivas (t_m) e piezelétrica (t_p) é também indicada na tabela.

	t_m/t_p	Região Linear (kOe)	d (mm)	α (10^{-2})	β (10^{-4})
Compósito 1	3,0	-3,7 a 3,7	1,0	2,69	5,25
Compósito 2	2,0	-10,0 a 10,0	1,0	2,85	5,91
Compósito 3	3,8	-6,7 a 6,7	0,8	3,13	3,61

O coeficiente α revela o mínimo valor de α_{ME} , que ocorre quando H_{dc} é zero. Já o coeficiente β revela a sensibilidade do compósito, ou seja, quanto o valor de α_{ME} varia quando H_{dc} é variado. Esses coeficientes dependem de alguns aspectos do compósito

laminar, a saber: o tipo de materiais magnetoestritivos e piezelétricos utilizados, suas dimensões, e a forma de acoplamento mecânico entre esses materiais.

Considerando o tipo de material utilizado, observa-se que o compósito 3 ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$) apresenta β menor que os compósitos 1 e 2 ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$). Esse fato é atribuído principalmente à grande diferença existente entre os valores da constante piezelétrica (d_{31}) do PZT-5A e do BFPT-5L, que são respectivamente -171^{-12} m/V e -42^{-12} m/V. De fato, a baixa constante piezelétrica do BFPT-5L implica em uma menor conversão da MFIS do composto de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ em uma polarização elétrica no BFPT-5L, afetando desse modo a sua sensibilidade.

Por outro lado, o compósito 3 apresenta coeficiente α maior que os compósitos 1 e 2. Acreditamos que esse fato seja relacionado ao A-ME-I existente no BFPT-5L. Conforme demonstrado anteriormente (secção 4.2), um disco de BFPT-5L com eletrodos em sua superfície, apresenta uma sobreposição do E-ME intrínseco e extrínseco, de modo que a contribuição de cada um desses efeitos pode ser desacoplada por meio da fase (θ) entre a resposta ME e o campo magnético oscilante, ou seja, quando θ é 0° ou 180° , a resposta ME é oriunda somente do E-ME-I, por outro lado, quando θ é $\pm 90^\circ$ a resposta ME é oriunda somente do E-ME-E (conforme observa-se nas Figuras 23a e 23b). Deste modo, a fase observada no compósito 3 ($\sim 20^\circ$ ou 150°) em regiões de baixos campos indica a existência de uma sobreposição dos efeitos ME intrínseco e extrínseco.

Comparando os resultados apresentados na figura 23, observa-se um comportamento diferente para os três compósitos quando estes são submetidos a altos campos magnéticos (da ordem de 10 kOe). O compósito 2 não apresenta saturação no intervalo de campos magnéticos investigado, enquanto o compósito 3 apresenta uma saturação evidente, que ocorre a partir de $\pm 6,7$ kOe. Por sua vez, o compósito 1 apresenta indícios de saturação, i.e., a curva de α_{ME} começa a reduzir sua inclinação lentamente a partir de $\pm 3,7$ kOe. Esses fenômenos podem estar relacionados com as diferentes dimensões dos materiais magnetoestritivos e piezelétricos utilizados para a formação desses compósitos (ver Tabela 1).

Essa relação pode ser compreendida considerando que quando uma pastilha de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ é submetida a um campo magnético, os seus *twin's* variantes se “esticam”, deformando o material. Desse modo, existe uma intensidade de campo magnético na qual o material atinge a sua deformação máxima (saturação). Quando essa pastilha é acoplada a outro material (tal como uma cerâmica piezelétrica), os *twin's* variantes perdem parte de sua mobilidade (semelhante ao que ocorre em materiais granulares), de modo que um

campo magnético com maior intensidade será requerido para que ela atinja a saturação de deformação.

Para um material magnetostritivo com espessura muito superior ao do material piezelétrico ($t_m \gg t_p$), a redução da mobilidade dos *twin's* variantes será pouco significativa. Entretanto, para materiais (magnetostritivos e piezelétricos) com espessuras aproximadamente iguais ($t_m \cong t_p$), uma redução da mobilidade dos *twin's* variantes é esperada. De fato, para o compósito 2, cuja a razão entre as espessuras de seus constituintes (t_m/t_p) é 2, a saturação não é observada no intervalo de campos magnéticos sob investigação, enquanto que para o compósito 1, com razão $t_m/t_p = 3$, a saturação apresenta indícios de ocorrência. Ainda, no compósito 3, que tem razão $t_m/t_p = 3,75$, a saturação é completamente alcançada a $\pm 6,7$ kOe. Além disso, a razão t_m/t_p possui forte influência sobre a sensibilidade de compósitos laminares [14], de forma que uma sistemática investigação acerca desse vínculo permite projetar compósitos laminares ME dedicados e com desempenho otimizado.

5. SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO

Para a utilização de compósitos magnetoelétricos no sensoriamento de campos magnéticos, não basta apenas que tais compósitos tenham um alto A-ME. De fato, é importante que a resposta magnetoelétrica seja alta, i.e., a voltagem elétrica induzida por meio da aplicação de campo magnético deve apresentar intensidades que viabilizem a sua determinação.

Por exemplo, um compósito laminar formado com um material piezelétrico de espessura muito pequena ($t_p \ll 1\text{ cm}$) pode apresentar um alto A-ME dependendo das propriedades magnetoestrutivas e piezelétricas de seus constituintes, i.e., existe um alto acoplamento entre o campo magnético externo e o campo elétrico induzido no material piezelétrico. Entretanto, a resposta ME (medida em volts) está relacionada com o campo elétrico induzido no material piezelétrico por meio de sua espessura ($V = E \cdot d$). Desse modo, para uma espessura muito pequena, a resposta ME deve ser muito baixa, dificultando a leitura desse sinal. Além do mais, considerando o método dinâmico de medida, a intensidade do campo magnético oscilante (h_0) influencia de modo direto a resposta ME ($V = \alpha * H_0 h_0$). Ou seja, para campos magnéticos oscilantes de baixa intensidade, espera-se uma baixa resposta ME.

Além da intensidade da resposta ME, outro fator de extrema importância para o sensoriamento de campos magnéticos é o tempo de resposta (t_r) do sensor, i.e., o tempo requerido para que o sensor mude sua resposta de saída (resposta ME) após o parâmetro de entrada (campo magnético) ter sido alterado. Pequenos tempos de resposta permitem o sensoriamento de rápidas variações de campo magnético, como por exemplo, um sensor com $t_r = 1\ \mu\text{s}$ pode detectar sinais pulsantes com frequências de até 1 MHz.

Tendo em vista a importância das características citadas acima, iremos neste capítulo caracterizar a resposta ME e a sensibilidade de um sensor magnetoelétrico que foi construído neste trabalho. Além disso, determinaremos o seu tempo de resposta, investigaremos o seu comportamento mediante campos magnéticos oscilantes e determinaremos a correlação entre a resposta ME e a temperatura do sensor. Entretanto, antes de realizarmos tais caracterizações, iremos descrever a forma na qual o sensor magnetoelétrico foi construído e apresentaremos o circuito eletrônico desenvolvido para medição da resposta ME do sensor.

5.1. Sensor Magnetoelétrico

O sensor de campo magnético produzido nesse trabalho consiste de um compósito laminar ME (compósito 2), sobre o qual uma bobina com 18 espiras de fio de cobre esmaltado foi enrolada. Para realizar a excitação magnética e a leitura da resposta ME, dois cabos coaxiais foram utilizados. O primeiro deles foi soldado nos eletrodos do material piezelétrico, e o outro foi soldado nos terminais da bobina (Figura 24).

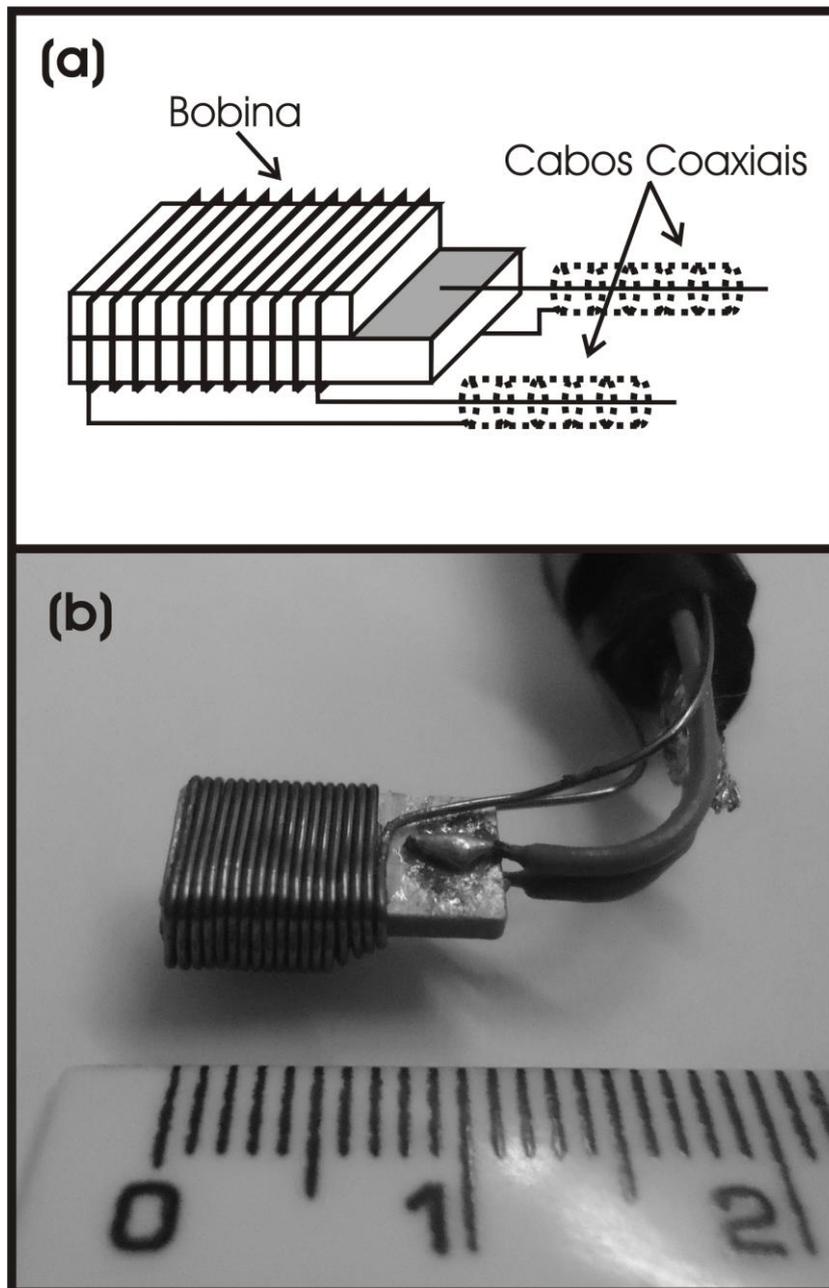


Figura 24. Sensor de campo magnético construído com um compósito laminar ME. (a) Desenho esquemático, (b) foto do sensor.

A função da bobina enrolada sobre o compósito é fornecer um campo magnético oscilante para que a leitura do sensor possa ser realizada de forma análoga ao método dinâmico de caracterização ME, ou seja, sobrepondo o campo magnético contínuo a ser determinado com um campo oscilante pré-determinado. A utilização desta técnica não é necessária na construção de sensores magnetoelétricos. Contudo ela apresenta algumas vantagens, a saber:

- Maior precisão: o método dinâmico impede que as cargas acumuladas nos contornos de grãos do material piezelétrico se movam para a superfície, eliminando desse modo erros de medida, e conseqüentemente, aumentando a precisão do sensor.
- Maior sensibilidade: uma maior sensibilidade pode ser obtida sintonizando a frequência do campo magnético oscilante com a frequência de ressonância mecânica ou piezelétrica do sistema.

Sendo assim, utilizamos como padrão neste trabalho um campo magnético oscilante com frequência de 25,5 kHz e intensidade de 6 mOe, que foi induzido por uma corrente elétrica de 0,2 A, fornecida por um gerador de funções Agilent 33210A. A frequência de oscilação do campo magnético foi escolhida devido ao alto coeficiente de voltagem magnetoelétrica observado para o compósito utilizado na construção desse sensor (Figura 22), enquanto que a intensidade do campo foi limitada por questões práticas (baixa indutância da bobina $< 1,4 \mu\text{H}$).

5.2. Circuito Eletrônico

O circuito eletrônico desenvolvido para leitura de campos magnéticos com o sensor ME é constituído de dois blocos, a saber: bloco de excitação e bloco de leitura. O bloco de excitação tem a função de fornecer uma corrente elétrica oscilante (25,5 kHz) à bobina, para que a mesma forneça o campo magnético oscilante requerido para o funcionamento do sensor no modo dinâmico. O bloco de leitura tem a função de captar e interpretar a resposta ME produzida no sensor (Figura 25).

