Universidade Estadual de Maringá Pós Graduação em física

Julio Cesar Agreira Pastoril

PROPRIEDADES FERRÓICAS E MULTIFERRÓICAS EM COMPÓSITOS 1-3 PRODUZIDOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS MAGNETOSTRITIVAS E FIBRAS PIEZOELÉTRICAS.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá 20 de dezembro de 2019 Universidade Estadual de Maringá Pós graduação em Física

Julio Cesar Agreira Pastoril

PROPRIEDADES FERRÓICAS E MULTIFERRÓICAS EM COMPÓSITOS 1-3 PRODUZIDOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS MAGNETOSTRITIVAS E FIBRAS PIEZOELÉTRICAS.

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Doutor em Física

Banca Examinadora:

|--|

- Prof. Dr. Diogo Zampieri Montanher UTFPR
- Prof. Dr. Fernando José Gaiotto UNIOESTE/FOZ
- Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas UEM
- Prof. Dr. Anuar José Mincache UEM
- Prof. Dr. Paulo Willian C. Sarvezuk UTFPR/CM (Suplente)
- Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias UEM (Suplente)

Maringá

20 de dezembro de 2019

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

Γ

	 Magnetoelétrico (compósito). 2. Piezoeletricidade (fibra). 3. Multiferróico. 4. Detector campo magnético. 5. Nanopartículas magnetostritivas. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título. CDD 23.ed. 530.412
	Maringá, PR, 2020. 139 f.: il. color., figs., tabs. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.
P293p	Pastoril, Julio Cesar Agreira Propriedades ferróicas e multiferróicas em compósitos 1-3 produzidos a partir de papopartículas magnetostritivas e fibras piezoelétricas / Julio Cesar Agreira Pastoril

Rosana de Souza Costa de Oliveira - 9/1366

Aos meus pais, Vanderlei e Cícera que, por muitas vezes, se doaram e renunciaram aos seus sonhos, para que eu e meus irmãos pudéssemos realizar os nossos, a minha dedicatória com amor e gratidão.

"Não existe caminho para a felicidade. A felicidade é o caminho" Mahatma Gandhi

"Mas os que esperam no Senhor renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão."

Isaías 40:31.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

A Ele que me capacita para encarar as adversidades impostas pela vida; me fortalece nos momentos em que me sinto fraco; me dá coragem nos momentos em que tenho medo;

Aos meus pais, por me ensinar o verdadeiro significado do amor. Pai e mãe, cada um dentro de sua particularidade, vocês me ensinaram que os grandes valores da vida estão na preciosidade dos detalhes. Sou extremamente grato pelos sacrifícios em prol da minha vida, da vida dos meus irmãos e de nossa família. Nunca faltaram esforço, nem oração.

Aos meus irmãos, por me ensinar o real significado de uma amizade. Guilherme e Juliana, agradeço pela amizade sincera de vocês que muito me ensina. Aprendo todos os dias com vocês;

A minha avó, por tudo. Vó, agradeço à senhora por ser esse pedaço do Céu aqui na terra. Cada cafezinho, feito com amor e adoçado com muito carinho. Nossas conversas cheias risos, cumplicidade e paciência;

A todos os meus familiares, em especial, meu tio Adilson, *in memorian*, por confiarem em mim, fortalecendo - me dentro de cada abraço e dos carinhos sinceros;

A todos os meus amigos, pelo carinho e amizade. Pela paciência ao longo desses anos em compreender minhas ausências e por todo o conhecimento transmitido;

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica e sua família. A ele agradeço pela amizade, humildade e paciência. Sou grato pela dedicação na orientação e pelo conhecimento transmitido ao longo dos anos;

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pelo conhecimento transmitido.

Aos Daniel M. Silva e Prof. Dr. Diogo Z. Montanher, pela amizade, discussões e ajuda sempre oportuna.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais com quem tive a oportunidade de trabalhar nos últimos 4 anos;

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, por todo o suporte nas análises de microscopia e pela sala de estudos;

Aos professores, técnicos e funcionários do DFI-UEM;

A Mônica, funcionária da pós - graduação em física, pela dedicação, ajuda e prontidão para resolver eventuais problemas de ordem burocrática neste período;

As instituições de fomento à pesquisa, CAPES, CNPq e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Resumo

Muitas aplicações tecnológicas, entre elas as da área de diagnósticos médicos, dependem da detecção de campos magnéticos. Sensores de campos magnéticos de alta sensibilidade baseados no fenômeno da supercondutividade (funcionam em baixas temperaturas) são os mais utilizados atualmente. Neste contexto, os compósitos magnetoelétricos surgem com grande potencial para resolver o problema com as baixas temperaturas necessárias para a detecção. Esta tese tem como propósito estudar e desenvolver compósitos magnetoelétricos a fim de serem utilizados como detectores de campos magnéticos contínuos e alternados de alta sensibilidade e em temperatura ambiente. Para isso foram preparados compósitos magnetoelétricos 1-3 utilizando nanopartículas de ferrita de cobalto e fibras de PZT como elementos precursores. Estes compósitos foram estudados utilizando caracterizações estruturais, magnéticas, dielétricas e magnetoelétricas. As análises estruturais confirmaram as características desejadas das nanopartículas de ferrita de cobalto, o caráter policristalino das fibras de PZT, além da incorporação dessas fibras pela resina. Nas medidas magnéticas das nanopartículas de $CoFe_2O_4$, notou-se um comportamento ferrimagnético em todas as temperaturas. Para as medidas dielétricas do compósito, foram observadas alterações na parte real da constante dielétrica e da tangente de perda em função da intensidade dos campos magnéticos contínuos e alternados e da frequência do campo elétrico. Para as medidas magnetoelétricas mostraram comportamentos histéricos do coeficiente magnetoelétrico, típicos destes materiais. Diante dos resultados obtidos, podemos afirmar que foi possível obter compósitos detectores de campo magnético contínuo explorando a conectividade entre materiais piezoelétricos e magnetoestritivos.

Abstract

This thesis aims to develop multifunctional magnetoelectric composites to be used as detectors of continuous and alternating magnetic fields of high sensitivity. Nowadays, high sensitivity magnetic sensors based on superconductivity (operate at low temperatures) are the most used. In this context, magnetoelectric composites appear as high potential to circumvent this low-temperature problem. In this work, magnetoelectric composites 1-3 were prepared using cobalt ferrite nanoparticles and PZT fibers as precursor elements. Techniques for structural and microstructural characterization were used to ensure the composition of materials and the conformation of composites. Magnetic and dielectric characterizations were used to study the ferroic behavior of individual elements and composites. Magnetodielectric and magnetoelectric characterizations were used to investigate the multiferroic properties of the materials. Structural and microstructural analyses confirmed the cobalt ferrite nanoparticles, the polycrystalline character of PZT fibers, and the incorporation of these fibers by the resin. For magnetic measurements of $CoFe_2O_4$ nanoparticles, ferrimagnetic behavior was observed at all temperatures studied. In the dielectric measurements of the composite, changes were observed in the real part of the dielectric constant and the loss tangent as a function of the intensity of the continuous and alternating magnetic fields, and the frequency of the electric field fE, described throughout the work. For the magnetoelectric measurements, typical hysteretic behavior of magnetoelectric materials was observed. Given the results obtained, it was possible to obtain multifunctional magnetoelectric composites that can be used as continuous magnetic field detectors exploring the connectivity between piezoelectric and magnetostrictive materials.

Lista de Figuras

1.1	Número de publicações envolvendo trabalhos sobre magnetoeletricidade por década. Dados obtidos utilizando "magnetoelectric" como palavra chave para a pesquisa no banco de dados <i>Web of Science</i> do portal da CAPES	
	(www.periodicos.capes.gov.br), acessado em Maio de 2019	11
2.1	Fontes de campos magnéticos gerado no corpo humano [1]	15
2.2	Densidade espectral de ruído em função da freqüência dos campos biomag- néticos e dos ruídos ambientais [1]	16
2.3	Momento magnético associado ao (a) momento angular orbital e (b) mo- mento angular de <i>snin</i>	19
2.4	Esquema ilustrativo da interação de supertroca. Em (a) e (b) entre íons	10
	de Mn^{+2} intermedida por um íon de O^{-2} [2].	21
2.5	Comportamento característico de um material diamagnético. Em (a) o alinhamento dos dipolos magnéticos e em (b) a curva do inverso da suscep-	
	tibilidade em função da temperatura [3]. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	22
2.6	Comportamento característico de um material paramagnético. Em (a) os dipolos magnéticos estão distribuídos de forma aleatória na ausência do campo; em (b) os dipolos se orientam parcialmente na direção do campo; em (c) a curva de magnetização em função do campo para diferentes tem- peraturas e em (d) a curva do inverso da susceptibilidade em função da	
	temperatura [3]	24
2.7	Ilustração esquemática de (a) domínio de um material ferromagnético ou ferrimagnético na qual as setas representam os momentos magnéticos dos átomos e (b) a variação gradual na orientação dos dipolos magnéticos ao	~~
20	longo das paredes de dominio. Figura adaptada de [4]	25
2.0	do campo magnético H para um material ferromagnético ou ferrimagné- tico. Em (a) é representado as configurações dos domínios magnéticos	
	durante vários estágios da magnetização e em (b) a representação do ciclo	0.0
2.9	da histerese completa. Figura adapatada de [4]	26
	da temperatura [5]	27

2.10	Comportamento característico de um material antiferromagnético. Em (a) é observada as sub-redes, designadas redes A e B, alinhadas de forma anti-	
	paralela e em (b) o comportamento da curva do inverso da susceptibilidade	
	magnética em função da temperatura [2]	28
2.11	Algumas das ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica sim-	29
2.12	Comportamento característico de um material ferrimagnético observando	20
	o alinhamento antiparalelo das sub-redes magnéticas e de diferentes inten- sidades de magnetização [6]	29
2.13	Curva típica de magnetização em função da temperatura para os materiais ferrimagnético e ferromagnético [6].	30
2.14	Ilustração da magnetostricção - Joule. Em (a) as mudanças na forma em resposta ao campo magnético H e em (b) a relação entre $\Delta L/L$ e H [7],	31
2.15	Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica ilustrada por Valasak [8]	32
2.16	Estrutura Perovskita do composto $PbTiO_3$. Simetria cúbica na fase para- elétrica o simetria tetragonal na fase forreclétrica [0]	22
2 17	Esquema ilustrativo dos domínios ferroelétricos em um material de polido-	ეე
2.11	mínios. Em (a) na ausência de um campo elétrico os domínios se encontram dispostos aleatoriamente; em (b) ao aplicar um campo elétrico, os domínios	
	se alinham na direção do campo e em (c) ao retirar o campo elétrico, os	
0.10	domínios permanecem orientados [9]	34
2.18	Orientação dos domínios ferroelétrico em um ciclo de histerese ferroelétrica	05
2.19	[9]	35
	ação do comprimento por unidade de area) o controla o strain (val- ação do comprimento por unidade de comprimento) ε , que é a contração (em vermelho). Nos materiais multiferróicos, a presença de duas ou mais ordens levam muitas vezes à interação entre elas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo mag- nético pode controlar a polarização P e um campo elétrico pode controlar	
	a magnetização M (flechas verdes). Adaptada da referência [10]	40
2.20	Ilustração dos tipos de conectividade em compósitos bifásico. Adaptado	18
2.21	Esquema ilustrativo com os três tipos de conectividade mais comuns: (a)	10
	composito particulado, (b) composito laminar, e (c) fibra/haste composito	40
2.22	Faixas de intensidade do campo magnético nos quais os principais tipos de sensores de campo magnético podem ser utilizados [13]	49 50
		50
3.1	Estrutura do tipo espinélio, adaptado de [14].	54
3.2 3.3	Diagrama de fases da solução $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ adaptada de [15] Estrutura Perovskita das cerâmicas piezoelétricas tipo PZT-5A (a) abaixo da temperatura de Curie, estrutura tetraédrica e (b) acima da temperatura	57
	de Curie, estrutura cúbica [16].	58
3.4	Esquema de preparação do compósito magnetoelétrico.	60

3.5	Esquema ilustrativo da preparação do dispositivo magnetoelétrico detector de campo magnético.	61
3.6	Dispositivo eletromagnético dector de campo magnético	61
4.1	Ilustração de uma colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem em altas energias [17]	63
4.2	Esquema ilustrativo da difração de raios X em um cristal [18]	64
4.3	Resultado de um difratograma de raios X [18]	65
4.4	Esquema ilustrativo dos sinais resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. Figura adaptada de [19]	66
4.5	Ilustração esquemática dos elementos básicos de um microscópio eletrônico de varredura. Figura adaptada de [19].	66
4.6	Ilustração esquemática dos elementos básicos de um microscópio eletrônico de transmissão. Figura adaptada de [19].	69
4.7	Sistema de polarização.	70
4.8	Esquema ilustrativo dos elementos básicos de um magnetômetro de amostra vibrante [20].	72
4.9	Esquema ilustrativo do magnetômetro de amostra vibrante utilizado neste trabalho	73
4.10	Ilustração da configuração experimental para a medida magnetoelétrica direta [21]	74
4.11	Ilustração da configuração experimental para a medida magnetodielétrica adaptada de [21]	75
5.1	Difratograma de raios X da amostra de nanopartículas $CoFe_2O_4$ em temperatura ambiente.	77
5.2	Imagem de microscopia eletônica de varredura da amostra de nanopartícula $CoFe_2O_4$ em temperatura ambiente.	78
5.3	Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado em diferentes tem- peraturas.	79
5.4	Curvas de ZFC e FC com campo de 200 Oe para a amostra de ferrita de cobalto.	81
5.5	Derivada primeira das curvas de FC e ZFC das nanopartículas de ferrita de cobalto	81
5.6	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do PZT em uma análise de (a) vista superior e (b) da superfície	83
5.7	Análise de (a) MEV da região onde foi feito o EDS e (b) espectro de emissão de raios X característicos da fibra de PZT-5A.	85
5.8	Análises de microscopia eletrônica de varredura do compósito. (a), (b)	87
5.9 5.10	Análises de microscopia eletrônica de varredura do compósito. (a) e (b) (a) imagem de TEM do compósito, (b) EDS indicando a composição de	88
	Ferro e (c) a composição de Cobalto.	89
5.11	(a) EDS da composição de Chumbo (b) EDS indicando a composição de Titanato e (c) a composição de Zircônio.	90
5.12	Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da frequên- cia do campo elétrico para a amostra contendo 16 fibras de PZT sem a aplicação do campo magnético	01
		51

5.13	Comportamento da tangente de perda em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 16 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético	09
5.14	Comportamento da parte real constante dielétrica em função da frequên-	. 92
0.11	cia do campo elétrico para a amostra contendo 25 fibras de PZT sem a	
	aplicação de campo magnético.	93
5.15	Comportamento da tangente de perda em função da frequência do campo	
	elétrico para a amostra contendo 25 fibras de PZT sem a aplicação de	
	campo magnético.	94
5.16	Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da frequên- cia do campo elétrico para a amostra contendo 130 fibras de PZT sem a	05
517	aplicação de campo magnetico.	95
0.17	elétrico para a amostra contendo 130 fibras de PZT sem a aplicação de	06
5.18	Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a amostra	. 90
	contendo 16 fibras não polarizado eletricamente	. 97
5.19	Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	16 fibras não polarizadas eletricamenter.	98
5.20	Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnetico continuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	10 noras. A tensão aplicada no composito para o processo de polarização foi do 1500 V	00
5 21	Comportamento da variação de $ta\delta$ em função da frequência do campo	. 99
0.21	elétrico, do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a	
	amostra contendo 16 fibras. Tensão aplicada no PZT para polarizar foi de	
	1500 V	100
5.22	Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico,	
	do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a amostra	
	contendo 25 fibras.	101
5.23	Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	100
5.04	25 fibras.	102
5.24	Comportamento da variação ε' em função da frequencia do campo eletrico,	
	campo magnetico continuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 25 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo do polarização	
	25 noras. A tensão aplicada no composito para o processo de polarização elétrica foi de 1500 V	103
5 25	Comportamento da variação tas em função da frequência do campo elétrico	105
0.20	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	25 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização	
	elétrica foi de 1500 V.	104
5.26	Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	130 fibras não polarizadas eletricamente.	105

5.27	Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	130 fibras não polarizadas eletricamente.	106
5.28	Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	130 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização	
	elétrica foi de 1100 V	107
5.29	Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico,	
	campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo	
	130 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização	
	elétrica foi de 1100 V.	108
5.30	(a) Esquema ilustrativo do posicionamento do compósito em relação aos	
	campos AC e DC; (a) asurvas de α_{ME} em função dos campos H_{DC} e do	
	H_{AC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz	
	para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as	
	linhas de campo geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem	
	direção paralela às fibras de PZT.	110
5.31	(a) Esquema ilustrativo do posicionamento do compósito em relação aos	
	campos AC e DC; (b) as curvas de α_{ME} em função dos campos H_{DC} e do	
	H_{AC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz	
	para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as	
	linhas de campo geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem	
	direção perpendicular às fibras de PZT.	111
5.32	(a) Esquema ilustrativo do posicionamento do compósito em relação aos	
	campos AC e DC; (b) as curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para	
	o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o	
	campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de	
	campo magnético geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem	
	direção de 45° com as fibras de PZT	112
5.33	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25	
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,	
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo geradas entre	
	os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção paralela as fibras de PZT	.113
5.34	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25	
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,	
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético	
	geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção perpen-	
	dicular as fibras de PZT.	114
5.35	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25	
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,	
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético	
	geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tives sem direção de $45^{\rm o}$	
	com as fibras de PZT.	115
5.36	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130	
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,	
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético	
	geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tives sem direção de $0^{\rm o}$ com	
	as fibras de PZT.	116

5.37	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético
	geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 90°
	com as fibras de PZT
5.38	Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130
	fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} ,
	quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético
	geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 45°
	com as fibras de PZT
5.39	Compósito contendo 25 fibras e frequência de 100 Hz do campo magnético. 119
5.40	Compósito contendo 25 fibras. Campos magnéticos H_{AC} e H_{DC} fazendo
	45ž com o comprimento dos PZTs
5.41	Compósito contendo 25 fibras. Campos magnéticos H_{AC} e H_{DC} foram
	aplicados paralelos ao comprimemnto dos PZTs
5.42	Medidas de B_m e U_m em função da distância
5.43	Medidas de \mathbf{U}_m em função da distância e da orientação da polarização elétrica 122
5.44	Ajuste matemático aos valores experimentais de B_m
5.45	Ajuste matemático aos valores experimentais de U_m
5.46	Ajuste matemático aos valores experimentais de B_m e U_m

Lista de Tabelas

2.1	Acoplamento entre ordens ferróicas e multiferróicas [22]	41
3.1	Propriedades típicas de cerâmicas piezoelétricas 5A usadas para fibras e compósitos medidos à temperatura ambiente. Tabela fornecida por SMART MATERIAL CORP	56

Sumário

Re	esum	0		ii
A	bstra	ct		iii
Li	sta d	le Figu	iras	1
Li	sta d	le Tabe	elas	7
1	Intr	odução	0	10
	1.1	Motiva	ação do trabalho	. 10
	1.2	Objeti	vos gerais e específicos	. 12
	1.3	Organ	ização da tese	. 13
2	Fun	damen	itação teórica	14
	2.1	A físic	a e a biologia	. 14
	2.2	Materi	iais magnéticos	. 17
		2.2.1	Interações magnéticas	. 19
		2.2.2	Ordenamentos magnéticos	. 22
		2.2.3	Magnetostricção	. 30
	2.3	Ferroe	létricos	. 32
		2.3.1	Piezoeletricidade	. 36
	2.4	Materi	iais Multiferróicos e suas Multifuncionalidades	. 39
		2.4.1	O efeito magnetoelétrico	. 42
		2.4.2	Acoplamento magnetoelétrico	. 44
		2.4.3	Compósitos Magnetoelétricos	. 45
		2.4.4	Conectividade	. 48
		2.4.5	Sensores de campo magnético	. 50
3	Mat	teriais	e métodos de preparação	53
0	3.1	Fase n	nagnetostrictiva: ferritas	53
	0.1	311	Ferrita de cobalto - $CoFe_2Q_4$. 54
		3.1.2	Síntese de $CoFe_2O_4$. 55
	3.2	Fase P	Piezoelétrica: PZT - The Navy Type	. 55
	J. _	3.2.1	The Navy Type II: PZT - 5A	. 55
	3.3	Resina	$E_{\text{Dox}i} \dots $. 58
	3.4	Prepar	ração dos compósitos - CFO/PZT	. 59

	3.5	Preparação do dispositivo detector de campo magnético	60		
4	Téc	nicas experimentais de caracterização	62		
	4.1	Moagem em Altas Energias	62		
	4.2	Difratometria de raios X	64		
	4.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	65		
	4.4	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	68		
	4.5	Polarização dos elementos piezoelétricos	70		
	4.6	Permissividade dielétrica	71		
	4.7	Magnetômetro de amostra vibrante	72		
	4.8	Medidas magnetoelétricas	74		
	4.9	Medidas magnetodielétricas	75		
5	Res	Resultados e discussões			
5.1 Ferrita de cobalto					
		5.1.1 Difração de raios X	76		
		5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão - TEM	77		
		5.1.3 Análises magnéticas	78		
	5.2	Fibras de PZT	82		
		5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	82		
		5.2.2 Espectro de raios X característicos - EDS	84		
	5.3	Compósitos magnetoelétricos	86		
		5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	86		
		5.3.2 Análises magnetodielétricas	91		
		5.3.3 Análises magnetoelétricas	.09		
		5.3.4 Teste de detecção de campo magnético	.21		
6	Con	nclusão 1	25		
Re	Referências Bibliográficas 127				

Capítulo

Introdução

1.1 Motivação do trabalho

A história da humanidade nos mostra que o progresso das civilizações sempre esteve atrelado ao desenvolvimento de novos materiais capazes de trazer benfeitorias nos métodos de produção da época, tendo como objetivo as melhorias em suas condições de vida. Ao longo da história, podemos observar a articulação entre o processo civilizatório e o desenvolvimento de novos materiais, vez que nos referimos aos vários períodos históricos de acordo com o tipo de material utilizado para a manufatura de ferramenta da época: idade da pedra; idade do bronze; idade do ferro, etc. A partir dos anos 50, tendo em vista a grande relevância socioeconômica para as gerações passadas, a ciência dos materiais surge como disciplina independente. Atualmente, século XXI, a ciência dos materiais relaciona conceitos de diversas áreas, tais como a física, química, matemática, economia, ciências da computação e até mesmo a biologia, o que a torna uma disciplina multidisciplinar.

O cenário tecnológico em que vivemos muito se deve às descobertas da ciência dos materiais, em especial os materiais multifuncionais. Nesse contexto, uma abordagem promissora para desenvolver materiais multifuncionais está em combinar, em um único material, diferentes propriedades físicas. O desenvolvimento desses novos materiais tem sido uma das chaves para as inovações tecnológicas presentes nos dias de hoje. Sendo assim, uma classe de materiais surge com grande potencial para aplicações futuras: materiais multiferróicos que apresentam propriedades magnetoelétricas (ME). Os materiais multiferróicos são multifuncionais por excelência, uma vez que são materiais que possuem simultaneamente duas ou mais ordens ferróicas - de forma bastante simples, podemos concluir que um material ferróico é aquele que apresenta um alinhamento espontâneo e inversível [23]. Já os materiais magnetoelétricos são aqueles que proporcionam a conversão de propriedades magnéticas em propriedades elétricas e, consequentemente, energia magnética em energia elétrica ou vice - versa.

Os multiferróicos são uma classe de matérias que vêm sendo explorados cada vez mais, pois conseguem englobar, em um único material, tanto propriedades elétricas, como magnéticas ou elásticas. A coexistência das fases elétricas e magnéticas, acopladas no material magnetoelétrico, possibilita o desenvolvimento de componentes eletrônicos inteligentes e multifuncionais. A fim de tornar real tal possibilidade, esforços significativos foram realizados para tentar compreender a ciência por trás do comportamento ME [24]. O interesse científico e tecnológico acerca dos magnetoelétricos foi sendo despertado ao longo do tempo e esse fato pode ser observado em um gráfico do número de publicações por década de trabalhos/artigos tendo "magnetoelectric" como palavra chave. A Figura 1.1 ilustra o número de publicações encontradas no banco de dados da Web of Science acessado pelo portal da CAPES. É possível observar indícios de crescimento já no final do século passado, passando de 82 publicações na década de 60 a 538 na década de 90. Esses números são ainda mais expressivos no início dos anos 2000, cerca de 3003 publicações. De 2010 até 2019, os números somam mais de 12 mil artigos publicados até a data da pesquisa.



