



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2011/2012

**JOÃO VASCO
SILVESTRE VIDAL**

**DESENVOLVIMENTO E TESTAGEM DE UM
ESPECTRÓMETRO MAGNETOELÉTRICO**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2011/2012

**JOÃO VASCO
SILVESTRE VIDAL**

**DESENVOLVIMENTO E TESTAGEM DE UM
ESPECTRÓMETRO MAGNETOELÉTRICO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Eng. Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Nikolai A. Sobolev, Professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev
professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço às seguintes pessoas pelo seu importante contributo no desenvolvimento deste trabalho:

Prof. Dr. Nikolai Sobolev

Dr. Andrey Tiompheev

Sr. Mário Rocha

Sr. Júlio Gonçalves

palavras-chave

Acoplamento magnetoelétrico, efeito magnetoelétrico direto, método dinâmico, técnica do Lock-in, compósitos laminados, LiNbO₃, Metglas, PZT.

resumo

O presente projeto teve como objetivo principal o desenvolvimento e construção de um sistema experimental para a medição do efeito magnetoelétrico (ME) direto, com base no método dinâmico fazendo uso de um Lock-in, e em função de um campo magnético de polarização (H) ou da frequência (f) de um campo magnético modulado. Para isso dividimos os trabalhos em três fases: planeamento e projeção, calibração, e, testagem e otimização. Na primeira fase, começámos por fazer uma análise teórica sobre o comportamento magnético e eletrónico de um par de bobinas de Helmholtz e com o objetivo de determinar os seus parâmetros de construção ótimos. Este processo culminou assim com a construção de uma cavidade contendo duas bobinas deste tipo. Na subsequente calibração do sistema, foram determinadas as relações entre: diferença de potencial, amplitude de corrente, frequência e campos magnéticos gerados pelas bobinas. Estas relações foram então integradas em três programas, escritos em *LabVIEW*[®], para o controlo remoto dos diversos processos de medição e capazes de guiar quatro dispositivos em simultâneo: um gerador de funções, um multímetro digital, um gaussímetro e um amplificador de Lock-in. Estes modos de medição são portanto: i) uma medição do coeficiente ME em função da frequência do campo modulado e sobre um campo H constante produzido pelo eletroíman do espectrómetro de EPR ou pelas bobinas de Helmholtz; ii) uma medição em função de um campo H gerado pelas bobinas de Helmholtz; e iii) uma medição semelhante ao caso anterior só que com um campo H produzido pelo eletroíman. Numa fase final de testagem e otimização do sistema das bobinas, conduímos a possibilidade da indução de campos magnéticos de modulação com amplitudes de até pelo menos 8 Oe, e frequências de até 102 kHz, e com variações de amplitude nunca superiores a 0,05 Oe ao longo de todas as frequências. Constatámos também a possibilidade da geração de campos de polarização de até 120 Oe, quando induzidos pelas bobinas de Helmholtz, ou de até 15 kOe, quando produzidos pelo eletroíman. Notamos aqui que a cavidade construída, para além do eletroíman do espectrómetro de EPR, é também compatível com os criostatos existentes de azoto e hélio desta forma permitindo a realização de medições MEs a temperaturas dentro do intervalo dos 4 aos 450 K.

Estando finalizada a construção do sistema de medição, realizámos uma série de análises de avaliação sobre o seu funcionamento. Aqui, identificámos a existência de um sinal parasítico intenso com origem na indução eletromagnética de Faraday. Com o objetivo de filtrar este efeito dos resultados experimentais, testámos assim com sucesso dois métodos computacionais de correção. No final, concluímos ainda a boa precisão (repetibilidade) e capacidade de resolução para a deteção de sinais MEs, de até ca. 8 $\mu\text{V}/\text{Oe}$, por parte do sistema.

Numa componente experimental subsequente, conseguimos observar respostas MEs gigantes, com coeficientes de até 123,8 $\text{V}/\text{cm.Oe}$ (para $H \approx 100$ Oe), para uma amostra compósita laminada de teste de Metglas/PZT/Metglas, com configuração 2-1 *multi-push-pull*, e em condições de ressonância eletromecânica para uma frequência de ca. 31 kHz.

A fim de iniciar o estudo das características do acoplamento ME em compósitos bifásicos fazendo uso do composto LiNbO₃ como fase piezoelétrica, sintetizámos e realizámos uma série de medições sobre uma amostra protótipo laminada compacta de Metglas/LiNbO₃/Metglas. Consequentemente, fomos capazes de identificar coeficientes MEs máximos transversais de ca. 16,2 $\text{mV}/\text{cm.Oe}$ (para $H \approx 100$ Oe e $f = 1$ kHz) que, embora sendo bastante inferiores aos valores máximos espectáveis de ca. 2,32 $\text{V}/\text{cm.Oe}$, abrem caminho a estudos futuros com vista à utilização do composto LiNbO₃ em compósitos MEs livres de chumbo, com elevada temperatura de operação e com uma resposta ME altamente linear e não histerética.

keywords

Magnetolectric coupling, direct magnetolectric effect, dynamic method, Lock-in technique, laminated composites, LiNbO₃, Metglas, PZT.

abstract

This project was aimed primarily at the development and construction of an experimental system for measuring the direct magnetolectric (ME) effect, based on the dynamic method making use of a Lock-in, and as a function of a magnetic bias field (H) or of the frequency (f) of a magnetic modulation field. In order to do this, we divided the work into three phases: planning and projection, calibration, and, testing and optimization. In the first phase, we began with a theoretical analysis on the electronic and magnetic behavior of a pair of Helmholtz coils in order to determine its optimal construction parameters. This procedure then led to the construction of a cavity containing two of such coils. In the subsequent calibration of the system, the relationships between: voltage, current amplitude, frequency and magnetic fields generated by the coils, were determined. These relationships were then integrated into three programs, written in *LabVIEW*[®], for the remote control of multiple measurement processes and capable of driving four devices simultaneously: a function generator, a digital multimeter, a gaussmeter and a Lock-in amplifier. These measurement modes are therefore: i) a measurement of the ME coefficient as a function of the frequency of the modulation field and under a constant H field produced by the electromagnet of the EPR spectrometer or by the Helmholtz coils; ii) a measurement as a function of the H field generated by the Helmholtz coils; and iii) a measurement similar to the previous case but with a H field produced by the electromagnet. In a final phase of testing and optimization of the coils system, we concluded the possibility of inducing magnetic modulation fields with amplitudes of up to at least 8 Oe, and frequencies up to 102 kHz, and with amplitude variations not greater than 0.05 Oe over all the frequencies. We have also found the possibility of generating polarization fields of up to 120 Oe, when induced by the Helmholtz coils, or up to 15 kOe, when produced by the electromagnet. We point out here that the constructed cavity, in addition to the electromagnet of the EPR spectrometer, is also compatible with the existing nitrogen and helium cryostats, thereby allowing ME measurements at temperatures within the range from 4 to 450 K.

Having completed the construction of the experimental set-up, we performed a series of analysis in order to evaluate its functioning. Here, we identified the existence of a large parasitic signal originating from the Faradaic electromagnetic induction. With the objective of filtering this effect from the experimental results, we then successfully tested two computational correction methods. At the end, we further concluded the system's good precision (repeatability) and resolution capability for the detection of ME signals down to ca. 8 μ V/Oe.

In a subsequent experimental component we were able to observe giant ME responses, with coefficients of up to 123.8 V/cm.Oe (for $H \approx 100$ Oe), for a laminated composite test sample of Metglas/PZT/Metglas, with a 2-1 multi-push-pull configuration, and under electromechanical resonance conditions for a frequency of ca. 31 kHz.

In order to initialize the study of the ME characteristics in two-phase composites containing the LiNbO₃ compound as the piezoelectric phase, we synthesized and conducted a series of measurements on a prototype laminated bulk sample of Metglas/LiNbO₃/Metglas. Consequently, we were able to identify maximum transverse ME coefficients of ca. 16.2 mV/cm.Oe (for $H \approx 100$ Oe and $f = 1$ kHz), which while being well below the maximum expected values of ca. 2.32 V/cm.Oe, pave the way for further studies on the development of lead free ME composites containing the LiNbO₃ compound, with high operating temperature and with a highly linear and non-hysteretic ME response.