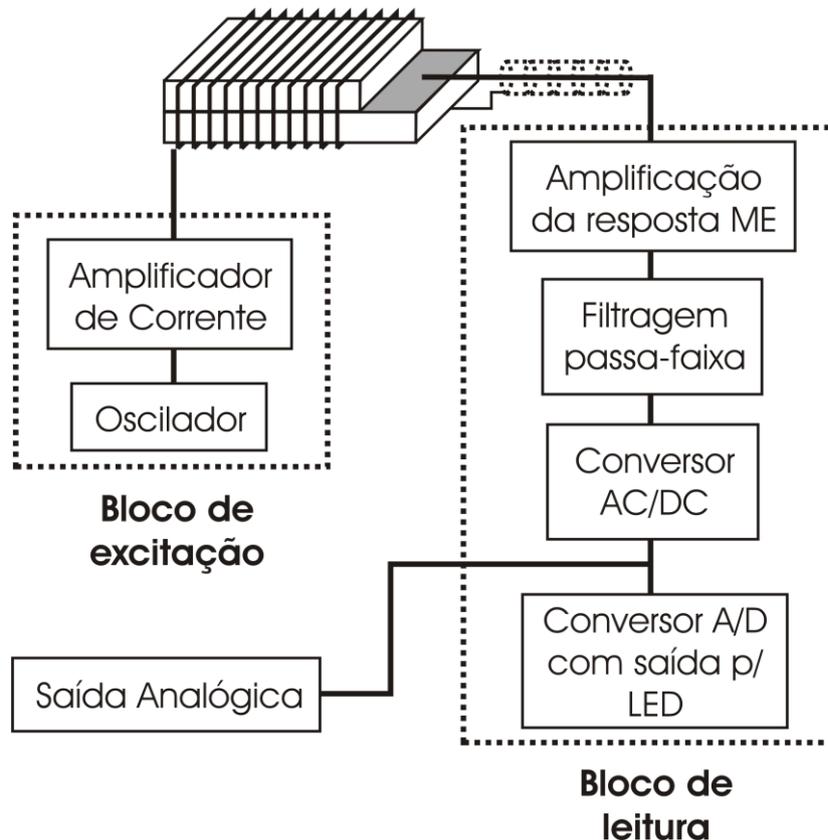


Figura 25: Diagrama em blocos do circuito eletrônico desenvolvido para a leitura e interpretação da resposta ME do sensor produzido nesse trabalho.

Cada um desses módulos foi produzido separadamente, e posteriormente foram acoplados entre si por cabos coaxiais na sequência ilustrada na Figura 25. A descrição detalhada dos módulos do circuito será dada a seguir.

5.2.1. Módulo Oscilador

O módulo oscilador foi construído a partir do circuito integrado (CI) ICL8038, e sua configuração está ilustrada na Figura 26. No circuito representado na Figura 26, o capacitor, C , é carregado e descarregado por duas correntes distintas: a primeira delas, i_1 , é contínua, enquanto a segunda, i_2 , é chaveada por um circuito *flip-flop*. Essas correntes são fornecidas por uma fonte externa, V_+ , e tem suas intensidades ajustadas pelos resistores R_1 e R_2 . Assumindo que o *flip-flop* esteja em um estado tal que $i_2 = 0$, então o capacitor será carregado pela corrente i_1 , e a voltagem entre os terminais do capacitor aumentará linearmente. Quando essa voltagem atinge o nível do comparador ($2/3$ de V_+), o *flip-flop*

muda de estado, e uma corrente $i_2 = 2 \cdot i_1$ é estabelecida, de modo que a voltagem entre os terminais do capacitor diminui linearmente. Quando essa voltagem atinge o nível do comparador ($1/3$ de V_+), o *flip-flop* muda novamente de estado e o ciclo começa novamente, criando dessa forma uma onda triangular, que é convertida em uma onda senoidal por uma rede de transistores contidos dentro do circuito integrado ICL8038.

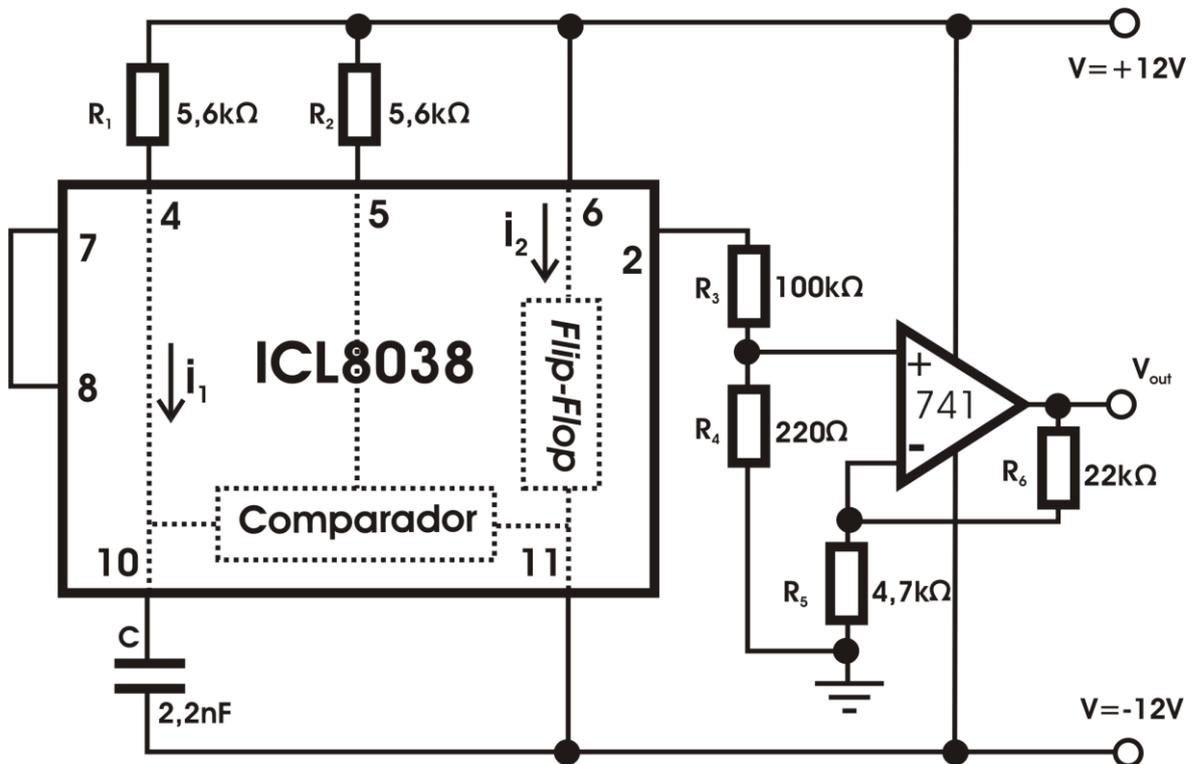


Figura 26: Diagrama esquemático do módulo oscilador.

A frequência dessa onda é ajustada pelos valores de R_1 , R_2 e C , de forma que $f = 0,33/R \cdot C$, com a condição de $R = R_1 = R_2$. Em nosso circuito utilizamos $R = 5,6 \text{ k}\Omega$ e $C = 2,2 \text{ nF}$ para a obtenção de uma oscilação com frequência de $\sim 25,5 \text{ kHz}$. Os resistores R_3 e R_4 agem como um divisor de tensão enquanto que o amplificador operacional LM741 atua como um amplificador não inversor.

5.2.2. Módulo Amplificador de Corrente

Para a construção do módulo amplificador de corrente utilizou-se o circuito integrado (CI) TDA2002. Esse CI é constituído por uma combinação de 30 transistores

dispostos de forma a providenciar uma amplificação de tensão máxima de 350, e fornecer uma corrente de até 3,5 A. O diagrama esquemático do módulo amplificador de corrente é apresentado na Figura 27.

O cerne desse módulo é o TDA2002, entretanto, para o seu perfeito funcionamento, alguns componentes externos são necessários. Desse modo, o propósito de cada componente será apresentado a seguir:

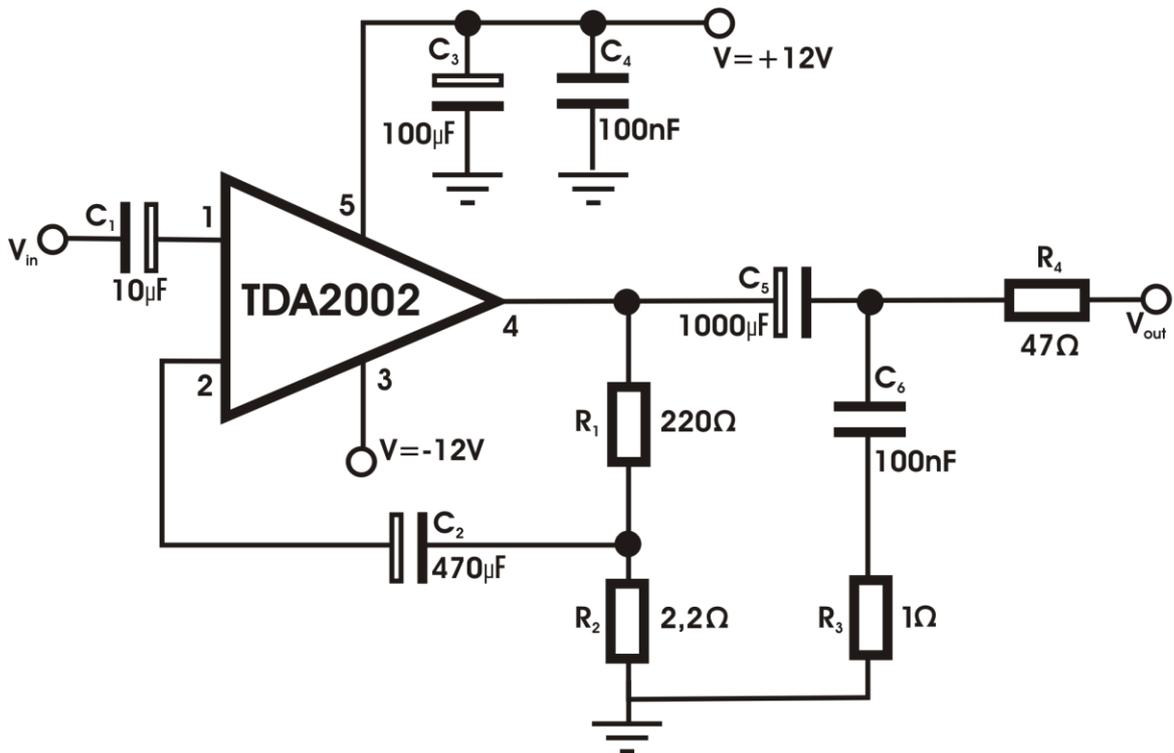


Figura 27: Diagrama esquemático do módulo amplificador de corrente.

- O capacitor C_1 tem a função de desacoplar o sinal de entrada, barrando os sinais contínuos e deixando passar apenas os sinais oscilantes.
- O capacitor C_2 é utilizado para atenuar o *ripple* do sinal amplificado, ou seja, reduzir componentes oscilantes indesejadas que se sobrepõem ao sinal amplificado.
- Os capacitores C_3 e C_4 têm o propósito de estabilizar a tensão de alimentação do CI.
- O capacitor C_5 é utilizado para acoplar a saída do CI com a carga.
- A ligação em série entre o capacitor C_6 e o resistor R_3 agem de forma a estabilizar a frequência de saída do CI.
- Os resistores R_1 e R_2 determinam o ganho de tensão, A_v , do CI ($A_v = 1 + R_1/R_2$).
- O resistor R_4 limita a corrente de saída em 0,2 A.

5.2.3. Módulo de Amplificação da Resposta Magnetoelétrica

Na Figura 28, o circuito eletrônico do módulo de amplificação da resposta magnetoelétrica é representado esquematicamente.

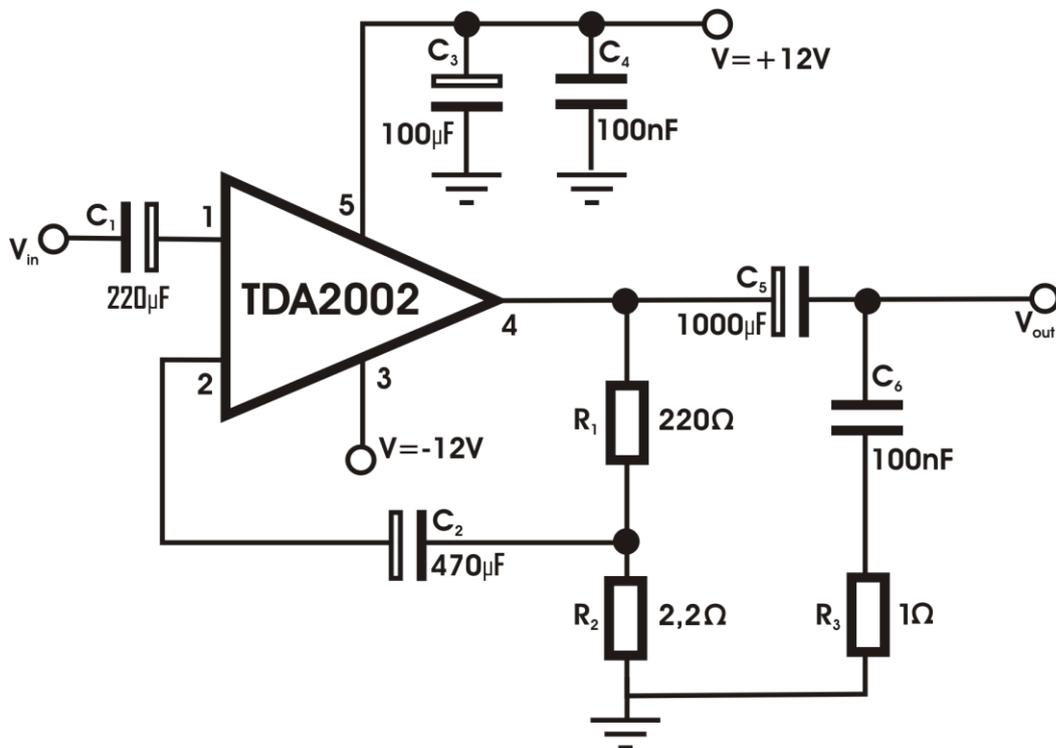


Figura 28: Diagrama esquemático do módulo amplificador da resposta magnetoelétrica.