Figura 1.1 – Número de publicações envolvendo trabalhos sobre magnetoeletricidade por década. Dados obtidos utilizando "magnetoelectric" como palavra chave para a pesquisa no banco de dados Web of Science do portal da CAPES (www.periodicos.capes.gov.br), acessado em Maio de 2019.

Esse aumento no número de publicações, principalmente a partir dos anos 2000, foi em decorrência das descobertas e aperfeiçoamentos de técnicas necessárias para obtenção desses materiais magnetoelétricos. A princípio, os materiais multiferróicos utilizados restringiam-se a materiais monofásicos, todavia, esses materiais são difíceis de serem obtidos, além de apresentarem respostas magnetoelétricas em baixas temperaturas. Os materiais compósitos, que combinam dois ou mais materiais com propriedades ferróicas, surgem como alternativa para driblar as limitações dos materiais monofásicos. Sendo assim, a origem do efeito ME pode ocorrer de duas maneiras: (i) intrínseco, propriedade dos materiais monofásicos e (ii) extrínseco, pela combinação de dois ou mais materiais que apresentem fases distintas (compósitos).

As aplicações de materiais que apresentam essas propriedades são inúmeras. Dentre as diversas aplicações dos materiais ME e de grande potencial futuro estão os sensores magnetoelétricos, tais como: leitores de cartões magnéticos; detectores de metais e do campo magnético terrestre; medidor de corrente elétrica, entre outras. Dessas aplicações destacam-se as biomagnéticas, as quais tratam de medições dos campos magnéticos gerados por seres vivos, que, por sua vez, podem auxiliar no entendimento de sistemas biofísicos, assim como realizar diagnósticos e desvendar novas terapias. Dentro das aplicações biomagnéticas, as áreas de pesquisa de maior notoriedade são o cardiomagnetismo e neuromagnetismo, bem como a detecção de contaminantes magnéticos pelo corpo humano (partículas ferromagnéticas alojadas no pulmão de pessoas expostas a ambientes insalubres) [25]. O cardiomagnetismo, em princípio, refere-se à detecção, análise e interpretação dos campos magnéticos gerados pela atividade elétrica do coração, proveniente do fluxo de correntes iônicas (p.ex. Na^+ , $K^+ \in Ca^{2+}$). A técnica de magnetocardiografia (MCG) permite diagnosticar fontes de arritmia, hipertrofia do átrio e/ou ventrículo, entre outras anomalias do coração [26]. O neuromagnetismo, por sua vez, é o fenômeno ligado à produção de campo magnético proveniente de atividades elétricas cerebrais, no qual utiliza-se da técnica de magnetoencefalografia (MEG) para localização de regiões funcionais do córtex cerebral e também a avaliação da integridade das vias de transmissão de sinais, sendo possível a localização de atividade epiléptica, por exemplo [27].

Desse modo, pode-se distinguir dois grupos de aplicações utilizando sensores magnetoelétricos (SME): i) uma aplicação direta, no qual a grandeza física a ser determinada é o campo magnético. São exemplos de aplicações direta dos SME: a detecção do campo magnético terrestre, a leitura de discos, fitas e cartões magnéticos, entre outros e ii)uma aplicação indireta, em que a propriedade magnética é utilizada como um meio intermediário para a detecção de sinais não magnéticos. São exemplos de aplicações indiretas dos SME: a detecção de fluxo de corrente elétrica, sensores de deslocamento mecânico (linear e angular), entre outros.

1.2 Objetivos gerais e específicos

Considerando esse panorama e o grande potencial das aplicações práticas dos compósitos magnetoelétricos, este trabalho tem como principais objetivos a produção, caracterização e investigação das propriedades físicas de um compósito magnetoelétrico a fim de construir um sensor multifuncional de campo magnético.

Para se alcançar os objetivos principais, alguns passos intermediários são necessários e estão reportados a seguir: obtenção do composto $CoFe_2O_4$ nanoestruturado e monofásico por meio da técnica de moagem em altas energias; caracterizações estruturais e magnéticas do composto $CoFe_2O_4$ nanoestruturado e monofásico; obtenção do compósito magnetoelétrico com conectividade 1-3 ao combinar a $CoFe_2O_4$ e fibras micrométricas de PZT-5A; caracterizações estruturais, magnetoelétricas e magnetodielétricas do compósito; caracterização do dispositivo detector de campo magnético diante da aplicação de campos AC e DC.

1.3 Organização da tese

No capítulo 2, iniciaremos com uma revisão bibliográfica pertinente para o bom andamento dessa tese. Nesse capítulo será abordado conceitos relacionados a física na biologia, destacamos os campos magnéticos gerados por várias regiões do corpo humano. É apresentado também uma revisão histórica e conceitual a respeito dos materiais magnéticos, ferroelétricos e os multiferróicos. Além disso, é discutido sobre a magnetostricção e a piezoeletricidade, bem como suas causas e efeitos. A respeito dos multiferróicos, é dado destaque para os materiais magnetoelétricos na forma de compósitos e os tipos de conectividade entre as fases constituintes. Por fim, é comentado sobre os diversos tipos de sensores de campo magnéticos, evidenciando os sensores magnetoelétricos.

No capítulo 3, é feita uma exploração conceitual a respeito das fases constituintes do compósito, a ferrita de cobalto e o PZT -5A. É discutido, brevemente, a respeito da resina Epoxi e a sua importância para obtenção de um bom material compósito. Ainda nesse capítulo, é descrito sobre a preparação do dispositivo detector de campos magnéticos.

As técnicas experimentais de caracterização são apresentadas no capítulo 4. Os resultados e as discussões surgidas são exibidas no capítulo 5. Por fim, capítulo 6, é feita a conclusão e as propostas para as perspectivas futuras.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Neste capítulo, serão explanadas algumas definições de propriedades físicas relevantes para o desenvolvimento dessa tese. Serão destacados os primeiros sensores de campo magnético que foram aplicados em meios biológicos, dando ênfase ao magnetocardiograma e o magnetoencefalograma. Busca-se compreender os sensores de campo magnético já utilizados, suas limitações e a importância de se desenvolver novos sensores magnéticos alternativos e de alta sensibilidade: os sensores magnetoelétrico.

2.1 A física e a biologia

Existe uma relação muito grande entre a física e a biologia, em especial entre o magnetismo e os organismos - não só o homem, mas também animais e plantas - que compõem áreas de pesquisas muito promissoras, a magnetobiologia e o biomagnetismo. Enquanto a magnetobiologia investiga os efeitos causados nos seres vivos em decorrência da ação de um campo magnético externo, o biomagnetismo ocupa-se da medida direta de campos magnéticos gerados por organismos vivos e até mesmo por marcadores inseridos nestes organismos [26].

As primeiras atividades bioelétricas mensuradas associadas ao corpo humano datam 1887, com a criação do primeiro eletrocardiograma. Na década de 1930, são registradas as primeiras medições de atividades elétricas no estômago - eletrogastrograma, responsáveis pelo relaxamento e contração do seu músculo. Na mesma década, surgem os primeiros relatos de detecção da atividade elétrica cerebral - eletroencefalograma [28]. A detecção de campos magnéticos associados ao corpo humano, por sua vez, surgiram apenas algumas décadas depois, em virtude da maior complexidade tecnológica, por se tratar de intensidades de campos muito baixas.

A detecção de campos magnéticos gerados pelo corpo humano é de grande importância para diversas áreas clínicas e algumas aplicações práticas merecem destaque: concentração de partículas magnéticas alojadas no pulmão (magnetopneumografia - campo magnético gerado na ordem de 10^{-9} T); atividade elétrica dos tubos gastro-intestinal (magnetogastrografia e magnetoenterografia - campo magnético gerado na ordem de 10^{-11} T); atividade elétrica do músculo esquelético (magnetomiografia - campo magnético gerado na ordem de 10^{-11} T); movimento ocular (magnetooculograma - campo magnético gerado na ordem de 10^{-11} T); atividade cardíaca (magnetocardiografia - campo magnético gerado na ordem de 10^{-11} T) atividade cerebral (magnetoencefalografia - campo magnético gerado na ordem de 10^{-12} T); músculo cardíaco fetal (magnetocardiografia fetal - campo magnético gerado na ordem de 10^{-12} T); resposta evocada ¹ visual ou auditiva. É possível observar que, a maioria dos campo magnéticos gerados pelos seres humanos (campos biomagnéticos) possuem intensidade na região de 10^{-9} a 10^{-12} [26] [28] [29]. Essas e outras possíveis aplicações relacionadas à detecção dos campos magnéticos gerados pelo ser humano são ilustrados na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Fontes de campos magnéticos gerado no corpo humano [1].

Medir os campos magnéticos biológicos sem blindagem eletromagnética não é algo fácil. Essa tarefa é dificultada pela baixa intensidade dos campo magnéticos gerados pelo corpo humano e pela presença de outros de maior intensidade, tais como, o campo magnético terrestre e os gerados pela rede elétrica, chamados de ruídos ambientais. Na Figura 2.2 é ilustrada a densidade espectral de ruído (dado em $fT/Hz^{1/2}$) e freqüência dos campos biomagnéticos registrados por magnetocardiografia (MCG), magnetoencefalografia (MEG), magnetocardiografia fetal (MDGf), magnetopneumografia (MPG) e magnetoenterografia (MENG), e dos ruídos magnéticos gerados por diversos aparelhos (carros, elevadores, ventiladores etc.), pelo campo magnético terrestre e pela rede elétrica (picos em 60 Hz e 120 Hz).

As áreas de pesquisas que apresentam maiores potenciais para futuras aplicações são as de cardiomagnetismo e as de neuromagnetismo, abordadas a seguir.

O cardiomagnetismo refere-se à detecção, análise e interpretação de campos magnéticos gerados por atividades elétricas do coração. Em 1963, Baule e McFee [30] publicaram um artigo em que relatam a medição de campos magnéticos gerados pelo coração. Utilizando

 $^{^{1}}$ A resposta evocada ou potencial evocado é o sinal elétrico registado no sitema nervoso, após estimulação dos orgãos sensoriais



Figura 2.2 – Densidade espectral de ruído em funçao da freqüência dos campos biomagnéticos e dos ruídos ambientais [1].

fios de cobre envoltos em um material magnético (ferrita) no formato de duas bobinas, para criar o primeiro magnetocardiograma (MCG)e, afastados de ruídos urbanos, eles mediram a atividade cardíaca de um ser humano. Como parte de seus trabalhos, eles propuseram diferentes tipos de medições, bem como as diferentes geometrias para o envolvimento do fio de cobre no material magnético. Safonov et al. e Cohen, em 1967, realizaram, pela primeira vez, medições dentro de um laboratório no qual o paciente e o dispositivo envolto por bobinas foram colocados dentro de uma câmara blindada.

Nesse contexto, cercado de expectativas, surge o primeiro sensor SQUID - *superconductiong Quantum Interference Device*, o mais sensível transdutor de campo magnético em sinal elétrico. Hoje, existem basicamente dois tipos de sensores SQUIDs, de acordo com o tipo de resfriamento, uma vez que níveis criogênicos são exigidos: os resfriados por Nitrogênio líquido (*High Temperature Superconductors* - HTS) e os resfriados por Hélio líquido (*Low Temperature Superconductors* - LTS).

No ano de 1970, Cohen et al [31] realizam as primeiras medições de magnetocardiograma utilizando esses SQUIDs em câmaras magnéticamente blindadas. Ainda na década de 1980, os primeiros estudos combinando as medidas de magnetocardiograma e eletrocardiograma foram realizadas, a fim de gerar mapas de campo magnético (MFM -*Magnetic Field Map*). Por meio dos mapas de campo magnético, é possível identificar prováveis patologias cardíacas [32]. O uso destes sensores traz benefícios significativos, tais como: localização não invasiva da atividade cardíaca, detecção e caracterização de doenças isquêmicas do coração, estudo de atividades cardíacas de fetos, etc. Contudo, se torna uma técnica dispendiosa, uma vez que, além do sofisticado sistema de refrigeração a temperaturas criogênicas das bobinas supercondutoras e o consumo elevado de Hélio ou Nitrogênio líquido, uma sala de blindagem magnética é necessária, a fim de minimizar toda e qualquer interferência externa, pois se trata de um equipamento extremamente sensível. Todos esses fatores elevam significativamente o custo [27].

O neuromagnetismo consiste em detectar, analisar e interpretar campos magnéticos gerados por atividades elétricas cerebrais.

Os campos magnéticos cerebrais são menos intensos que os cardíacos e foram medidos, pela primeira vez, ao redor da cabeça humana, por meio do magnetoencefalograma (MEG), no final da década de 70 [33]. Quatro anos após as primeiras medidas, Cohen [34] conseguiu obter uma relação sinal/ruído bastante satisfatória do ritmo alfa e atividade elétrica anormal de um indivíduo com epilepsia utilizando os sensores SQUIDs. [34].

O magnetoencefalograma é uma técnica similar ao eletroencefalograma (EEG) e são utilizadas no diagnóstico e acompanhamento clínico, bem como em casos de epilepsia, infecções e lesões vasculares cerebrais, dilatação intercraniana, desordens do sono, etc. Além de serem técnicas com elevada resolução temporal, da ordem de milissegundos, são completamente não invasivas. Porém, apresentam diferenças quanto ao método de medida. Enquanto o eletroencefalograma recorre à utilização de eletrodos aplicados na superfície do crânio, com auxílio de um gel condutor, possibilitando a medição das diferenças de potenciais sobre a superfície, o magnetocardiograma, por sua vez, permite a medição de campos magnéticos extracranianos com o auxilio de um sistema colocado próximo à superfície [27].

2.2 Materiais magnéticos

A história dos materiais magnéticos começa a ser escrita a partir da descoberta de uma rocha formada por óxido de ferro (Fe_3O_4), o primeiro material com comportamento magnético conhecido pelo homem, em uma pequena cidade da Grécia chamada de Magnésia. Em razão da localidade, a rocha recebeu o nome de magnetita. Ainda que com um passado histórico bastante desconhecido, o que se sabe é que a capacidade de atrair outros metais é conhecida há mais de 2500 anos. O primeiro estudo científico sobre o magnetismo foi feito pelo inglês Willian Gilbert (1540 - 1603), ao publicar seu livro on the magnetic em 1600. Um outro grande passo importante que culminou em aplicações práticas dos materiais magnéticos é atribuído a H. Oersted, no ano de 1825, ao observar o surgimento de campos magnéticos a partir da corrente elétrica [35].

Compreender os mecanismos internos, bem como aqueles responsáveis pelo comportamento magnético dos materiais, se torna relavante para difundir melhor o estudo proposto neste trabalho. A seguir, faremos uma breve introdução das teorias que descrevem a origem microscópica do magnetismo, tal como as interações magnéticas no interior do material e os possíveis ordenamentos.

O magnetismo: conceitos

Antes de adentrar nas causas da origem do magnetismo, é conveniente definir algumas grandezas fundamentais.

Uma das formas de diferenciar a natureza magnética de um material é saber como este se comporta quando submetido a um campo magnético \mathbf{H} e, dependendo do comportamento da magnetização \mathbf{M} , podem ser classificados como sendo: diamagnético, paramagético e ferromagnético; antiferromangético e ferrimagnético - haja vista que existem outras ordens magnéticas, tais como os superparamagnéticos e os metamagnéticos que não serão abordadas neste trabalho. A magnetização é uma propriedade intrínseca do material, uma vez que depende do momento magnético individual dos átomos e de como estes interagem entre si. Uma outra forma é a indução magnética **B**, equivalente à densidade de fluxo magnético no interior do material quando este é submetido a um campo magnético **H**. A relação entre o campo magnético, magnetização e a indução magnética pode ser dada pela equação abaixo

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{2.1}$$

no qual μ_0 é a *permeabilidade magnética no vácuo*. As propriedades magnéticas de uma substância não são caracterizadas apenas pela magnitude da magnetização **M** ou da indução magnética **B**, mas também pela forma com que elas variam com o campo magnético **H**. A razão entre essas duas quantidades é chamado de *susceptibilidade magnética* e pode ser escrita como na equação

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \tag{2.2}$$

a susceptibilidade magnética mensura a capacidade que um determinado material tem em magnetizar-se sobre a ação de um campo magnético. Outra grandeza relevante é a *permeabilidade magnética* que é dada pela razão entre indução magnética e o campo magnético, descrito matematicamente abaixo:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \tag{2.3}$$

a permeabilidade magnética mensura o campo magnético contido no interior do material.

Uma outra forma de abordarmos os materiais magnéticos a fim de classificá-los de maneira bastante simples é analisar o comportamento da curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura. O comportamento da curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura é característico e individual de cada ordem magnética e pode ser obtida a partir da curva de magnetização em função da temperatura, conforme será visto na seção 2.2.1.

O magnetismo: um olhar microscópico

A natureza magnética dos materiais só pôde ser compreendida graças aos expressivos avanços das teorias quânticas, em razão da sua origem a nível molecular. Ao considerar átomos livres, o movimento dos elétrons ao redor do núcleo atômico contribuem para o momento magnético total do átomo de duas formas: a primeira está associada ao movimento orbital do elétron ao redor do núcleo, ou seja, o momento angular orbital, ilustrado na Figura 2.3a. O momento magnético de um elétron proveniente desse movimento depende do estado eletrônico ocupado pelo elétron, definido pelos números quânticos azimutais, l. O número quântico l pode assumir os valores inteiros l = 0, 1, 2, 3..., n-1, referentes aos níveis eletrónicos s, p, d, f, respectivamente.

A relação matemática que expressa o valor absoluto do momento magnético orbital $\mu_{orbital}$ é dado por [36]:

$$\mu_{orbital} = \mu_b \sqrt{l(l+1)} \tag{2.4}$$

sendo μ_b o magneton de Bohr, quantidade fundamental do magnetismo. A segunda contribuição está associada ao fato de o elétron possuir momento angular intrínseco, conhecido como momento angular de spin, Figura 2.3b. O spin do elétron é caracterizado pelo número quântico de spin, s, podendo assumir apenas dois valores, $s = \pm 1/2$ indicando o sentido de rotação do elétron sobre seu eixo interno. A expressão matemática que relaciona o momento magnético de spin com o número quântico s é descrito pela equação abaixo [36].

$$\mu_{spin} = \mu_b g_e \sqrt{s(s+1)} \tag{2.5}$$

no qual g_e é o fator giromagnético e seu valor é de aproximadamente 2.



Figura 2.3 – Momento magnético associado ao (a) momento angular orbital e (b) momento angular de spin.

Ao descrever a origem atômica do magnetismo, devemos considerar os movimentos orbitais e de spin bem como as interações entre eles. Essas interações podem gerar diferentes tipos de ordenamentos, ou seja, comportamentos magnéticos provenientes do alinhamento dos momentos magnéticos existentes no material. Algumas das diferentes interações e os diferentes tipos de ordenamento magnético serão analisados a seguir.

2.2.1 Interações magnéticas

As interações entre os dipolos magnéticos que dão origem aos diversos tipos de ordenamentos podem ocorrer, pelo menos, de três formas: i) interação simples entre dois dipolos magnéticos, ii) interação de troca direta, caso não haja necessidade de um átomo intermediador e iii) interação de troca indireta ou supertroca, aquelas que ocorrem de longo alcance sendo necessário a intermediação de átomos vizinhos.

Interação dipolo - dipolo

A energia de interação entre dois dipolos magnéticos depende da distância e grau de alinhamento entre eles. Esta energia pode ser escrita matematicamente da seguinte forma:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\overrightarrow{\mu_1} \cdot \overrightarrow{\mu_2} - \frac{3}{r^2} (\overrightarrow{\mu_1} \cdot \overrightarrow{r}) (\overrightarrow{\mu_2} \cdot \overrightarrow{r}))$$
(2.6)

sendo $\mu_1 e \mu_2$ os momentos de dipolos e \overrightarrow{r} o vetor distância entre eles. Por se tratar de uma interação muito fraca para gerar qualquer tipo de resposta macroscópica, contribuindo quase que de forma insignificante com os ordenamentos magnéticos, a interação dipolo-dipolo é facilmente inibida por outras interações como, por exemplo, as interações de troca.

Interação de troca direta

Ao tentar compreender a origem física do campo molecular, Heisenberg, em 1928, demonstrou que o fenômeno puramente quântico "*exchange forces*" ou forças de troca seria responsável pelos ordenamentos dos momentos de dipolo em materiais magnéticos. As forças de troca são resultado direto do princípio de exclusão de Pauli; juntamente com a sobreposição da parte espacial das funções de onda dos átomos vizinhos. Se dois elétrons possuem spins antiparalelos, eles podem ocupar o mesmo orbital, o que acarreta na sobreposição espacial das funções de onda, gerando um aumento da repulsão eletrostática entre eles. Por outro lado, dois elétrons com spins paralelos ocupam orbitais diferentes, de tal modo que, a repulsão eletrostática entre os elétrons seja reduzida. Contudo, a orientação dos spins contribui para a parte espacial da função de onda dos elétrons, sendo determinante na energia de interação Coulombiana do sistema.

O termo "troca" surge em razão do fato dos elétrons serem indistinguíveis, pois quando dois elétrons estão orbitando muito próximos é preciso considerar a possibilidade de trocarem de lugar. A energia de troca para um sistema de n elétrons é definida pela configuração de spins paralelos ou antiparalelos, e o valor esperado pode ser calculado pelo hamiltoniano abaixo:

$$H = -\sum_{i < j} J_{ij} \widehat{S}_i \times \widehat{S}_j \tag{2.7}$$

sendo J_{ij} a integral de troca que descreve o acoplamento entre os momentos magnéticos dos spins $i \in j$ que, por sua vez, são representados pelos operadores $\widehat{S}_i \in \widehat{S}_j$. Se J > 0, o alinhamento paralelo dos *spins* será favorecido, nesse caso temos o ordenamento ferromagnético. Caso contrário, J < 0, o alinhamento antiparalelo dos *spins* será preferível e um ordenamento antiferromagnético é observado. Em alguns materias magnéticos se faz necessário considerar um mecanismo de troca indireto ou, também conhecido, como supertroca.

Interação de troca indireta ou supertroca

As interações de supertroca ou troca indireta são aquelas interações de longo alcance, uma vez que os elementos envolvidos estão distantes uns dos outros. Esse tipo de interação ocorre comumente em óxidos a partir das interações magnéticas intermediadas por átomos vizinhos. Os íons de metais que possuem momentos magnéticos se encontram muito distantes uns dos outros prejudicando ou até mesmo inibindo a interação direta entre eles. Nestes casos, as interações ocorrem de forma indireta por meio de íons não magnéticos vizinhos. Um exemplo salutar e de certa forma bastante didático para ilustrar a interação de supertroca é o composto MnO. Ao considerar um par de íons Mn^{+2} desalinhados, segundo a regra de Hund², e que se encontram distantes de um íon de O^{-2} , tendo este

 $^{^{2}}$ A regra de Hund é composta por três leis empíricas capazes de determinar a distribuição dos elétrons em camadas que se encontram semipreenchidas que resultam em momento angular e de *spin* não nulo

um elétron com spin "up" e um spin "down" e momento magnético nulo, como visto na Figura 2.4a. Um íon de Mn^{+2} com spin "up" se aproxima do íon de O^{-2} provocando um deslocamento contrário do spin "up" deste, pois spins paralelos se repelem uns dos outros. Se o outro íon de Mn^{+2} se aproxima pelo lado oposto, este será forçado a adquirir uma configuração de spin "down", alinhando-se para baixo, como ilustrado na Figura 2.4b e a nova configuração resulta em um comportamento antiferromagnético. A intensidade da interação entre os íons metálicos depende do ângulo \widehat{AOB} e é geralmente maior quando o ângulo é de 180° (M - O - M colinear) [2].



Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da interação de supertroca. Em (a) e (b) entre ions de Mn^{+2} intermedida por um ion de O^{-2} [2].

2.2.2 Ordenamentos magnéticos

Os diferentes tipos de interações magnéticas acarretam em uma série de ordenamentos magnéticos de diferentes respostas macroscópicas do material. Alguns desses ordenamentos, tais como o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo serão abordados de forma sucinta, a seguir.