Índice

1. Introdução	1
1.1. O efeito magnetoelétrico.....	1
1.2. Compósitos magnetoelétricos	2
1.2.1. Compósitos magnetoelétricos laminados 2-2.....	7
1.3. O composto LiNbO_3	12
1.4. Teoria de medição do efeito magnetoelétrico direto	15
2. Desenvolvimento do espectrómetro de medição do efeito ME direto	17
2.1. Planeamento e Projeção	18
2.2. Calibração	24
2.3. Arranjo experimental, Testagem e Otimização.....	26
2.4. Caracterização das medições	34
2.4.1. Indução eletromagnética	34
2.4.2. Exatidão, precisão e resolução	39
3. Resultados experimentais, análise e discussão	41
3.1. Compósito ME laminado de Metglas/PZT/Metglas	41
3.2. Compósito ME laminado de Metglas/ LiNbO_3 /Metglas	43
4. Conclusão	47
Referências	49

Lista de Figuras

Figura 1 – a) Representação dos efeitos MEs direto e inverso; b) Relação entre o efeito ME e as propriedades elétricas e magnéticas dos materiais.....	2
Figura 2 – Ilustração esquemática do efeito ME: a) direto e b) inverso, em materiais compósitos.....	4
Figura 3 – Representação dos esquemas de conectividade mais explorados : a) 0-3; b) 2-2 e c) 1-3.....	5
Figura 4 – a) Coeficientes MEs em função de H para uma amostra de PZT/Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ ; b) Ressonância eletromecânica do coeficiente inverso (α_B) para uma amostra de Metglas/PZT/Metglas.....	10
Figura 5 – Estrutura cristalina do LiNbO ₃ na sua fase: a) paraelétrica e b) ferroelétrica.....	12
Figura 6 – Desenho de conjunto da cavidade ME em representação: a) ortográfica e b) isométrica.....	19
Figura 7 – Circuito equivalente simplificada das bobinas de Helmholtz. a) Mostra o circuito geral e b) o circuito em paralelo. c) Representa a cavidade ME construída.....	21
Figura 8 – Estimativa dos campos magnéticos gerados pelas bobinas de Helmholtz: a) amplitude do campo de modulação e b) campo estático.....	23
Figura 9 – Curvas de calibração obtidas para o sistema cavidade/bobinas de modulação.....	25
Figura 10 – Esquema do arranjo experimental usado nas medições do efeito ME direto.....	26
Figura 11 – Arranjo experimental usado nas medições do efeito ME direto.....	28
Figura 12 – Suporte de amostras para as medições MEs.....	29
Figura 13 – Curvas de variação dos campos magnéticos produzidos: a) amplitude de modulação com a frequência e b) campo de polarização com o tempo.....	31
Figura 14 – Representação de um dos programas escritos em <i>LabVIEW</i> ® para o controlo remoto do processo de medição do efeito ME mostrando: a) o painel principal e b) uma porção do código fonte.....	32
Figura 15 – a) Loop planar formado pelos elétrodos do suporte de amostras; b) Relação entre as amplitudes e fases dos sinais associados às bobinas de modulação; c) Sinal elétrico devido à indução eletromagnética medido em função da frequência.....	35
Figura 16 – Representação vetorial dos vários sinais elétricos presentes numa medição: a) de Referência e b) ME.....	36
Figura 17 – Resultados dos métodos de correção computacionais para a filtragem dos efeitos da indução eletromagnética do sinal ME de uma amostra de Metglas/LiNbO ₃ /Metglas.....	38
Figura 18 – a) Curvas empilhadas correspondentes a medições MEs sucessivas para uma amostra de Metglas/LiNbO ₃ /Metglas; b) Estimativa da amplitude de ruído em função da frequência.....	40
Figura 19 – Resultados das medições MEs para um compósito de Metglas/PZT/Metglas em função: a) da frequência do campo de modulação e b) do campo magnético de polarização.....	42
Figura 20 – a) Representação da orientação de corte do cristal de LiNbO ₃ ; b) Relações entre os dois tipos de acoplamento ME e os vários vetores/coeficientes intervenientes; c) Variação da magnitude dos coeficientes piezoelétricos do LiNbO ₃ com o ângulo de corte.....	44
Figura 21 – Curvas dos coeficientes MEs transversais para uma amostra compósita de Metglas/LiNbO ₃ /Metglas e em função do campo de polarização.....	45
Figura 22 – Curvas de acoplamento ME para o compósito de Metglas/LiNbO ₃ /Metglas em função: a) da frequência do campo de modulação e b) do campo de polarização aplicado perpendicularmente (modo transversal) ou paralelamente (modo longitudinal) ao plano da amostra.....	46

Lista de Símbolos

P – Vetor de polarização elétrica;	f – Frequência/fração volúmica da fase magnética;
M – Vetor de magnetização;	T_c – Temperatura de Curie;
H – Vetor campo magnetizante;	ρ' – Densidade mássica;
E – Vetor campo elétrico;	Q_m – Fator de qualidade mecânica;
B – Vetor campo de indução magnética;	k_{ij} – Fator de acoplamento eletromecânico;
D – Vetor campo de deslocamento elétrico;	λ_s – Magnetostricção de saturação;
S – Vetor (tensor simplificado) da deformação mecânica;	ρ – Resistividade elétrica;
σ – Vetor (tensor simplificado) das tensões mecânicas;	t – Espessura de uma camada piezoelétrica;
α – Tensor linear de suscetibilidade magnetoelétrica;	I – Corrente elétrica estática;
ε – Tensor de permissividade elétrica;	V – Tensão elétrica estática;
μ – Tensor de permeabilidade magnética;	i_0 – Amplitude de uma corrente alternada;
e – Tensor dos coeficientes piezoelétricos;	v_0 – Amplitude de tensão de um sinal alternado;
q – Tensor dos coeficientes piezomagnéticos;	R – Resistência elétrica;
c – Tensor de rigidez;	L – Indutância;
s – Tensor das compliâncias;	R_b – Raio de uma bobina;
α_{Eij} – Coeficiente magnetoelétrico dinâmico de tensão;	N – Número de espiras de uma bobina;
d_{ij} – Coeficiente piezoelétrico;	l – Comprimento de uma bobina;
q_{ij} – Coeficiente piezomagnético;	V_{ME} – Tensão magnetoelétrica induzida;
k_c – Fator de acoplamento;	$v_{0\ ME}$ – Amplitude da tensão magnetoelétrica;
H – Magnitude do campo magnético de polarização;	$v_{0\ Lock-in}$ – Amplitude da tensão medida no Lock-in;
δH_0 – Amplitude do campo magnético de modulação;	ε_{mf} – Amplitude da força eletromotriz;
	θ – Diferença de fase medida no Lock-in;
	θ' – Diferença de fase entre tensão e corrente.

1. Introdução

1.1. O efeito magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico (ME) linear, de acordo com a definição original delineada por Debye em 1926 [1], é descrito como a indução linear de uma polarização, \mathbf{P} , num meio material, em resposta a um campo magnético, \mathbf{H} , a ele aplicado. Este é o efeito ME direto também designado pela sigla ME_H. De igual forma, define-se também o efeito ME inverso (ME_E) que corresponde ao aparecimento de uma magnetização, \mathbf{M} , no material, induzida por ação de um campo elétrico, \mathbf{E} , aplicado. Estas relações podem ser então expressas na forma [2-4]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j; \quad (1.1)$$

$$M_i = \alpha_{ji}/\mu_0 E_j, \quad (1.2)$$

onde α indica o tensor linear de susceptibilidade ME (tensor de segunda ordem expresso em unidades de s/m) e μ_0 representa a permeabilidade magnética do espaço vazio. O somatório sobre todos os índices j ($= 1, 2$ ou 3) encontra-se implícito nestas equações. Em geral, verifica-se que este efeito é dependente da temperatura, geometria e de uma série de vários outros parâmetros físicos.