Para a construção desse módulo utilizou-se novamente o circuito integrado TDA2002, em um arranjo similar ao módulo amplificador de corrente. Porém, neste caso, foi utilizado um capacitor C_1 de maior capacitância ($220 \mu\text{F}$), que tem finalidade de desacoplar com maior eficiência os sinais contínuos provenientes do sensor (ver equação 4). Além disso, o resistor R_4 não foi utilizado, pois nesse módulo o sinal de saída apresenta baixos níveis de corrente.

5.2.4. Módulo de Filtragem Passa-Faixa

Esse módulo foi desenvolvido no intuito de atenuar os sinais elétricos oscilantes com frequências indesejadas (harmônicos da resposta ME). Para tanto utilizou-se um filtro

ativo passa-faixa com topologia *sallen-key*, que está ilustrada na Figura 29a. Essa topologia é formada pela associação de um filtro RC passa-baixa (Figura 29b) e um filtro RC passa-alta (Figura 29c). Deste modo, a topologia *Sallen-Key* pode ser entendida por meio do estudo desses dois filtros.

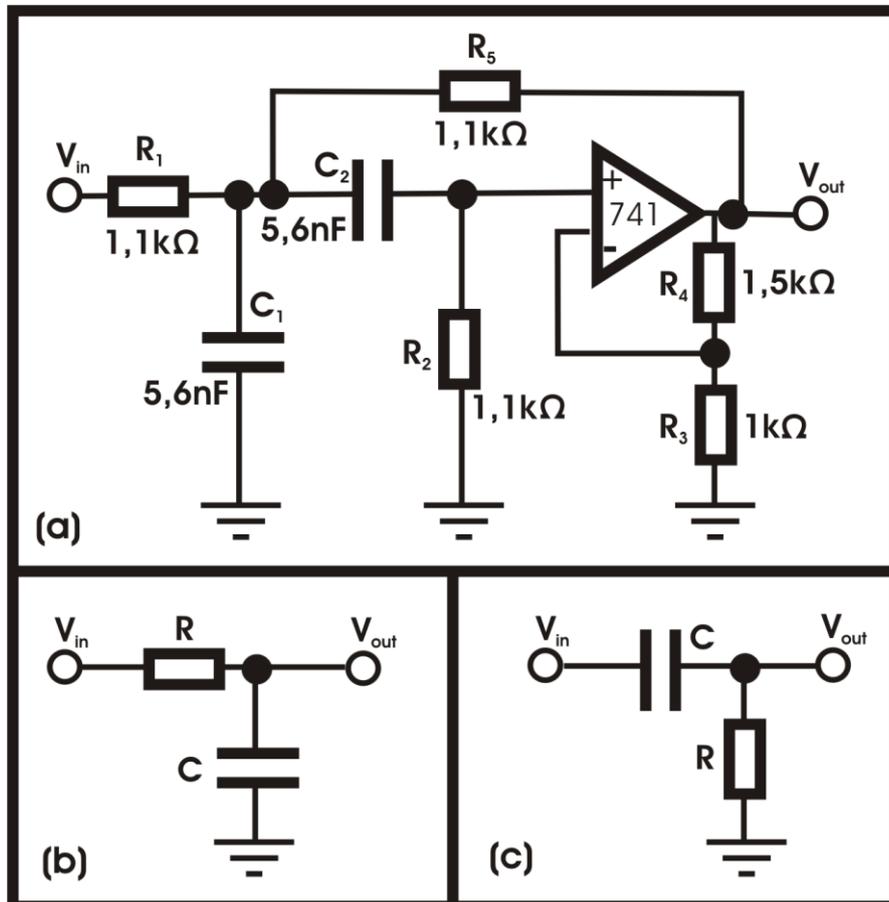


Figura 29: (a) Filtro ativo passa-faixa com topologia Sallen-Key (Circuito utilizado no módulo passa faixa). (b) Filtro passivo RC passa-baixa (circuito ilustrado para entendimento do filtro passa-faixa). (c) Filtro passivo RC passa-alta (circuito ilustrado para entendimento do filtro passa-faixa).

Considerando o filtro RC passa-baixa (Figura 29b), para um sinal elétrico de entrada (V_{in}) com baixa frequência, a reatância capacitiva de C ($X_c = 1/\omega \cdot C$) é alta, acarretando em um alto sinal elétrico de saída (V_{out}), pois V_{out} é proporcional a X_c . Do contrario, ou seja, quando a frequência de V_{in} é alta, a reatância capacitiva é baixa, acarretando em um baixo V_{out} . Assim, diz-se que o filtro passa-baixa atenua sinais de alta frequência, deixando passar apenas os sinais de baixa frequência. Para o filtro RC passa alta a mesma análise é válida, porém, devido a inversão da ordem entre o resistor e

capacitor (Figura 29c), esse filtro atenua sinais de baixa frequência e deixa passar apenas os sinais de alta frequência.

A frequência que delimita as regiões de alta e de baixa frequência é chamada de frequência de corte, e pode ser calculada por meio da equação: $f_c = 1/2 \cdot \pi \cdot R \cdot C$. Quando dois filtros RC (passa-baixa e passa-alta) com a mesma frequência de corte são acoplados em série (como na figura 29a), cria-se um filtro passa-faixa, ou seja, que permite a passagem de uma faixa de frequências (banda passante), centrada em f_c (frequência central), e atenua todas as outras frequências.

O amplificador operacional é utilizado para compensar a queda de tensão que ocorre no resistor R_1 e no capacitor C_2 , enquanto os resistores R_3 , R_4 e R_5 são utilizados para ajustar essa compensação. Além disso, a escolha desses resistores pode ser realizada de forma que o filtro apresente um ganho de tensão.

Neste projeto, utilizamos uma associação de resistores e de capacitores de modo a obtermos $R_1 = R_2 = 1,1 \text{ k}\Omega$ e $C_1 = C_2 = 5,6 \text{ nF}$, R_3 , R_4 e R_5 têm resistências de $1 \text{ k}\Omega$, $1,5 \text{ k}\Omega$ e $1,1 \text{ k}\Omega$. Com essa configuração obtivemos uma frequência central, $f_0 \sim 25,5 \text{ kHz}$, com ganho de tensão $G = 2.6$. Deste modo, o segundo harmônico da resposta ME é atenuada em 12 dB. Além disso, ruídos gerados por fontes externas podem ser atenuados desde que suas frequências estejam fora da banda passante do filtro.

5.2.5. Módulo Conversor Alternado/Contínuo

O módulo AC/DC opera de forma a converter um sinal elétrico oscilante em um sinal contínuo, e é constituído por um circuito retificador *true rms* (retificador de precisão) acoplado a um capacitor eletrolítico de $1000 \mu\text{F}$. O circuito retificador *true rms* difere dos retificadores em pontes de diodo por não apresentarem queda de tensão, e são construídos com amplificadores operacionais. O diagrama esquemático do módulo AC/DC é apresentado na Figura 30.

O amplificador operacional 1 atua como um amplificador inversor de ganho unitário, i.e., ele mantém a amplitude do sinal de entrada invertendo o seu sentido. Entretanto, devido aos diodos conectados em sua saída, o semiciclo positivo é barrado de modo que chega ao ponto A apenas um sinal com semiciclo negativo (Figura 30). O ponto B, por estar conectado direto à entrada do circuito, apresenta um sinal idêntico ao de

entrada (ciclo completo) (Figura 30). O amplificador operacional 2, por sua vez, atua como um somador, ou seja, ele soma o sinal existente no ponto A com o sinal do ponto B, de modo que a sua saída apresenta um sinal idêntico ao módulo do sinal de entrada (Figura 30). Por último, o capacitor filtra esse sinal convertendo-o em um sinal contínuo, com fator de ripple mínimo de aproximadamente 4 % (Figura 30).

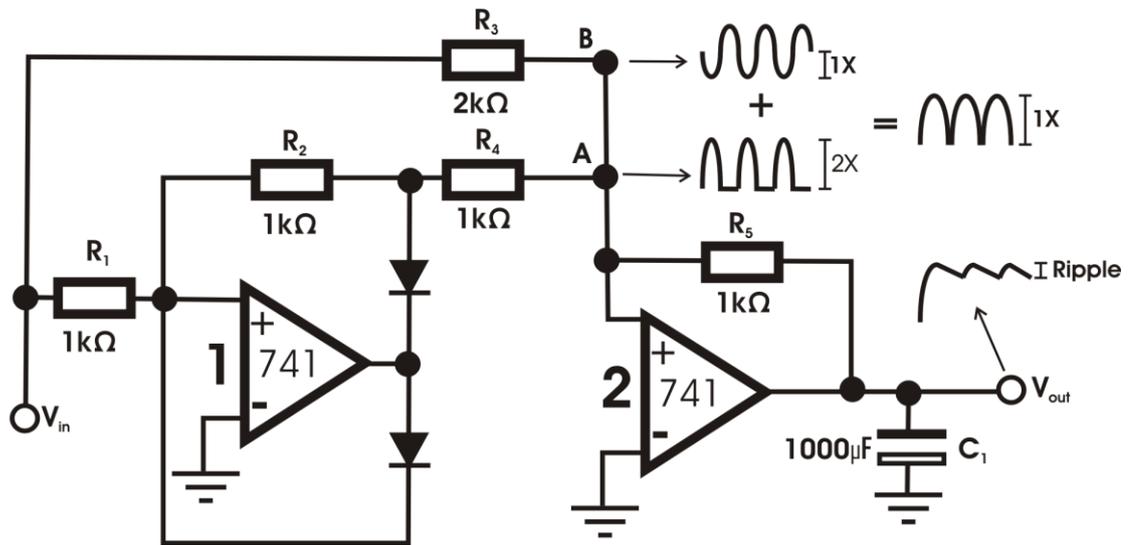


Figura 30: Diagrama esquemático do módulo conversor AC/DC e as formas de ondas em alguns pontos do circuito.

5.2.6. Módulo Conversor Analógico/Digital

O módulo conversor A/D é utilizado para converter a tensão elétrica existente na saída do módulo conversor AC/DC em um código binário que será posteriormente mostrado no *display* numérico. Para construir esse módulo, utilizou-se o circuito integrado ICL7107, e a sua montagem está esquematizada na Figura 31.

Quando uma diferença de potencial (V_{in}) é aplicada entre os pinos 30 e 31 do ICL7107, um código binário proporcional a V_{in} é gerado nos pinos 2 a 25. Cada um desses pinos apresenta uma tensão elétrica, 0 V ou 5 V, que representa, respectivamente, o dígito 0 e o dígito 1 do sistema de numeração binário. Assim, esses pinos podem ser conectados a 4 *displays* de LED com ânodo comum, formando dessa forma uma representação numérica decimal de V_{in} .

Conforme observado na Figura 31, o ICL7107 requer alguns componentes externos. A função de cada um desses componentes será dada a seguir: o resistor R_3 e o capacitor C_4 determinam a taxa de atualização do CI, ou seja, o intervalo de tempo entre cada medida. O capacitor C_1 é utilizado para a estabilização do sinal a ser convertido, o resistor R_2 e o capacitor C_2 complementam o circuito interno de integração do sinal. O capacitor C_3 conduz a saída do CI a apresentar resposta zero quando nenhuma voltagem de entrada é aplicada, os resistores R_1 e R_4 ajustam o sinal de referencia, o resistor R_6 controla a intensidade da corrente nos *displays* de LED, e o resistor R_5 altera a escala de leitura do CI.