Diamagnetismo

Os diamagnéticos são substâncias que exibem, assim dizendo, magnetismo negativo. Embora formado por átomos que não possuem momento de dipolo magnético líquido (ie., todos os orbitais estão preenchidos, não tendo elétrons desemparelhados), quando exposto a um campo externo, os elétrons orbitantes se alinham em sentido oposto, em uma direção antiparalela ao campo aplicado. O alinhamento dos elétrons não são permanentes, haja vista que, ao retirar o campo, eles retornam para a configuração inicial, momento de dipolo nulo. Como os materiais diamagnéticos não possuem dipolo magnético, eles não são afetados pela mudança de temperatura [3].

Algumas das características básicas de um material diamagnético são ilustradas na Figura 2.5. Por primeiro, na Figura 2.5a, é observado um esboço de uma rede de átomos de um material diamagnético na qual são representados por bolas abertas indicando a ausência de dipolo magnético. Na Figura 2.5b, trata-se da curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura onde é possível observar que esta é sempre constante e negativa, característica relevante na identificação de um composto diamagnético.



Figura 2.5 – Comportamento característico de um material diamagnético. Em (a) o alinhamento dos dipolos magnéticos e em (b) a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura [3].

Paramagnetismo

Os paramagnéticos são formados por átomos que apresentam momento magnético resultante diferente de zero, pois os momentos magnéticos angular e de spin dos elétros não se anulam. Por não interagirem, os momentos magnéticos de um material paramagnético não possuem direção preferencial de alinhamento, permanecendo distribuídos de forma aleatória e, como consequência, uma magnetização resultante não nula é observada. Quando submetido a um campo magnético externo, a tendência é que cada momento atômico se alinhe na direção do campo, estabelecendo aumento da susceptibilidade magnética. Todavia, a agitação térmica dos átomos se opõem a essa tendência fazendo com que os momentos magnéticos percam a sua direção preferencial de ordenamento, resultando em um alinhamento parcial na direção do campo, magnetização líquida positiva. Portanto, o aumento da temperatura resulta em uma diminuição da susceptibidade magnética. Na ausência do campo, os momentos atômicos retornam à sua configuração inicial. [3].

A aleatoriedade dos momentos magnéticos de uma rede cristalina de átomos para um material paramagnético, na ausência do campo externo, é observado na Figura 2.6a. Na Figura 2.6b, os dipolos magnéticos tendem a se orientar na direção do campo magnético aplicado, resultando em um alinhamento parcial na direção deste. O comportamento da magnetização em função do campo aplicado é ilustrado na Figura 2.6c. Note que, à medida com que a temperatura aumenta a variação da magnetização em função do campo tornase cada vez mais linear. Já, na Figura 2.6d, é ilustrado o comportamento da curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. O crescimento linear da curva com o aumento da temperatura é associado a um maior grau de agitação térmica nos átomos, promovendo maior desordem dos momentos magnéticos nos materiais paramagnéticos.



Figura 2.6 – Comportamento característico de um material paramagnético. Em (a) os dipolos magnéticos estão distribuídos de forma aleatória na ausência do campo; em (b) os dipolos se orientam parcialmente na direção do campo; em (c) a curva de magnetização em função do campo para diferentes temperaturas e em (d) a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura [3].

Ferromagnetismo

Os ferromagnéticos podem ser definidos por apresentar magnetização espontânea intrínseca. Outra característica marcante é a capacidade desses em manter a sua magnetização resultante mesmo na ausência do campo magnética.

A energia dos ferromagnéticos pode ser descrita pelo Hamiltoniano

$$H = -\sum_{i < j} J_{ij} \widehat{S}_i \times \widehat{S}_j + g_j \mu_b \sum_i \widehat{S}_i . \overrightarrow{B}$$
(2.8)

sendo o primeiro termo referente à energia de troca e o segundo relacionado com a energia dos momentos magnéticos sob a influência de um campo magnético externo. Os átomos desses materiais possuem momentos de dipolo magnéticos individuais que interagem uns com os outros e isso faz com que possam manter a magnetização remanescente mesmo na ausência do campo magnético externo [37]. Estes materiais podem ser divididos em domínios magnéticos, regiões às quais os momentos magnéticos individuais de cada átomo encontram-se alinhados nas mesmas direções, Figura 2.7a, e por paredes de domínios, região de separação entre os domínios, em que a direção dos momentos magnéticos variam gradualmente, como mostrado na Figura 2.7b.



Figura 2.7 – Ilustração esquemática de (a) domínio de um material ferromagnético ou ferrimagnético na qual as setas representam os momentos magnéticos dos átomos e (b) a variação gradual na orientação dos dipolos magnéticos ao longo das paredes de domínio. Figura adaptada de [4].

A fim de minimizar a energia interna do sistema, os domínios magnéticos, na ausência de um campo externo, não possuem quaisquer preferência de alinhamento e essa aleatoriedade resulta em uma magnetização macroscópica nula. Sendo assim, o processo de magnetização de um material ferromagnético consiste em transformar um sistema de vários domínios magnéticos em um composto contendo apenas um único domínio, cujos dipolos magnéticos estejam todos orientados em uma mesma direção.

O processo de magnetização ocorre ao submeter o composto a um campo magnético externo promovendo o alinhamento dos dipolos magnéticos na direção do campo aplicado, aumentando a magnetização macroscópica do material, até atingir um limite de saturação. Depois de atingir o limite de saturação, ponto em que é chamado de magnetização de saturação, M_S , e o campo externo for removido, grande parte destes domínios magnéticos continuam alinhados em razão das interações entre os dipolos individuais dos átomos, gerando uma magnetização resultante (na ausência do campo) conhecida como magnetização remanescente, M_R [37]. Outro ponto merece destaque na análise do comportamento de um material ferromagnético, o ponto em que a magnetização volta a ser nula. Para que a magnetização macroscópica no material volte a ser nula é necessário a aplicação de um campo magnético externo no sentindo contrário, levando o material de um estado magnetizado para um estado de magnetização nula e o campo é chamado de campo coercitivo. A curva característica de um material ferromagnético é dada pelo comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado e está ilustrada na Figura 2.8 A Figura 2.8a, mostra a curva de um material não magnetizado. A curva começa na origem, onde os domínios magnéticos estão orientados de forma aleatória, de tal forma que não existe magnetização líquida ou global na amostra. À medida que o campo magnético é aplicado, os domínios magnéticos que se encontram alinhados ou praticamente alinhados na direção do campo, crescem às custas daqueles que se encontram alinhados em outros sentidos. Este processo continua até que haja um único domínio alinhado na direção do campo, atingindo a magnetização de saturação (M_S) [4].

Partindo da saturação, ponto S da Figura 2.8b, à medida que H é reduzido invertendo o sentido do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto inicial, criando, assim, um efeito conhecido como histerese, isto é, uma defasagem da magnetização M em relação ao campo H aplicado. No ponto R sobre a curva, campo magnético é igual a zero, existe uma magnetização residual chamada de remanência; o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo. A fim de eliminar a magnetização remanescente do material, um campo magnético em sentido contrário deve ser aplicado, chamado campo coercitivo representado pelo ponto C sobre a curva. Com a inversão do sentido do campo magnético, um novo ponto de saturação é atingido, ponto S'. Revertendo o sentido do campo novamente, até o ponto de saturação inicial, o ciclo de histerese se torna completo [4].



Figura 2.8 – Ilustração esquemática o comportamento da magnetização M em função do campo magnético H para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Em (a) é representado as configurações dos domínios magnéticos durante vários estágios da magnetização e em (b) a representação do ciclo da histerese completa. Figura adapatada de [4].

Na Figura 2.9a, é possível observar o comportamento característico dos momentos de dipolo magnético individuais dos átomos de um composto ferromagnético ao ser submetido a um campo magnético externo. A curva característica do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é ilustrada na Figura 2.9b na qual é observada a existência de uma temperatura crítica, (temperatura de Curie, T_C) onde o material deixa de ser ferromagnético e passa a ser paramagnético. Abaixo da temperatura de Curie, o material é encontrado em sua fase ferromagnética e acima dessa temperatura, o mesmo se encontra na fase paramagnética.



Figura 2.9 – Comportamento característico de um material ferromagnético. Em (a) é observado o alinhamento paralelo das sub-redes magnéticas e em (b) o comportamento da curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura [5].

Antiferromagnetismo

As substâncias antiferromagnéticas possuem momentos magnéticos individuais nos átomos, os quais encontram-se alinhados em uma mesma direção. Porém, ao analisar a rede magnética de um cristal antiferromagnético, é possível notar que ela se divide em duas sub-redes magnéticas idênticas intercaladas, designadas redes A e B, conforme ilustrada na Figura 2.10a. As sub-redes A e B apresentam momentos magnéticos opostos, alinhados de forma antiparalelas entre si. À medida que a temperatura é reduzida, a tendência ao antiparalelismo vai ficando cada vez mais intensa, tornando-se um arranjo antiparalelo perfeito em 0 K [2]. Os antiferromagnéticos exibem pequena susceptibilidade magnética, porém esse valor varia de maneira peculiar com a temperatura. A maneira com que o inverso da susceptibilidade varia com a temperatura é ilustrada na Figura 2.10b. O inverso da susceptibilidade diminui a maneira que a temperatura aumenta até atingir um valor crítico (temperatura de Néel, T_N), quando este passa a ser paramagnético e o inverso da susceptibilidade cresce linearmente com a temperatura.



Figura 2.10 – Comportamento característico de um material antiferromagnético. Em (a) é observada as sub-redes, designadas redes $A \in B$, alinhadas de forma antiparalela e em (b) o comportamento da curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura [2].

A temperatura de Néel, T_N , é definida como sendo a temperatura de transição antiferromagnético - paramagnético, ou seja, abaixo de T_N a substância é antiferromanética e acima apresenta comportamento paramagnético.

Existem formas distintas de arranjar as sub-redes magnéticas antiparalelamente em uma rede cristalina e, com isso, obter estruturas magnéticas distintas em materiais antiferromagnéticos. A Figura 2.11 mostra quatro ordenamentos antiferromagnéticos de diferentes estruturas magnéticas de uma rede cúbica simples.


Figura 2.11 – Algumas das ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica simples.

Ferrimagnetismo

De modo semelhante aos antiferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos também possuem momento magnético individual nos átomos em que todos estão alinhados na mesma direção e as sub-redes magnéticas alinhadas de forma antiparalelasdes. Contudo, as sub-redes apresentam intensidades de magnetização diferentes umas das outras resultando em uma magnetização total não nula, ilustrada na Figura 2.12. Com isso, os ferrimagnéticos exibem magnetização espontânea em temperatura ambiente as credenciando como industrialmente importante.



Figura 2.12 – Comportamento característico de um material ferrimagnético observando o alinhamento antiparalelo das sub-redes magnéticas e de diferentes intensidades de magnetização [6]

A curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o material ferrimagnético é levemente distinta da curva dos ferromagnéticos, como pode ser visto na Figura 2.13 [6].



Figura 2.13 – Curva típica de magnetização em função da temperatura para os materiais ferrimagnético e ferromagnético [6].

2.2.3 Magnetostricção

De modo geral, a magnetostricção combina duas propriedades físicas distintas: o magnetismo e a elasticidade e consiste, basicamente, na capacidade que alguns materiais têm em se deformarem na presença de um campo magnético externo. Trata-se, ainda, de uma propriedade intrínseca e invariante do material.

O fenômeno magneto-elástico aqui apresentado chamamos de magnetostricção e foi descoberto por James Joule em 1842 [38] como consequência da variação relativa das dimensões de uma barra de ferro ao ser submetida à aplicação de um campo magnético externo. O efeito inverso também pode ser observado, comumente chamado de efeito Villari (evidenciado por E. Villari [39] em 1865), é a capacidade de gerar um campo magnético a partir de uma deformação mecânica no material.

Os Efeitos Joule e Villari estão relacionados pela identidade termodinâmica abaixo:

$$\frac{1}{l}(\frac{dl}{dH})_{\sigma} = (\frac{dl}{d\sigma})_{H}$$

na qual $\sigma \in H$ são tensões mecânicas e o campo magnético, respectivamente.

A origem física da magnetostricção

As aparições do termo magnetostriction na literatura é dedicada à sua observação em diferentes materiais e suas aplicações. Tentativas de explicar a sua origem são raras, superficialmente descritivas e vagas. Todavia, é unânime a crença de que a magnetrostricção resulta da deformação elástica/distorção da rede cristalina forçada por interações magnéticas [40]. Outra importante conclusão é que a magnetostricção é um fenômeno anisotrópico, pois depende da direção em que o campo magnético (**H**) é aplicado em relação aos eixos cristalinos do material. A origem microscópica do efeito magnetostrictivo está diretamente relacionada ao acoplamento spin-orbita, ou seja, a interação entre os spins dos elétrons e o movimento orbital desses ao redor do núcleo atômico. Esta é outra unanimidade. Os elétrons em órbita estão fortemente acoplados à rede, um arranjo estrutural atômico. Chamaremos de acoplamento rede-órbita. A energia dos elétrons em torno do núcleo é diferente em cada região. Por exemplo, regiões onde há momento magnético a energia eletrônica é menor que as regiões onde o momento magnético resultante é nulo. Essa diferença energética faz com que os *spins* dos elétrons se alinhem no sentido do campo magnético modificando os orbitais dos elétrons ao redor do núcleo e, consequentemente, a distância entre os átomos, resultando numa deformação da rede em razão do forte acoplamento rede-órbita. A pequena variação no distanciamento entre os átomos na rede cristalográfica acarreta na deformação macroscópica.

A natureza macroscópica deste efeito é ilustrada na Figura 2.14. Uma haste de um material magnético de comprimento L é envolto por um fio no formato de uma bobina, por onde passa uma corrente elétrica, de modo que um campo magnético **H** seja produzido ao longo da haste. O comprimento da haste aumenta de uma quantidade ΔL , de tal forma que, a razão $\Delta L/L$ é chamado de coeficiente de deformação [7]. Sendo assim, é possível concluir que a magnetostricção é uma propriedade física com parâmetros que relacionam a estrutura atômica do material com propriedades magnéticas macroscópicas. Uma outra importante análise que pode ser feita na Figura 2.14a é que, além de um aumento no comprimento da haste na direção do campo aplicado, há, também, uma redução na largura e espessura da haste, direções perpendiculares a **H**, e como resultado disso, o volume da haste permanece quase inalterado [7].

A Figura 2.14b nos mostra, pelo menos, duas importantes características dos materiais magnetostritivos: primeiro, para valores relativamente altos para o campo magnético, a razão $\Delta L/L$ atinge um valor máximo e constante; por segundo, os valores de $\Delta L/L$ são sempre positivos, mesmo nos casos em que o campo aplicado tem sinal negativo [7].



Figura 2.14 – Ilustração da magnetostricção - Joule. Em (a) as mudanças na forma em resposta ao campo magnético \mathbf{H} e em (b) a relação entre $\Delta L/L$ e \mathbf{H} [7].

2.3 Ferroelétricos

Alguns aspectos históricos sobre a descoberta da ferroeletricidade merecem ser mencionados. No século XVII, Elie Seignette, um farmacêutico da cidade de La Rochelle, na França, preparou pela primeira vez o sal de Rochelle para fins medicinais. Estudos mais aprofundados no sal preparado por Seignette foram realizados pelos irmãos Curie, em 1880, o que desencadeou a descoberta do efeito piezoelétrico, efeito que será abordado nos capítulos seguintes. No ano de 1921, o físico americano Joseph Valasek [8], ao estudar as propriedades físicas do sal de Seignette ou sal de Rochelle, verificou que a polarização deste material poderia ser invertido pela presença de um campo elétrico externo. Este fenômeno recebeu o nome de eletricidade de Seignette. Anos mais tarde, mais precisamente no ano de 1945 e em analogia ao ferromagnetismo, o termo ferroelétrico passou a ser adotado, uma vez que os ciclos de histerese de ambos os fenômenos eram bastante similares. A Figura 2.15 ilustra o primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek e publicado em seu trabalho.



Figura 2.15 – Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica ilustrada por Valasak [8].

Em decorrência da baixa reprodutividade do sal de Rochelle, juntamente com a ausência de uma aplicação tecnologica imediata, poucos trabalhos tendo como objetivo o estudo da ferroeletricidade foram realizados. Somente a partir do ano de 1942, motivado pela descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário, esse quadro mudou, alavancando novas pesquisas nesta área visando possíveis aplicações na industria de componentes eletrônicos. A descoberta da ferroeletricidade no composto de titanato de bário $(BaTiO_3)$ possibilitou melhores compreensões, principalmente em razão da estrutura do composto que é do tipo Perovskita ABO_3 .

Nos dias de hoje, a evolução das técnicas de processamento de materiais ferroelétricos e o crescimento no número de aplicações tecnológicas são frutos do incansável estudo desse fenômeno. Essas descobertas e aperfeiçoamentos têm levado a uma revolução na área tecnológica de transdutores, sensores e atuadores utilizados em aplicações como microposicionadores, hidrofones e imagens de ultrassom.

Domínios ferrolétricos

A ferroeletricidade está diretamente ligada a não coincidência dos centros de cargas positivo e negativo, no qual esse deslocamento atômico do centro de simetria promove o surgimento de um dipolo elétrico em uma dada direção, resultando em uma polarização elétrica espontânea, na ausência de uma campo elétrico externo. A Figura 2.16 ilustra, como forma de exemplificar, a ausência do centro de simetria de cargas do composto $PbTiO_3$.



Figura 2.16 – Estrutura Perovskita do composto $PbTiO_3$. Simetria cúbica na fase paraelétrica e simetria tetragonal na fase ferroelétrica [9].

Na figura acima, temos a estrutura do composto $PbTiO_3$ em dois casos distintos: estrutura Perovskita com simetria cúbica totalmente simétrica, ocorre acima da temperatura de Curie, no qual o composto apresenta um comportamento paraelétrico e a estrutura Perovskita com simetria tetraédrica ocorre em temperatura ambiente, quando há um deslocamento do átomo de titânio (Ti^{4+}) no centro do octaedro de oxigênios (O^{2-}) . Esse deslocamento promove a falta de simetria da célula unitária que, por sua vez, faz surgir a polarização elétrica espontânea.

E possível observar diversas regiões de diferentes direções de polarização espontânea, regiões essas denominadas de domínios ferroelétricos. Ao expor o material a um campo elétrico, as distintas orientações de domínios se orientam na direção do mesmo, fazendo com que o material se torne polarizado. Após a remoção do campo, os domínios continuam orientados em razão da polarização espontânea remanescente, como pode ser visto na Figura 2.17.

Na representação da Figura 2.17a, é possível identificar regiões (ou domínios ferroelétricos) com diferentes sentidos de polarização, de tal modo que a polarização resultante do material seja nula. Ao expor o material a um campo elétrico, os domínios podem ser



Figura 2.17 – Esquema ilustrativo dos domínios ferroelétricos em um material de polidomínios. Em (a) na ausência de um campo elétrico os domínios se encontram dispostos aleatoriamente; em (b) ao aplicar um campo elétrico, os domínios se alinham na direção do campo e em (c) ao retirar o campo elétrico, os domínios permanecem orientados [9].

alinhados na mesma direção do campo, Figura 2.17b. Ao remover o campo, grande parte dos domínios tendem a permanecer orientados, visto na Figura 2.17c.

Vale ressaltar que se em um material houver apenas uma orientação para os domínios tem-se um único domínio ferroelétrico [9].

Quanto à sua origem, de um ponto de vista fenomenológico podemos atribuir ao sistema de polidomínios um estado de mínima energia e que ao aplicar um campo elétrico externo em um material ferroelétrico, os dipolos de todos os domínios se alinharam na mesma direção do campo se, e somente se, a energia fornecida ao material em decorrência do campo elétrico for suficiente para que esses domínios deixem o estado de mínima energia livre. A resposta dos domínios, mediante a aplicação de um campo elétrico, é discutida por meio de uma histerese ferroelétrica, propriedade inerente a materiais ferroelétricos, uma curva típica a qual é constituída pela dependência da polarização em função do campo.

Histerese ferroelétrica

Nos materiais ferroelétricos, os domínios interagem com o campo elétrico aplicado. A resposta destes domínios diante da ação do campo é representado de histerese ferroelétrica, ilustrada na Figura 2.18.

Em sua configuração inicial, os domínios ferroelétricos estão cada qual com sua orientação preferêncial (ponto O). Com a aplicação de um campo elétrico alternado (AC) de baixa intensidade, os domínios começam a se orientar na direção do campo (segmento OA), região na qual a depêndencia da polarização é linear com o campo elétrico aplicado. Ao passo que a intensidade do campo elétrico aumenta, os domínios continuam a se orientar na direção do campo enquanto a polarização aumenta agora de modo não linear (segmento AB). Em razão do alinhamento dos domínios no sentido do campo elétrico, a polarização aumenta até a polarização de saturação - P_S (ponto C), que corresponde à máxima orientação de um domínio. No ponto C, os domínios ferroelétricos estão todos alinhados na direção do campo e a curva OABC é chamada de ramo inicial da histerese ferroelétrica. Em seguida, o campo elétrico é removido. Todavia, muitos domínios per-



Figura 2.18 – Orientação dos domínios ferroelétrico em um ciclo de histerese ferroelétrica [9].

manecem orientados segundo a orientação imposta pelo campo, isso faz com que a curva de polarização retorne pelo segmento (CB) até o ponto D, chamado de polarização remanescente, ou seja, mesmo removendo o campo elétrico, uma polarização residual ainda é observada no material. Para remover a polarização residual é necessário a aplicação de um campo elétrico na direção contrária ao inicial, observado pelo segmento (DF). A intensidade do campo elétrico necessário para que a polarização seja igual a zero novamente (ponto F) recebe o nome de campo coercitivo (E_C). À medida que a intensidade do campo elétrico continua aumentando, a polarização de saturação é alcançada (ponto G) e o ciclo de histerese pode ser completado revertendo novamente o sentido do campo elétrico alternado aplicado.

De um modo geral, o ciclo de histerese é caracterizado pela reversibilidade da polarização, quando submetido a um campo elétrico externo, assim como uma polarização espontânea na ausência do campo. Com efeito, o que caracteriza um material ferroelétrico não é o fato de apresentar uma polarização espontânea, mas, sim, essa poder ser revertida pela aplicação de um campo externo.

2.3.1 Piezoeletricidade

De forma ampla, a piezoeletricidade pode ser entendida como sendo a capacidade de um material em exibir uma polarização elétrica, quando submetido a uma tensão mecânico. Da mesma forma, o fenômeno inverso também é observado: o material apresenta uma deformação mecânica na presença de um campo elétrico externo.

História

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880 pelos irmãos Jacques e Pierre Curie [41] ao verificarem que se certos cristais fossem submetidos a esforços mecânicos se tornariam eletricamente polarizados na mesma proporção. Para observar tal fenômeno, os irmãos Curie cortaram pedaços adequados de cristais de quartzo na forma de um paralelepípedo, depositaram filmes de metal em duas faces opostas obtendo, assim, um capacitor de placas paralelas. As faces paralelas com filmes metálicos foram ligadas eletricamente a um medidor de tensão e submetido a uma pressão mecânica, comprimindo o cristal de quartzo.

No ano seguinte à descoberta do efeito piezoelétrico direto, Lippmann [42] baseou-se em argumentos termodinâmicos e presumiu a existência do "efeito piezoelétrico inverso", isto é, aplicando uma tensão elétrica no cristal, ele irá mudar as suas dimensões. Sua presunção foi confirmada pelos irmãos Curie [43] ainda no mesmo ano, em 1881. Sendo assim, é possível concluir que a piezoeletricidade refere-se ao acoplamento linear entre o *stress* mecânico (tensão mecânica) e a polarização elétrica - efeito piezoelétrico direto ou entre o campo elétrico e o *strain* mecânico (deformação mecânica) - efeito piezoelétrico inverso -. O crescente aumento do interesse científico nesses materiais se deve ao grande potencial em aplicações em sistemas de transdutores eletromecânicos.

A primeira aplicação prática de um elemento piezoelétrico é atribuída a Paul Langevin [44], ao desenvolver um sonar durante a primeira guerra mundial, utilizando cristais de quartzo acoplados a materiais metálicos a fim de gerar ultrassom na faixa de dezenas de kHz's. Diversas outras áreas exploram o efeito piezoelétrico tais como, a medicina aparelhos de ultrassom e eletroterapia -, balanças, sensores e/ou atuadores, transformadores, gerador de energia, na música - como amplificadores sonoros -, e em diversas outras áreas onde tal efeito seja útil [45]. Em cada telefone celular, em cada computador, nos aparelhos de GPS, relógios de pulso, nos carros fabricados, após os anos 2000, e diversos outros equipamentos passaram a utilizar, pelo menos, um cristal de quartzo que oscila, e por meio do efeito piezoelétrico, um sinal elétrico é gerado e serve como base para medidas altamente precisas do tempo.