O efeito ME tem despertado um grande interesse na comunidade científica ao longo dos últimos anos, sendo este guiado, em parte, pela procura por um maior entendimento sobre a física fundamental associada ao comportamento físico dos materiais mas também pela possibilidade de novos e promissores paradigmas de dispositivos. Este grande interesse pode ser comprovado pelo elevado número de artigos de revisão relativos a desenvolvimentos no campo do efeito ME publicados em tempos recentes [4-26].

Eventualmente, com as novas descobertas nesta área, a definição de efeito ME descrita anteriormente acabou por ser estendida de forma a incluir acoplamentos MEs de ordem superior expressos por novos termos nas equações (1.1) e (1.2). Desta forma, uma definição mais generalizada de efeito ME terá sido progressivamente adotada sendo este denotado correntemente por: qualquer tipo de interação (acoplamento) entre as propriedades magnéticas e elétricas da matéria [6]. A **Figura 1 – a)** mostra uma representação esquemática de uma variante particular deste efeito correspondente ao caso em que um material é simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético.

Os modelos físicos teóricos são aqui de elevada importância uma vez que nos permitem retirar valiosas conclusões e previsões acerca da natureza do efeito ME. Assim, com base num tratamento termodinâmico, desde cedo foi possível derivar-se uma desigualdade importante característica dos materiais MEs e que é dada por [27, 28]:

$$\alpha_{ij} < (\epsilon_{ii}\mu_{jj})^{\frac{1}{2}}, \quad (1.3)$$

onde ϵ e μ representam os tensores de permissividade dielétrica e permeabilidade magnética respetivamente. A desigualdade (1.3) mostra então a existência de um limite superior bem definido para todas as componentes do tensor α . Mostra também que o acoplamento ME será potencialmente mais elevado em materiais ferroelétricos (caracterizados geralmente por uma polarização elétrica espontânea e por uma permissividade elevadas) e/ou em materiais ferromagnéticos (caracterizados usualmente por uma magnetização espontânea e por uma permeabilidade elevadas). Apesar de, para todos os materiais MEs conhecidos, este limite ser muito superior aos valores de α_{ij} medidos experimentalmente [29], este ainda assim constitui um limite severo à magnitude da resposta ME linear em materiais monofásicos (multiferróicos) [30]. Isto deve-se a uma contraindicação química para a ocorrência simultânea de uma permissividade e permeabilidade elevadas no mesmo material e que resulta, em parte, de uma elevada dificuldade intrínseca em polarizar eletricamente íons magnéticos [31]. Além disso, a través de argumentos da Teoria de Grupos, também se conduziu que, o efeito ME linear estático pode ser apenas observado em meios materiais que não sejam simétricos em relação à inversão espacial (i.e. sistemas sem centro de simetria) nem em relação à reversão temporal (i.e. sistemas com um ordenamento magnético) [30, 32]. Uma abordagem mais geral ao acoplamento ME pode incluir contribuições de ordem superior (nos chamados ferróicos secundários), parametrizadas por tensores como β (efeito ME induzido pelo campo \mathbf{H}) ou γ (efeito ME induzido pelo campo \mathbf{E}) ambos de ordem 3, conforme pode ser visto pela expansão geral da energia livre de um material [7, 33]: $F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$. No entanto, o termo α_{ij} linear representa em geral a

contribuição dominante para o efeito ME e, portanto, uma grande parte da investigação atual nesta área é dirigida ao estudo do efeito ME linear.

Hoje em dia, o efeito ME terá já sido observado sob as mais variadas formas e nos mais variados tipos de materiais [5, 6]. Duas grandes classes de compostos MEs podem no entanto ser distinguidas: os materiais MEs monofásicos (multiferroicos MEs) e os materiais MEs compósitos. Apenas esta segunda classe irá ser explorada em melhor detalhe neste projeto uma vez que os compostos multiferróicos se encontram fora do seu âmbito. A **Figura 1 – b)** resume todos os sistemas materiais onde existe a possibilidade da observação de um acoplamento ME. Este pode assim surgir em meios simultaneamente: i) polarizáveis eletricamente (e.g. paraelétricos ou antiferroelétricos) e magneticamente (e.g. paramagnéticos ou antiferromagnéticos); ii) polarizáveis eletricamente e ferromagnéticos; iii) polarizáveis magneticamente e ferroelétricos ou iv) ferroelétricos e ferromagnéticos (ou multiferroicos) [7].

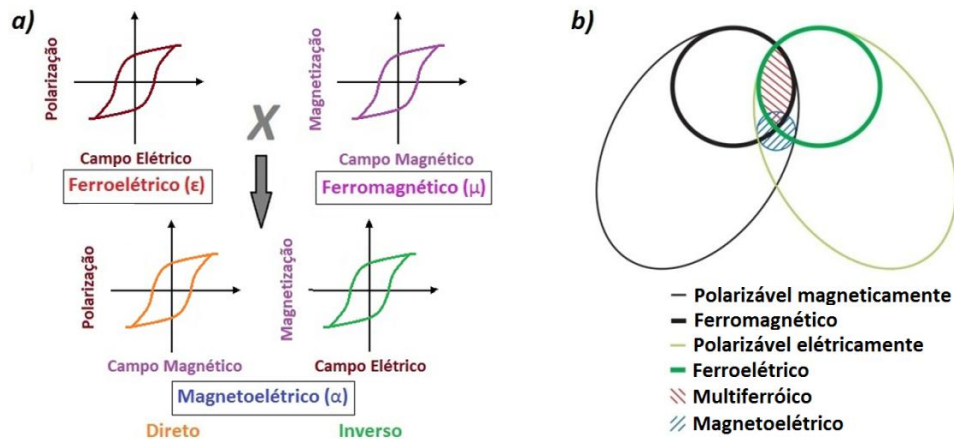


Figura 1 – a) Representação dos efeitos MEs direto e inverso, ambos parametrizados por um coeficiente α , num material simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético. Aqui, o acoplamento entre os campos magnético e elétrico deverá exibir um comportamento histerético semelhante ao que é usualmente observado para estes ordenamentos do tipo ferro; **b)** Relação entre o efeito ME e as propriedades elétricas e magnéticas dos materiais. Adaptado de [7].

1.2. Compósitos magnetoelétricos

Os materiais compósitos MEs compactos constituem uma classe de materiais que integram simultaneamente compostos ferroelétricos e ferri/ferromagnéticos na sua constituição [5, 7, 12, 22, 30, 34-37]. A procura por estes tipos de materiais é essencialmente guiada pela perspectiva de se poder vir a controlar a sua distribuição interna de carga através da ação de um campo magnético aplicado ou, alternativamente, os seus spins através de um campo elétrico, e assim permitir o desenvolvimento de novas formas de dispositivos multifuncionais [8]. Acoplamentos MEs de elevada magnitude são então essenciais quando se pretende poder vir a utilizar estes materiais em aplicações eficientes. Algumas das futuras aplicações propostas incluem assim [5, 6, 12, 21, 23, 26]: sensores de campo magnético *ac* e *dc*, sensores de corrente elétrica, memórias de múltiplos estados, memórias magnéticas do tipo RAM, micro-sensores em cabeças de leitura, transformadores, giradores, díodos óticos, dispositivos geradores de ondas de spin e dispositivos de micro-ondas magnéticos sintonizáveis eletricamente.