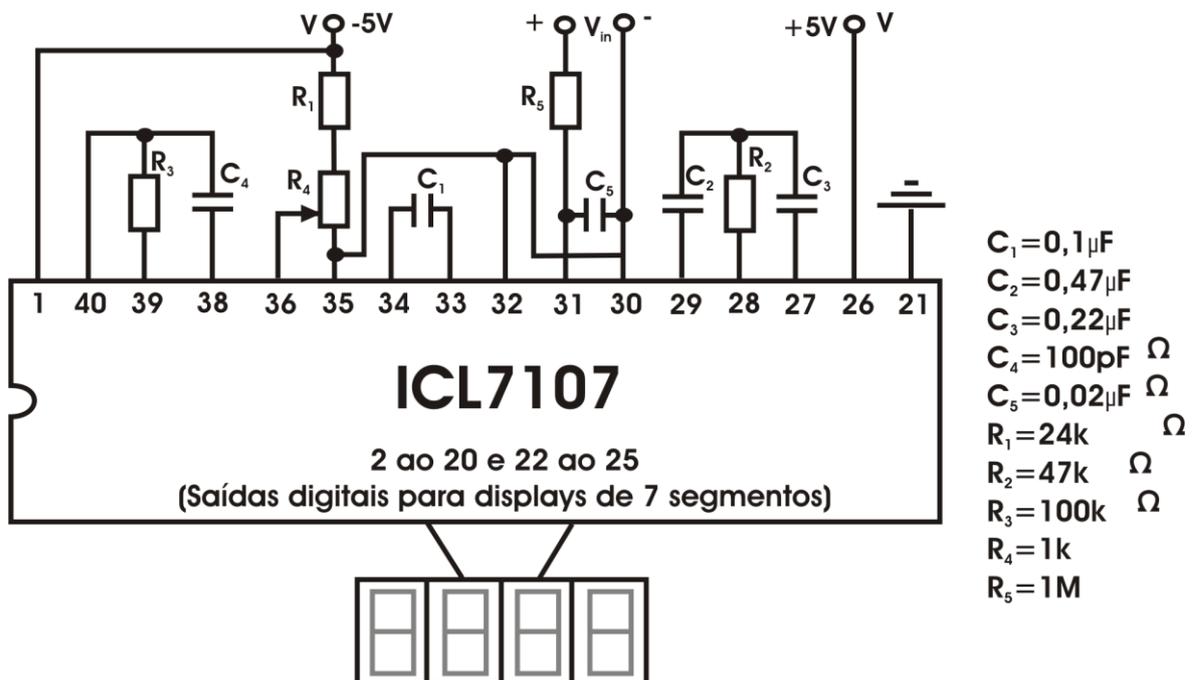


Figura 31: Diagrama esquemático do módulo conversor A/D.

Na figura 32, observa-se uma foto da montagem do circuito sobre bancada de testes. Para demonstrar a funcionalidade do conjunto (circuito eletrônico + sensor) registramos uma imagem (Figura 33) da medida do campo magnético de um ímã permanente de Neodímio-Ferro-Boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). O valor do campo magnético determinado com o nosso sensor pode ser comparado com o valor medido por um gaussímetro LakeShore 425 com ponta de prova Hall HMFT-3E03-VR (Figura 33b)). Observa-se claramente que o circuito construído converte corretamente o valor da resposta ME (voltagem) do sensor no valor de campo magnético medido.

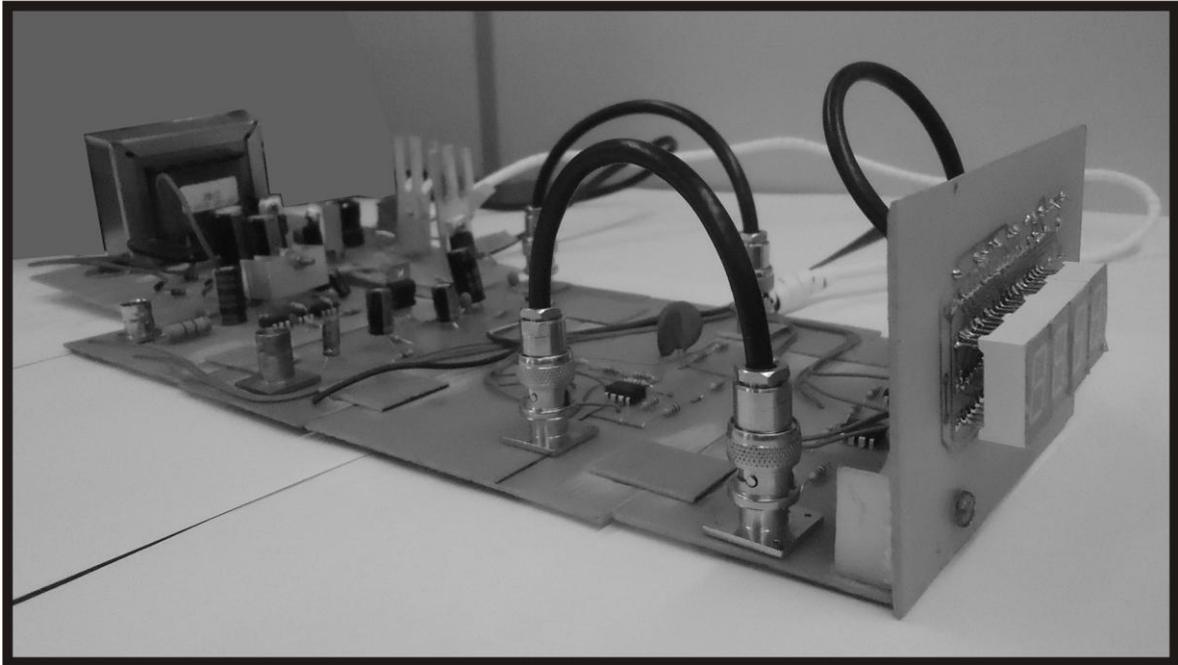


Figura 32: Fotografia do circuito eletrônico desenvolvido para leitura e interpretação da resposta ME do sensor. Os 6 módulos foram agrupados e conectados entre si por meio de cabos coaxiais. Os displays de 7 segmentos foram soldados na placa e disposto de forma a facilitar sua visualização.

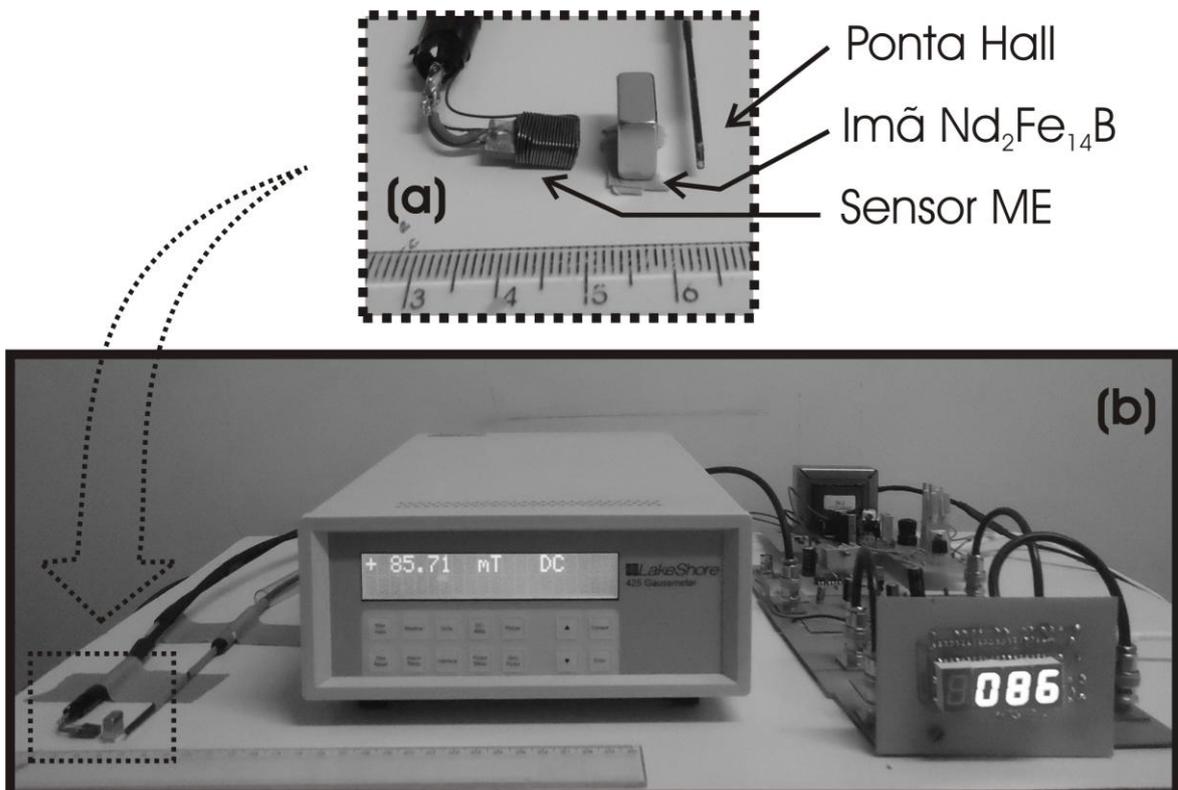


Figura 33: Leitura do campo magnético que um ímã de Neodímio-Ferro-Boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). (a) Comparação entre a medida realizada com o sensor magnetoelétrico e um sensor comercial tipo Hall. (b) Disposição dos sensores para a leitura do campo magnético.

5.3. Metodologia de Investigação

As caracterizações do sensor magnetoelétrico (resposta ME em função do campo magnético contínuo e da temperatura, sensibilidade, tempo de resposta, e leitura de campos AC) foram realizadas em sistemas semelhantes ao método dinâmico de medida do E-ME (seção 2.2), ou seja, utilizando-se da sobreposição de campos magnéticos oscilante e contínuo. Deste modo, rerepresentaremos aqui o diagrama de blocos do método dinâmico de medida magnetoelétrica (Figura 34) e, a partir dele, descreveremos as alterações realizadas no sistema de medida para que nossos objetivos pudessem ser alcançados

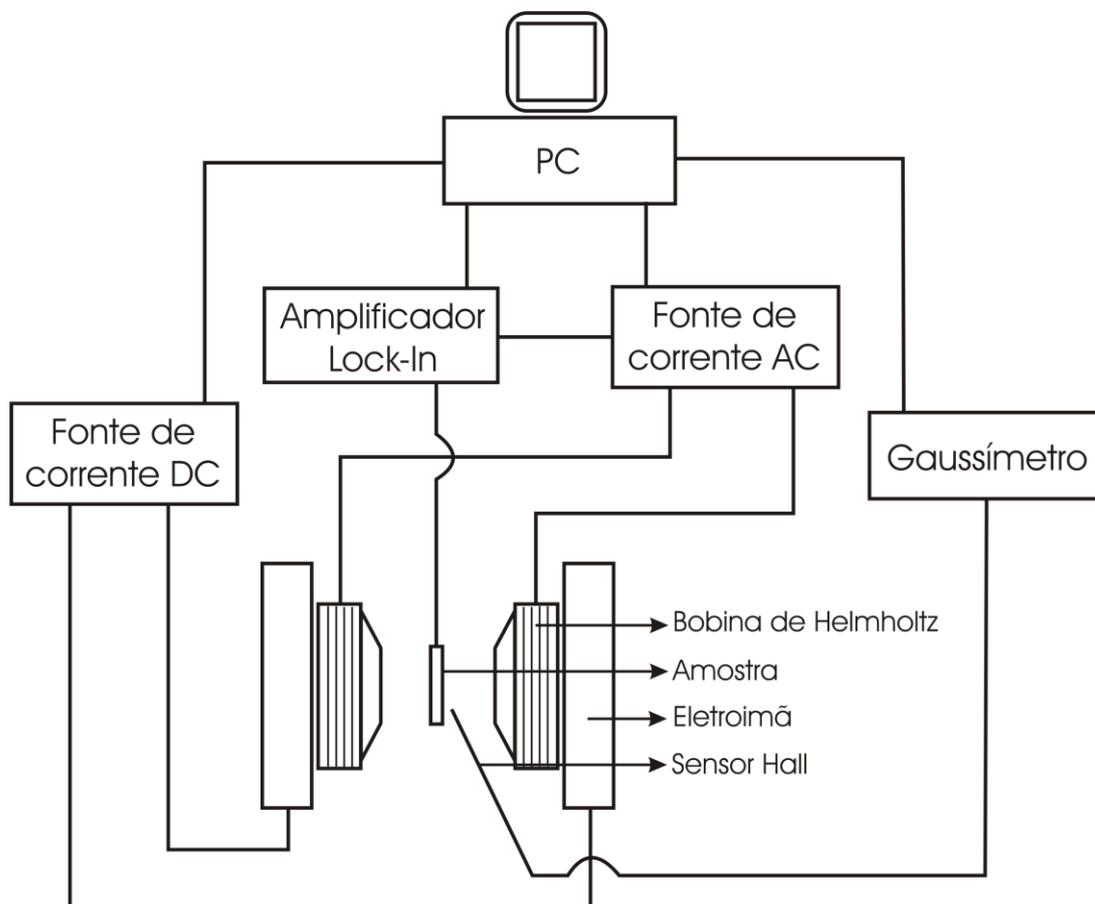


Figura 34: Diagrama em blocos da configuração experimental para medida magnetoelétrica dinâmica.

5.3.1. Resposta Magnetoelétrica

Para investigar a dependência da resposta ME em função do campo magnético estático ($V \times H_{dc}$), o uso das bobinas de Helmholtz, dispostas sobre os núcleos do

eletroímã, não é necessário, já que o campo magnético oscilante é fornecido pelo próprio sensor (enrolamento do fio de cobre sobre o compósito).

As condições de medida foram mantidas idênticas àquelas utilizadas para a medida do coeficiente de voltagem magnetoelétrica (α_{ME}), ou seja, h_{ac} teve a sua frequência fixada no valor que maximiza a resposta ME (25,5 kHz), enquanto H_{dc} foi programado para variar de 0 kOe até 10 kOe, seguido por uma variação de 10 kOe até -10 kOe, e por fim retornando a 0 kOe. Tal variação foi realizada por incrementos periódicos (30 s) de aproximadamente 0,6 kOe, e a aquisição dos dados (voltagem elétrica e campo magnético estático) realizadas ao final desse período. Além disso, a diferença de fase entre o sinal magnetoelétrico e o campo magnético oscilante aplicado foi determinada com um amplificador *Lock-In* (SRS830).