Equações que regem o efeito piezoelétrico

Um fator necessário para o ocorrência do fenômeno piezoelétrico é a falta de um centro de simetria, desta forma, todos os materiais piezoelétricos são anisotrópicos. Um sistema piezoelétrico é constituído pelo acoplamento de dois sistemas físicos, um mecânico e outro elétrico e as equações que representam esse efeito elétro-mecânico, geralmente, são expressas em relação a seis componentes tensoriais das variaveis elásticas, stress (T_q) e strain (S_p) e três componentes vetoriais das váriaveis elétricas, campo elétrico (E_j) e deslocamento elétrico (D_j) . Na notação usada, $p \in q$ indicam componentes tensoriais de segunda ordem e são numeradas de 1 a 6, e os subscritos $i \in j$ são numerados de 1 a 3, indicando componentes vetoriais. Dessa forma, em cada uma dessas equações temos um conjunto de seis equações elásticas (correspondente a p = 1 a 6) e três equações elétricas (correspondente a i = 1 a 3) [46].

$$S_p = \sum_{q=1}^{6} s_{pq}^E T_q + \sum_{j=1}^{3} d_{jp} E_j$$
(2.9)

$$D_{j} = \sum_{q=1}^{6} d_{jq}^{E} T_{q} + \sum_{i=1}^{3} \varepsilon_{ij}^{T} E_{j}$$
(2.10)

na qual s_{pq}^E e d_{iq}^E são os coeficientes elástico e piezoelétrico a campo elétrico constante, respectivamente, d_{jp} a constante piezoelétrica e ε_{ij}^T a permissividade dielétrica a tensão constante e . As equaçãos que regem a relação eletro-mecânica dos piezoelétricos podem ser descritas por equações tensoriais, como no caso acima e também de forma simplificada, utilizando notação matricial, pelas equações abaixo:

$$D = dT + \varepsilon^T E \tag{2.11}$$

$$S = s^E T + dE \tag{2.12}$$

Sendo: D o vetor deslocamento; E o campo elétrico; d a constante piezoelétrica; T a tensão mecânica; S a deformação mecânica; ε^T a permissividade dielétrica a tensão elétrica constante; s^E o coeficiente elástico à campo elétrico constante;

De acordo com a equação (2.11), é possível obter um deslocamento elétrico induzido em um material piezoelétrico por meio de uma tensão mecânica, T, ou por um campo elétrico, E, aplicado no material. A equação (2.12), por sua vez, informa que é possível obter uma deformação mecânica, S, em um material piezoelétrico mediante a aplicação de uma tensão mecânica ,T, ou por um campo elétrico aplicado.

As constantes dielétricas e de carga piezoelétrica

Um material dielétrico ou isolante é aquele que não conduz cargas elétricas. Todavia, quando um dielétrico é submetido à ação de um campo elétrico externo, os elétrons são deslocados em relação à sua posição de equilíbrio e a esse fenômeno damos o nome de polarização. Os dielétricos podem armazenar energia, em seu interior, diferente dos materiais isolantes que não apresentam cargas líquidas em seu interior.

Algumas propriedades de meios dielétricos submetidos a campos elétricos externos e variáveis no tempo podem ser melhores compreendidos ao introduzir alguns parâmetros que estão diretamente relacionados à estrutura atômica e ao movimento de cargas no material em razão da polarização. Um desses parâmetros é a permissividade relativa ou simplesmente constante dielétrica, ε . A constante dielétrica é uma grandeza complexa e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon" \tag{2.13}$$

em que ε' é a parte real, ou seja, resposta em fase com o sinal da excitação e a ε " parte imaginaria, fora de fase. A parte imaginaria da constante dielétrica pode ser entendida como sendo um fator de perdas dielétricas, representando pela tangente de perda, como segue abaixo:

$$tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{2.14}$$

a tangente de perda pode ser entendida como sendo a dissipação de energia durante a orientação dos dipolos no processo de polarização.

A constante de carga piezoelétrica (d_{ij}) , por sua vez, é a constante de proporcionalidade entre a polarização elétrica em um material e a tensão mecânica aplicado a ele. O subscrito *i* refere-se à direção da polarização do material ou do campo elétrico aplicado. Já o subscrito *j* é referente à direção da deformação mecânica gerada no material ou da tensão induzida sobre ele.

Temos como exemplo a constante piezoelétrica do tipo d_{33} , onde a polarização induzida e o stress gerado têm a mesma direção, direção 3. Alternativamente, a tensão induzida por unidade de campo elétrico também estão na mesma direção. Em outro caso, constante de carga piezoelétrica do tipo d_{31} , tem-se a polarização induzida na direção 3 por unidade de stress mecânico na direção 1. E de forma alternativa, o strain mecânico induzido no material na direção 1 por unidade de campo elétrico aplicado na direção 3. Neste trabalho, iremos explorar as constantes dielétricas reais e imaginárias, bem como a tangente de perda, além de fazer análises importantes sobre as constantes piezoelétriacs d_{33} e d_{31} .

2.4 Materiais Multiferróicos e suas Multifuncionalidades

No final do século XX e começo do século XXI, uma nova ideia foi proposta: a existência de sistemas com ordenamentos elétricos e magnéticos espontâneos em um mesmo material, na ausência de campos elétricos e magnéticos externos. Esses materiais foram chamados de "multiferróicos" por Schmid et.al [25] - em sua definição é incluído um terceiro tipo de ordenamento: o elástico. Os Materiais multiferróicos são multifuncionais por excelência, pois possuem simultaneamente ao menos duas das chamadas ordens ferroicas.

Um material ferróico é aquele que apresenta um alinhamento interno espôntaneo e inversível: em um material ferroelétrico, os dipolos elétricos podem ser invertido por um campo elétrico; em um material ferromagnético, os spins eletrônicos podem ser invertido por um campo magnético; em um material ferroelástico, o alinhamento de deformação pode ser invertido por uma tensão mecânica [23]

Dessa forma, para os ordenamentos primários: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, os estados de ordenamento são definidos pela presença da polarização \mathbf{P} , magnetização \mathbf{M} e deformação mecânica ε , respectivamente. Logo, são denominados multiferroicos os materiais que apresentam a coexistência de dois ou mais desses ordenamentos. Em um material ferroelétrico, o sentido do alinhamendo dos dipolos pode ser invertido mediante a aplicação de um campo elétrico; em um ferromagnético, o alinhamento dos spins eletrônicos pode ser invertido na presença de um campo magnético; e em um material ferroelástico, o alinhamento de deformação pode ser invertido por uma tensão mecânica [23]. A energia de livre de Gibbs, G, pode ser escrita para expressar matematicamente a estabilidade de um estado físico em função das ordens ferróicas.

$$\Delta G = SdT - P_i \Delta E_i - M_i \Delta H_i - \varepsilon_{ik} d\sigma_{ij} \tag{2.15}$$

na qual S é a entropia e T a temperatura (iremos considerar os casos em que não haja mudança de temperatura); **E**, **H** e σ são os campos elétricos, magnéticos e a tensão mecânica, respectivamente. Os índices $i, j \in k$ com valores 1, 2 e 3 são referentes ao sistema cartesiano adotado.

A polarização elétrica P, magnetização M e a deformação mecânica ε podem ser escritas em termos dos coeficientes que induzem o campo elétrico, campo magnético e a tensão mecânica, como segue na equação abaixo:

$$P_i = P_{ij} + X_{ij}^E E_j + d_{ijk}\sigma_{jk} + \alpha_{ij}H_l$$
(2.16)

$$M_i = M_{ij} + X_i j^H H_j + q_{ijk} \sigma_{jk} + \alpha_{ji} E_l$$
(2.17)

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ij} + s_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{kij}E_k + q_{kij}H_k \tag{2.18}$$

onde X_{ij}^E , X_{ij}^H e s_{ijkl} , são os tensores da susceptibilidade elétrica e magnética e constante dielétrica, respectivamente; d_{ijk} , d_{kij} e q_{kij} são as constantes piezoelétricas e magnetostrictivas; α_{ij} e α_{ji} são os coeficientes magnetoelétricos. Podemos escrever a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , entre dois estados de diferentes ordenações G^1 e G^2 , se substituirmos as equações (2.16), (2.17) e (2.18) na equação (2.15), obtemos a expressão:

$$\Delta G = \Delta P_{ij}E_{ij} + \Delta M_{ij}H_{ij} + \Delta \varepsilon_{ij}\sigma_{ij} + \frac{1}{2}s_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} + \frac{1}{2}X_{ij}^E E_i E_j + \frac{1}{2}X_{ij}^H H_i H_j + \dots$$
(2.19)

além dos termos implícitos na equação, é possível perceber possibilidades variadas de relacionar os ordenamentos ferróicos.

Materias que apresentam propriedades ferroelétricas, que são aqueles com polarização espontânea e que podem ser invertidos pela aplicação de um campo elétrico, são muito utilizados na área de sensoriamento no qual o campo elétrico gerado pela polarização remanescente do material pode ser detectado com o uso de um sensor, assim como aplicações em atuadores, transdutores e memórias. Outra classe de materiais de grande relevância nas aplicações tecnológicas são os ferromagnéticos que podem ser utilizados em equipamentos de armazenamento de dados em decorrência da sua magnetização espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo magnético. Muitos dos materiais ferromagnéticos e ferroelétricos são materiais ferroelásticos também, pois uma mudança na polarização ou magnetização é acompanhada de uma mudança em sua forma. Materiais com essas características podem ser utilizadas em sonares, convertendo ondas de som em sinal elétrico, além de poder converter sinais elétricos em deslocamentos, como em micro e nano posicionadores. As relações de entre ordens ferróicas primárias são mostradas na Figura 2.19.



Figura 2.19 – Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferróicos e multiferróicos. Nos materiais ferróicos, o campo elétrico **E** controla a polarização **P** (em amarelo), o campo magnético **H** controla a magnetização **M** (em azul) e um "stress"(força por unidade de área) σ controla o "strain" (variação do comprimento por unidade de comprimento) ε , que é a contração (em vermelho). Nos materiais multiferróicos, a presença de duas ou mais ordens levam muitas vezes à interação entre elas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P e um campo elétrico pode controlar a magnetização M (flechas verdes). Adaptada da referência [10].

Algumas são as possibilidades de combinação entre os ordenamentos ferróicos para dar origem a um composto multiferróico: se o material apresenta correlação entre as propriedades elétricas e mecânicas como, por exemplo, quando um determinado cristal é submetido a uma tensão mecânica σ podendo gerar um campo elétrico E, ou vice - versa, esse efeito é conhecido como piezoelétrico. Se o composto, por sua vez, apresentar uma correlação entre as propriedades magnéticas e mecânicas, este é conhecido como piezomagnetismo ou magnetostricção, quando a mudança nas dimensões de um determinado cristal pode gerar uma magnetização espontânea M ou vice - versa. Dentre os diferentes grupos de multiferróicos, destacam-se os materiais capazes de combinar as propriedades elétricas e magnéticas, conhecido como magnetoelétricos, onde esses despontam como excelentes candidatos para aplicações tecnológicas. Os efeitos resultantes dos acoplamentos entre as propriedades ferróicas podem ser vistas na Tabela 2.1.

Acoplamento	Efeito		
Magnetoelétrico	Descreve a influência da aplicação de um campo magnético (ou elétrico) externo na polarização (ou magnetização) de um material.		
Piezoelétrico	Descreve a influência linear da deformação mecânica em relação ao campo elétrico, bem como a influência linear da polarização em relação a tensão mecânica		
Piezomagnético	Descreve a influência linear da deformação mecânica em relação ao campo magnético, bem como a influência linear da magnetização em relação a tensão mecânica		
Eletrostrição	Descreve a inflûência quadrática da deformação em relação ao campo elétrico aplicado		
Magnetostrição	Descreve a inflûência quadrática da deformação em relação ao campo magnético aplicado		

Tabela 2.1 – Acoplamento entre ordens ferróicas e multiferróicas [22].

Um dos principais motivos que levaram a despontar o interesse científico nos materiais multiferróicos magnetoelétricos é a possibilidade do controle das propriedades magnéticas por meio da aplicação de um estímulo elétrico, ou vice - versa, possibilitando a esses materiais uma gama de aplicações, como por exemplo: dispositivos de memória, transformadores e sensores de campo magnético, sendo este último o motivo do nosso trabalho.

2.4.1 O efeito magnetoelétrico

O fenômeno magnetoelétrico abre caminho para que seja possível controlar as propriedades magnéticas de um material aplicando um campo elétrico, bem como o controle das propriedades elétricas ao submetê-lo a um campo magnético. A chave para o desenvolvimento de um dispositivo fundamentado no acoplamento entre as fases magnéticas e elétricas é ter uma maior compreensão do efeito magnetoelétrico (ME).

Duas grandes e independentes descobertas marcam o nascimento do efeito ME:(i) Wilhelm Röentgen em 1888 [47], ao verificar que movendo um dielétrico na presença de um campo elétrico externo, o mesmo tornava-se magnetizado; O efeito inverso, i.e, a polarização de um dielétrico que se move em um campo magnético, foi observado 17 anos após a descoberta de Roentgen. (ii) Pierre Curie, em 1894 [48], constatou a possibilidade do comportamento ME intrínseco em cristais com base nos conceitos básicos de análise de simetria, ao declarar ser possível um material com assimetria molecular ser magnetizado pela influência de um campo elétrico e, da mesma forma, polarizado em razão da aplicação de um campo magnético. Mesmo Curie reconhecendo que a simetria era um fator importante no comportamento ME, algumas tentativas experimentais de demonstrar tal efeito foram realizadas e sem grande sucesso. Algumas décadas foram necessárias até que o efeito magnetoelétrico voltasse a ser mencionado em um contexto teórico. Até que Laudau e Lifshitz [49], no ano de 1958, ao utilizarem considerações simétricas, mostraram que o efeito ME linear poderia ocorrer em cristais que apresentassem ordenamento magnético. No ano seguinte, o argumento da simetria foi aplicado por Dzyaloshinski [50] no óxido de cromo, Cr_2O_3 , para mostrar a violação de tal argumento para esse sistema, em particular, sugerindo que o efeito ME pode ser visto nesse cristal. Em 1960, essa previsão foi confirmada experimentalmente por Astov [51], ao medir a magnetização induzida por um campo elétrico no mesmo cristal em intervalo de temperatura de 80 a 330 K e por Rado e Folen [52], que, em 1961, mediram a polarização elétrica induzida por um campo magnético inverso no cristal de Cr_2O_3 .

As investigações acerca do efeito ME se intensificaram em razão do amplo potencial da conexão entre as propriedades elétricas e magnéticas nas quais poderão originar diversos novos dispositivos de melhor desempenho, miniaturizados e com as mais diferentes funções, ainda, inimagináveis. Nas últimas décadas, uma gama de trabalhos teóricos e experimentais desencadeou a descoberta de diversos compostos magnetoelétricos monofásicos. Todavia, o efeito ME verificado nesses materiais, onde é descrito por meio de um coeficiente magnetoelétrico (α_{ME}), apresentou valores muito baixos ($\alpha_{ME} < 20$ mV/cmOe) [53], dificultando, assim, o desenvolvimento de possíveis aplicações. Uma alternativa para contornar esse problema é a utilização de materiais compósitos, pois esses apresentam melhores fatores de acoplamento magnetoelétrico. O efeito ME em compósitos é uma propriedade extrínseca uma vez que nem a fase magnética, nem a fase elétrica possui propriedades magnetoelétricas, porém o compósito formado apresenta apreciável efeito, como resultado da interação entre ambas as fases, via acoplamento mecânico que depende da microestrutura e acoplamento entre as interfaces. De uma forma geral, o acoplamento magnetoelétrico extrínseco, via interação mecânica, para materiais compósitos pode ser escrito matematicamente como segue abaixo [2]:

$$ME_H = \frac{magnético}{mecânico} \times \frac{mecânico}{elétrico}$$
(2.20)

$$ME_E = \frac{el\acute{e}trico}{mec\hat{a}nico} \times \frac{mec\hat{a}nico}{magn\acute{e}tico}$$
(2.21)

Na expressão (2.20), o feito magnetoelétrico é originado pela aplicação de um campo magnético, no qual o constituinte magnetostritivo (ou piezomagnética) mudará o seu comprimento (consequentemente, o seu volume) gerando um stress local, que será transmitido para a fase piezoelétrica produzindo uma polarização elétrica (carga). Do mesmo modo em (2.21), ao aplicar um campo elétrico fazendo com que o constituinte piezoelétrico mude o seu comprimento gerando, assim, um stress local, onde esse será transmitido para a fase piezomagnética produzindo uma magnetização.

2.4.2 Acoplamento magnetoelétrico

Em termos gerais, o acoplamento entre o campo elétrico e magnético na matéria pode ser descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos dos campos elétrico e magnético, como visto abaixo [54]:

$$F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j \dots - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$
(2.22)

Sendo $P_i^s \in M_i^s$ a polarização e magnetização espontânea, respectivamente, ε a permissividade elétrica e μ a permeabilidade magnética. O tensor α_{ij} , coeficiente do efeito magnetoelétrico linear, corresponde à indução de uma polarização, mediante a aplicação de um campo magnético ou uma magnetização em decorrencia de um campo elétrico. Já os tensores $\beta_{ijk} \in \gamma_{ijk}$ representam o coeficiente magnetoelétrico quadrático.

Considerando como sendo variáveis independentes $E \in H$, podemos definir o efeito magnetoelétrico na forma de $P_i(H_j) \in M_i(E_j)$. Ao diferenciar a equação (2.22) em relação a E_i e em seguida fazendo $E_i = 0$ nos leva à polarização

$$P_i(H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha i j H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots$$
(2.23)

e ao diferenciar a mesma em relação a ${\cal H}_i$ e em seguida fazendo ${\cal H}_i=0$ obtemos a magnetização

$$M_i(E) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha i j E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots$$
(2.24)

estas são equações para o efeito magneto
elétrico linear e quadrático, sendo que a polarização $P_i(H_j)$ depende diretamente do campo magnético e que a magnetização $M_i(E_j)$
depende da mesma forma do campo elétrico.

Materiais multiferróicos que sejam ferroelétrios e ferromagnéticos são passíveis de exibir efeitos magnetoelétricos lineares grandes pois, frequentemente, (mas nem sempre) apresentam altos valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética. Uma vez que o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear é delimitado pela média da diagonalização dos vetores $\varepsilon_{ii} \in \mu_{jj}$ segundo a equação abaixo:

$$\alpha_{ij}^2 \le \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj} \tag{2.25}$$

Boa parte dos materiais magnetoelétricos possuem valores relativamente baixos de ε_{ij} ou μ_{ij} , ou até ambos, então o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear também será baixo. Todavia, essa restrição não se aplica aos coeficientes quadráticos descritos pelos tensores $\beta_{ijk} \in \gamma_{ijk}$ [54].

Até então, nossa discussão sobre o acoplamento magnetoelétrico desconsiderou todos e quaisquer efeitos relacionados à existência de tensões mecânicas no material. Todavia, efeitos ligados à tensão mecânica podem ser predominantes. Ao combinar dois materiais com propriedades distintas, um elétrico e um outro magnético, o acoplamento magnetoelétrico nesses novos materiais é feito por meio da tensão mecânica, tais como: a magnetostricção ou piezomagnetismo e eletrostricção ou piezoeletricidade. Esses tipos de materiais como, por exemplo, os compósitos, têm apresentado valores mais expressivos no efeito magnetoelétrico comparado com os materiais monofásicos.

2.4.3 Compósitos Magnetoelétricos

O efeito magnetoelétrico em compósitos surge em decorrência da combinação entre duas fases constituintes que resultam em uma nova propriedade, sendo essa inexistente nas fases separadamente. Sendo assim, a propriedade magnetostritiva presente em uma das fases encontra-se acoplada à propriedade piezoelétrica da outra fase, i. e., um campo magnético externo deforma mecanicamente a fase magnetostritiva de modo que, a deformação seja transferida para a fase piezoelétrica que, por sua vez, converte a deformação mecânica em polarização elétrica. De forma análoga, um campo elétrico pode ser convertido em campo magnético [4].

O efeito magnetoelétrico (ME) em compósitos foi verificado pela primeira vez em 1972, quando van Suchetelene [55] obteve o primeiro compósito magnetoelétrico decorrente do acoplamento mecânico entre duas fases de diferentes propriedades, ao combinar os compostos $BaTiO_3$ e $CoFe_2O_4$. O compósito foi preparado por meio de solidificação unidirecional de um líquido eutético do sistema quinário Fe-Co-Ti-Ba-O, na qual a solidificação contribuiu para a decomposição do líquido em camadas alternadas da fase piezoelétrica $(BaTiO_3)$ e fase magnetoestritiva $(CoFe_2O_4)$. O efeito magnetoelétrico foi originado a partir da aplicação de um campo magnético; o constituinte magnetostritivo alterou o seu comprimento, gerando um stress local, o mesmo é transmitido à fase piezoelétrica, dando origem a uma polarização elétrica (carga).

Todavia, em 1975, van den Boomgaard e colaboradores [56] além de sintetizarem o primeiro compósito magnetoelétrico granular combinando os mesmos elementos - $BaTiO_3$ e $CoFe_2O_4$ -, propuseram um modelo simples para a descrição do efeito ME em materiais compósitos, nas quais são assumidas as condições de que a (i) constante dielétrica da fase piezoelétrica é muito maior que a da fase magnética; (ii) os módulos de Young de ambas as fases são iguais; e (iii) existe um perfeito acoplamento entre as fases; sendo assim, com todas as condições satisfeitas tem-se que:

$$\alpha = \left(\frac{dE}{dH}\right)_{composito} = \left(\frac{dl}{dH}\right)_{composito} \times \left(\frac{dE}{dl}\right)_{composito}$$
(2.26)

$$\alpha = \left(\frac{dE}{dH}\right)_{composito} = m_{vol} \left(\frac{dl}{dH}\right)_{magnetostritivo} \times \left(\frac{dE}{dl}\right)_{piezo}$$
(2.27)

sendo $(\frac{dl}{dH})$ a variação do comprimento em função do campo magnético aplicado, $(\frac{dE}{dl})$ a variação do campo elétrico em função da mudança de comprimento e m_{vol} a fração volumétrica da fase magnética. Supondo valores otimizados de $(\frac{1}{l})(\frac{dl}{dH}) = 5.10^{-7}Oe^{-1}$ para a ferrita de cobalto e $(\frac{dE}{dl}) = 2.107$ V/cm para o titanato de bário, além de $m_{vol} =$ 0.5, Boomgaard e colaboradores encontraram um limite teórico de 5 V/cm.Oe para o compósito. Todavia, o valor máximo obtido experimentalmente foi de 0.13 V/cm.Oe [56]. Uma alteração desse modelo foi proposta por Zubkov [57]:

$$\alpha = \left(\frac{dE}{dE}\right)_{composito} = m_{vol} \left(\frac{dS}{dH}\right)_{magnetostritiva} (1 - m_{vol}) \left(\frac{dE}{dS}\right)$$
(2.28)

Ao considerar $dE = dE_3 = g_{33}dT_3$ e $dS = dT_3/C_{33}$, sendo g_{33} e C_{33} os coeficientes piezoelétrico de voltagem e "stiffness" da fase piezoelétrica respectivamente, T o "stress" e S o "strain" resulta em:

$$\alpha = \left(\frac{dE}{dH}\right)_{composito} = m_{vol} \left(\frac{dS}{dH}\right)_{magnetostritiva} (1 - m_{vol}) (g_{33}C_{33})_{piezo}$$
(2.29)

Utilizando os mesmos valores para o caso anterior, o coeficiente magnetoelétrico dE/dH estimado é de 0.92 V/cmOe, sendo esse valor mais próximo daqueles obtidos experimentalmente. Dessa forma, ao considerar os compósitos granulares, foi obtido um α_{ME} com uma grandeza superior aos compostos monofásicos de tal forma a alavancar novamente o interesse científico nessa linha de pesquisa. Sendo assim, após o trabalho pioneiro de van der Boomgard e colaboradores realizado em compósitos granulares magnetoelétrico, uma gama de compósito do tipo titanato/ferrita foram investigados. Outras alternativas de compostos piezoelétricos e magnetostritivos foram testados, bem como o fluoreto de polivinilideno (PVDF) e as manganitas. Além desses, um outro material despertou o interesse dos pesquisadores para possíveis aplicações práticas pois apresentam boas propriedades piezoelétricas, coeficiente piezoelétrico (d_33) de $\sim 250 \text{pm/V}$ e disponibilidade comercial, são os PZTs (titanato zirconato de chumbo). Portanto, os estudos combinando PZT/ferrita em compósitos granulares são os mais reportados na literatura. Na busca por um alto α_{ME} , investigações minuciosas de seus constituintes (fase elétrica e fase magnética) e diferentes procedimentos de sinterização foram explorados, apesar de todo os esforços, nenhum α_{ME} superior a $\sim 100 \text{ mV/cmOe}$ foi observado. Algumas hipóteses surgiram como razão para essa divergência, tais como:

- Defeitos mecânicos nas interfaces dos grãos, de tal forma a limitar o processo de transferência de energia entre as fases elétricas e magnéticas.
- Reações químicas entre os constituintes e/ou seus precursores durante o processo de sinterização dos compósitos.