Para o caso particular dos compostos multiferróicos monofásicos verifica-se que o acoplamento ME constitui um fenómeno raro e, em geral, observável apenas a muito baixas temperaturas (reduzidas temperaturas de Curie e/ou Néel para as ordens elétrica e magnética) [5, 6, 19]. Além disso, os materiais monofásicos são geralmente caracterizados por valores reduzidos do coeficiente de acoplamento ME ($\alpha_E \approx 0,4-20$ mV/cm.Oe) [16, 17, 21, 26], devido aos limites impostos pela equação (1.3). Assim, comparativamente aos multiferróicos, os materiais compósitos exibem geralmente respostas MEs, à temperatura ambiente, ordens de grandeza mais intensas e portanto encontram-se atualmente muito mais próximos de novas aplicações em dispositivos [5, 12]. Outra grande vantagem desta configuração está associada à sua maior flexibilidade de fabrico. De facto, no sentido de manipular a natureza ME de um compósito, vários parâmetros podem ser controlados/selecionados incluindo [5, 6, 12]: i) propriedades das fases usadas (e.g. coeficiente piezoelétrico ou piezomagnético, permissividade, permeabilidade, resistividade, tangente de

perdas, etc.); ii) número e geometria das várias fases (e.g. estruturas particuladas ou laminadas, fração de volume entre fases, espessura das camadas, tamanho de grão, etc.); iii) qualidade do acoplamento entre interfaces (e.g. compostos selecionados, técnicas de síntese como: sinterização, método sol-gel, prensagem a quente, *tape-casting* ou reação de estado sólido; substâncias ligantes como: epoxy ou matriz polimérica, etc.); iv) modos de operação (i.e. orientação relativa entre os campos elétricos e magnéticos externos aplicados e frequência do campo magnético de modulação); v) método de polarização, magnetização ou tratamento térmico prévio do composto e vi) utilização de fases compactas ou sob a forma de filmes-finos.

Para perceber a origem do efeito ME em sistemas compósitos olhamos primeiro para o conceito de propriedades físicas resultantes da união de compostos monofásicos distintos. Aqui, é sabido que os sistemas compósitos podem apresentar propriedades semelhantes às das suas fases constituintes e ainda desenvolver novas propriedades completamente distintas (ausentes nos compostos originais). As propriedades de soma e de escala fazem parte do primeiro caso enquanto as propriedades de produto estão associadas ao segundo [6, 17, 36]. Visto isto, podemos indicar agora que o efeito ME nos materiais compósitos constitui portanto uma propriedade extrínseca de produto resultante da interação entre as fases constituintes piezoelétrica e magnetostritiva [13, 17, 34]. O mecanismo para o efeito ME direto (efeito ME_H) consiste no seguinte (ver **Figura 2**): o material magnetostritivo é inicialmente deformado em resultado da aplicação de um campo magnético externo (H) a esta fase. Esta elongação (quadrática no campo) leva então ao aparecimento de uma deformação (S) elástica na componente piezoelétrica e consequentemente ao surgimento de uma polarização elétrica macroscópica (P) devido ao efeito piezoelétrico. É óbvio que o efeito recíproco também poderá agora surgir (efeito ME inverso ou efeito ME_E). Aqui, um campo elétrico externo (E) induz uma deformação na componente piezoelétrica alongando-a. Esta elongação é depois transmitida à fase piezomagnética através de um acoplamento mecânico entre os constituintes. Assim, a fase magnética acaba por adquirir uma magnetização (M) induzida originalmente pelo campo elétrico. Desta forma, vimos que o material compósito pode ser caracterizado por uma nova propriedade, o efeito ME, que consiste no aparecimento de uma polarização(magnetização) em resposta a um campo externo magnético(elétrico) aplicado. De forma grosseira, os efeitos MEs direto e inverso podem ser então escritos sobre a forma dos produtos [37]:

$$\text{Efeito } ME_H = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} ; \quad \text{Efeito } ME_E = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} ,$$

onde *elétrico/mecânico* e *mecânico/magnético* representam respetivamente a geração de carga piezoelétrica ($d_{ij} = \partial P_i / \partial S_j$) e a deformação magnetostritiva ($q_{ij} = \partial S_j / \partial H_i$), enquanto *magnético/mecânico* e *mecânico/elétrico* representam a indução piezomagnética ($d_{ij}^m = \partial M_i / \partial S_j$) e a deformação piezoelétrica ($q_{ij}^p = \partial S_j / \partial E_i$). Como sabemos para as propriedades de produto, o coeficiente ME de suscetibilidade dinâmico para o compósito pode agora ser representado na forma [5]: $\alpha_{ij} = k_c (\partial P_i / \partial H_j) = k_c (\partial P_i / \partial S_k) (\partial S_k / \partial H_j) = k_c d_{ik} q_{jk}$, onde k_c constitui um fator de acoplamento ($0 \leq |k_c| \leq 1$) que depende das frações relativas e conectividade entre as duas fases (eficiência do acoplamento) [38]. Esta expressão indica que o acoplamento ME será favorecido por coeficientes piezoelétricos (d_{ij}), piezomagnéticos (q_{ij}) e por fatores de acoplamento (k_c) elevados. Assim, demonstramos que o efeito ME em materiais compósitos constitui um fenómeno de acoplamento elétrico e magnético mediado por uma interação elástica, e, é por isso uma propriedade extrínseca gerada a partir de compostos que separadamente não exibem qualquer tipo de comportamento ME. A **Figura 2** mostra uma representação esquemática do fenómeno de acoplamento ME em compósitos resumindo tudo aquilo que vimos até aqui.

Nos materiais compósitos, uma vez que a interação ME entre as diferentes fases consiste num processo complexo, a resposta ME observada não será simplesmente linear como para o caso da maioria dos compostos multiferríticos [6, 12]. Nos compósitos, o efeito ME é sim um efeito dinâmico e uma resposta linear pronunciada pode ser apenas observada com um campo *ac* (magnético ou elétrico) a oscilar na presença de um campo *dc* equivalente de maior magnitude. Para além da resposta não linear devida ao efeito quadrático da magnetostricção, o acoplamento ME em compósitos exibe também uma natureza histerética [17]. Assim, um coeficiente ME dinâmico de tensão, em condições de circuito aberto ($D = 0$), $\alpha_{Eij} = \alpha_{ij} / \varepsilon_0 \varepsilon_{rij} = \partial E_i / \partial H_j$ (tipicamente especificado em unidades de mV/cm.Oe; aqui, α_{ij} representa a suscetibilidade ME dinâmica, ε_{rij} a permissividade elétrica relativa e ε_0 a permissividade no vácuo), é definido para um campo magnético *ac* de modulação ($\delta H(t) = \delta H_0 \sin(\omega t)$) de pequena amplitude (δH_0 até ≈ 10 Oe),

e com frequência ($f = \omega/2\pi$) entre os 100 Hz e os 1 MHz, aplicado na presença de um campo magnético mais intenso (até ≈ 20 kOe) *dc* de polarização (H) [6]. A amplitude da tensão *ac* ME (v_{0ME}) medida em qualquer circuito de deteção deverá ser então proporcional à amplitude do campo magnético *ac*, estabelecendo-se assim uma analogia com a resposta ME linear observada em compostos monofásicos. Por fim, para se obterem os coeficientes MEs dinâmicos, é apenas necessário medir a tensão ME induzida numa amostra pelos campos magnéticos e empregar de seguida a relação: $\alpha_{Eij} = v_{0ME,i}/t \cdot \delta H_{0,j}$, onde t é a espessura efetiva do material. Na prática, dois casos particulares deste coeficiente são comumente estudados na literatura [5, 6, 12, 28]: i) o coeficiente ME de tensão longitudinal (α_{E33}), ou ii) o coeficiente ME de tensão transversal (α_{E31}). Para amostras paralelepípedicas com a espessura ao longo do eixo x_3 , conforme o sistema de eixos mostrado na **Figura 3**, o coeficiente longitudinal é obtido para os campos magnéticos aplicados na direção x_3 (fora do plano) e a tensão induzida medida também ao longo da direção x_3 , sendo os dois campos (H e E) paralelos entre si e perpendiculares à superfície do plano. O coeficiente transversal é, por outro lado, obtido para os campos magnéticos aplicados na direção x_1 (no plano) e a tensão medida na direção x_3 , perpendicularmente aos primeiros. Alternativamente, um coeficiente ME inverso, $\alpha_{Mij} = \mu_0 \cdot \partial M_i / \partial E_j$, pode também ser determinado através da medição da resposta magnética de uma amostra face a um campo elétrico aplicado (e.g. variação das curvas histeréticas de magnetização, alteração da anisotropia magnética ou deslocamentos dos picos de absorção de ressonância ferromagnética) [26]. A análise deste parâmetro pode ser importante, por exemplo, para aplicações em indutâncias e dispositivos de micro-ondas controlados eletricamente [23]. No entanto, atualmente poucos estudos existem relativamente à quantificação deste coeficiente [20].