5.3.2. Dependência com a Temperatura

A dependência do sensor magnetoelétrico com a temperatura foi investigada por meio da resposta magnetoelétrica gerada pelo sensor quando este é submetido a diferentes temperaturas. Para tanto, o sensor foi imerso em um campo magnético estático com intensidade de 200 Oe, o qual é produzido por um ímã permanente de Neodímio Ferro Boro. A resposta magnetoelétrica é medida sucessivamente com um amplificador Lock-In SRS830 enquanto que a temperatura do sensor é variada de 296 k até 335 k utilizando-se de um soprador térmico Ya Xun 878D+. Tal variação de temperatura é monitorada por um multímetro digital minipa ET-2083, e os dados registrados manualmente para cada incremento de temperatura de 1 k.

5.3.3. Sensibilidade

Para determinar a sensibilidade do sensor, ou seja, o menor campo magnético mensurável por ele, ao invés de utilizarmos um eletroímã para providenciar o campo magnético estático, utilizamos um solenoide conectado a um gerador de funções Agilent 33210A. Essa substituição foi necessária devido ao fato de que o eletroímã não fornece campos magnéticos de baixas intensidades com precisão.

Após essa substituição, o sensor foi inserido no interior do solenoide, o qual foi programado para gerar um campo magnético pulsante de baixa frequência (10 mHz), enquanto a resposta ME foi periodicamente (período $T = 1$ s) medida pelo amplificador *Lock-In*. Subsequentemente, a intensidade do campo pulsante foi gradualmente reduzida, até que o mínimo campo magnético mensurável pelo sensor fosse encontrado.

Considerando que o objetivo desta medida é a detecção de campos magnéticos muito pequenos, foi necessário a utilização de um sistema para isolar interferências externas, tais como o campo magnético terrestre e campos induzidos pela rede elétrica. Esse isolamento foi realizado com uma caixa projetada para isolamento de ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas (carcaça de forno micro-ondas), que embora não seja o isolamento ideal apresentou um resultado adequado aos nossos propósitos.

5.3.4. *Tempo de Resposta*

Para a medida do tempo de resposta, a substituição do eletroímã por um solenoide também se fez necessária. Entretanto, para essa medida, a substituição foi motivada pelo fato de que o eletroímã não permite variações rápidas e precisas na intensidade do campo magnético. O sinal elétrico oriundo do sensor foi interpretado pelo circuito eletrônico desenvolvido na subseção 5.2.1 e o sinal tratado foi medido com um osciloscópio Agilent DSO3202.

Utilizando a saída analógica do circuito, o tempo de resposta do conjunto (circuito eletrônico + sensor) foi medido conforme descrição a seguir. O sensor foi conectado ao circuito eletrônico e inserido dentro do solenoide conectado ao gerador de funções Agilent 33210A. A voltagem elétrica fornecida pelo gerador de funções, monitorada pelo canal 1 do osciloscópio, produz um campo magnético pulsante de 4 Oe com frequência de 200 Hz. A saída analógica do circuito foi conectada ao canal 2 do osciloscópio, que foi programado para realizar a aquisição dos sinais por média com 256 interações.

5.3.5. *Leitura de Campos Magnéticos Oscilantes*

A investigação da funcionalidade de nosso sensor para medidas de campos magnéticos oscilantes foi realizada com uma configuração experimental idêntica à descrita

na secção 5.2.3, Contudo, nesse caso, utilizamos uma condição de medida ligeiramente diferente. Ao invés de utilizar um campo magnético pulsante, foi utilizado um campo magnético oscilante com intensidade de 4 Oe, com forma de onda senoidal, e frequências de 1 Hz e 60 Hz.

5.4. Resultados e Discussão

A dependência da resposta ME de nosso sensor em função de sua temperatura foi determinada por meio do método dinâmico de medida ME, i.e., submetemos nosso sensor a uma sobreposição de campos magnéticos contínuo e oscilante, enquanto que sua resposta é medida com um amplificador Lock-In. O sensor foi imerso em um campo magnético estático de 200 Oe enquanto que a temperatura do sensor foi acrescida partindo de 296 k a 335 k. Os resultados dessa medida pode ser visualizada na Figura 35.

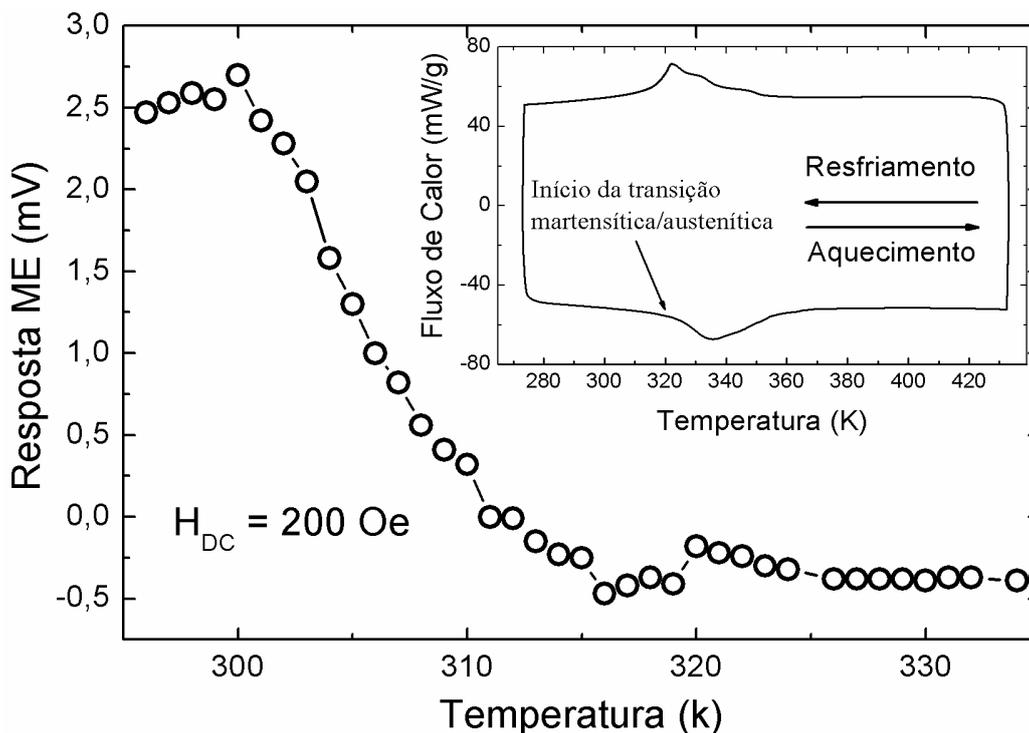


Figura 35: Resposta ME em função da temperatura durante o processo de aquecimento do sensor quando este é submetido a um campo magnético externo contínuo de 200 Oe. O quadro inserido na figura ilustra a curva do fluxo de calor da liga de $Ni_xMn_yGa_z$ medida pela técnica de DSC.

Em 300 k (temperatura ambiente) a resposta ME apresenta seu máximo valor. Temperaturas levemente inferiores (variação de 6 k) possuem uma dependência

relativamente fraca em função da temperatura. Entretanto, o aquecimento do sensor (partindo de 300 k) conduz a uma drástica redução da resposta ME, apresentando seu mínimo valor em torno de 315 k, onde se mantém aproximadamente constante até 335 k.

Analisando esse resultado sob a luz do fluxo de calor medido para a liga de $Ni_xMn_yGa_z$ durante o seu aquecimento (quadro inserido na Figura 35), podemos inferir que a dependência do sensor magnetoelétrico em função da temperatura esta fortemente relacionado com a transição de fase estrutural (da fase martensítica para a fase austenítica) da liga magnetostriativa de $Ni_xMn_yGa_z$ utilizada para a construção do sensor. De fato, o mínimo valor da resposta ME ocorre na temperatura em que se inicia a transição de fase estrutural martensítica/austenítica, e permanece aproximadamente constante ($\sim 0,25$ mV) durante o processo de transição de fase estrutural.

Desta forma torna-se evidente que, para o bom desempenho do sensor produzido nesse trabalho, é fundamental que a sua temperatura seja mantida constante em 300 k. Sendo assim, todas as medidas realizadas a seguir foram realizadas em 300 k, a começar pela medida da resposta ME do sensor em função do campo magnético contínuo aplicado.

A resposta ME do sensor (sem estar acoplado ao circuito eletrônico de interpretação) em função do campo magnético estático, foi medido com um amplificador *Lock-In* SRS830 e é apresentada na Figura 36a. Nela observa-se um comportamento quase simétrico em relação ao campo magnético nulo, i.e., o valor da resposta ME é a mesma independentemente do sentido do campo magnético aplicado. Por exemplo, para um campo magnético de 2 kOe, seja ele positivo ou negativo (2 kOe ou -2 kOe) a resposta ME é a mesma ($V \sim 15$ mV). Entretanto, a diferença de fase entre a voltagem ME e o campo magnético oscilante muda de 90° para -90° quando o sentido de H_{DC} é invertido. Desse modo, o produto entre a resposta ME e o seno da fase ($V \cdot \sin\theta$) elimina o problema da duplicidade da resposta ME em relação ao sentido do campo magnético (ver Figura 36b).

A diferença entre o coeficiente de voltagem magnetoelétrica (α_{ME}) (Figura 23b) e a resposta ME (V) (Figura 36a) é de 1647 vezes, e é decorrente de dois fatores. Considerando que $V = \alpha_{ME} \cdot d \cdot h_{ac}$ nota-se que a espessura do material piezelétrico ($d = 1$ mm) reduz a resposta ME em exatamente uma ordem de grandeza, enquanto a intensidade do campo magnético oscilante ($h_{ac} = 6$ mOe) reduz a resposta ME em 164,7 vezes.

Um fácil caminho para aumentar a resposta ME é aumentar a intensidade do campo magnético oscilante por meio de um aumento da corrente elétrica que flui através da bobina enrolada sobre o compósito. Entretanto, altas correntes elétricas podem causar um

superaquecimento da bobina, afetando a sua resistividade elétrica, e consequentemente, causando variações na intensidade do campo magnético gerado por ela. Além disso, o superaquecimento pode causar danos irreversíveis (queima da resina que reveste os fios da bobina). Outro caminho para aumentar a resposta ME é aumentar o número de espiras enroladas sobre o compósito.

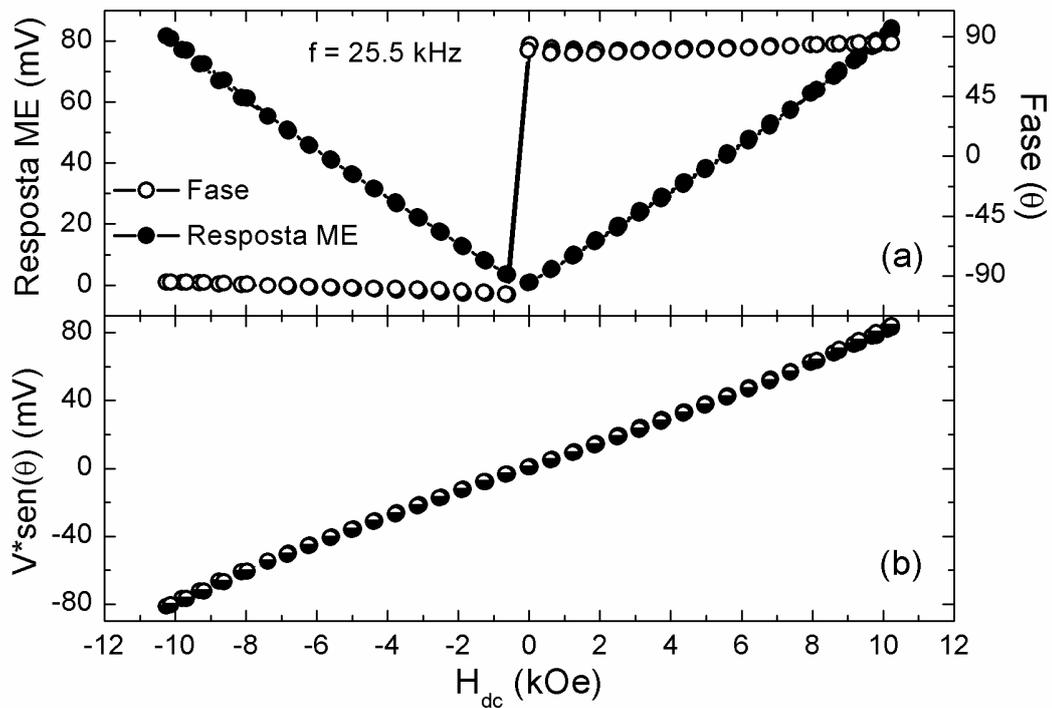


Figura 36: (a) Resposta ME (círculos fechados) em função do campo magnético contínuo para a frequência de 25,5 kHz e a fase (θ) (círculos abertos) entre o campo magnético oscilante aplicado e a resposta ME. (b) Resposta ME multiplicada pelo seno da fase ($V \cdot \sin(\theta)$).

Apesar do nosso sensor não ter sido montado de forma a aproveitar toda a potencialidade do compósito laminar utilizado, i.e., a bobina enrolada sobre ele não fornece a intensidade de campo ideal, obtivemos valores de voltagens elétricas induzidas por campo magnético que são facilmente mensuráveis. Uma prova dessa afirmação é a medida da sensibilidade do sensor (sem estar acoplado ao circuito eletrônico de interpretação), que foi medido com um amplificador *Lock-In* SRS830 e pode ser visualizada na Figura 37.