Entretanto, esses obstáculos foram superados por Ryu e colaboradores [58], em 2001 que, por meio de sinterização individual das fases obtiveram compósitos laminares ao invés de compósitos granulares, com conectividade do tipo 2-2. Formado por uma camada de material piezoelétrico acoplado mecanicamente a uma camada de um material magnetostritivo, os compósitos laminares são confeccionados de tal forma que, as fases constituintes sejam produzidas separadamente, desse modo, reações químicas entre os constituintes durante o processo de sinterização não ocorrem, sendo esse um dos fatores responsáveis por limitar o coeficiente magnetostritivo α_{ME} . Dessa forma, Ryu e colaboradores [59] obtiveram valores expressivos para α_{ME} , valores superiores em mais de uma ordem de grandeza ao observado em compósitos granulares, fazendo com que despertasse, ainda mais, o interesse científico e tecnológico acerca de compósitos no qual as fases sejam sintetizadas de forma separada.

Desse modo, podemos citar quatro aspectos fundamentais para se obter compósitos magnetoelétricos com elevado coeficiente de acoplamento magnetoelétrico: i) a escolha dos elementos. Escolher elementos com altos coeficientes magnetostrictivos e piezoelétricos nos leva a um caminho bastante óbvio, o aumento da magnitude de α_{ME} . Entre os magnetostrictivos, a ferrita de cobalto é um dos materiais mais utilizados e como fase piezoelétrica, a melhor opção é o PZT. ii) A espessura e o número de elementos magnetoelétrico e piezoelétrico. Com certeza, a razão entre a quantidade de material magnético e elétrico influencia no valor de α_{ME} , uma vez que com o aumento da razão, aumenta também o valor do coeficiente magnetoelétrico do compósito até atingir a sua saturação [59]. iii) a forma de acoplamento entre as fases. A maneira em que os constituintes estão contectados, chamamos de conectividade, é de extrema importância para a obtenção de um alto valor de α_{ME} . Alguns trabalhos reportados nos trazem diferentes maneiras de acoplar as fases constituintes, por exemplo, Chang e colaboradores [60] usaram laser pulsante para a formação de um filme fino composto por $BaTiO_3$ e $CoFe_2O_4$. Cai e colaboradores [61] misturaram os pós de terfenol-D e PZT com PVDF, em seguida realizaram prensagem a quente, formando um empilhamento PZT/terfenol-D/PZT, enquanto Ryu e colaboradores [58] aqueceram os elementos por diversas horas antes de misturá-los a uma resina epoxi. iv) A direção dos campos elétricos e magnéticos aplicadas no compósito e as relativas direções de polarização e magnetização dos elementos constituintes.

2.4.4 Conectividade

Os materiais compósitos, em geral, dependem de como estão conectadas as fases constituintes do material. Sendo assim, a conectividade é um parâmetro crítico, uma vez que é uma característica fundamental para o desenvolvimento e aperfeiçoamento desses materiais.

Ao passarem os anos, pesquisadores têm desenvolvido técnicas de processamento para produzir compósitos com diferentes tipos de conectividades. Cada fase, em um compósito, pode ser conectada em zero, uma, duas ou três dimensões. Se limitarmos a discussão aos compósitos de duas fases distintas, sistema bifásico, existem 10 possibilidades de distribuição das fases, que variam de um padrão 0-0 desconectado (xadrez) a um padrão 3-3 em quem ambas as fases são auto conectadas em todas as direções, como pode ser observado na figura 4. O índice 0 significa que não está interconectada em nenhuma direção (x, y ou z), o índice 1 significa que a fase está conectada em uma única direção, já o índice 2 significa que a fase está distribuída em um único plano e, finalmente, o índice 3 significa que a fase está conectada com ela mesma nas três direções, ilustrado na Figura 2.20 [11].



Figura 2.20 – Ilustração dos tipos de conectividade em compósitos bifásico. Adaptado de [11].

Da mesma forma, as conectividades para materiais compósitos contendo mais de duas fases são basicamente similares, embora sejam mais numerosas como, por exemplo, compósitos formados por três fases, existem 20 possibilidades de conectividade, assim como materiais contendo quatro fases apresentam 35 possibilidades. Sendo assim, para um compósito contendo n fases, o número de conectividade é dado por (n + 3)!/3!n!. São três os tipos de conectividade mais comuns em compósitos magnetoelétricos, como pode ser visto na Figura 2.21. Na figura 2.21a é ilustrada a contectividade do tipo 3-0 particulado por grãos piezoelétricos e de óxido magnético, 2.21b tipo 2-2, consiste em camadas laminares piezoelétricas acopladas as magnéticas e por fim 2.21c tipo 1-3 compósito de fibra, com fibras da fase ferroelétrica incorporada à matriz da fase ferrimagnética [12].



Figura 2.21 – Esquema ilustrativo com os três tipos de conectividade mais comuns: (a) compósito particulado, (b) compósito laminar, e (c) fibra/haste compósito [12].

No presente trabalho, o meio de conectividade explorado é do tipo 1-3 onde as fibras de PZT-5A serão incorporadas à matriz magnetostritiva, $(CoFe_2O_4)$ ou $(NiFe_2O_4)$, haja vista que os diferentes tipos de conexão apresentam propriedades magnetoelétricas distintas, em virtude da natureza mecânica do acoplamento magnetoelétrico nesses materiais.

2.4.5 Sensores de campo magnético

Há diversas formas de sentir a presença de um campo magnético, a maioria delas é baseada na conexão íntima entre os fenômenos magnéticos e elétricos [62].

Os sensores de campo magnético são dispositivos capazes de converter um sinal magnético em uma resposta mensurável. Esses dispositivos são conhecidos, há mais de 2000 anos, e suas aplicações foram de suma importância para as navegações marítimas, pois com estes detectores se tornaram possível as navegações por oceanos sem a presença de trilhas, sendo guiados apenas pelo campo magnético terrestre. Atualmente, os sensores magnéticos ainda são os principais auxiliares nas rotas marítimas, porém o número de aplicações se multiplicaram.

A tecnologia para detecção de campos magnéticos evoluiu impulsionada pela necessidade de melhorias na sensibilidade de detecção desses campos, além do tamanho desses dispositivos. As indústrias têm adaptado uma variedade de sensores a fim de detectar presença, força e/ou direção de campos magnéticos não só da Terra, mas, também, de outros elementos magnéticos, campos gerados por corrente elétrica, atividade de ondas cerebrais, fluxo cardíaco e entre outras. Uma grande vantagem dos sensores magnéticos é a capacidade de medir a intensidade do campo gerado sem contato físico, se tornando os olhos das indústrias e das navegações. Na Figura 2.22, podemos listar cinco tipologias de sensores de campo magnético bastante conhecidas, bem como a faixa de intensidade do campo magnético, no qual os diferentes sensores podem ser utilizados [13].



Figura 2.22 – Faixas de intensidade do campo magnético nos quais os principais tipos de sensores de campo magnético podem ser utilizados [13].

Cada um desses sensores são limitados quanto ao tipo de aplicação prática, pois apresentam características especificas. Os sensores de indução eletromagnética (bobinas) são constituídos, basicamente, de um fio condutor envolto no material em formato de bobina. Fundamentando-se na lei de indução eletromagnética proposta por Faraday ($\varepsilon = N \frac{d\phi_B}{dt}$) a diferença de potencial induzida é proporcional ao campo magnético variável na bobina. Esses dispositivos possibilitam a detecção em um amplo intervalo de campos magnéticos, porém, são limitados a apenas campos magnéticos alternados. Os sensores de indução eletromagnética podem ser encontrados nas estradas em sinais de controle de movimento dos veículos.

Os sensores de estado sólidos conhecidos como *fluxgate* são os mais utilizados em navegações. Desenvolvidos no final da década de 30, os "*fluxgate*" também foram utilizados por militares para detectar submarinos, além de análises de prospeção geofísicas (medidas de campo magnético subsuperficiais). Esses sensores são constituídos de um núcleo formado por um material ferromagnético envolvido por duas bobinas. A bobina primária é percorrida por uma corrente elétrica alternada produzindo um campo magnético que faz com que o material magnético presente no núcleo seja periodicamente saturado. Contudo, a permeabilidade do núcleo irá mudar de tal modo que, se um segundo campo magnético externo (campo magnético a ser determinado), ao atravessar a secção transversal da segunda bobina (bobina segundária), seja modulado por esta saturação, gerando assim uma corrente elétrica induzida mensurável na segunda bobina. Este dispositivo viabiliza a detecção de campos magnéticos contínuos, ou de baixa frequência com intensidades variando de 10^{-4} a 10^{-10} .

Os sensores magnetorresistivos possuem quase a mesma eficiência dos *fluxgate*. Willian Thompson e mais tarde Lord Kelvin, observaram pela primeira vez o efeito magnetoresistivo em materiais ferromagnéticos, em 1856. Essa descoberta precisou esperar cerca de 100 anos para que a tecnologia de filmes finos pudessem produzir o primeiro sensor magnetoresistivo para aplicações práticas. Estes dispositivos são formados por uma camada de filme fino ferromagnético, geralmente ferro - níquel, depositado sobre uma pastilha de silício. A utilização desses sensores é fundamentada no fato de que a mudança do ângulo formado entre os vetores densidade de corrente e magnetização dos materiais magnetoresistivos podem alterar a resistência elétrica se tornando possível determinar a magnitude e a direção de um campo magnético contínuo ou com frequência de até algumas centenas de quilohertz em intervalos de campos que varia de 10^{-3} a 10^{-9} T. Algumas aplicações práticas dos sensores magnetoresistivos nos dias de hoje são: determinar a velocidade de roda automotiva, sensoriamento de virabrequim, detecção de veículos e etc [13] [63].

Os SQUIDS são dispositivos supercondutores de interferência quântica e apresentam altíssima sensibilidade de fluxo magnético ao combinar alguns fenômenos físicos, tais como: o princípio da supercondutividade, efeito Josephson, quantização do fluxo magnético em um anel supercondutor, esses sensores chegam a medir campos da ordem de 10^{-15} . Os sensores SQUIDS se baseiam nas notáveis interações de corrente elétrica e campo magnético quando determinados materiais são resfriados a uma temperatura de transição supercondutora. A essa temperatura, esses materiais tornam-se supercondutores; eles perdem toda e qualquer resistência ao fluxo elétrico. Este dispositivo consiste de dois anéis, formados por um material supercondutor, separados por finas camadas isolantes, a fim de formar duas juncões Josephson paralelas [64]. Por utilizar elementos supercondutores, este dispositivo possui a grande desvantagem de ter que trabalhar em temperaturas criogênicas, com temperaturas entre 77 a 4,2 K, e isso faz com que este sensor seja extremamente caro e de difícil produção [64].

O sensor Hall explora o fenômeno físico observado por Edwin H. Hall, há mais de 100 anos, quando descreveu o surgimento de regiões com cargas positivas e outras com cargas negativas em um material condutor, criando, portanto, um campo magnético perpendicular ao campo gerado pela corrente. Esses dispositivos consistem em um cristal semicondutor, geralmente o silício, crescido sobre uma placa de alumínio, fazendo com que esse sensor possa medir campos magnéticos contínuos ou até campos com frequência de algumas dezenas de quilohertz, com sensibilidade de até 10^{-5} T. O crescimento de um

cristal semicondutor na fabricação de um sensor de efeito Hall consiste em um exigente e caro processo. Contudo, a gama de aplicações tem propiciado a redução sistematicamente nos valores da produção deste tipo de sensor.

Recentemente, uma nova classe de sensores com capacidade de detectar campos magnéticos vêm chamando a atenção de pesquisadores por possuir uma ampla faixa de sensibilidade em temperatura ambiente (10^0 a 10^{-12} T), tanto para campos magnéticos contínuos, quanto para campos magnéticos alternados. Estes dispositivos são chamados de sensores magnetoelétricos.

Os sensores magnetoelétricos são fundamentados no efeito magnetoelétrico, ou seja, na interação entre os ordenamentos ferroelétricos e magnéticos (ferro, ferri e antiferromagnético). A composição deste sensor, magnetoelétrico consiste basicamente no acoplamento mecânico entre um material ferroelétrico - piezoelétrico, tal como o PZT (PbZr_{0,53} Ti_{0,47}O₃ + 1 % wt Nb) com um material ferrimagnético - magnetostrictivo, tal como a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), sobre os quais um fio condutor é envolto no material em forma de bobina. A forma e dimensões destes dispositivos podem variar, dependendo da aplicação desejada.

Capítulo 3

Materiais e métodos de preparação

3.1 Fase magnetostrictiva: ferritas

Atualmente, nanopartículas baseadas em óxidos de ferro (Fe_3O_4) têm sido objeto de interesse científico, muito por conta de suas propriedades magnéticas incomuns. O primeiro estudo sistemático no campo de preparação de ferritas foi relatado por Hilpert, em 1909. Anos mais tarde aos trabalhos de Hilpert, Forestier realizou análises químicas sobre os métodos de preparação, bem como as primeiras medidas de magnetização e temperatura de Curie. Esses compostos ferrimagnéticos exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente, sendo que essa magnetização desaparece acima da temperatura de Curie, T_C , passando a ter comportamento paramagnético.

As ferritas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio, determinada inicialmente por Bragg e Nishikawa [65], com oito unidades da fórmula AFe_2O_4 em uma célula unitária, sendo A um íon metálico, como por exemplo: Co, Ni, Mg, Mn etc. Dessa forma, a rede cristalina é composta por 32 oxigênios que estão em contato entre si, formando um empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial (Fd3m), como pode ser observado na Figura 3.1. Dos 64 sítios tetraédricos (sítios A) e 32 sítios octaédricos (sítios B), apenas 8 sítios A e 16 sítios B são, efetivamente, ocupados por cátions metálicos. As ferritas podem ser classificadas de 3 modos, de acordo com a distribuição dos cátions nos sítios: a) espinélio direto, quando os metais divalentes ocupam os sítios A; b) espinélio inverso, quando os metais divalentes ocupam os sítios A; pundo os íons metálicos estão presentes tanto no sítio A, quanto em B.

Em sua maioria, os espinélios são encontrados na forma mista, que possuem propriedades elétricas, magnéticas, óticas e térmicas. Essas propriedades elevam o número de aplicações como materiais magnéticos e semicondutores de grande relevância tecnológica e industrial.

Dentre as ferritas magnéticas, a ferritas de cobalto apresentam grande importância industrial e científica.



Figura 3.1 – Estrutura do tipo espinélio, adaptado de [14].

3.1.1 Ferrita de cobalto - $CoFe_2O_4$

Diversos estudos têm sido propostos acerca das ferritas de cobalto nanoestruturadas em razão das suas importantes propriedades magnéticas desejáveis em diversas aplicações. O seu arranjo estrutural mais comum é aquele em que os átomos de cobalto ocupam parcialmente os sítios tetraédricos e octaédricos, portanto, são classificadas como tendo estrutura do tipo *espinélio mista*.

A ferrita de cobalto é considerada como sendo um material magnético duro, ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e à desmagnetização, além de alta temperatura de Curie, próximo de 520 °C. Diferente das demais ferritas, a $CoFe_2O_4$ possui, em temperatura ambiente, elevada coercitividade, cerca de 4,3 kOe em temperatura ambiente, magnetização de saturação moderada em torno de 80 emu/g, forte anisotropia magnética $(2,65 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}^3)$ e alto efeito magnetostrictivo (-225×10^{-6}) [66]. Uma das principais razões para o uso da ferrita de cobalto é a sua alta anisiotropia magneto-cristalina, que se origina no acoplamento spin - órbita.

Algumas aplicações utilizando nanoparticulas de ferrita de cobalto merecem destaque: em 2005, Rittich et al [67] utilizaram ferrita de cobalto para isolar o ácido desoxirribonucleioco (DNA). Lee [68], em 2007 relatou sobre o grande potencial da utilização de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética, e Seongtae [69] investigou as características do aquecimento destas nanopartículas utilizando campo magnético, a fim de utilizar em aplicações de hipertermia. Em 2008, Brazel [70] intensificou as investigações da liberação de calor de nanoparticulas de ferrita de cobalto dispersas em solução aquosa como agentes de aquecimento para liberação de fármacos ativos magneticamente, e Pita [71] desenvolveu um ácido nucleico peptídeo específico (PNA), biosensor de DNA.

Outra grande característica da $CoFe_2O_4$ é o seu alto efeito magnetostrictivo o que faz destas nanopartículas grandes candidatas na utilização em sensores magnetoelétricos.

3.1.2 Síntese de $CoFe_2O_4$

A partir da técnica de moagem de altas energias dos precursores (óxido de cobalto e óxido de ferro) foi obtido o pó monofásico de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), sem a presença de fases espúrias que possam apresentar características físicas indesejadas para futuras aplicações tecnológicas.

Para produzir o pó nanométrico de ferrita de cobalto, foram medidas as massas individuais dos precursores de óxido de cobalto - Co_3O_4 (Aldrich, pureza analítica de $\geq 70\%$) e óxido de ferro - Fe_2O_3 (Aldrich, pureza analítica $\geq 99,9\%$) em um balança analítica Shimadzu AUW220D, com precisão de quatro casas decimais, segundo a estequiometria $6Fe_2O_3 + 2Co_3O_4 \rightarrow 6CoFe_2O_4$. Depois de misturar os óxidos num almofariz de ágata, por cerca de 15 minutos, o pó obtido foi colocado num vaso de moagem de aço/carbono endurecido VC - 131, com um volume de 125 ml, juntamente com esferas, do mesmo material que o vaso de moagem, de 5 mm de diâmetro na proporção de 20:1 (massa esfera:massa amostra). Em seguida, o conjunto (vaso de moagem, pó e esferas) passou pelo processo de moagem. A moagem de altas energias foi realizada em um moinho planetário Retsch PM100, em atmosfera de ar seco, que se encontra no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) na Universidade Estadual de Maringá (UEM). As amostras foram submetidas a uma velocidade de 250 RPM, por 2 horas. Após o processo de moagem, o pó foi encaminhado a um forno tubular para o tratamento térmico a 850 ° C, durante 5 horas.

3.2 Fase Piezoelétrica: PZT - The Navy Type

A marinha dos EUA liderou as pesquisas dos materiais PZT nas décadas de 1940 e 1950, dada sua importância nos sistemas de guerra submarina. Esse trabalho levou aos padrões do PZT para *The Navy Type PZT* (Tipo Marinha PZT), que foram documentados no MIL-STD-1376B. O padrão 1376B foi finalmente cancelado em 1999. Embora os *Navy Type* tenham sido originalmente criados como diretrizes específicas para o projeto de transdutores de sonar, eles sobrevivem, hoje, como o padrão da indústria. Eles são usados pela maioria dos fabricantes para classificar seus materiais de PZT e são referenciados por cientistas e engenheiros que trabalham em uma ampla gama de indústrias, não apenas no desenvolvimento de transdutores de sonar.

As classificações dos *Navy Type* definidas no MIL-STD-1376B são amplas. Como resultado, as características de desempenho de materiais "equivalentes" de diferentes fornecedores irão variar. Neste trabalho, foram utilizados os *Navy Type II* ou apenas PZT - 5A no formato de fibras cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PbZr_{0,53} Ti_{0,47}O₃ + 1 % wt Nb). As fibras utilizadas foram adquiridas da empresa SMART MATERIAL CORP.

3.2.1 The Navy Type II: PZT - 5A

A razão da ampla aplicação dos PZT-5A em dispositivos multifuncionais tais como: sensores, transdutores e atuadores em decorrência de fatores ligados a suas características e a parâmetros fundamentais como o coeficiente de voltagem elétrica, coeficiente de carga piezoelétrica e acoplamento eletromecânico. Além disso, o PZT-5A é facilmente obtido no mercado e possui alta intensidade de deformação mecânica ao ser submetido a um campo elétrico quando comparado com outros PZT's. Na Tabela 3.1, são mostradas algumas das propriedades típicas de cerâmicas piezoelétricas tipo Navy Type II

Propriedade	Símbolo	Unidade	Valor
Propriedades elétricas			
Permissividade/1kHz	$\epsilon_{33} \mathrm{T}/\epsilon_0$		1850
Fator de dissipação dielétrica/1kHz	$\tan \delta$		0,012
Temperatura de Curie	T_C	°С	335
Propriedades eletromecânicas			
	k _p		$0,\!62$
	k ₃₁		0,33
Fatores de acoplamento	k ₃₃		0,72
	k _t		$0,\!48$
	k ₁₅		0,74
	d ₃₃		440
Coeficiente de carga piezoelétrica	-d ₃₁	$10^{-12}{\rm C/N}$	185
	d_{15}		560
Coeficiente de voltagem piezoelétrica	g ₃₃	$10^{-3} Vm/N$	25,5

Tabela 3.1 – Propriedades típicas de cerâmicas piezoelétricas 5A usadas para fibras e compósitos medidos à temperatura ambiente. Tabela fornecida por SMART MATERIAL CORP

O PZT é uma solução sólida entre o zirconato e o titanato de chumbo que pertence à classe das Perovskita. Este tipo de estrutura pode apresentar simetria tetragonal, romboédrica ou cúbica simples, que depende da temperatura em que o material se encontra [72].

A escolha da composição e razão Zr/Ti no PZT utilizado neste trabalho é baseada nas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas apresentadas em torno da região CFM – contorno de fase morfotrópico, região onde existem coexistência das fases tetragonal e romboédrica. O contorno de fase morfotrópico reportado por Jafee e colaboradores [15] para a solução Pb($Zr_{1-x}Ti_x$)O₃ é ilustrado na Figura 3.2. Como pode ser observado, o CFM é identificado por uma linha quase vertical que separa as fases romboedrica e tetragonal e é justamente nessa região que são observados os maiores valores para os coeficientes piezoelétricos e dielétricos. Para altas temperaturas, acima da T_C , o PZT apresenta um comportamento paraelétrico e estrutura cúbica. Abaixo da temperatura crítica, o PZT apresenta um comportamento ferroelétrico e estrutura tetragonal para composições ricas em titânio e estrutura romboedral para composiçoes ricas em zircônio.



Figura 3.2 – Diagrama de fases da solução $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ adaptada de [15].

A estrutura Perovskita de um material piezoelétrico do tipo PZT é ilustrado na Figura 3.3. Na Figura 3.3a, temos a estrutura de um PZT que se encontra abaixo da temperatura crítica (ou temperatura de Curie). Neste caso, o material PZT pode apresentar simetria tetragonal, como ilustrado na Figura, na qual o centro de simetria das cargas elétricas positivas não coincidem com o mesmo das cargas elétricas negativas, o que resulta na origem de um dipolo elétrico. A existência do dipolo elétrico faz com que a estrutura cristalina se deforme em escala macroscópica, quando submetido à presença de um campo elétrico externo e da mesma forma, gera um deslocamento elétrico quando submetido a uma tensão mecânica. Em elevadas temperaturas, acima da temperatura de Curie, o material se torna paraelétrico, ou seja, não polarizados. A estrutura de um PZT acima da temperatura de Curie é uma estrutura cúbica simples centrossimétrica, onde os sítios de cargas positivas e negativas coincidem.

O PZT é um dos materiais piezoelétricos mais utilizados em razão da sua alta eficiência, podendo converter até 80 % da energia mecânica em energia elétrica [45], além da sua fácil obtenção no mercado.



Figura 3.3 – Estrutura Perovskita das cerâmicas piezoelétricas tipo PZT-5A (a) abaixo da temperatura de Curie, estrutura tetraédrica e (b) acima da temperatura de Curie, estrutura cúbica [16].

3.3 Resina Epoxi

A resina Epoxi é uma das principais matérias-primas utilizadas na indústria de *Fiberglass*. Além do baixo custo, essa resina apresenta excelentes propriedades químicas e mecânicas, além de ser de fácil manuseio.