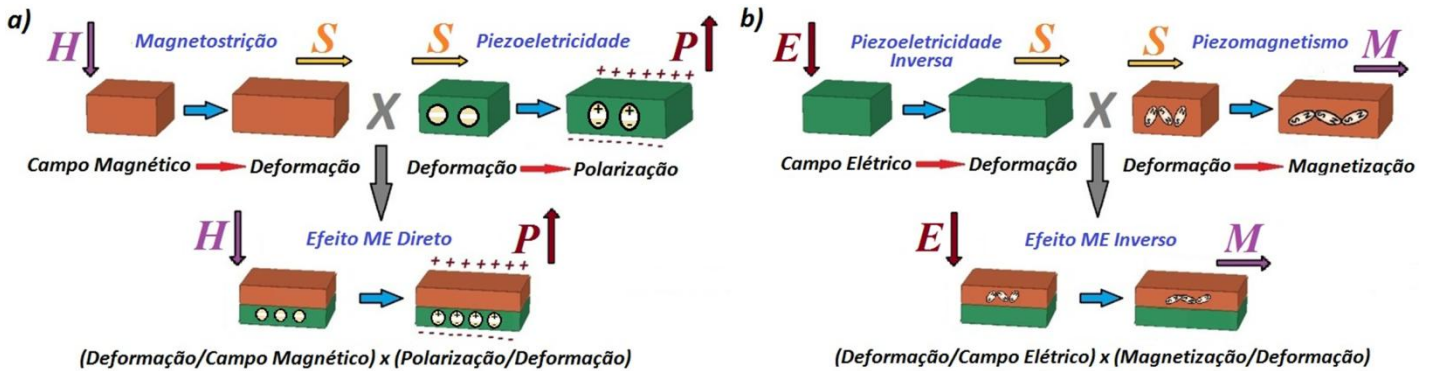


Figura 2 – Ilustração esquemática do efeito ME mediado pelo acoplamento elástico num composto de duas fases consistindo numa camada magnetostriativa (a vermelho) e piezoeletrica (a verde). Aqui, **a)** demonstra o Efeito ME direto e **b)** o Efeito ME inverso.

Toda a investigação no campo dos compostos MEs tem sido acompanhada por desenvolvimentos na área da modelação teórica usada com o objetivo de perceber em maior detalhe os mecanismos de acoplamento ME e prever o seu comportamento em diferentes sistemas e sob diferentes condições físicas. De seguida, um modelo usualmente empregue na descrição do efeito ME a baixas frequências em materiais compostos compactos será apresentado. Aqui, pelo menos 6 vetores distintos são necessários para a análise do acoplamento mecânico-eléctrico-magnético [37]. As 3 equações constitutivas acopladas, que servem de base para a maioria dos modelos teóricos, e em aproximação linear, podem ser dadas em notação direta para tensores na forma [5, 37]:

$$\begin{cases} \sigma = cS - e^T E - q^T H \\ D = eS + \epsilon E + \alpha H \\ B = qS + \alpha^T E + \mu H \end{cases}, \quad (1.4)$$

onde σ , S , D , E , B e H são respetivamente, a tensão, a deformação, o campo de deslocamento eléctrico, o campo eléctrico, a indução magnética e o campo magnetizante. c é o tensor (6x6) de rigidez representado na forma simplificada. e e q são os tensores (3x6) dos coeficientes piezoeletricos e piezomagnéticos respetivamente. ϵ , μ e α são respetivamente, os tensores (3x3) das permitividades eléctricas, permeabilidades magnéticas e coeficientes MEs. O índice sobrescrito T indica aqui a transposição do tensor em questão. De notar que, na obtenção destas equações foi

considerada a aproximação pseudo-piezomagnética, isto porque a magnetostrição é um efeito quadrático no campo (\mathbf{bM}^2 ; onde \mathbf{b} representa o tensor 6x6 magnetoelástico) enquanto o piezomagnetismo é um efeito linear ($\mathbf{q}^T \mathbf{H}$). No entanto, para variações não muito elevadas do campo externo \mathbf{H} e pequenas amplitudes do campo magnético ac , o dedive $\partial S/\partial H$ da curva de magnetostrição pode ser tomado como constante e o efeito da magnetostrição aproxima-se do efeito piezomagnético, [28]. Tal como para o coeficiente ME, na prática verifica-se a existência de uma série de coeficientes chamados de piezoelétricos e piezomagnéticos e que representam quantidades físicas relacionadas mas distintas. Na literatura, os coeficientes geralmente utilizados para tabelar os efeitos piezoelétrico e piezomagnético são assim respetivamente expressos sobre a forma das constantes: $d_{ij} = (\partial S_j/\partial E_i)^T$, com unidades de m/V ou C/N, e $q_{ij} = (\partial S_j/\partial H_i)^T$, com unidades de m/A ou Oe⁻¹. O índice sobrescrito T representa aqui a invariância da temperatura.

A resolução simultânea das equações constitutivas (1.4), tendo em conta as condições fronteira para as interfaces materiais, permite então a obtenção dos parâmetros efetivos do compósito que dependem da sua composição, microestrutura, modo de operação, etc. Atualmente são já conhecidas uma série de técnicas analíticas e numéricas que podem ser empregues na resolução destas equações. Em geral, estas permitem obter previsões para os parâmetros efetivos em termos de campos médios e têm como base o formalismo da função de Green [37] (abordagem de dispersão-múltipla na teoria de muitos-corpos) ou métodos micromecânicos [39]. Modelos mais sofisticados incluem ainda nas equações constitutivas correções ao efeito quadrático da magnetostrição [40] e fenómenos piezoelétricos ou piromagnéticos [39].

Os materiais compósitos podem ser fabricados com uma grande variedade de geometrias e composições. Para denotar a estrutura de um compósito bifásico, uma notação simples que faz uso de termos como 0-3, 2-2 ou 1-3 é usualmente empregue. Aqui, cada número indica a conectividade de cada fase utilizando o conceito introduzido por Newnham *et al.* [41]. No que se refere à dimensionalidade da conectividade, uma certa fase pode tomar a forma de partículas, fibras/hastes, camadas ou matrizes tridimensionais que são denotadas respetivamente pelos índices 0, 1, 2 e 3. A notação 2-2, por exemplo, indica um compósito bifásico formado por camadas alternadas (2) de fases distintas. Os esquemas de conectividade mais comumente estudados até aqui encontram-se representados na **Figura 3** e incluem [5]: i) compósitos particulados 0-3; ii) compósitos laminados 2-2 e iii) compósitos fibrosos 1-3.

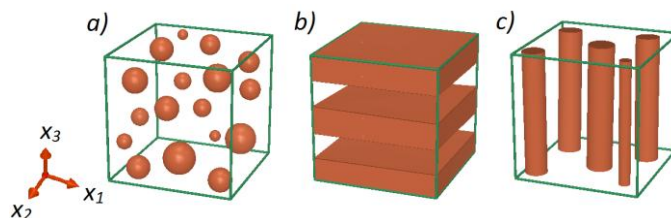


Figura 3 – Representação do sistema de coordenadas de referência e dos esquemas de conectividade mais explorados para os compósitos MEs compactos: **a)** compósito particulado 0-3 com partículas (grãos) magnéticas (0) envolvidas por uma matriz ferroeétrica (3); **b)** compósitos laminados 2-2 com camadas alternadas das fases ferroeétrica (2) e magnética (2) e **c)** compósitos fibrosos 1-3 com pilares magnéticos (1) envolvidos por uma matriz ferroeétrica (3).