A escala numérica a direita da Figura 37 representa a intensidade do campo magnético contínuo aplicado no sensor, enquanto que a escala numérica a esquerda representa a resposta ME observada. Essa medida foi realizada sob a influência de um campo magnético pulsante, com frequência de 10 mHz, e por esse motivo é apresentada

em função do tempo. Observa-se que para uma variação na intensidade de H_{dc} de 78 mOe, nosso sensor apresenta uma variação na resposta ME de 8 μV , ou seja, a mínima sensibilidade detectada nesse trabalho foi de 78 mOe ($\sim 10^{-6}$ T), superando em uma ordem de grandeza os sensores tipo Hall [9].

Contudo, é importante revelar que, em 2006 S. Dong e colaboradores [74] reportaram uma sensibilidade da ordem de 10^{-8} T para um sensor construído a partir de um compósito laminar formado por Terfenol-D e PZT, operando no modo L_m-T_p (igual ao nosso sensor). Três motivos para essa discrepância podem ser identificados:

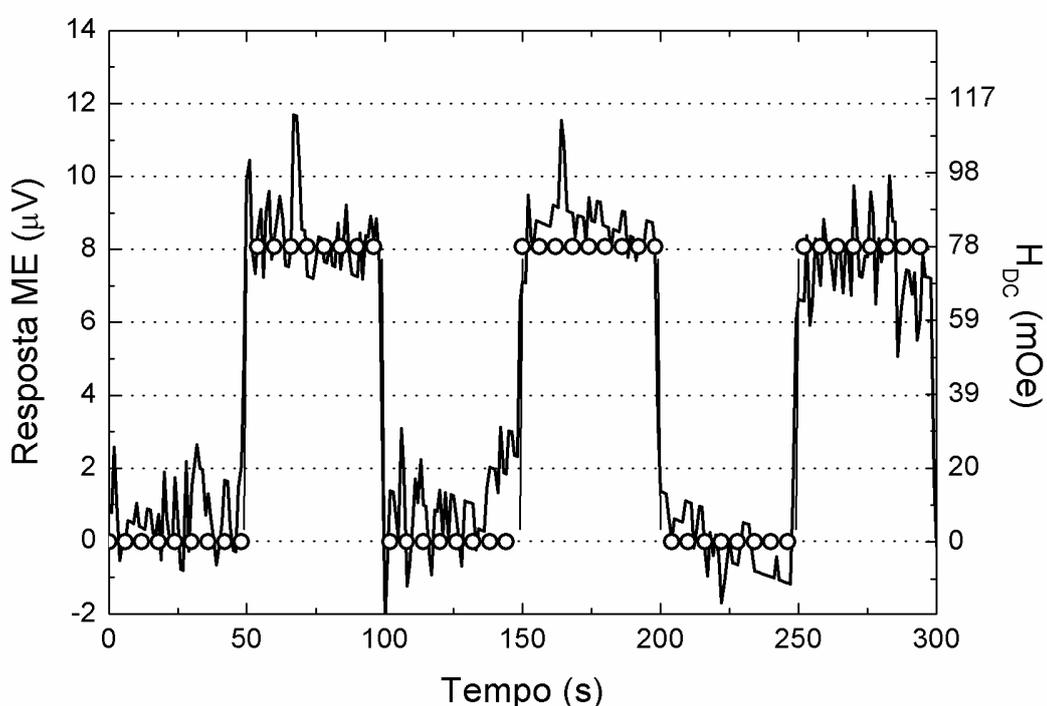


Figura 37: Medida da sensibilidade do sensor magnetoelétrico. Nesta figura é possível observar claramente a diferença da intensidade da resposta magnetoelétrica quando o sensor é submetido a pulsos de campos magnéticos externo com baixa intensidade, 78 mOe. A linha contínua representa a resposta ME do sensor, enquanto os círculos abertos representam o campo magnético externo aplicado ao sensor.

- Campos magnéticos oriundos de fontes externas indesejáveis, tais como aquelas oriundas da corrente da rede elétrica de nosso laboratório, ou mesmo outras fontes de campos magnético de baixas frequências, incidem sobre o sensor. Tais campos apresentam intensidades da ordem de 10^{-6} T, de modo que a investigação da sensibilidade do sensor abaixo dessa intensidade de campo fica prejudicada. Ou seja, os ruídos externos camuflam o resultado. Deste modo, a detecção de um campo magnético inferior a 78 mOe é possível

desde que um isolamento magnético adequado seja realizado. Em seu trabalho, Dong e colaboradores [74] realizaram as medidas de sensibilidade dentro de uma caixa recoberta com μ -metal.

- Em nosso sensor o campo magnético oscilante é de 6 mOe. Dong e colaboradores [74] utilizaram um campo oscilante com pouco mais de uma ordem de grandeza (71 mOe). Considerando que a resposta ME é dada pela expressão, $V = \alpha \cdot h_{ac} + 2 \cdot \beta \cdot H_{dc} \cdot h_{ac}$, fica evidente que o aumento de h_{ac} em uma ordem de grandeza corresponde a um aumento da resposta ME em mais de uma ordem de grandeza.
- A otimização da razão entre as espessuras dos constituintes (camada magnetostritiva, t_m , e camada piezométrica, t_p) não foi realizada em nosso trabalho. Conforme discutido anteriormente, a razão t_m/t_p altera a mobilidade dos *twin's* variantes do $Ni_xMn_yGa_z$, afetando a sua sensibilidade.

A caracterização realizada para a investigação do tempo de resposta do conjunto (circuito eletrônico + sensor) é apresentada na Figura 38. A linha contínua da figura representa a resposta ME do sensor após ser amplificada pelo circuito eletrônico, enquanto que os círculos abertos representam a intensidade do campo magnético externo aplicado sobre o sensor. Observa-se que quando o campo magnético externo muda de estado (de 0 Oe para 9 Oe) um tempo resposta de 1,5 ms é requerido para que o conjunto (circuito eletrônico + sensor) atinja seu valor máximo. Ou seja, o tempo de resposta do conjunto (t_r) é de 1,5 ms, o que permite a detecção de campos magnéticos pulsantes com frequências de até 667 Hz.

Entretanto, o tempo de resposta do conjunto (circuito eletrônico + sensor) é dependente da intensidade do campo magnético a ser detectado. Desta forma, medidas análogas à apresentada na Figura 38 foram realizadas para campos magnéticos com intensidades que variam desde 1,78 Oe até 9,00 Oe, e o tempo de resposta para cada uma dessas medidas foram registradas e estão apresentadas na Figura 39, onde é possível observar que o tempo de resposta possui uma dependência linear em função da intensidade do campo magnético, de forma que campos menores requerem um tempo menor para que a resposta magnetoelétrica atinja o seu valor real, ou seja, o tempo de resposta é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético.

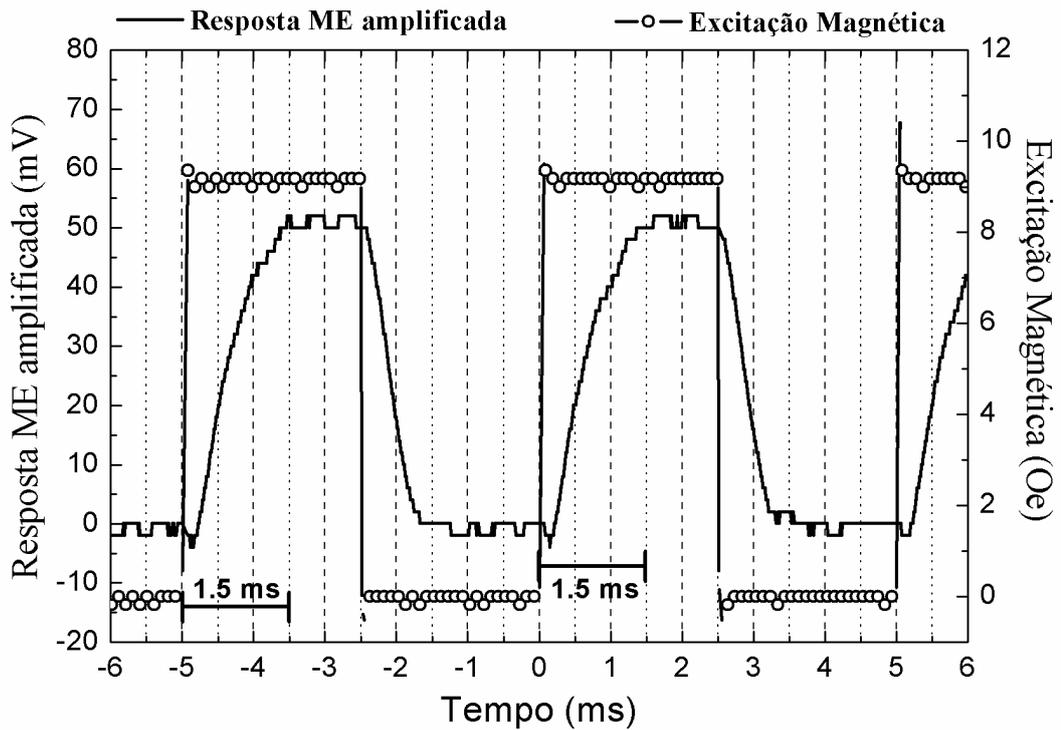


Figura 38: Resposta ME do sensor magnetoelétrico após amplificação realizada com o circuito eletrônico. Medida realizada com um campo magnético pulsante com intensidade de 9 Oe e frequência de 200 Hz. A linha com símbolos (círculos abertos) representa o campo magnético e a linha contínua representa a resposta amplificada do sensor. Deste modo é possível identificar um tempo de resposta igual a 1,5 ms.

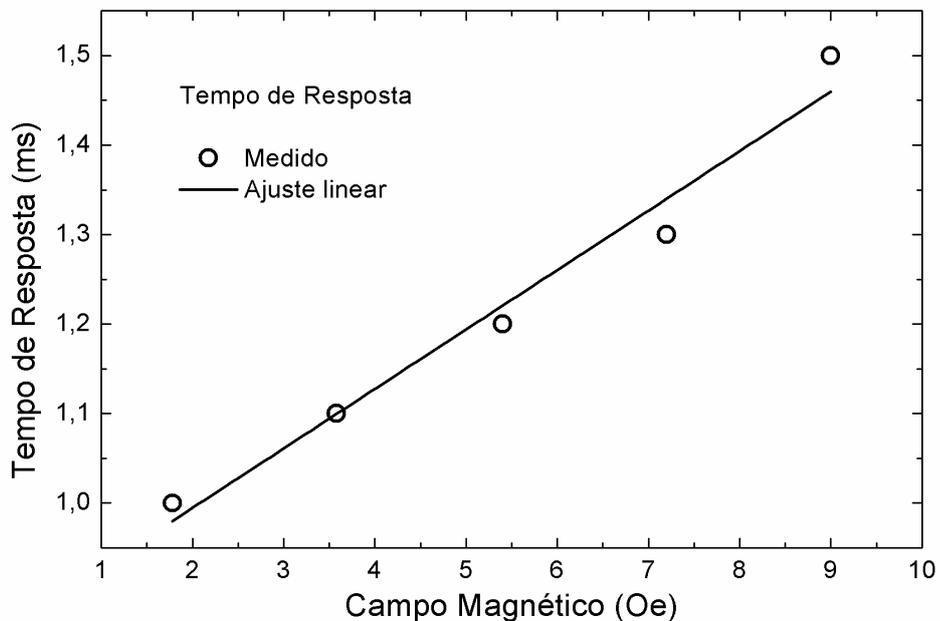


Figura 39: Tempo de resposta do conjunto circuito eletrônico e sensor em função da intensidade do campo magnético pulsante com frequência de 200 Hz. Os símbolos representam o tempo de resposta medido, enquanto que a linha contínua representa o ajuste linear realizado.

Em muitas aplicações, os campos magnéticos a serem detectados possuem forma de onda senoidal, desta forma, descreveremos a seguir o funcionamento dos sensores magnetoelétricos quando excitados com esse tipo de campo magnético. Quando um compósito laminar ME é submetido a um campo magnético contínuo ($H_{DC} = H_0$) sobreposto a um campo magnético oscilante ($h_{ac} = h_0 \cdot \text{sen}(\omega_r \cdot t)$), a resposta elétrica é proporcional ao produto entre os dois campos ($V \propto \alpha^* H_{DC} \cdot h_{ac}$) e apresenta uma forma de onda oscilante com a mesma frequência de h_{ac} (Figura 40a). Quando esse mesmo compósito laminar ME é submetido a um campo magnético oscilante de baixa frequência ($H_{ac} = H_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$) sobreposto a um campo magnético oscilante de alta frequência ($h_{ac} = h_0 \cdot \text{sen}(\omega_r \cdot t)$), a resposta elétrica do compósito continua sendo proporcional ao produto entre os dois campos ($V \propto \alpha^* \cdot H_{ac} \cdot h_{ac}$). Contudo, ela apresenta uma forma de onda diferenciada. A nova forma de onda apresenta a mesma frequência de h_{ac} , enquanto a sua amplitude é modulada pela intensidade do campo magnético oscilante de baixa frequência (Figura 40b).