A resina é um composto orgânico derivado do petróleo que passa do estado líquido para o estado sólido, por meio de um processo químico chamado de polimerização. Ao adicionar certa quantidade de um acelerador ou catalisador, a reação química é ativada e a resina, que antes era líquida, se transforma em um material gelatinoso, não podendo mais ser manuseado. Depois disso, ocorre um processo de endurecimento da resina, dissipando uma grande quantidade de calor - processo conhecido como exotérmica.

Em nossa pesquisa, foi utilizada uma resina poliéster cristal do tipo tixotrópica à base de dispersão com monômero de estireno de viscosidade 1,625 $mPa \cdot s$, marca Advanced Vaccum - R190. O líquido acelerador/catalisador utilizado foi o Butanox - Peróxido de Metiletil-Cetona de mesma marca.

3.4 Preparação dos compósitos - CFO/PZT

Os compósitos magnetoelétricos utilizando ferrita de cobalto como componente magnético e PZT como componente piezoelétrico foi preparado com o auxílio de uma resina líquida acrílica endurecedora. A "construção"do compósito magnetoelétrico foi realizado dessa forma, a fim de eliminar conhecidos problemas no processo tradicional de obtenção dos compósitos, que é o processo de sinterização. Em nosso caso, estamos utilizando compostos de diferentes temperaturas de sinterização. Outro ponto importante na utilização da resina é o de facilitar os métodos de preparação do compósito em formatos específicos.

A preparação do compósito, desde a criação do composto de ferrita de cobalto até "plantar"as fibras de PZT na matriz contendo a rezina pode ser observada na Figura 3.4. As razões massa resina/massa nanopartícula magnética utilizadas foram de 50:1, 100:1 e 150:1. As medidas das massas foram realizadas em uma balanca analítica com precisão de quatro casas decimais e, posteriormente, a resina e as nanopartículas foram misturas e homogeneizadas por 5 minutos. Visto que as nanopartículas de ferrita de cobalto estavam totalmente dispersas, foi adicionado o líquido catalisador butanox (Peróxido de Metiletil-Cetona) que acelera o processo de endurecimento à temperatura ambiente, seguindo a proporção de 45:100 (líquido:resina) e logo após a adição dele, a mistura foi homogeneizada novamente por cerca de 2 minutos. Depois do procedimento inicial, a mistura contendo a resina, líquido catalisador e as nanopartículas foram adicionadas a um molde com desmoldante até preenchê-lo todo. As fibras de PZT foram plantadas logo em seguida de forma equidistante. O tempo de cura parcial da rezina foi de aproximadamente 4 horas e de cura total 24 horas. Depois da cura parcial, o compósito já pôde ser retirado do molde e após o tempo de 24 horas, o compósito está pronto para ser usado na produção do sensor magnetoelétrico.



Figura 3.4 – Esquema de preparação do compósito magnetoelétrico.

3.5 Preparação do dispositivo detector de campo magnético

A preparação do dispositivo magnetoelétrico detector de campo magnético pode ser resumidamente ilustrada como segue no fluxograma da Figura 3.5. O compósito preparado na forma de um paralelepípedo é, então, cortado no sentindo perpendicular ao do comprimento das fibras. Após o corte, a parte do compósito que vai ser utilizada para fabricar o sensor tem espessura de 1 mm. Logo após, é realizado um polimento a fim de deixar as faces perfeitamente paralelas. Os eletrodos são pintados por tinta prata nas faces paralelas ligando as fibras umas nas outras, formando assim um capacitor de placas paralelas.

Após fixar os eletrodos, foi colocado um fio de prata em cada face paralela. Por fim, o compósito é envolvido por fios de cobre no formato de uma bobina, com o objetivo de gerar campo magnético alternado.

Na Figura 3.6 é mostrado um dos sensores eletromagnéticos obtido em nosso trabalho. Os fios de cobre envoltos no formato de uma bobina a fim de gerar campo magnético alternado é ligado a um gerador de função. Os fios de prata, conectados nas faces paralelas do compósito são ligados a um osciloscopio.



Figura 3.5 – Esquema ilustrativo da preparação do dispositivo magnetoelétrico detector de campo magnético.



Figura 3.6 – Dispositivo eletromagnético dector de campo magnético.

Capítulo

Técnicas experimentais de caracterização

Para a obtenção dos sensores magnetoelétricos, algumas técnicas de caracterização foram realizadas neste trabalho. Neste capítulo, serão descritas algumas das principais técnicas utilizadas, tanto na preparação e síntese quanto para as análises das propriedades físicas.

4.1 Moagem em Altas Energias

A moagem de altas energias é uma técnica de processamento mecânico que permite a produção de materiais homogêneos, a partir da mistura de pós precursores. Esta técnica foi desenvolvida pela *International Nickel Company*, em 1966, ao realizarem pesquisas para a produção de super-ligas baseadas em níquel [17].

A técnica de moagem em altas energias consiste no processamento mecânico de uma mistura de pós precursores, que são reunidos em um vaso de moagem de alta dureza juntamente com esferas, também, de alta dureza. Repetidos processos de deformação, fraturas e solda a frio são gerados em razão dos constantes choques altamente energéticos sofridos pela mistura dos pós com as esferas e o vaso de moagem. Sempre que duas esferas colidem, uma porção do pó é pressionada pelo choque, como pode ser visto pela Figura 4.1.



Figura 4.1 – Ilustração de uma colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem em altas energias [17].

O processo de moagem em altas energias pode ser dividido em três etapas: Na primeira, as partículas são fragmentadas e se tornam laminadas quando são pressionadas pelas esferas contra as paredes do vaso de moagem. Na segunda etapa, as partículas fragmentadas tendem a se soldar, formando aglomerados. Durante este processo, as partículas se unem adquirindo uma grande distribuição de morfologia e tamanho. Na terceira etapa, após os inúmeros processos de fratura-solda, ocorre a redução no tamanho das partículas até que um equilíbrio entre fratura e solda seja atingido, no qual as partículas tendem a se homogeneizar (cada partícula apresenta todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturadas) em determinada morfologia e tamanho. Além do mais, após atingir o estado estacionário, as partículas ja possuem seu limite de dureza em razão do acúmulo de energia [17].

4.2 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização e análise microestrutural, muito utilizada em diversos campos do conhecimento, mais particularmente nas áreas da ciência e engenharia dos materiais.

Esta técnica de difração é fundamentada no espalhamento elástico do feixe de raios X, ao incidir sobre a estrutura cristalina do material em análise. Na Figura 4.2, é possível observar um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ da ordem dos espaçamentos interplanares, incidindo sobre uma superfície cristalina periodicamente espaçada, onde os planos distam d um do outro. O ângulo de incidência do feixe de raios X com o vetor normal a superfície é de θ^o , podendo variar de 0 a 90°. Ao ser difratado pelo material, o feixe é coletado por sensores que, por sua vez, também, se desloca de um ângulo θ^o fazendo com que o ângulo de detecção seja de $2\theta^o$ [18].



Figura 4.2 – Esquema ilustrativo da difração de raios X em um cristal [18].

Para que o feixe de raios X seja difratado e uma interferência construtiva seja observada é necessário que os diferentes caminhos ópticos percorridos pelos feixes sejam múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe incidente. Ao analisar a Figura 4.2, para que ocorra uma interferência construtiva entre os feixes incidentes nos pontos N e O, é preciso que a diferença do caminho óptico \overline{POQ} seja um múltiplo inteiro de λ . Essa condição é conhecida como lei de Bragg e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\overline{PO} + \overline{OQ} = n\lambda = 2dsen\theta \tag{4.1}$$

na qual n assume os valores inteiros n = 1, 2, 3,..., \overline{PO} e \overline{OQ} são os caminhos ópticos percorridos antes e após a incidência do feixe, respectivamente e θ o ângulo para os quais ocorrem difração, conhecidos como ângulos de Bragg.

O feixe difratado pelo material em análise é normalmente expresso por meio de picos que se destacam da linha de base (ou *background*), registrados em um espectro de intensidade *versus* ângulos 2θ , chamado de difratograma. Um exemplo de difratograma é ilustrado na Figura 4.3, por meio dele possibilita a identificação de fases que compõem a amostra.


Figura 4.3 – Resultado de um difratograma de raios X [18].

4.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada em diversas áreas da ciência e indústria. Sua eficácia é em razão da sua capacidade para a realização de análises microestruturais de materiais de diversas naturezas. Com essa técnica, é possível obter informações estruturais da superfície da amostra, tais como, tamanhos de grãos, morfologia, defeitos, porosidades, além da obtenção de imagens em escala atômica.

A maioria dos instrumentos tem como fonte de elétrons um filamento de tungstênio que, quando aquecido, emite elétrons e esses são acelerados por uma diferença de potencial que pode variar de 1kV a 50kV, passando por uma coluna mantida em alto vácuo. Depois de acelerado, o feixe é focalizado e colimado (cerca de 5 Å de diâmetro) sobre a superfície da amostra por um conjunte de lentes eletromagnéticas. A criação de imagens é em razão da detecção de sinais específicos resultantes da interação do feixe de elétrons de altas energias com a superfície da amostra. Na Figura 4.4, são ilustrados alguns dos fenômenos que possam ocorrer em virtude da interação de um feixe de elétrons projetado sobre uma amostra consideravelmente fina. Dentre os diferentes tipos de sinais, os mais utilizados para a obtenção de imagens por meio da técnica de MEV são os originários dos elétrons secundários, dos elétrons retroespalhados e dos raios X característicos.

A emissão dos elétrons secundários é resultado da interação inelástica entre o feixe de elétrons e os átomos da superfície da amostra cuja a emissão depende essencialmente da topografia da superfície da amostra. Os elétrons secundários são aqueles de baixa energia (< 50eV) e formam imagens de mais alta resolução, considerável profundidade de foco, chegando a ampliações entre 10 a 100000 vezes. Já a emissão dos elétrons retroespalhados resultam das interações elásticas entre o feixe de elétrons e os átomos da superfície da amostra e possuem energia que varia entre 50eV até a energia do feixe de elétrons incidente. A interação elástica apresenta uma estreita relação de dependência com o numero atómico (Z) dos átomos contidos na superfície, permitindo a distinção de fases por meio de contrastes de tons de cinza, em função do número atómico médio da região de interesse. Para a formação da imagem, são necessários dois detectores, um para cada tipo de sinal gerado. Um primeiro detector é posicionado sob o potencial positivo,



Figura 4.4 – Esquema ilustrativo dos sinais resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. Figura adaptada de [19]

sendo este capaz de atrair os elétrons secundários. Já, os elétrons retroespalhados são mais difíceis de serem detectados em decorrência das suas altas energias. No entanto, um outro detector é posicionado de tal forma a coletar o maior número desses elétrons possível. Uma vez coletado, o sinal é interpretado por meio de um software e a imagem é construida. A representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura é ilustrado na Figura 4.6.



Figura 4.5 – Ilustração esquemática dos elementos básicos de um microscópio eletrônico de varredura. Figura adaptada de [19].

Além do mais, é possível obter a composição química, qualitativamente e quantitativamente, ao combinar um detector de raios X característicos com o microscópio de transmissão. Na análise de *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS*, um semicondutor é utilizado para detectar os raios X característicos da amostra e converter a energia deles em uma contagem eletrônica. Com isso, ao final da contagem, é possível obter um espectro de emissão que representa os elementos químicos da amostra. Uma limitação do EDS é a não distinção entre as espécies iônicas, não iônicas e isotrópicas [19]. Sendo assim, acoplado com a técnica de espectroscopia de dispersão de energia característica de raios X (EDS), se converte em um instrumento poderoso para análise da composição química.

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Assim como o MEV, a microscopia eletrônica de transmissão (MET), do inglês transmission electron microscopy - TEM, é uma técnica amplamente empregada em diversas áreas da ciência e indústria. Na microscopia eletrônica de transmissão, são utilizados os elétrons transmitidos, em especial, os elétrons espalhados elasticamente. A representação esquemática do funcionamento de um microscópio desta natureza é ilustrada na Figura 4.6.

O TEM fornece imagens decorrentes da detecção de sinais específicos resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície ultrafina da amostra, e tem como princípio básico de funcionamento: um sistema de iluminação, um conjunto de lentes eletromagnéticas contidas em uma coluna vertical mantida em vácuo, um sistema de aquisição de informações, o porta amostra, bem como detectores externos. As lentes eletromagnéticas são responsáveis pelo controle do brilho e área de visualização do feixe de elétrons que atinge a amostra. Dentre as lentes temos: as lentes objetivas que são consideradas como sendo o "coração" do microscópio de transmissão, pois são elas que limitam o poder de resolução da imagem; as lentes condensadoras que alinham o feixe convergindo-o até as objetivas; as lentes intermediárias e projetoras que ajustam a magnificação e projetam a imagem em uma tela fosforescente que se encontra na câmera de visualização [19].

O MEV e o TEM apresentam algumas diferenças importantes. Enquanto o MEV utiliza elétrons retroespalhados e elétrons secundários para gerar imagens, o TEM utiliza os elétros transmitidos, especialmente os elétrons espalhados elasticamente, para gerar as imagens. Sendo assim, o principal fator que diferencia as duas técnicas é o preparado da amostra, já que no TEM a amostra precisa ser extremamente fina para que os elétrons consigam atravessar.



Figura 4.6 – Ilustração esquemática dos elementos básicos de um microscópio eletrônico de transmissão. Figura adaptada de [19].

4.5 Polarização dos elementos piezoelétricos

Para polarizar as fibras de PZT contidas no compósito, foi utilizado um sistema similar ao ilustrado na Figura 4.7. Uma fonte de alimentação de alta tensão da marca *Stanford Research System* modelo PS375 que opera com tensões entre 100 e 10 kV e corrente máxima de 1 mA. Um suporte para a amostra e um recipiente contendo oléo de silicone, no qual a amostra pode ser imersa. Além disso, o sistema ainda contêm um aquecedor e um termopar que detecta a temperatura na região onde o elemento piezoelétrico se encontra.

O oléo de silicone atua como um meio condutor de energia térmica a fim de aquecer o material piezoelétrico. Além do mais, o oléo de silicone evita eventuais descargas elétricas decorrente da grande diferença de potencial aplicado nos terminais do suporte da amostra. O conjunto contendo a amostra fica localizado dentro de uma gaiola de Faraday.



Figura 4.7 – Sistema de polarização.

O cíclo de polarização adotado neste trabalho foi a seguinte: Em temperatura ambiente, aplicando a tensão inicial de 200 V por 1 hora. Após o procedimento inicial, o intervalo de d.d.p adotado foi de 300 V até atingir a polarização completa do elemento piezoelétrico.

4.6 Permissividade dielétrica

A permissividade dielétrica de um material é determinado pela habilidade dele em se polarizar mediante a aplicação de um campo elétrico. A permissividade dielétrica, ou apenas constante dielétrica, é obtida a partir dos parâmetros G e B, que são a condutância e susceptância, respectivamente. Essas duas grandezas são obtidas por um sistema contendo uma ponte RLC conectada a um computador para a aquisição dos dados. Para a realização das medidas, é necessário que a amostra esteja na forma de um capacitor de placas paralelas, ao considerar a amostra como sendo um circuito RC despolarizado ao longo da frêquencia de ressonância ou RLC/C polarizado.

A admitância, representado pela letra Y, pode ser escrita como:

$$Y = G + jB \tag{4.2}$$

onde B esta relacionado a constante dielétrica real ε' da seguinte forma:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega S\varepsilon_0} \tag{4.3}$$

e G esta relacionado a constante dielétrica imaginária ε'' como segue abaixo:

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega S\varepsilon_0} \tag{4.4}$$

sendo ε_0 a permissividade dielétrica no vácuo, ω a frequência angular do campo elétrico externo, S a área dos eletrodos nas faces paralelas e d a espessura, ou distância entre as faces paralelas.

A medida da permissividade dielétrica em função da frequência é de grande importância para identificar a frequência de ressonância da amostra. E a partir das curvas de G e B em função da frequência, também é possível obter os valores da tangente de perda, ou apenas perda dielétrica, que pode ser obtida por meio da equação abaixo.

$$tg\delta = \frac{G}{B} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{4.5}$$

4.7 Magnetômetro de amostra vibrante

Um equipamento eficaz para realizar caracterizações magnéticas é o magnetômetro de amostra vibrante (do inglês *Vibrating Sample Magnetometer* - VSM), que permite verificar o quanto um determinado material é sensível ao campo magnético aplicado. Essa técnica é baseada na lei de indução eletromagnética estabelecida por Michael Faraday, em 1831 e que consiste no surgimento de uma força eletromotriz em uma bobina quando esta for submetida a uma variação de fluxo magnético [36].

O magnetômetro consiste basicamente de três componentes básicos, são eles: eletroímã, sensor de campo magnético e um oscilador mecânico (oscilador harmônico simples para movimentação da amostra), a ilustração da montagem experimental pode ser visualizada na Figura 4.8. Alguns tipos de análises magnéticas podem ser realizadas neste equipamento, por exemplo: magnetização induzida por campo magnético e variação da magnetização induzida em função da temperatura, mantendo o campo magnético constante [20]



Figura 4.8 – Esquema ilustrativo dos elementos básicos de um magnetômetro de amostra vibrante [20].

O funcionamento do VSM é bastante simples. A amostra de interesse é fixada na extremidade de uma haste não metálica, rígida e então submetida a uma oscilação mecânica. Essa oscilação é originada a partir do contato da haste com a membrana de um alto falante, que irá vibrar em uma frequência específica. A haste é entreposta entre os polos de um eletroímã e a amostra submetida a um campo magnético perpendicular ao movimento oscilatório da haste. Os momentos magnéticos da amostra tendem a se alinhar no sentido do campo magnético e essa orientação faz surgir um novo campo magnético na amostra e que provocará uma variação no fluxo magnético captado por bobinas coletoras "*pick-ups*", que se encontram conectadas ao eletroímã. Esta variação gera uma diferença de potencial (ddp) e com um auxílio de um amplificador lock-in, esse sinal é detectado e selecionado a uma frequência de vibração imposta pela amostra. A Figura 4.9 ilustra a configuração utilizada para nossas medidas.

O campo elétrico induzido nas bobinas coletoras "pick-up"pode ser escrito da seguinte forma:

$$E = \sigma GA\pi \cos(2\pi ft), \tag{4.6}$$

quando E é o campo elétrico induzido nas bobinas, σ o momento magnético do material em análise, G uma função que depende da geometria das bobinas, A a amplitude de vibração, f a frequência de vibração e t o tempo necessário para a medida.



Figura 4.9 – Esquema ilustrativo do magnetômetro de amostra vibrante utilizado neste trabalho.

Vale ressaltar dois detalhes importantes: em primeiro, a medida feita com a oscilação mecânica da amostra em uma frequência específica que permite eliminar outras contribuições que não sejam da amostra; em segundo, o uso de um amplificador lock-in proporciona um grande aumento da sensibilidade da medida. O VSM pode ser adaptado para realizar medidas em altas e baixas temperaturas, uma vez que apenas a amostra e a haste não metálica devem ser aquecidas ou resfriadas.

4.8 Medidas magnetoelétricas

As análises magnetoelétricas possibilitam a obtenção do coeficiente magnetoelétrico α_{ME} , coeficiente esse relacionado ao acoplamento entre as fases elétricas e magnéticas. Para obter o coeficiente α_{ME} , o material de interesse é inserido no centro de uma bobina e esta é entreposta entre os polos de um eletroímã, como ilustrado na Figura 4.10. Dessa forma, o material é submetido a um campo magnético constante (H_{DC}) de alta intensidade gerado pelo eletroímã e um campo magnético alternado (H_{AC}) de menor intensidade gerado pela bobina. Ambos os campos são aplicados de forma paralela entre si e de forma perpendicular ao eixo da amostra. A resposta ME é obtida por meio da medida da ddp gerada na amostra em um amplificador lock-in e pode ser medida em função da intensidade dos campos (DC e AC), frequência e temperatura. Dessa forma, um sistema para a realização dessas medidas foi montado com os equipamentos sincronizados como segue na Figura 4.10.



Figura 4.10 – Ilustração da configuração experimental para a medida magnetoelétrica direta [21].

Como descrito acima, a bobina é alimentada por uma fonte de corrente alternada, a intensidade do campo magnético gerado pelo eletroímã é medida por um gaussímetro e o amplificador lock-in monitora a tensão gerada pela amostra em análise. Quando as análises ME são em função da temperatura, a bobina é posta dentro de um criostato mantido a vácuo, onde o controle do resfriamento/aquecimento é realizado com o auxílio de um controlador de temperatura. O sistema de unidades geralmente adotado para o α_{ME} é o mV/cm.Oe, que combina o campo elétrico, em mV/cm e o campo magnético, em Oe.

4.9 Medidas magnetodielétricas

As análises magnetodielétricas possibilitam a obtenção da constante dielétrica real, imaginária e a tangente de perda. As medidas magnetodielétricas foram realizadas em uma configuração semelhante a àquela onde foram realizadas as medidas magnetoelétricas, o único equipamento substituído foi o *lock-in* dando lugar a uma ponte RLC. Os demais componentes continuam sendo os mesmos, como pode ser visto na Figura 4.11.



Figura 4.11 – Ilustração da configuração experimental para a medida magnetodielétrica adaptada de [21].

O elemento piezoelétrico utilizado em nosso compósito pode ter suas propriedades elétricas caracterizadas pelas medidas de condutância (G) e susceptância (B) em função da frequência. Sendo assim, a ponte RLC foi ajustada para medir G e B em função da frequência e a partir das análises, utilizando algumas equações determinamos as constantes dielétricas real e imaginária, além da constante de perda.

Usualmente é definido a variação relativa entre as grandezas $\varepsilon' e tg\delta$ em função de um determinado campo magnético contínuo H_{DC} . A expressão matemática dessas variações são mostradas nas equações 4.9.0.1 e 4.9.0.2.

$$\Delta \varepsilon'(\%) = \frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \times 100\%$$
(4.7)

$$\Delta tg\delta(\%) = \frac{tg\delta(H) - tg\delta(0)}{tg\delta(0)} \times 100\%$$
(4.8)

Na qual $\varepsilon'(0)$ e $tg\delta(0)$ são a parte real da constante dielétrica e a tangente de perda, respectivamente em $H_{DC} = 0$, e $\varepsilon'(H)$ e $tg\delta(H)$ são as mesmas num campo magnético H_{DC} qualquer.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 Ferrita de cobalto

5.1.1 Difração de raios X

As análises de difração raios X para confirmar a formação de ferrita de cobalto sem a presença de fases secundárias foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação $CuK - \alpha$ localizado no laboratório do GDDM/UEM. As medidas foram feitas a uma taxa constante de 2°/min, no intervalo de 20 a 80 graus. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados padrões do banco de dados JCPDS - Join Committee Powder Diffraction Standards. O difratograma da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto preparadas por moagem de altas energias é apresentado na Figura 5.1, onde é possível observar que não existem fases espúrias ou secundárias. O composto foi indexado como sendo uma estrutura cúbica do tipo espinélio mista, que pode ser representada pelo grupo espacial Fd3m (JCPDS 022-1086)

A fase cristalina do produto obtido foi confirmada como partículas magnéticas de ferrita de cobalto sem a presença de fases indesejadas.



Figura 5.1 – Difratograma de raios X da amostra de nanopartículas $CoFe_2O_4$ em temperatura ambiente.

5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão - TEM

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão em temperatura ambiente da amostra de ferrita de cobalto preparada por moagem em altas energias. A amostra foi conduzida a um microscópio do tipo JEOL JEM 1400 transmission electron microscopy - TEM na central de microscópia do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, e o resultado é mostrado na Figura 5.2. É possível observar que algumas nanopartículas estão aglomeradas e quanto à morfologia da $CoFe_2O_4$, é possível identificar diferentes tipos de geometria, tais como as esféricas e as cúbicas. O histograma representa as contagens por tamanho de partícula. Um padrão calculado da distribuição de tamanhos pode ser visto pela linha escura. Com isso, é possível identificar que o diâmetro médio das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ obtida pelo método de moagem em altas energias é de 10 nm.



Figura 5.2 – Imagem de microscopia eletônica de varredura da amostra de nanopartícula $CoFe_2O_4$ em temperatura ambiente.

5.1.3 Análises magnéticas

Histerese magnética

As curvas de histerese magnética para as nanopartículas de ferrita de cobalto em diversas temperaturas são apresentadas na Figura 5.3. Em todas as temperaturas investigadas, a curva apresentada é de um material ferrimagnético. Uma análise mais detalhada e precisa sobre o comportamento magnético da ferrita de cobalto nessas temperaturas foi feita, por meio das curvas $(M_R \ge T)$, $(M_S \ge T) \in (H_C \ge T)$.