Quanto à sua composição, os compósitos bifásicos são formados por uma fase ferroeétrica, normalmente BiFeO₃ (BFO), BaTiO₃ (BTO), PbTiO₃ (PTO), Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), (1-x)[PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃]-x[PbTiO₃] (PMN-PT) ou (1-x)[PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃]-x[PbTiO₃] (PZN-PT) e por uma fase ferromagnética, normalmente ferrites ou ligas magnéticas como NiFe₂O₄ (NFO), CoFe₂O₄ (CFO), Fe₃O₄, La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO), Y₃Fe₅O₁₂ (YIG), Tb_xDy_{1-x}Fe₂ (Terfenol-D), Metglas (Ni-Fe-Si-B-Co), Permendur (Fe-Co-V) ou Galfenol (Fe-Ga) [5, 14]. A **Tabela 1** resume algumas das propriedades mais importantes no que toca ao acoplamento ME dos materiais piezoelétricos mais estudados. Os cerâmicos piezoelétricos de PZT em particular têm sido bastante explorados e oferecem acoplamentos MEs intensos graças aos seus coeficientes piezoelétricos e de acoplamento eletromecânico relativamente elevados [42-44]. Outros compostos habitualmente usados como fase piezoelétrica nos materiais compósitos MEs são o PMN-PT e o PZN-PT [14, 22, 44]. Estes materiais possuem características piezoelétricas e eletromecânicas ainda superiores às do PZT mas têm a desvantagem de estar associados a baixas temperaturas de Curie e baixas resistências à fratura o que limita fortemente as suas aplicações práticas [14]. O polímero PVDF é outro material menos atraente do ponto de vista da acumulação de carga piezoelétrica (embora tenha um coeficiente de tensão piezoelétrica relativamente elevado) mas que possui as vantagens de ser

elasticamente mole e de elevada resistividade e resistência a solventes [14]. Estudos preveem também que materiais piezoelétricos monocristalinos poderão exibir performances consideravelmente superiores [22]. Em contrapartida, estes estão usualmente associados a menores temperaturas de transição, maiores não linearidades e maiores sensibilidades a vibrações e variações da temperatura. Os cerâmicos MEs baseados no PZT, PMN-PT ou PZN-PT possuem excelentes propriedades dielétricas e piezoelétricas e constituem por isso correntemente os materiais em posição privilegiada para futuras aplicações em atuadores, sensores e ressonadores [14, 22, 42-44]. No entanto, o elemento chumbo (Pb) presente nestes compostos representa um sério problema ambiental e portanto uma grande parte da investigação centra-se na identificação de outros compostos piezoelétricos livres de chumbo e que possam servir de alternativa aos primeiros [24]. Nas últimas décadas, vários desenvolvimentos têm sido conseguidos neste sentido com o aparecimento de uma série de novos materiais piezoelétricos "limpos". Dentro destes, destacam-se os cerâmicos baseados no composto (Na,K)NbO₃ (NKN) (e.g. soluções sólidas de NKN-LiNbO₃, NKN-LiTaO₃, NKN-LiSbO₃, NKN-Li(Nb,Ta,Sb)O₃, NKN-BaTiO₃, NKN-SrTiO₃ ou NKN-CaTiO₃) que têm recebido uma atenção considerável por duas razões principais [24]: i) as suas propriedades piezoelétricas mantêm-se ao longo de uma larga gama de temperaturas e ii) existem inúmeras possibilidades para substituições e adições químicas aos compostos.

Tabela 1 – Algumas das principais propriedades físicas dos materiais piezoelétricos relevantes para o efeito ME. Aqui, d_{31} e d_{33} representam os coeficientes piezoelétricos de carga, ϵ_r é a permissividade elétrica relativa, T_c a temperatura de Curie, ρ' a densidade mássica, Q_m o fator de qualidade mecânica e k_{33} o fator de acoplamento eletromecânico. Adaptado de [14].

	BaTiO ₃	LiNbO ₃ [45]	PZT-5	PZT-4	PZN-PT	PMN-PT	PVDF	NKN [24]
d_{31} (pC/N)	- 90	-0,85	- 175	- 109	1.280 [46]	≈ 700	16,5	-
d_{33} (pC/N)	191	6	400	300	2.000-2.500 [47]	2.000	-33	158
ϵ_r	1.700	85,2	1.750	1.350	7.200	5.000	10	-
T_c (°C)	152	1.210	360	320	163	80	129	415
ρ' (g/cm ³)	6	4,63	7,7	7,6	8,2	7,8	1,78	-
Q_m	-	-	80	500	-	-	4	234
k_{33}	0,63	-	0,72	0,68	0,94	≈ 0,9-0,94	0,19	0,46 (k_p)

De igual forma, na **Tabela 2** encontram-se sumariadas as principais propriedades dos materiais magnetostriivos mais atrativos. Daqui se vê a grande vantagem das ferrites em relação às ligas metálicas: a sua resistência elétrica elevada. Esta é essencial sempre que se pretendam obter fases magnetostriivas capazes de suportar uma polarização elétrica só por si pois, caso contrário, poderiam surgir fugas de corrente através do composto. O NiFe₂O₄, em particular, constitui a ferrite com maior magnetostrição (λ_s) conhecida possuindo também boas propriedades mecânicas e podendo ser facilmente densificada. Apesar da sua reduzida magnetostrição em relação às ligas metálicas, o NiFe₂O₄ é ainda assim bastante utilizado em compósitos MEs e poderá vir a encontrar aplicações em dispositivos de micro-ondas [14]. O estudo dos compósitos MEs na última década tem, no entanto, estado fortemente focado em compostos laminados contendo a liga magnetostriiva Terfenol-D [12, 48-52]. Dentro dos materiais magnéticos conhecidos, o Terfenol-D é mesmo aquele que possui o maior coeficiente magnetostriivo [5]. Por outro lado, este composto é bastante dispendioso e quebradiço para além de exibir perdas elevadas a altas frequências ($\geq 10^5$ Hz) provocadas por correntes de Foucault. Tal como para todas as outras ligas, este possui ainda uma baixa resistividade elétrica e não pode ser co-sinterizada com outros óxidos ferrolétricos [14]. A sua reduzida permeabilidade magnética ($\mu_r \approx 3-10$) e campo de saturação fazem também com que campos magnéticos elevados sejam necessários para a maximização dos coeficientes de acoplamento ME, tomando-o inadequado para aplicações com campos reduzidos [5, 23]. Desta forma, o estudo de outras ligas magnéticas de custo mais reduzido como o Permendur, Garfenol ou Metglas depreende-se de grande importância [42, 53-55]. O Garfenol, por exemplo, apresenta-se com uma magnetostrição mais reduzida mas possui o benefício de ser mecanicamente dúctil [14]. Atualmente, a liga magnetostriiva mais promissora é no entanto o Metglas graças à sua enorme permeabilidade magnética relativa ($\mu_r > 10.000$) e razoável magnetostrição ($\lambda_s = 40$ ppm) [14]. Esta consiste numa liga amorfa de Ni, Fe, Si, B e Co fabricada por um processo de solidificação rápida que lhe confere propriedades magnéticas únicas como uma magnetização e desmagnetização rápida, a baixos campos e com

muito reduzida coercividade. Apesar da sua magnetostrição reduzida em relação ao Terfenol-D, os compósitos MEs de Metglas podem exibir acoplamentos MEs muito elevados, isto porque, como iremos ver mais à frente, os coeficientes MEs dinâmicos são proporcionais às constantes piezomagnéticas lineares ($q_{ij} = \partial S_j / \partial H_i = \partial \lambda_j / \partial H_i$) e não à magnetostrição de saturação (λ_s). Alguns estudos sugerem no entanto que o coeficiente ME possa aumentar também com o valor absoluto da magnetostrição [25]. De facto, o Metglas constitui o material com maior coeficiente piezomagnético conhecido de $q_{33} \approx 4$ ppm/Oe [53, 56] sendo este aproximadamente duas vezes superior ao observado para o Terfenol-D [43]. Possui também um coeficiente transversal elevado de: $q_{11} + q_{12} \approx 1,5$ ppm/Oe [57]. Adicionalmente, a sua elevadíssima permeabilidade garante uma elevada concentração de fluxo magnético e uma saturação da sua magnetização e magnetostrição a campos magnéticos muito reduzidos de ca. 8 Oe. Consequentemente, o mesmo deverá acontecer com o seu coeficiente piezomagnético e ME caso este seja incorporado num compósito deste tipo.