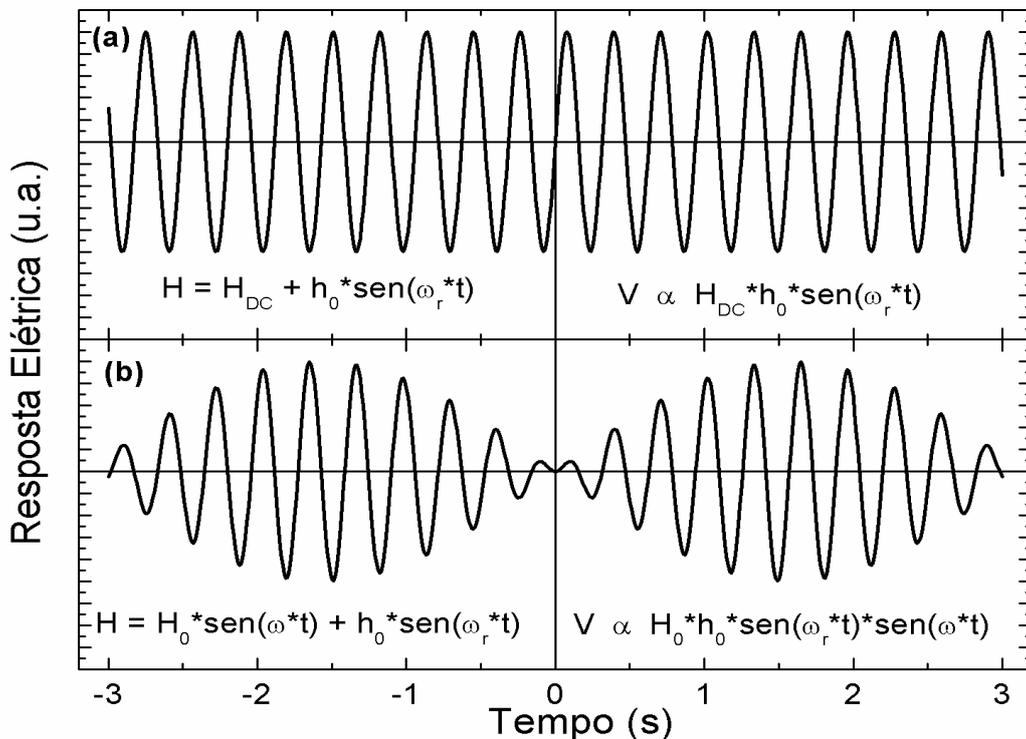


Figura 40: Simulação computacional (OriginPro 8) da resposta elétrica (a) induzida por uma sobreposição de campos magnéticos alternado e contínuo, (b) sobreposição de campos alternados de baixa e alta (ressonância) frequência.

Submetendo esse sinal a uma retificação *true rms* seguida por filtragem capacitiva (igual ao módulo conversor AC/DC do circuito eletrônico desenvolvido), o sinal elétrico original é convertido em uma onda cuja intensidade é proporcional ao produto entre os dois campos e a frequência é igual a do campo magnético oscilante de baixa frequência (Figura 41a e 41b).

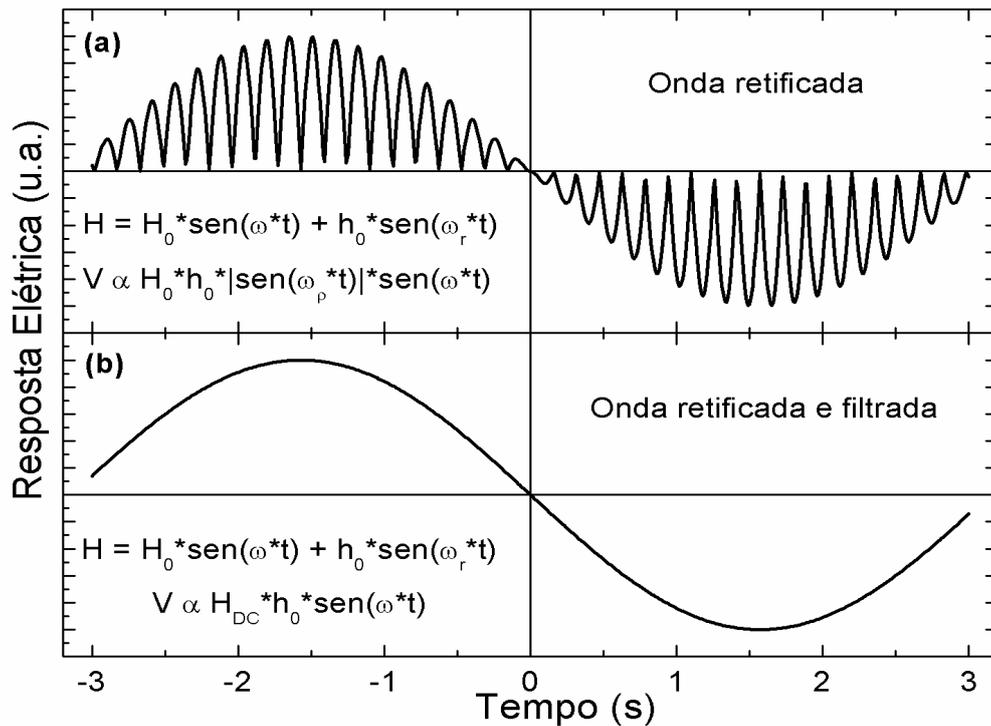


Figura 41: Simulação computacional (OriginPro 8) da resposta elétrica induzida por uma sobreposição de campos magnéticos alternado e contínuo, (a) sinal retificado e (b) sinal retificado e filtrado.

Com esta configuração, as previsões teóricas indicam que o sensor ME é capaz de detectar campos magnéticos oscilantes de baixas frequências. Sendo assim, submetemos nosso sensor a uma sobreposição de campos magnéticos oscilantes a fim de validar essa hipótese. O campo magnético oscilante de alta frequência é fornecido pelo próprio sensor (bobina enrolada sobre o compósito) e é sintonizado com a frequência que maximiza a resposta ME do compósito (25,5 kHz), enquanto o outro campo é fornecido por um solenoide e foi ajustado para providenciar duas importantes frequências: 1 Hz, o qual corresponde a frequência típica do batimento cardíaco humano; e 60 Hz, que corresponde a frequência da rede elétrica brasileira. Os resultados referentes a essas análises estão ilustrados na Figura 42.

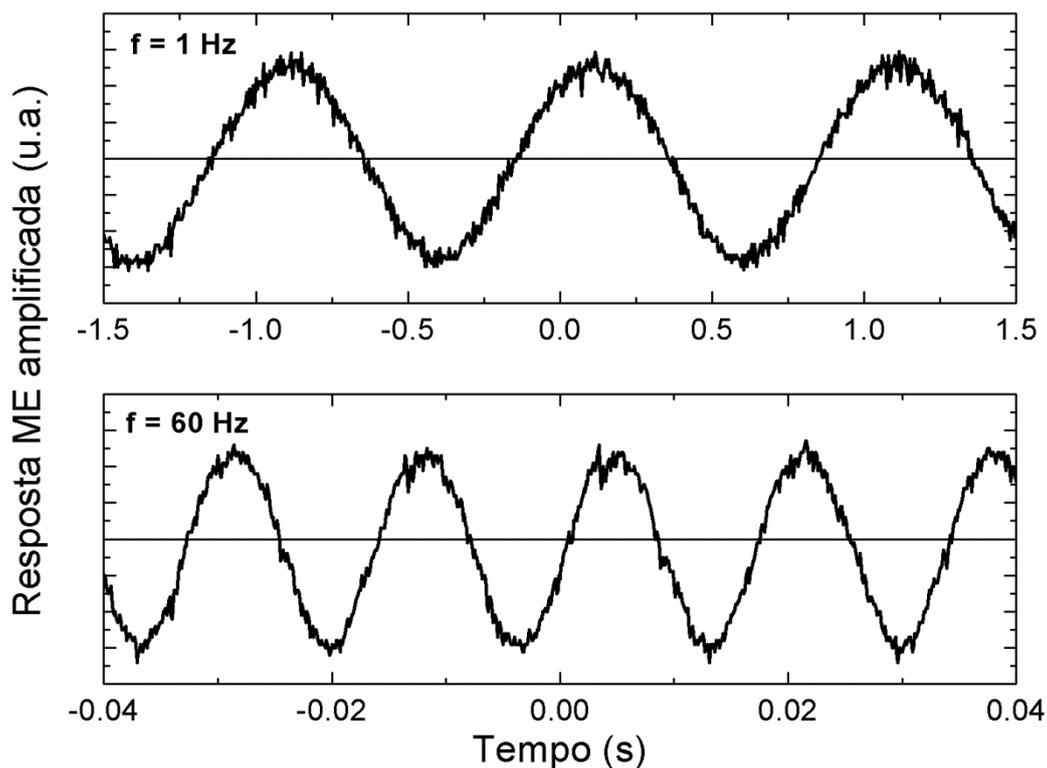


Figura 42: Leitura de campo magnético oscilante de baixa frequência (1 e 60 Hz) com o compósito laminar ME.

Com esses resultados foi possível constatar a funcionalidade de nosso sensor na detecção de campos magnéticos oscilantes, ou seja, observa-se uma resposta elétrica com a mesma forma de onda do campo magnético oscilante de baixa frequência que foi aplicado sobre o sensor. Os ruídos observados nessas curvas são provenientes principalmente do circuito eletrônico utilizado para amplificação e tratamento do sinal elétrico produzido pelo sensor, de modo que uma considerável redução desses ruídos pode ser realizado projetando um circuito eletrônico de maior precisão.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A liga de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$, próxima da estequiometria Ni_2MnGa , foi preparada com sucesso utilizando-se da técnica de moagem em altas energias, associada à metalurgia do pó, a qual demonstrou ser uma rota com baixo gasto energético e com a vantagem de obtenção de pastilhas com formatos pré-definidos. As caracterizações realizadas nessa liga revelaram propriedades físicas muito semelhantes às reportadas na literatura para esse tipo de material, de modo que ficou indiretamente comprovada a existência de uma magnetostricção em nosso material, ou melhor, uma deformação mecânica induzida por campo magnético.

Por outro lado, tornou-se evidente a existência do efeito magnetoelétrico extrínseco em cerâmicas puramente ferroelétricas quando essas são preparadas em forma de discos, com eletrodos metálicos em sua superfície, e dispostas em um campo magnético composto por uma componente estática e outra oscilante. Com essa mesma configuração, foi demonstrada a existência de uma sobreposição de efeitos magnetoelétricos (intrínseco e extrínseco) em cerâmicas multiferroicas, i.e., com ordenamento elétrico e magnético simultâneos.

Os compósitos laminares produzidos neste trabalho apresentaram alto acoplamento magnetoelétrico, demonstrando a viabilidade da utilização da liga de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ para tal propósito. Ainda assim, observou-se que esse acoplamento pode ser aumentado por meio da utilização da razão entre as espessuras das camadas magnetostritiva e piezolétrica, que pode maximizar a vibração mecânica do sistema. Em particular, o compósito laminar formado por $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$, apresentou um comportamento diferente do sinal da fase entre a resposta magnetoelétrica e o campo magnético oscilante aplicado, de forma que esse comportamento pôde ser relacionado ao efeito magnetoelétrico intrínseco da cerâmica multiferroica de BFPT-5L.

Por fim, o sensor de campo magnético magnetoelétrico e multifuncional construído com o compósito laminar $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$ apresentou propriedades muito semelhantes às daquelas dos sensores tipo Hall, com a vantagem de possuírem um menor custo de produção. Além disso, identificamos as potencialidades desse tipo de sensor na detecção de campos magnéticos da ordem de 10^{-13} T, que são aqueles envolvidos em fenômenos biomagnéticos. Contudo, para que esses sensores sejam empregados em aplicações médicas será necessária à realização de algumas modificações em suas dimensões, no seu

modo de operação, na intensidade do campo magnético oscilante de excitação, assim como no circuito eletrônico de aquisição e conversão dos dados do sensor.

A seguir, enumeraremos as perspectivas de trabalho decorrentes da realização deste trabalho de tese, como segue:

- Investigar as condições de preparação (tempo de moagem, tempo de tratamento, etc.) das ligas de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ visando a otimização de sua deformação mecânica induzida por campo magnético.
- Determinar a razão entre as espessuras dos constituintes (camada magnetostritiva e piezolétrica) que otimiza o acoplamento magnetoelétrico dos compósitos formados por $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z$ e cerâmicas piezolétricas.
- Investigar, com maior rigor, os mecanismos físicos que proporcionam ao compósito laminar $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{BFPT-5L}$ um comportamento diferenciado em relação ao compósito $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z/\text{PZT-5A}$.
- Construir compósitos laminares que operem no modo $L_m\text{-}L_p$ e *push-pull* para o desenvolvimento de sensores magnetoelétricos com maior sensibilidade.
- E, por último, desenvolver aplicações práticas e testar as potencialidades dos sensores magnetoelétricos multifuncionais produzidos.

BIBLIOGRAFIA

[1] H. P. Baltes, e R. S. Popovic, “*Integrated semiconductor magnetic field sensors*”, Proceedings of the IEEE, **74**, 1107 (1986).