Utilizando os resultados obtidos, por meio da curva M x H, foram construídos três novos gráficos: magnetização remanescente em função da temperatura (M_R x T), campo coercitivo em função da temperatura (H_C x T) e magnetização de saturação em função da temperatura (M_S x T). Ao analisar o comportamento da curva M_R x T, é possível destacar o maior valor para a magnetização remanescente nas temperaturas de 4 e 20 K, cerca de 61 emu/g. A partir dessa temperatura, esse valor começa a decrescer conforme é aumentada a temperatura, chegando ao valor de 24 emu/g a temperatura ambiente. Esse resultado está de acordo com o proposto na literatura em que o valor da magnetização remanescente diminui com o aumento da temperatura [73].

A magnetização de saturação, por sua vez, apresenta um valor máximo de 77,64 emu/g a temperatura de 100 K, tendo novamente o menor valor a temperatura ambiente, cerca de 70 emu/g.



Figura 5.3 – Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado em diferentes temperaturas.

Na temperatura de 4 K, o valor do campo coercitivo é máximo, cerca de 7 kOe, chegando a valores próximos de zero em temperatura ambiente. Isso mostra um comportamento próximo ao do estado superparamagnético em temperatura ambiente.

Curvas ZFC e FC

Os resultados referentes à medida da magnetização (M) em função da temperatura (T) quando a amostra foi submetida a um resfriamento sem a presença de campo (ZFC – Zero field cooled) e na presença do campo (FC - field cooled), cujo valor do campo magnético foi mantido em 200 Oe, é observado na Figura 5.4.

As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 4 K até 300 K. Para obtenção da curva de ZFC, a amostra é resfriada sem a aplicação de campo magnético até a temperatura de 4 K, somente nesta temperatura, um campo magnético de intensidade 200 Oe é aplicado. A amostra é, então, aquecida lentamente a fim de obter a curva de magnetização em função da temperatura, até atingir a temperatura ambiente de 300 K. Logo após, a amostra é então resfriada novamente, até 4 K, na presença do campo magnético, a fim de obter a curva FC. Ao analisar o resultado obtido, é possível identificar a presença de um ombro entre as temperaturas de 150 a 200 K, referente a uma transição de fase magnética. Um distanciamento à temperatura ambiente das curvas de FC e ZFC também é observado, isso indica um aumento na irreversibilidade no processo de medida ocasionado pelas interações de troca. Uma outra análise importante pode ser feita ao verificar que há uma queda no valor da magnetização nas curvas de FC com a redução da temperatura, o que sugere o estado congelado dos spins. Esse processo é típico para

sistemas de nanopartículas magnéticas. A redução da energia térmica faz com que os spins tendam a voltar ao seu estado de menor energia [74].



Figura 5.4 – Curvas de ZFC e FC com campo de 200 Oe para a amostra de ferrita de cobalto.

Pelas derivadas das curvas FC e ZFC, ilustradas na Figura 5.5 é possível identificar uma elevação na curva de ∂ ZFC entre as temperaturas de 125 à 180 K, região de provável transição de fase magnética.



Figura 5.5 – Derivada primeira das curvas de FC e ZFC das nanopartículas de ferrita de cobalto.

5.2 Fibras de PZT

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura em temperatura ambiente das fibras de PZT Navy Type II/PZT 5A. A amostra foi conduzida a um microscópio FEI QUANTA 250 que se encontra na central de microscopia do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá e os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.6.

Na Figura 5.6a é mostrada uma imagem da fibra de PZT-5A onde é possivel identificar o diâmetro da mesma, 250 μm . Além do mais, na Figura 5.6b é possivel observar os vários formatos e tamanhos dos grãos que formam a fibra de PZT.



Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do PZT em uma análise de (a) vista superior e (b) da superfície.

5.2.2 Espectro de raios X característicos - EDS

Ao combinar com um detector de raios X característicos, o microscópio eletrônico se torna um equipamento extremamente eficaz na detecção dos elementos químicos que constituem a amostra. Na Figura 5.7, é possivel identificar os elementos químicos do PZT - 5A.

Na Figura 5.7a é identificada a região da amostra do PZT-5A em que foi feita a análise das emissões de raios X característicos e na Figura 5.7b é ilustrado o espectro de energia obtido. No espectro, é possivel observar a presença dos elementos químicos característicos, além de elementos como o Ni e o Mg que não fazem parte da composição do PZT - 5A. A presença desses elementos deve ser em razão do meio de preparação da amostra pelo fornecedor.



(a)



Figura 5.7 – Análise de (a) MEV da região onde foi feito o EDS e (b) espectro de emissão de raios X característicos da fibra de PZT-5A.

5.3 Compósitos magnetoelétricos

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 5.8 e 5.9 podem ser observadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito magnetoelétrico (fibras de PZT "plantadas"na matriz de ferrita de cobalto). Na Figura 5.8a são mostradas as fibras, circunferências claras, distribuídas na matriz (resina + ferrita de cobalto), porção mais escura. Na figura 5.8b, é apresentada a imagem de uma fibra de PZT inserida na matriz. Já as Figuras 5.9a e 5.9b mostram que a fibra de PZT está totalmente inserida na matriz, isso ocorre como esperado. Assim, podemos concluir que logo após o enrijecimento da resina, contendo $CoFe_2O_4$, a fibra de PZT é totalmente incorporada pela resina.

O estudo da composição elementar do compósito CFO/PZT foi realizado por meio de análises obtidas da espectroscopia de dispersão em energia de raios X, EDS. Na Figura 5.10, é apresentado uma imagem de microscopia de transmissão de uma região que engloba a matriz (resina + ferrita de cobalto), parte mais escura, e a fibra de PZT, parte clara da figura 5.10a. Por meio das Figura 5.10b e 5.10c, é possível observar a existência de ferro e cobalto por toda a amostra, representado pelas cores verde e azul, respectivamente. A evidência de que há ferro e cobalto por toda a amostra nos confirma o que já era esperado, a ferrita de cobalto está por toda a amostra, inclusive em regiões próximas da fibra a fim de maximizar a interação entre $CoFe_2O_4$ e PZT.

Já a Figura 5.11 apresenta as análises de EDS da mesma região da Figura 5.9b, porém, busca identificar e analisar a presença dos compostos Chumbo, Titânio e Zircônio. As Figuras 5.11a, 5.11b e 5.11c, nos mostram que a os elementos Chumbo, Titânio e Zircônio, ilustrados nas cores amarela, roxa e vermelha, respectivamente, estão apenas sobre a fibra.



Figura 5.8 – Análises de microscopia eletrônica de varredura do compósito. (a), (b).



(a)



Figura 5.9 – Análises de microscopia eletrônica de varredura do compósito. (a) e (b)



Figura 5.10 – (a) imagem de TEM do compósito, (b) EDS indicando a composição de Ferro e (c) a composição de Cobalto.



Figura 5.11 – (a) EDS da composição de Chumbo (b) EDS indicando a composição de Titanato e (c) a composição de Zircônio.

5.3.2 Análises magnetodielétricas

Inicialmente, foram realizadas medidas de ε' e $tg\delta$ sem aplicação de campo magnético contínuo ou alternado, em função da frequência do campo elétrico e da tensão aplicada para a polarização elétrica das fibras dos compósitos contendo 16, 25 e 130 fibras de PZT. Essas medidas foram realizadas de acordo com o aparato apresentado na seção 4.9 e os resultados são mostrados nas figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17.

Na Figura 5.12, são mostrados os resultados obtidos para a parte real da constante dielétrica ε' do compósito contendo 16 fibras. É possível observar um comportamento similar entre as curvas. Os maiores valores para ε' foram observados para a condição de 1500 V tensão aplicada na amostra, no processo de polarização. Os valores registrados foram de aproximadamente, 300 em 1 kHz chegando a 200 em 1,8 MHz. Os resultados para a tangente de perda para a amostra contendo 16 fibras de PZT são mostrados na Figura 5.13. A tangente de perda pode ser entendida como sendo a perda de energia durante a orientação dos dipolos elétricos, no processo de polarização das fibras de PZT. Para a amostra não polarizada eletricamente, os valores obtidos para a $tq\delta$ decrescem de 0,1 para 0,05, aproximadamente, com o aumento da frequência do campo elétrico. Para as amostras que passaram pelo processo de polarização é possível observar um aumento nos valores para a tangente de perda em torno de 1,8 MHz. Esse aumento é mais expressivo para as amostras que receberam uma tensão de 500, 800 e 1500 V no processo de polarização elétrica. A redução dos valores ε' e o aumento considerável nos valores para a $tq\delta$ na frequência em torno de 1,8 MHz são associados a frequência de ressonância do modo espessura da amostra [75].



Figura 5.12 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 16 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.



Figura 5.13 – Comportamento da tangente de perda em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 16 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.

Para a amostra contendo 25 fibras, os resultados das medidas de ε' e $tg\delta$ são mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente. Na Figura 5.14 é observado um pequeno decréscimo da ε' em função da frequência para a amostra que não passou pelo processo de polarização elétrica. Para os casos em que foram aplicados 500, 800 e 1500 V no processo de polarização da amostra, um aumento nos valores de ε' , com valores máximos de 84, 100 e 109, respectivamente são observados em torno de 800 kHz. Após esta frequência ocorre uma quedra brusca nos valores de ε' atingindo valores de 72, 55 e 50, respectivamente , para 500, 800 e 1500 V. A essa anomalia nos valores da parte real da constante dielétrica é associado a frequência de ressonância do modo espessura da amostra [75]. Pequenas elevações podem ser observadas em 56 kHz (melhor visto no destaque da Figura 5.14) e 545 kHz. Estas anomalias são atribuidas as frequências de ressonância do modo comprimento da amostra [75].



Figura 5.14 – Comportamento da parte real constante dielétrica em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 25 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.

Os comportamentos das curvas da $tg\delta$ para as amostras contendo 25 fibras em função da frequência do campo elétrico são mostrados na Figura 5.15. A tangente de perda da amostra que não passou pelo processo de polarização elétrica diminuiu de 0,1 para 0,05 com o aumento da frequência do campo elétrico. Quando uma tensão é aplicada para se polarizar eletricamente o compósito, um pico começa a surgir em torno de 1,4 MHz e fica mais intenso conforme é aumentada a tensão aplicada. Anomalias menos expressivas são observadas em torno de 56 e 545 kHz. A elevação em torno de 56 kHz pode ser melhor observada no destaque da Figura 5.15. A mesma análise feita para a constante dielétrica (parte real) a respeito da frequência de ressonância pode ser feita para a tangente de perda. Ou seja, estas anomalias estão relacionadas às frequências de ressonância do modo comprimento do compósito.



Figura 5.15 – Comportamento da tangente de perda em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 25 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.

Na Figura 5.16 são mostrados os resultados obtidos para a parte real da constante dielétrica do compósito contendo 130 fibras. Os comportamentos das curvas da constante dielétrica é bastante similar aos da amostra contendo 25 fibras, porém com valores menores. É possível notar um deslocamento dos picos mais intensos para frequências menores quando se aumenta a quantidade de fibras de PZT. Ou seja, ocorre um deslocamento de 1,8 MHz (para o compósito contendo 16 fibras) para 1,4 MHz (para os compósitos de 25 e 130 fibras).



Figura 5.16 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 130 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.

Por fim, as análises da tangente de perda são mostradas na Figura 5.17. E, assim como a constante dielétrica, a tangente de perda apresenta um comportamento bastante similar ao da amostra com 25 fibras. Os valores diminuem lentamente para baixas frequências. Uma pequena anomalia é observada em torno de 56 kHz, melhor vista na ampliação inserida na Figura 5.17. Novamente esta anomalia é associada a ressonância do modo comprimento da amostra. Em altas frequências, um pico mais intenso aparece em torno 1,4 MHz, da mesma forma que para o compósito contendo 25 fibras.



Figura 5.17 – Comportamento da tangente de perda em função da frequência do campo elétrico para a amostra contendo 130 fibras de PZT sem a aplicação de campo magnético.

Foram realizadas também análises da variação (em porcentagem) da parte real da constante dielétrica e da tangentede perda em função da frequência dos campos magnético (f_{hAC}) e elétrico (f_E) e da intensidade do campo magnético contínuo (H_{DC}) para os compósitos contendo 16, 25 e 130 fibras de PZT. Os valores de $\Delta \varepsilon'$ e $\Delta t g \delta$ foram obtidos por meio das equações 4.7 e 4.8, respetivamente. As análises foram feitas em duas situações: a primeira quando as fibras não haviam sido polarizadas eletricamente e a segunda quando as fibras haviam passado pelo processo de polarização. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 5.18 a 5.29.

Compósito com 16 fibras

Nesta subseção serão apresentadas as análises das variações da parte real da constante dielétrica e da tangente de perda para o compósito contendo 16 fibras de PZT na presença de campos magnéticos

Na Figura 5.18 são mostradas as análises de $\Delta \varepsilon'$ para o compósito que não foi polarizado elétricamente. Em todos os casos é observado uma redução nos valores de ε' . Para $H_{DC} = 0$ o valor absoluto de $\Delta \varepsilon'$ aumenta com o aumento das frequências de f_{hAC} e f_E . Nesse caso, a máxima variação é de, aproximadamente, 1,4 % quando $f_E = 100$ kHz e $f_{hAC} = 1000$ Hz. É possivel notar aumentos da $\Delta \varepsilon'$ com o aumento H_{DC} em todas as frequências de campo elétrico. Todavia a partir de $H_{DC} = 3345$ Oe os valores se mantiveram aproximadamente constantes com f_{hAC} e f_E para os casos em que são aplicados os mesmos valores de H_{DC} . O valor máximo atingido é de, aproximadamente, 3,5 % para $f_E = 100$ Hz, $f_{hAC} = 1000$ Hz e $H_{DC} = 8030$ Oe, Figura 5.18(e).



Compósito com 16 fibras - sem polarização elétrica

Figura 5.18 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a amostra contendo 16 fibras não polarizado eletricamente.

Na Figura 5.19 são apresentados os comportamentos de $\Delta tg\delta$ para o compósito que não foi polarizado elétricamente. Em todos os casos nota-se uma redução nos valores de $tg\delta$ e a análise é bastante semelhante a anterior. Aumento dos valores de $\Delta tg\delta$ quando $H_{DC} = 0$ Oe com o aumento das frequências de f_{hAC} e f_E . A variação máxima nesse caso é de, aproximadamante, 6% em $f_{hAC} = 1000$ khz e $f_E = 10$ kHz. Um aumento nos valores de $\Delta tg\delta$ é observado com o aumento do campo H_{DC} . Em todos os casos com campo magnético contínuo aplicado, as medidas com $f_E = 100$ Hz se mostraram um pouco ruidosa. Para as demais frequências, os comportamentos da $\Delta tg\delta$ foram quase contínuos, elevando apenas com o aumento do campo H_{DC} . Os valores máximos obtidos foram de, aproximadamente, 10 % em $f_{hAC} = 1000$ khz, $f_E = 10$ kHz e $H_{DC} = 8030$ Oe.



Compósito com 16 fibras - sem polarização elétrica

Figura 5.19 – Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 16 fibras não polarizadas eletricamenter.

Na Figura 5.20 são ilustrados os comportamentos de $\Delta \varepsilon'$ nos casos em que o compósito passou pelo processo de polarização (U = 1500 V). Nota-se um aumento nos valores de ε' . A maior variação foi observada para $f_E = 1000Hz$ em todos os casos. Nota-se um aumento dos valores de $\Delta \varepsilon'$ com o aumento de H_{DC} . Para os casos em que $f_E > 10$ kHz, os valores obtidos para a variação da parte real da constante dielétrica com a variação de f_{hAC} é menor que 0,1 %. Os valores máximos obtidos foram de, aproximadamente 3,0 % quando $f_{hAC} = 1000$ Hz e $H_{DC} = 8030$ Oe.



Compósito com 16 fibras - 1500 V

Figura 5.20 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 16 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização foi de 1500 V.

Os comportamentos de $\Delta tg\delta$ após o compósito ter passado pelo processo de polarização são mostrados na Figura 5.29. Para todos os casos em que $f_E < 2$ MHz, os valores da $tg\delta$ aumentaram com a aplicação de campos magnéticos. Os comportamentos das curvas são semelhantes ao caso anterior. Porém, os valores mais expressivos para a $\Delta tg\delta$ são para $f_E = 100$ Hz, chegando a 12,5 % com $H_{DC} = 8030$ Oe.



Compósito com 16 fibras - 1500 V

Figura 5.21 – Comportamento da variação de $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a amostra contendo 16 fibras. Tensão aplicada no PZT para polarizar foi de 1500 V.
Compósito com 25 fibras

Nesta subseção são abordados os resultados obtidos para a variação da parte real da constante dielétrica e tangente de perda função de f_E , f_{hAC} e H_{DC} para o compósito contendo 25 fibras de PZT.

Na Figura 5.22 é ilustrada os resultados para a $\Delta \varepsilon$ ' para o compósito sem polarizar. Nota-se uma redução nos valores ε . Em todos os casos, as análises para $f_E = 100$ Hz se mostraram muito ruidozas. As maiores variações para a parte real da constante dielétrica ocorreram em $H_{DC} = 8030$ Oe, tendo valor máximo de 0,7 % para $f_E = 1000$ Hz e h_{hAC} = 1000 Hz.



Compósito com 25 fibras - sem polarização elétrica

Figura 5.22 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, do campo magnético contínuo H_{DC} e do alternado H_{AC} para a amostra contendo 25 fibras.

Na Figura 5.23 são mostrados os resultados obtidos para a variação da tangente de perda para o mesmo compósito antes de ser polarizado eletricamente. É possível notar que os valores para a $tg\delta$ diminuiram em todos os casos com a aplicação do campo magnético. Para $f_E = 100$ Hz, os resultados se mostraram muito ruídosos e por isso vamos desconsiderá-los em nossa análise. O maior valor para $\Delta tg\delta$ foi de aproximadamente 3 % quando a amostra foi submetida a um campo magnético $H_{DC} = 8030$ Oe, em $f_E = 10$ Hz.

Os resultados obtidos para a $\Delta \varepsilon'$ do mesmo compósito depois de ter passado pelo processo de polarização, em U = 1500 V, são mostrados na Figura 5.24. Da mesma forma que para o caso sem polarizar, os valores para ε' diminuiram com a aplicação de campos



Figura 5.23 – Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 25 fibras.

magnéticos. Os resultados quando $f_E = 100$ Hz se mostraram menos ruidozas do que no caso em que o compósito não foi polarizado eletricamente. Nessa frequências ocorreram as maiores variações em todos os casos. O valor máximo observado foi de, aproximadamente 2,5 % em $f_{hAC} = 1000$ Hz e $H_{DC} = 8030$ Oe.

Os resultados para a $\Delta tg\delta$ para o mesmo compósito polarizado elétricamente estão ilustrados na figura 5.25. Os valores da $tg\delta$ diminuíram com a aplicação de campos magnéticos e os resultados obtidos para $f_E = 100$ Hz se mostraram sem ruído. Assim como no caso da parte real da constante dielétrica, os maiores valores para a $\Delta tg\delta$ ocorreram em $f_E = 100$ Hz. A variação da tangente de perda foi máxima quando $H_{DC} = 8030$ e $f_{hAC} = 1000$, chegando a, aproximadamente 10 %.



Compósito com 25 fibras - 1500V

Figura 5.24 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 25 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização elétrica foi de 1500 V.



Compósito com 25 fibras - 1500 V

Figura 5.25 – Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 25 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização elétrica foi de 1500 V.

Compósito com 130 fibras

Nesta subseção são apresentados os resultados obtidos para a variação da parte real da constante dielétrica e tangente de perda para o compósito contendo 130 fibras em função do H_{DC} , da f_E e da f_{hAC} .

Nas Figuras 5.26 e 5.27 são ilustrados os resultados obtidos para a $\Delta \varepsilon' e \Delta t g \delta$, respectivamente, para o compósito antes de ser polarizado eletricamente. Os comportamentos em ambos os casos se mostraram bastante parecidos, resultados ruidosos para $f_E = 100$ Hz e pequenas variações. Para a constante dielétrica, as variações foram muito pequenas em todos os casos, já para a tangente de perda, a maior variação foi de 1 % em $H_{DC} = 0$ e $f_E = 2$ MHz.



Compósito com 130 fibras - sem polarização elétrica

Figura 5.26 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 130 fibras não polarizadas eletricamente.



Compósito com 130 fibras - sem polarização elétrica

Figura 5.27 – Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 130 fibras não polarizadas eletricamente.

Para as amostras já polarizadas (U = 1100 V), os resultados obtidos para a $\Delta \varepsilon' e \Delta t g \delta$ são mostrados nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente. Em ambos os casos, as medidas de $f_E = 100$ Hz se mostraram muito ruidosas e por isso vamos desconsiderá-lase nossa análise. As maiores variações ocorreram em $H_{DC} = 8030$ Oe, nas frequências de $f_E =$ 1000 Hz e 2 MHz. Para $f_E = 1000$ Hz os valores para ε' diminuíram enquanto que para $f_E = 2$ MHz aumentaram com aaplicação de campos magnéticos.



Compósito com 130 fibras - 1100 V

Figura 5.28 – Comportamento da variação ε' em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 130 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização elétrica foi de 1100 V.



Figura 5.29 – Comportamento da variação $tg\delta$ em função da frequência do campo elétrico, campo magnético contínuo H_{DC} e alternado H_{AC} para a amostra contendo 130 fibras. A tensão aplicada no compósito para o processo de polarização elétrica foi de 1100 V.

5.3.3 Análises magnetoelétricas

Nesta seção são mostrados os comportamentos das curvas do coeficiente magnetoelétrico α_{ME} para baixas frequências de campo magnético em função do campo magnético contínuo H_{DC} e do campo magnético alternado H_{AC} no centro da bobina descrita na seção 4.8. As medidas realizadas foram de tensão induzida nos eletodos em função dos campos H_{DC} e H_{AC} .

Compósito com 16 fibras

Nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32, são ilustradas os resultados de α_{ME} em função dos campos H_{DC} e H_{AC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT. A frequência do campo magnético f_{hAC} foi de 100 Hz em todos os casos.

Para as análises mostradas na Figura 5.30, o compósito foi colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroimã e pela bobina tivessem direção paralela ao comprimento das fibras de PZT, como pode ser visto na Figura 5.30a. As curvas obtidas na Figura 5.30b apresentam um comportamente histerético. O comportamento dessas curvas se mostrou muito parecido em todos os casos, apresentando poucas mudanças com a variação do campo. Nota-se que os valores para o coeficiente α_{ME} são maiores quando o sentido do campo H_{DC} for o mesmo que o sentido da polarização do PZT.

Para as análises mostradas na Figura 5.31, o sentido das linhas de campo magnético H_{AC} e H_{DC} são perpendiculares ao comprimento das fibras de PZT, como pode ser visto na figura 5.31a. O mesmo comportamento histerético é observado nas curvas da Figura 5.31b. Nota-se que a curva para $H_{AC} = 1$ Oe foi retirada da figura devido ao excesso de ruidos na medida.

Na Figura 5.32 temos os resultados obtidos para a α_{ME} para o caso em que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 45° com as fibras de PZT, como pode ser observado na Figura 5.32a. A curva obtida em todos os casos é característica de um efeito magnetoelétrico de segunda ordem, ou seja, efeito ME não linear [38], [76] e [77].

Os esquemas experimentais ilustrados nas Figuras 5.30a, 5.31a e 5.32a são os mesmos utilizados nas subsessões para o compósito com 25 e 130 fibras.



(a)



Figura 5.30 – (a) Esquema ilustrativo do posicionamento do compósito em relação aos campos AC e DC; (a) asurvas de α_{ME} em função dos campos H_{DC} e do H_{AC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção paralela às fibras de PZT.





Figura 5.31 – (a) Esquema ilustrativo do posicionamento do compósito em relação aos campos AC e DC; (b) as curvas de α_{ME} em função dos campos H_{DC} e do H_{AC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção perpendicular às fibras de PZT.





Figura 5.32 – (a) Esquema illustrativo do posicionamento do compósito em relação aos campos AC e DC; (b) as curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 16 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção de 45° com as fibras de PZT.