Tabela 2 – Propriedades físicas dos materiais magnetostrições relevantes para o efeito ME. Aqui, λ_s é a magnetostrição de saturação, μ_r a permeabilidade magnética relativa, ρ' a densidade mássica, ρ a resistividade elétrica e T_c a temperatura de Curie. Adaptado de [14].

	NiFe ₂ O ₄	Terfenol-D	Garfenol	Metglas 2605
λ_s (ppm)	27	1.400	200	40
q_{33} (ppm/Oe)	$\approx 0,18$ [58]	$\approx 1-2$ [43, 56]	$\approx 1,5$ [59]	$\approx 4,0$ [53, 56]
μ_r	20	$\approx 6-10$	20	> 40.000
T_c (°C)	535	380 [60]	-	395
ρ' (g/cm ³)	5,37	7,8	7,7	7,18
ρ (Ω.m)	1×10^6	$5,8 \times 10^{-7}$	6×10^{-7}	$1,3 \times 10^{-6}$

1.2.1. Compósitos magnetoelétricos laminados 2-2

Antes de mais, indicamos que os coeficientes MEs de tensão para os compósitos compactos particulados 0-3 medidos até aqui têm usualmente exibido valores na gama dos 10 aos 400 mV/cm.Oe [5, 16, 18, 22, 23, 61-63] (embora estes possam chegar a os V/cm.Oe sob condições de ressonância), ordens de grandeza inferiores aos valores previstos inicialmente [37]. Algumas razões que explicam a grande dificuldade em atingir os valores previstos são a fácil formação de caminhos de percolação, para uma concentração de demasiado elevada de partículas magnéticas condutoras, o que origina fugas de corrente através da matriz piezoelétrica, e o surgimento de reações químicas, interdifusão e/ou incompatibilidade térmica (formação de microfissuras) entre as várias fases durante o processo de sinterização a altas temperaturas [5, 6, 17]. A fabricação de compósitos MEs laminados compactos do tipo 2-2 permite superar imediatamente alguns dos inconvenientes apresentados para o caso dos compósitos particulados [14]. Uma vez que as camadas magnéticas de baixa resistividade se encontram neste caso separadas macroscopicamente, a percolação e eventuais fugas de corrente ao longo da direção x_3 são eliminadas e assim respostas MEs mais intensas são espectáveis [12]. Estes compósitos laminados são, em geral, de mais fácil síntese e reações químicas entre as diferentes fases são facilmente evitadas uma vez que as várias camadas podem ser preparadas de forma independente antes de serem conectadas [17]. Além disso, de notar que estes compósitos exibem ainda uma muito maior anisotropia relativamente aos compósitos particulados, e portanto, um campo magnético aplicado pode gerar uma polarização bastante distinta nas várias direções.

Harshe [64] foi o primeiro a prever a possibilidade de acoplamentos MEs elevados em estruturas laminadas em 1991. Este reportou ainda pequenos efeitos MEs em compósitos com multicamadas de CoFe₂O₄-PZT e CoFe₂O₄-BaTiO₃ e criou uma nova abordagem para os modelar teoricamente. Bichurin *et al.* [65] desenvolveram um modelo bastante geral para o efeito ME em compósitos 2-2. O método criado para calcular o coeficiente ME introduziu um parâmetro chamado coeficiente de acoplamento, $k_c = ({}^p S_i - {}^p S_{i0}) / ({}^m S_i - {}^p S_{i0})$ ($i = 1, 2$) que caracteriza as condições de acoplamento nas interfaces entre as várias fases. Na expressão de k_c , ${}^p S_{i0}$ indica a componente do tensor das deformações no caso em que não existe qualquer fricção entre camadas e ${}^p/m S_i$ as deformações reais nas fases acopladas piezoelétrica (p) e magnetostrição (m) respetivamente. O parâmetro de acoplamento define assim a razão

entre a deformação na camada piezoelétrica e a deformação na camada magnetostriativa. Para uma interface com acoplamento ideal temos que $k_c = 1$ enquanto que, para uma interface sem quaisquer fricções entre camadas (sem acoplamento mecânico entre camadas), temos um $k_c = 0$. Um acoplamento quase perfeito foi, por exemplo, observado por Srinivasan *et al.* [66] em 2001 para compósitos laminados de NiFeO_3 e PZT. Estes mostraram assim coeficientes MEs elevados de até 460 mV/cm.Oe, para um compósito bicamada, e de até 1,5 V/cm.Oe, para multicamadas. Foi portanto possível ver por aqui o superior efeito ME para o caso dos compósitos laminados em relação aos compósitos particulados [5]. Acoplamentos MEs gigantes foram também previstos em 2001 por Ryu *et al.* [44] em compostos laminados de Terfenol-D/PZT. Dong *et al.* [51, 52] em particular, observaram mais tarde estes efeitos MEs gigantes em compósitos laminados compactos de Terfenol-D e uma série de materiais piezoelétricos como o PZT, PMN-PT ou PZN-PT. Coeficientes elevadíssimos de até 310 V/cm.Oe foram já identificados em compósitos laminados de Metglas/PVDF operados sob condições de ressonância eletromecânica [53]. Desde a sua previsão e até aos dias de hoje, os compósitos MEs laminados têm despertado um interesse particularmente elevado pelos seus acoplamentos MEs intensos que abriram, desde a sua introdução, caminho para diversas aplicações práticas promissoras. Assim, uma grande variedade de geometrias laminares [51, 52, 66-68], técnicas de síntese/colagem [66, 68, 69] e modos de operação [48-51, 70, 71] foram e têm sido estudadas em grande detalhe. No que toca à sua geometria, os compósitos laminados mais frequentemente observados baseiam-se em estruturas simples de apenas duas ou três camadas (estrutura em sandwich) [5]. Estas estruturas são as mais estudadas primariamente pela sua maior facilidade de obtenção e por exibirem, em geral, os efeitos MEs mais intensos com coeficientes ME usualmente na gama dos 50 – 45.000 mV/cm.Oe fora das condições de ressonância [16, 18, 22, 23, 26].

O acoplamento ME em compósitos laminados depende de uma série de fatores como a sua composição e geometria. Os parâmetros de maior importância fundamental são então listados abaixo [6]:

- Propriedades magnéticas, elétricas e mecânicas dos constituintes – Coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos elevados, associados aos constituintes, contribuem para respostas MEs mais intensas;
- Rácio entre as espessuras da fase magnetostriativa e piezoelétrica (t_m/t_p) e número de camadas – O coeficiente ME de tensão ($\partial E/\partial H$) tende a aumentar até certo ponto com o aumento de t_m/t_p uma vez que a tensão compressiva é mais elevada em camadas piezoelétricas mais finas [17]. No entanto, a tensão elétrica induzida magneticamente ($\partial V/\partial H$), que constitui o parâmetro mais importante para certas aplicações como sensores, tende a diminuir com t_m/t_p devido à diminuição da polarização de saturação que pode ser suportada por um composto ferroelétrico de menores dimensões;
- Parâmetro de acoplamento k_c – O acoplamento mecânico entre as camadas depende significativamente da escolha dos constituintes das mesmas, assim como de inhomogeneidades superficiais, reações químicas durante o processo de sinterização ou tensões intrínsecas nas suas redes. Qualquer imperfeição nas interfaces leva a uma degradação da transferência de tensões entre camadas e portanto a um menor acoplamento ME [72]. Por exemplo, é sabido que o PZT exibe naturalmente um acoplamento quase perfeito ($k_c \approx 1$) com o NiFe_2O_4 , enquanto que este é pobre no caso do CoFe_2O_4 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ e Terfenol-D por incompatibilidades de co-sinterização [73]. Materiais magnéticos moles, nos quais as fronteiras dos domínios magnéticos se movem facilmente, permitem também a obtenção de coeficientes de acoplamento elevados. Para as ferrites isto é conseguido particularmente no caso do composto NiFe_2O_4 e em materiais dopados com Zn (por diminuição das tensões intrínsecas da rede) [74]. A síntese dos compósitos pelo método da prensagem a quente, ao invés da sinterização convencional, pode também contribuir para o aumento do efeito ME em mais de uma ordem de magnitude devido à supressão de reações químicas e interdifusão durante o processamento [69]. Esta vantagem pode ainda ser conseguida com base na técnica de *tape-casting* [66] ou através da colagem das camadas a frio com epoxy [68]. Neste último caso, a camada de epoxy deve ser o mais estreita possível porque de forma contrária a sua natureza viscoelástica iria relaxar o acoplamento mecânico entre as fases;
- Orientação relativa entre as estruturas e os campos magnéticos e elétricos aplicados/medidos – Compósitos com uma polarização transversal (em relação ao plano das camadas) e magnetização longitudinal intrínseca (modo transversal α_{31}) tendem a mostrar acoplamentos MEs mais elevados que aqueles identificados em sistemas polarizados e magnetizados transversalmente (modo longitudinal α_{33}). Estudos mostraram também que o