[2] Haliday, D.; Resnick, R. *Fundamentos de Física*, volume 3: *Eletromagnetismo*. 8^a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 395.

[3] P. Ripka, “*Review of fluxgate sensors*”, Sensors and Actuators A, **33**, 129 (1992).

[4] P. Ripka, “*Race-track fluxgate with adjustable feedthrough*”, Sensors and Actuators, **85**, 227 (2000).

[5] D. J. Mapps, “*Magneto-resistive sensors*”, Sensors and actuators A, **59**, 9 (1997).

[6] S. Andreev, e P. Dimitrova, “*Anisotropic-magneto-resistance integrated sensors*”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **7**, 199 (2005).

[7] P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso, e F. Cardoso, “*Magneto-resistive sensors*”, Journal of Physics: Condensed Matter, **19**, 165221 (2007).

[8] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, e J. Clarke, “*Superconducting quantum interference devices - state of the art and applications*”, Proceeding of the IEEE, **92**, 1534 (2004).

[9] Catalogo de pontas de prova Hall, Disponível em www.lakeshore.com , Acesso em 22 de novembro de 2012.

[10] S. Dong, J. Zhai, F. Bai, J. F. Fang, D. Viehland, “*Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient*”, Applied Physics Letter, **87**, 062502 (2005).

[11] D. B. Araújo, A. A. O. Carneiro, E. R. Moraes, e O. Baffa. “*Biomagnetismo Nova interface entre a física e a biologia*”, Ciência Hoje, **26**, 24 (1999).

[12] M. J. G. Trindade, “*A magnetoencefalografia – aplicações clínicas*”, Acta Médica Portuguesa”, **17**, 231 (2002).

[13] F. E. Smith, P. Langley, P. V. Leeuwen, B. Hailer, L. Trahms, U. Steinhoff, J. P. Bourke, e A. Murray, “*Comparison of magnetocardiography and electrocardiography: a study of automatic measurement of dispersion of ventricular repolarization*”, Europace Society of Cardiology, **8**, 887 (2006).

[14] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H. Kim, “*Magneto-electric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials*”, Journal of Electroceramics, **8**, 107 (2002).

[15] P. Curie, J. Physique 3e series, **3**, 393 (1894).

[16] L.D. Landau and E. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media* (1960).

-
- [17] I.E. Dzyaloshinskii, “*On the magneto-electrical effect in antiferromagnetics*”, Soviet Physics JETP-USSR, **10**, 628 (1960).
- [18] D.N. Astrov, “*The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*”, Soviet Physics JETP-USSR, **11**, 708 (1960).
- [19] G.T. Rado, e V.J. Folen, “*Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains*”, Physical Review Letters, **7**, 310 (1961).
- [20] M. Fiebig, “*Revival of the magnetoelectric effect*”, Journal of Physics D: Applied Physics, **38**, R123 (2005).
- [21] J. Van Den Boomgarf, A. M. J. G. Van Run, e J. Van Suchtelen, “*Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites*”, Ferroelectrics, **10**, 295 (1976).
- [22] M.B. Kothale, K.K. Patankar, S.L. Kadam, V.L. Mathe, A.V. Rao, e B.K. Chougule, “*Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper–cobalt ferrite + barium lead titanate composites*”, Materials Chemistry and Physics, **77**, 691 (2002).
- [23] S.L. Kadam, K.K. Patankar, V.L. Mathe, M.B. Kothale, R.B. Kale, B.K. Chougule, “*Electrical properties and magnetoelectric effect in $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4 + Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$ composites*”, Materials Chemistry and Physics, **78**, 648 (2003).
- [24] J. Y. Zhai, N. Cai, L. Liu, Y. H. Lin, e C. W. Nan, “*Dielectric behavior and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Co-ferrite particulate composites*”, Materials Science and Engineering, **B99**, 329 (2003).
- [25] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, e H. E. Kim, “*Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites*”, Japanese Journal of Applied Physics, **40**, 4948 (2001).
- [26] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O’Handley, e T. A. Lograsso, “*6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga*”, Applied Physics Letter, **77**, 886 (2000).
- [27] K. Mori, e M. Wutting, “*Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites*”, Applied Physics Letters, **81**, 100 (2002).
- [28] N. Cai, J. Zhai, C. –W. Nan, Y. Lin, e Z. Shi, “*Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites*”, Physical Review B, **68**, 224103 (2003).
- [29] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, e R. Srinivasan, “*Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides*”, Physical Review B, **64**, 214408 (2001).

-
- [30] K. S. Chang, M. Aronova, O. Famodu, I. Takeuchi, S. E. Lofland, “Multimode quantitative scanning microwave microscopy of insitu grown epitaxial $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ composition spreads”, Applied Physics Letters, **79**, 441 (2001).
- [31] S. Dong, J. F. Li, e D. Viehland, “Characterization of magnetoelectric laminate composites operated in longitudinal-transverse and transverse–transverse modes”, Journal Applied Physics, **95**, 2625 (2004).
- [32] Y. Lin, N. Cai, J. Zhai, G. Liu, e C.-W. Nan, “Giant magnetoelectric effect in multiferroic laminated composites”, Physical Review B, **72**, 012405 (2005).
- [33] S. Dong, J.-F. Li, e D. Viehland, “A longitudinal-longitudinal mode TERFENOL-D/Pb(Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$)O $_3$ -PbTiO $_3$ laminate composite”, Applied Physics Letters, **85**, 5305 (2004).
- [34] T. H. O’Dell, *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media* (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 306.
- [35] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, G. S. Kumar, e T. Bhimasankaram, “An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect”, Bulletin of Materials Science, **21**, 251 (1998).
- [36] G. V. Duong, R. Groessinger, M. Schoenbart, D. e B. Basques, “The lock-in technique for studying magnetoelectric effect”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **316**, 390 (2007).
- [37] J. –P. Rivera, “A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics”, The European Physical. Journal B, **71**, 299 (2009).
- [38] D. R. Tilley, e J. F. Scott, “Frequency dependence of magnetoelectric phenomena in $BaMnF_4$ ”, Physical Review B, **25**, 2351 (1982).
- [39] B. Guiffard, J.-W. Zhang, D. Guyomar, L. Garbuio, P.-J. Cottinet, e R. Belouadah, “Magnetic field sensing with a single piezoelectric ceramic disk: Experiments and modeling”, Journal of Applied Physics, **108**, 094901 (2010).
- [40] M. Zeng, S. W. Or, e H. L. W. Chan, “Large magnetoelectric effect from mechanically mediated magnetic field-induced strain effect in Ni–Mn–Ga single crystal and piezoelectric effect in PVDF polymer”, Journal of Alloys and Compounds, **490**, L5 (2009).
- [41] M. Zeng, S. W. Or, e H. L. W. Chan, “Magnetic Field-Induced Strain and Magnetoelectric Effects in Sandwich Composite of Ferromagnetic Shape Memory Ni-Mn-Ga Crystal and Piezoelectric PVDF Polymer”, IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, **57**, 2147 (2010).

-
- [42] R. H. Wang, M. Q. Zhao, G. J. Zhang, e G. Liu, “*Influence of mechanical failure on the magnetoelectric response of magnetostrictive/piezoelectric multiferroic composite*”, Journal of Materials Science, **45**, 4490 (2010).
- [43] M. Zeng. S. W. Or, e H. L. W. Chan, “*Effect of phase transformation on the converse magnetoelectric properties of a heterostructure of Ni_{49.2}Mn_{29.6}Ga_{21.2} and 0.7PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.3PbTiO₃ crystals*”, Applied Physics Letters, **96**, 182503 (2010).
- [44] M. Y. Teferi, V. S. Amaral, A. C. Lourenco, S. Das, J. S. Amaral, D. V. Karpinsky, N. Soares, N. A. Sobolev, A. L. Kholkin, e P. B. Tavares, “*Magnetoelectric coupling in multiferroic heterostructure of rf-sputtered Ni–Mn–Ga thin film on PMN–PT*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **324**, 1882 (2012).
- [45] J. Enkovaara, A. Ayuela, A. T. Zayak, P. Entel, L. Nordstrom, M. Dube, J. Jalkanen, J. Impola, R. M. Nieminen, “*Magnetically driven shape memory alloys*”, Materials Science and Engineering A, **378**, 52 (2004).
- [46] R. C. O’Handley, “*Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys*”, Journal of Applied Physics, **83**, 3262 (1998).
- [47] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, e V. K. Lindroos, “*Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys*”, Journal of Applied Physics, **95**, 8074 (2004).
- [48] V.A. Chernenko, “*Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys*”, Scripta Materialia, **40**, 523 (1999).
- [49] S.K. Wu, e S.T. Yang, “*Effect of composition on transformation temperatures of Ni-Mn-Ga shape memory alloys*”, Materials Letters, **57**, 4291 (2003).
- [50] X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel, e G. Williams, “*Influence of the nature of the magnetic phase transition on the associated magnetocaloric effect in the Ni-Mn-Ga system*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **293**, 854 (2005).
- [51] S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti, S. Bhardwaj, N. P. Lalla, A. M. Awasthi, V. Sathe, D. M. Phase, P. K. Mukhopadhyay, D. Pandey, e S. R. Barman, “*Structural studies of Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga by powder x-ray diffraction and total energy calculations*”, Physical Review B, **75**, 104107 (2007).
- [52] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, e E. Cesari, “*Crystal Structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*”, Acta Materialia, **48**, 3027 (2000).
- [53] Y.V.B. de Santanna, M.A.C. de Melo, I.A. Santos, A.A. Coelho, S. Gama, e L.F. Cótica, “*Structural, microstructural and magnetocaloric investigations in high-energy ball milled Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga powders*”, Solid State Communications, **148**, 289 (2008).
- [54] I. Babita, M. M. Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, e S. Ram, “*Phase transformation and magnetic properties in Ni–Mn–Ga Heusler alloys*”, Journal of Alloys and Compounds, **432**, 23 (2007).

-
- [55] V.F. Freitas, L. F. Cótica, I. A. Santos, D. Garcia, e J. A. Eiras, “*Synthesis and multiferroism in mechanically processed BiFeO₃-PbTiO₃ ceramics*”, Journal of the European Ceramic Society, **31**, 2965 (2011).
- [56] L. F. Cótica, F. R. Estrada, V. F. Freitas, G. S. Dias, I. A. Santos, J. A. Eiras, e D. Garcia, “*Ferroc states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds*”, Journal of Applied Physics, **111**, 114105 (2012).
- [57] V. F. Freitas, I. A. Santos, E. Botero, B. M. Fraygola, D. Garcia, e J. A. Eiras, “*Piezoelectric Characterization of (0.6)BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃ Multiferroic Ceramics*”, Journal of the American Ceramic Society, **94**, 754 (2011).
- [58] D. Berlincourt, and H. H. A. Krueger, Technical Publication, TP-266.
- [59] J. Tafur, A. P. Herrera, C. Rinaldi, e E. J. Juan, “*Development and validation of a 10kHz–1MHz magnetic susceptometer with constant excitation field*”, Journal of Applied Physics, **111**, 07E349 (2012).
- [60] R. R. Souza, “*Susceptômetro para medidas automáticas da susceptibilidade magnética AC*”, Instituto de Física e Química de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 1992.
- [61] P.K. Gallagher, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Science B. V. Amsterdam (1998).
- [62] B. C. Cullity, “*Elements of X-Ray diffraction*”, [S.I.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [63] W. J. Callister, “*Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*”, Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [64] R. A. Young, “*The Rietveld method. International union of crystallography*” [S.I.]: Oxford University, 1993.
- [65] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, e A. Y. Takeuchi, “*Técnicas de magnetometria*”, Revista Brasileira de Ensino de Física, **22**, 406 (2000).
- [66] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beamland, Electron Microscopy and Analysis, 3^o E. Taylor & Francis, London (2001).
- [67] P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, e K. R. A. Ziebeck1, “*The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound*”, Journal of Physics: Condensed Matter, **14**, 10159 (2002).
- [68] B. D. Cullity, e C. D. Graham, “*Introduction to magnetic materials*”, IEEE Press Editorial Board, Canada 2009.

-
- [69] G. A. Alanko, A. Thurber, C. B. Hanna, e A. Punnoose, “*Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in SnO₂*”, Journal of Applied Physics, **111**, 07C321 (2012).
- [70] X. X. Zhang, C. Witherspoon, P. Mullner, e D. C. Dunand, “Effect of pore architecture on magnetic-field-induced strain in polycrystalline Ni–Mn–Ga”, Acta Materialia, **59**, 2229 (2011).
- [71] D. Z. Montanher, V. F. Freitas, J. R. D. Pereira, L. F. Cótica, D. Garcia, J. A. Eiras, e I. A. Santos, “*Overlap of the intrinsic and extrinsic magnetoelectric effects in BiFeO₃-PbTiO₃ compounds: potentialities for magnetic-sensing applications*”. No Prelo.
- [72] S. Anupinder, G. Arti, e R. C. Ratnamala, “*Enhanced magnetoelectric coefficient (α) in the modified BiFeO₃-PbTiO₃ system with large La substitution*”, Applied Physics Letters, **93**, 022902 (2008).
- [73] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, e V. V. Kokorin, “*Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals*”, Applied Physics Letters, **69**, 1966 (1996).
- [74] S. Dong, J. Zhai, J. F. Li, e D. Viehland, “Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites”, Applied Physics Letters, **88**, 082907 (2006).