Compósito com 25 fibras

Nesta subseção são mostradas as curvas de α_{ME} para o compósito contendo 25 fibras em $f_{hAC} = 100$ Hz. Na Figura 5.33 são ilustradas as curvas obtidas para α_{ME} nos casos em que os campos H_{DC} e H_{AC} são aplicaos paralelamente ao comprimento das fibras de PZT. As curvas obtidas apresentam comportamento histerético e são todas similares para todos os valores de campo H_{AC} . Os resultados quando este é colocado de tal forma que o sentido das linhas de campo magnético H_{AC} e H_{DC} estajam perpendiculares ao comprimento das fibras de PZT são mostrados na Figura 5.34. As curvas adquiridas apresentam o mesmo comportamento que a análise anterior, porém com valores menores para α_{ME} .



Figura 5.33 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção paralela as fibras de PZT.



Figura 5.34 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção perpendicular as fibras de PZT.

Nos resultados mostrados na Figura 5.35, o compósito foi colocado entre os polos do eletroímã de tal forma que a superficie maior do sensor fizesse um ângulo de 45° com as linhas de campo magnético no interior do eletroímã. Os resultados nos mostra um comportamento histerético, como nos casos anteriores. Os valores obtidos para α_{ME} em função de H_{DC} e H_{AC} são muito semelhantes aos obtidos quando os campos magnéticos citados são aplicados perpendicularmente ao comprimento das fibras.



Figura 5.35 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 25 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroimã e da bobina tivessem direção de 45° com as fibras de PZT.

Compósito com 130 fibras

Nesta subseção são mostradas as curvas do coeficiente magnetoelétrico em função dos campos magnéticos contínuo e alternado para o compósito contendo 130 fibras.

Para os resultados obtidos na Figura 5.36, os campos H_{DC} e H_{AC} foram aplicados paralelamente ao comprimento das fibras de PZT. Os resultados nos mostra um comportamento histerético. Os valores máximos obtidos são de aproximadamente $\alpha_{ME} = 50 \ \mu V/cmOe$ para todos os casos.



Figura 5.36 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 0° com as fibras de PZT.

Os comportamentos de α_{ME} quando H_{DC} e H_{AC} são aplicados de forma perpendicular ao comprimento das fibras de PZT são observados na Figura 5.37. Com a mesma característica histerética, os maiores valores foram de aproximadamente $\alpha_{ME} = 50 \ \mu V/cmOe$ para todos os casos.



Figura 5.37 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 90° com as fibras de PZT.



Figura 5.38 – Curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} para o compósito contendo 130 fibras de PZT, na frequência de 100 Hz para o campo magnético H_{AC} , quando este é colocado de tal forma que as linhas de campo magnético geradas entre os polos do eletroímã e da bobina tivessem direção de 45° com as fibras de PZT.

Na Figura 5.39, são ilustradas as análises obtidas para o coeficiente magnetoelétrico do compósito contendo 25 fibras na frequência de 100 Hz em dois casos específicos: i) quando H_{DC} e H_{AC} são aplicados paralelamente ao sentido da polarização das fibras e ii) quando H_{DC} e H_{AC} são aplicados de forma antiparalela ao sentido da polarização das fibras. É observado que quando H_{DC} é aplicado paralelamente ao sentido da polarização das fibras. É observado que quando H_{DC} é aplicado paralelamente ao sentido da polarização do PZT os valores de α_{ME} apresentam valores aproximadamente 100 % maiores do que no caso em que H_{DC} é aplicado de forma antiparalela ao sentido da polarização.



Figura 5.39 – Compósito contendo 25 fibras e frequência de 100 Hz do campo magnético.

Outra análise foi a da constante dielétrica em função dos campos H_{AC} e H_{DC} na frequência de 1000 Hz, ilustrada na Figura 5.40. Até aqui, todas as medidas de α_{ME} haviam sido feitas na freqência de $f_{AC} = 100$ Hz e agora, realizamos as análises para o compósito contendo 25 fibras de PZT em uma frequência bastante usual na literatura, $f_{AC} = 1000$ Hz. Para a realização da medida os campos H_{AC} e H_{DC} foram aplicados de tal forma a fazer 45ž com o comprimento das fibras. Os resultados obtidos mostraram um comportamento similar para todas as curvas de α_{ME} em função dos campos H_{AC} e H_{DC} .

Na Figura 5.41, foram ilustrados os comportamendos das curvas de α_{ME} em função do campo H_{DC} nas frequências $f_{hAC} = 100$ Hz e $f_{hAC} = 1000$ Hz para o compósito contendo 25 fibras. Os campos H_{AC} e H_{DC} foram aplicados paralelamente ao comprimento das fibras. Nota-se valores mais expressivos em $f_{hAC} = 1000$ Hz.

Todos esses estudos de tensão induzida nos eletrodos das amostras demonstram um acoplamento magnetoelétrico entre as partículas magnéticas e as fibras de PZT em todos os compósitos estudados neste trabalho.



Figura 5.40 – Compósito contendo 25 fibras. Campos magnéticos H_{AC} e H_{DC} fazendo 45ž com o comprimento dos PZTs.



Figura 5.41 – Compósito contendo 25 fibras. Campos magnéticos H_{AC} e H_{DC} foram aplicados paralelos ao comprimemnto dos PZTs.

5.3.4 Teste de detecção de campo magnético

Com o intuito de se verificar a possibilidade de detecção de campos magnéticos com os compósitos obtidos como elemento sensor submetemos estes a campos magnéticos contínuos com diferentes intensidades. O teste de detecção de campo magnético apresentado nesta tese foi realizado um teste de detecção de campo magnético utilizando o compósito contendo 25 fibras, operando sobre ação de um campo magnético alternado de intensidade 2,8 Oe e frequência de 100 Hz. Para a realização da medida foi utilizado um imã de Neodímio comercial, na forma cilíndrica, como fonte de campo magnético contínuo. Inicialmente, e como fonte de comparação, a intensidade do campo magnético foi medido utilizando um *gaussmeter* LakeShore 425. Em razão do efeito magnetoelétrico, o campo sinal magnético detectado pelo compósito é transformado em uma resposta elétrica e, com o auxilio de um amplificador *lock in*, esse sinal elétrico é mensurado.

Os valores obtidos para a intensidade do campo magnético contínuo (B_m) medidos pelo gaussmeter e da tensão elétrica (U_m) detectada pelo compósito em função da distância são apresentados na Figura 5.42. Os gráficos nos mostram um decréscimo do campo magnético e da tensão detectados em função da distância [78] [79]. A tensão medida pelo lock in é, inicialmente, de 46,4 μ V quando o imã encontra-se encostado no compósito. Conforme a distância aumenta, a tensão medida diminui, o que já era de se esperar. O mesmo ocorre com a intensidade do campo magnético.



Figura 5.42 – Medidas de B_m e U_m em função da distância.

Na Figura 5.43 são apresentadas as curvas de U_m em função da distância, na frequência $f_{hAC} = 1000$ Hz para os casos em que a polarização elétrica é paralela e antiparalela em relação ao eixo imã - compósito. Nota-se uma diferença no comportamento das curvas em função da orientação da polarização que é colocada de frente para o imã. Na verdade, as curvas possuem comportamentos opostos.



Figura 5.43 – Medidas de U_m em função da distância e da orientação da polarização elétrica

Nas Figuras 5.44 e 5.45 são apresentados ajustes matemáticos nos valores experimentais de B_m e U_m . Estes ajustes sugerem um decaimento exponencial da intensidade do campo magnético e da tensão medida função da distância. Também verifica-se que B_m e U_m possuem diferentes expoentes de decaimento.

A relação entre B_m e U_m não é linear. O ajuste matemático apresentado na Figura 5.46 sugere que esta relação é quadrática.



Figura 5.44 – Ajuste matemático aos valores experimentais de B_m .



Figura 5.45 – Ajuste matemático aos valores experimentais de U_m .



Figura 5.46 – Ajuste matemático aos valores experimentais de B_m e U_m .

Capítulo 6

Conclusão

Esta tese teve como propósito desenvolver compósitos magnetoelétricos a fim de serem utilizados como detectores de alta sensibilidade de campos magnéticos contínuos e alternados. Atualmente sensores magnéticos de alta sensibilidade baseados em materiais supercondutores são os mais utilizados em muitas aplicações tecnológicas, entre elas as da área de diagnósticos médicos. O fenômeno da supercondutividade é observado somente em baixas temperaturas, com isso é necessário a utilização de um sistema de refrigeração para manter estas baixas temperaturas. Por isso, sensores e equipamentos que utilizam a supercondutividade tornam-se extremamente caros. Neste contexto, os compósitos magnetoelétricos surgem com grande potencial para resolver o problema de equipamento e sensores que trabalham em baixas temperaturas.

Uma revisão bibliográfica detalhada a respeito dos sensores magnetoelétricos e suas aplicações, bem como sobre as propriedades inerentes ao compósito magnetoelétrico, a piezoeletricidade e a magnetoestrição, foi apresentada.

Para se obter o elemento magnetoestritivo, foram preparadas nanopartículas de ferrita de cobalto $(CoFe_2O_4)$ por moagem de altas energias. A análise de difratogramas de raios X confirmou o êxito na obtenção da ferrita. A formação das nanopartículas foi confirmada pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas medidas magnéticas, observou-se um comportamento histerético típico de um material ferrimagnético em todos os casos, porém os valores de M_R , M_S e H_C foram maiores nos casos de menores temperaturas. Uma transição magnética foi observada na região entre as temperaturas de 150 a 200 K. O caráter policristalino das fibras de PZT - 5A, adquiridas comercialmente, foi observado por microscopia eletrônica de varredura. Foi possível identificar os elementos químicos do PZT - 5A utilizando um detector de raios X característicos. Após os testes preliminares com os elementos precursores, os compósitos 1-3 foram preparados misturando as nanopartículas magnetoestritivas a uma resina epoxi e, na sequência, as fibras foram inseridas (16, 25 e 130 fibras). Imagens de microscopia eletrônica confirmam que as fibras de PZT foram totalmente incorporadas pela resina contendo as nanopartículas. E, por meio dos raios X característicos, foi possível notar a presença de ferrita de cobalto por toda a amostra, maximizando a interação entre os elementos elétricos e magnéticos.

Por meio de análises dielétricas notou-se uma redução nos valores da tangente de perda com o aumento do número de fibras de PZT, além do deslocamento da frequência de ressonância do modo comprimento para menores frequências. A altura do pico da frequência de ressonância para o modo espessura aumentou com o aumento do número de fibras, porém seus valores são pouco expressivos comparados com o modo comprimento. A mesma análise pôde ser feita para a parte real da constante dielétrica. Com a aplicação dos campos magnéticos contínuos e alternados, as menores variações para a $\varepsilon' e tg\delta$ ocorreram para o compósito contendo 130 fibras, nos casos em que as fibras haviam sido polarizadas eletricamente ou não. Por outro lado, as maiores variações, em porcentagem, ocorreram para o compósito contendo 25 fibras polarizado eletricamente.

As análises magnetoelétricas mostram, em todos os casos, um acoplamento magnetoelétrico entre as partículas magnéticas e as fibras de PZT. O teste de detecção de campo magnético mostrou que o compósito tem grande potencial para ser utilizado como sensor de campo magnético contínuo.

Em suma, materiais compósitos 1-3 a base de ferrita de cobalto e fibras de PZT, com propriedades de detecção de campos magnéticos contínuos explorando o efeito magnetoelétrico, foram obtidos. Estes compósitos são exelentes candidatos para muitas aplicações tecnológicas que envolvem detecção precisa de campos magnéticos, entre elas as da área de diagnósticos médicos. Como perspectivas futuras, podemos apontar a realização de medidas magnetoelétricas na frequência de ressonância do modo comprimento. Da mesma forma, a realização de testes de detecção de campos magnéticos contínuos e alternados na frequência de ressonância do modo comprimento e a instrumentação utilizando circuitos eletrônicos

Referências Bibliográficas

- [1] E. C. D. SILVA, "Magnetometro gmi de alta sensibilidade para a mediÇÃo de campos magnÉticos ultra-fracos," Ph.D. dissertation, 2013.
- B. D. Cullity and C. D. Graham, Antiferromagnetism. Wiley-IEEE Press, 2009, pp. 568–. [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/ttps://ieeexplore.ieee.org/ xpl/articleDetails.jsp?arnumber=5488890
- [3] —, Diamagnetism and Paramagnetism. Wiley-IEEE Press, 2009, pp. 568– . [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/ttps://ieeexplore.ieee.org/xpl/ articleDetails.jsp?arnumber=5488888
- [4] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. John Wiley & Sons, 2012.
- B. D. Cullity and C. D. Graham, *Ferrimagnetism*. Wiley-IEEE Press, 2009, pp. 568–. [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/ttps://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=5488893
- [6] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [7] N. Ekreem, A. Olabi, T. Prescott, A. Rafferty, and M. Hashmi, "An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 191, no. 1-3, pp. 96–101, aug 2007.
- [8] J. Valasek, "Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt," *Physical review*, vol. 17, no. 4, p. 475, 1921.
- [9] E. Falcão, "Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica plzt em função da temperatura e do campo elétrico externo," 2006.
- [10] N. A. Spaldin, "MATERIALS SCIENCE: The renaissance of magnetoelectric multiferroics," *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, jul 2005.
- [11] R. Newnham, D. Skinner, and L. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, 1978.
- [12] C.-W. Nan, M. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, p. 1, 2008.

- [13] D. Z. Montanher, "Compósitos laminares magnetoelétricos aplicados ao sensoriamento de campos magnéticos," Ph.D. dissertation, 2013.
- [14] A. Eloizo, A. F. de Siqueira, C. S. Danna, F. Silva, F. Camargo, and L. E. Kerche, "Utilization of composites and nanocomposites based on natural rubber and ceramic nanoparticles as control agents for leishmania braziliensis," in *Leishmaniasis - Trends* in Epidemiology, Diagnosis and Treatment. InTech, mar 2014.
- [15] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe et al., "Piezoelectric ceramics, vol. 3," Academic, New York, 1971.
- [16] T. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity. Oxford university press, 1996.
- [17] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Progress in materials science, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [18] B. D. Cullity and J. W. Weymouth, "Elements of x-ray diffraction," American Journal of Physics, vol. 25, no. 6, pp. 394–395, sep 1957.
- [19] D. B. Williams and C. B. Carter, "The transmission electron microscope," in Transmission Electron Microscopy. Springer US, 1996, pp. 3–17.
- [20] V. F. Freitas, "O composto bife₃-pbti₃ dopado com la: Relações propriedade/estrutura," Tese de Doutorado apresentado a Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [21] F. J. Gaioto, "Desenvolvimento de sensores magnetoelétrios e sua integração em dispositivos inteligentes: detecção de correntes elétricas e campos magnéticos." phdthesis, jun 2017.
- [22] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *nature*, vol. 442, no. 7104, p. 759, 2006.
- [23] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, "Multiferroics: Past, present, and future," *Phys. Today*, vol. 63, no. 10, pp. 38–43, 2010.
- [24] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, and C.-W. Nan, "Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures," NPG Asia Materials, vol. 2, no. 2, p. 61, 2010.
- [25] F. E. Smith, P. Langley, P. Van Leeuwen, B. Hailer, L. Trahms, U. Steinhoff, J. P. Bourke, and A. Murray, "Comparison of magnetocardiography and electrocardiography: a study of automatic measurement of dispersion of ventricular repolarization," *Europace*, vol. 8, no. 10, pp. 887–893, 2006.
- [26] D. De Araujo, A. A. Carneiro, E. R. Moraes, and O. Baffa, "Biomagnetismo: nova interface entre a fisica ea biologia," *Ciência Hoje*, pp. 24–29, 1999.
- [27] M. J. G. TRINDADE, "A magnetoencefalografia: aplicações clínicas," Acta Méd Port, vol. 17, pp. 231–240, 2004.
- [28] J. Clarke and A. Braginski, The SQUID Handbook 2. Wiley VCH Verlag GmbH, 2006. [Online]. Available: https://www.ebook.de/de/product/2500364/the_squid_ handbook_2.html

- [29] W. Andrä and H. Nowak, Magnetism in Medicine: A handbook. Wiley VCH Verlag GmbH, 2006. [Online]. Available: https://www.ebook.de/de/product/5275166/ magnetism_in_medicine.html
- [30] G. M. Baule, "Detection of the magnetic field of the heart," American Heart Journal, vol. 66, pp. 95–96, 1963.
- [31] D. Cohen, E. A. Edelsack, and J. E. Zimmerman, "MAGNETOCARDIOGRAMS TAKEN INSIDE a SHIELDED ROOM WITH a SUPERCONDUCTING POINT-CONTACT MAGNETOMETER," *Applied Physics Letters*, vol. 16, no. 7, pp. 278– 280, apr 1970.
- [32] C. MacAulay, G. Stroink, and B. Horacek, "Analysis of mcg spatial maps during the pr-interval," Med. & Biol. Eng. & Comput, vol. 23, pp. 1479–1480, 1985.
- [33] D. Cohen, "Magnetoencephalography: evidence of magnetic fields produced by alpharhythm currents," *Science*, vol. 161, no. 3843, pp. 784–786, 1968.
- [34] —, "Magnetoencephalography: detection of the brain's electrical activity with a superconducting magnetometer," *Science*, vol. 175, no. 4022, pp. 664–666, 1972.
- [35] A. Goldman, Modern Ferrite Technology. Springer US, 2006.
- [36] K. H. J. Buschow, F. R. Boer et al., Physics of magnetism and magnetic materials. Springer, 2003, vol. 92.
- [37] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Ferromagnetism*. Wiley-IEEE Press, 2009, pp. 568–. [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/ttps://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=5488891
- [38] J. Joule, "On a new class of magnetic forces," Ann. Electr. Magn. Chem, vol. 8, no. 1842, pp. 219–224, 1842.
- [39] E. Villari, "Ueber die aenderungen des magnetischen moments, welche der zug und das hindurchleiten eines galvanischen stroms in einem stabe von stahl oder eisen hervorbringen," Annalen der Physik, vol. 202, no. 9, pp. 87–122, 1865.
- [40] Y. Mnyukh, "The true cause of magnetostriction," arXiv preprint arXiv:1103.4527, 2011.
- [41] J. Curie and P. Curie, "Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces," *Bull. soc. min. de France*, vol. 3, p. 90, 1880.
- [42] G. Lippmann, "Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques," Journal de Physique Théorique et Appliquée, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [43] J. Curie and P. Curie, "Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémièdres à faces inclinées," *Compt. Rend*, vol. 93, pp. 1137–1140, 1881.
- [44] P. Langevin, "Improvements relating to the emission and reception of submarine waves," *British Patent*, vol. 145, 1921.

- [45] W. A. ARMENDANI, R. F. VIEIRA, R. V. d. SOUZA, K. BARROS, A. VICTOR, and A. S. FÁBIO, "Conhecendo a piezoeletricidade uma nova forma de geração de energia elétrica."
- [46] R. Bechmann and I. Fair, "Ire standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants-the electromechanical coupling factor," *Proceedings of IRE*, vol. 46, pp. 764–778, 1958.
- [47] W. C. Röntgen, "Ueber die durch bewegung eines im homogenen electrischen felde befindlichen dielectricums hervorgerufene electrodynamische kraft," Annalen der Physik, vol. 271, no. 10, pp. 264–270, 1888.
- [48] P. Curie, "P. curie, j. phys. theor. appl. 3, 393 (1894)." J. Phys. Theor. Appl., vol. 3, p. 393, 1894.
- [49] L. Landau, "Lifshits em electrodynamics of continuous media," Course Theor. Phys, vol. 8, p. 15, 1960.
- [50] I. Dzyaloshinskii, "On the magneto-electrical effects in antiferromagnets," Soviet Physics JETP, vol. 10, pp. 628–629, 1960.
- [51] D. Astov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnets," Sov. Phys. JETP, vol. 11, p. 708, 1960.
- [52] G. Rado and V. Folen, "Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains," *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 8, p. 310, 1961.
- [53] M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 38, no. 8, p. R123, 2005.
- [54] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *nature*, vol. 442, no. 7104, p. 759, 2006.
- [55] J. Van, "Suchetelene: Philips res," Rept, vol. 27, p. 28, 1972.
- [56] J. Van Den Boomgaard, A. Van Run, and J. V. Suchtelen, "Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites," *Ferroelectrics*, vol. 10, no. 1, pp. 295–298, 1976.
- [57] A. Zubkov, "On the magnetoelectric effect in segnetomagnetic composites based on piezoelectric and magnetostrictive materials," *Elektrichestvo*, vol. 10, p. 77, 1978.
- [58] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, and H.-E. Kim, "Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 8R, p. 4948, 2001.
- [59] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H.-E. Kim, "Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials," *Journal of electroceramics*, vol. 8, no. 2, pp. 107–119, 2002.

- [60] K. Chang, M. Aronova, O. Famodu, I. Takeuchi, S. Lofland, J. Hattrick-Simpers, and H. Chang, "Multimode quantitative scanning microwave microscopy of in situ grown epitaxial ba 1- x sr x tio 3 composition spreads," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 26, pp. 4411–4413, 2001.
- [61] N. Cai, J. Zhai, C.-W. Nan, Y. Lin, and Z. Shi, "Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites," *Physical Review B*, vol. 68, no. 22, p. 224103, 2003.
- [62] J. E. Lenz, "A review of magnetic sensors," Proceedings of the IEEE, vol. 78, no. 6, pp. 973–989, Jun. 1990.
- [63] D. Mapps, "Magnetoresistive sensors," Sensors and Actuators A: Physical, vol. 59, no. 1-3, pp. 9–19, apr 1997.
- [64] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, and J. Clarke, "Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications," *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, no. 10, pp. 1534–1548, 2004.
- [65] W. Bragg, "XXX. the structure of the spinel group of crystals," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 30, no. 176, pp. 305–315, aug 1915.
- [66] S. Amiri and H. Shokrollahi, "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 1, pp. 1–8, jan 2013.
- [67] A. Španová, B. Rittich, D. Horák, J. Lenfeld, J. Prodělalová, J. Sučiková, and S. Štrumcová, "Immunomagnetic separation and detection of salmonella cells using newly designed carriers," *Journal of Chromatography A*, vol. 1009, no. 1-2, pp. 215– 221, aug 2003.
- [68] Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, S. K. Jones, and J. Dobson, "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 22, p. 224001, nov 2009.
- [69] S. Bae, S. W. Lee, A. Hirukawa, Y. Takemura, Y. H. Jo, and S. G. Lee, "AC magnetic-field-induced heating and physical properties of ferrite nanoparticles for a hyperthermia agent in medicine," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 8, no. 1, pp. 86–94, jan 2009.
- [70] D.-H. Kim, D. E. Nikles, D. T. Johnson, and C. S. Brazel, "Heat generation of aqueously dispersed CoFe2o4 nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 19, pp. 2390–2396, oct 2008.
- [71] M. Pita, J. M. Abad, C. Vaz-Dominguez, C. Briones, E. Mateo-Martí, J. A. Martín-Gago, M. del Puerto Morales, and V. M. Fernández, "Synthesis of cobalt ferrite core/metallic shell nanoparticles for the development of a specific PNA/DNA bio-sensor," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 321, no. 2, pp. 484–492, may 2008.

- [72] A. H. A. Pereira, "Cerâmicas piezoelétricas: funcionamento e propriedades," São Carlos: ATCP Engenharia Física, 2010.
- [73] Y. Shi, J. Ding, and H. Yin, "CoFe2o4 nanoparticles prepared by the mechanochemical method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 308, no. 1-2, pp. 290–295, aug 2000.
- [74] H.-M. Song, J. I. Zink, and N. M. Khashab, "Seeded growth of ferrite nanoparticles from mn oxides: observation of anomalies in magnetic transitions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 28, pp. 18825–18833, 2015.
- [75] A. I. S. 176-1987, "Ieee standard on piezoelectricity," 1987.
- [76] R. Blinc, Advanced ferroelectricity. Oxford University Press, 2011, vol. 151.
- [77] R. Pirc, R. Blinc, and J. F. Scott, "Mesoscopic model of a system possessing both relaxor ferroelectric and relaxor ferromagnetic properties," *Physical Review B*, vol. 79, no. 21, p. 214114, 2009.
- [78] J. A. Cribb, T. D. Meehan, S. M. Shah, K. Skinner, and R. Superfine, "Cylinders vs. spheres: biofluid shear thinning in driven nanoparticle transport," *Annals of biomedical engineering*, vol. 38, no. 11, pp. 3311–3322, 2010.
- [79] M. Pichel, T. Hageman, I. Khalil, A. Manz, and L. Abelmann, "Magnetic response of magnetospirillum gryphiswaldense observed inside a microfluidic channel," *Journal* of magnetism and magnetic materials, vol. 460, pp. 340–353, 2018.