coeficiente ME de tensão deverá ser máximo para uma orientação aproximadamente paralela dos campos magnéticos ac e dc [17].

Do ponto de vista da modelação teórica dos compósitos cerâmicos laminados compactos, assumindo um material composto por duas camadas de fases distintas e com fronteiras livres, as equações constitutivas (1.4) podem ser resolvidas diretamente, através de um método de campos médios, no sentido de obter os coeficientes efetivos estáticos longitudinal (α_{E33}) e transversal (α_{E31}). Assumindo que o compósito de duas fases é sujeito a um campo magnético de polarização dc (H) e, sobreposto sobre este, um campo magnético ac variável ($\delta H_j(t)$) de baixa frequência. Este último campo dará então origem a um efeito pseudopiezomagnético e ao aparecimento de um campo elétrico variável ($\delta E_i(t)$) ao longo do material. Desta forma, os coeficientes MEs quase-estáticos foram já calculados e podem ser representados na forma [20, 75]:

$$\alpha_{E33} = \frac{\delta E_3}{\delta H_3} = \frac{2k_c f(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\underline{s}}{(2f d_{31}^2 - p\varepsilon_{33}\underline{s})[\bar{\mu}\underline{s} + 2k_c q_{31}^2(1-f)^2]}; \quad (1.5)$$

$$\alpha_{E31} = \frac{\delta E_3}{\delta H_1} = \frac{-k_c f(1-f)(q_{11} + q_{21})d_{31}}{p\varepsilon_{33}\underline{s} - 2k_c f d_{31}^2}, \quad (1.6)$$

com $\underline{s} = f(p_{s11} + p_{s12}) + k_c(1-f)(m_{s11} + m_{s12})$ e $\bar{\mu} = f\mu_0 + (1-f)^m\mu_{33}$. Nas expressões acima, s_{ij} , d_{ij} , q_{ij} , μ_{ij} e ε_{ij} são respetivamente, as compliâncias, coeficientes piezoelétricos, coeficientes piezomagnéticos, permeabilidades magnéticas e permitividades elétricas. Os índices sobrescritos p e m indicam se uma grandeza em particular é observada para a fase piezoelétrica ou magnética, respetivamente. f representa a fração volumica da fase magnética e k_c o fator de acoplamento, que pode ser obtido através do ajuste das expressões (1.5) e (1.6) a resultados experimentais. Estas equações permitem-nos assim estimar a magnitude dos coeficientes de acoplamento MEs e prever a sua variação com as características físicas e geométricas dos compósitos. Para além do modelo apresentado acima, assinalamos a existência de outros modelos para a análise teórica dos compósitos laminados e com base nas equações constitutivas e em circuitos equivalentes [50, 67]. Estes constituem aqui uma forma mais conveniente para modelar o efeito ME no caso dinâmico.

Na prática, medições da variação dos coeficientes MEs de tensão dinâmicos ($\alpha_{Eij} = \delta E_i / \delta H_j$) dos compósitos com o campo magnético dc aplicado (H) tendem a mostrar curvas características já conhecidas [5, 74]. Uma delas surge representada na **Figura 4 – a)** para o caso particular de um compósito laminado com multicamadas de PZT/Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄. Desde já, observamos que o máximo do coeficiente ME transversal é superior ao máximo do coeficiente longitudinal em até uma ordem de grandeza. O campo magnético de polarização H para se atingir este máximo é também muito maior no caso do efeito longitudinal. Este comportamento das duas curvas pode ser explicado com base nas curvas de magnetostrição e no fenómeno da desmagnetização como iremos ver de seguida. O aumento dos coeficientes MEs com o campo H até um valor máximo seguido de um decréscimo até zero resulta do facto de estes serem proporcionais aos coeficientes piezomagnéticos $q_{ij} = \partial S_j / \partial H_i = \partial \lambda_j / \partial H_i$ (onde λ_j é a deformação magnetostriativa), conforme vimos nas equações (1.5) e (1.6), e portanto seguirem a curva destes coeficientes. O efeito magnetostriativo deve-se maioritariamente à magnetostrição de Joule para a qual se podem verificar movimentações das fronteiras dos domínios magnéticos e/ou rotações dos spins no seu interior [74]. Como a magnetostrição é caracterizada por um aumento da deformação λ_j do material com o campo magnético H , desde zero até um máximo de saturação $\lambda_{s,j}$ (próximo do campo coercivo), a curva da derivada $q_{ij} = \partial \lambda_j / \partial H_i$ em função do campo terá uma forma semelhante à dos coeficientes MEs mostrados na **Figura 4 – a)**. As condições fronteira livres consideradas no modelo estudado implicam que não possa existir qualquer tensão (σ_{33}) entre as camadas perpendicularmente aos seus planos (direção x_3). Assim, conforme mostramos nas equações (1.5) e (1.6), o efeito ME transversal (α_{E31}) tem origem nas magnetostrições longitudinais (q_{11} e q_{21}) e o efeito longitudinal (α_{E33}) na magnetostrição transversal (q_{31}). Desta forma, e tendo em conta que os coeficientes piezomagnéticos são em geral mais intensos para campos magnéticos aplicados ao longo do plano (q_{11} e q_{21}) [74, 76], coeficientes MEs transversais superiores aos longitudinais são de esperar podendo mesmo verificar-se o surgimento de respostas transversais gigantes. As características: maiores máximos dos coeficientes transversais e menores campos magnéticos necessários para os atingir, podem ser, em parte, explicadas com base no fenómeno da desmagnetização. Aqui, para o caso de um corpo magnetizado uniformemente, polos magnéticos fictícios são formadas na sua superfície gerando um pequeno campo magnético de desmagnetização

(H_d) no sentido oposto ao da magnetização (M) [77]. Assim, é possível mostrar que o verdadeiro campo magnético no interior desse corpo será dado por: $H = H_0 - H_d = H_0 - (N_{x_1}M_{x_1} + N_{x_2}M_{x_2} + N_{x_3}M_{x_3})$, onde H_0 é o campo exterior aplicado e N_{x_i} são os fatores de desmagnetização em cada direção x_i e que dependem da geometria do composto. Como para o caso de um plano infinito (amostra com uma largura e comprimento muito superiores à sua espessura) se tem $N_{x_1} = 0$, $N_{x_2} = 0$ e $N_{x_3} = 1$ [77], o efeito da desmagnetização será nulo para um campo magnético aplicado ao longo do plano ($M_{x_3} = 0$) e máximo para um campo aplicado para fora do plano ($M_{x_3} \neq 0$). Desta forma, o campo no interior do material será maior para o modo transversal e daí o seu maior coeficiente ME e menor campo exterior necessário para atingir o seu máximo.

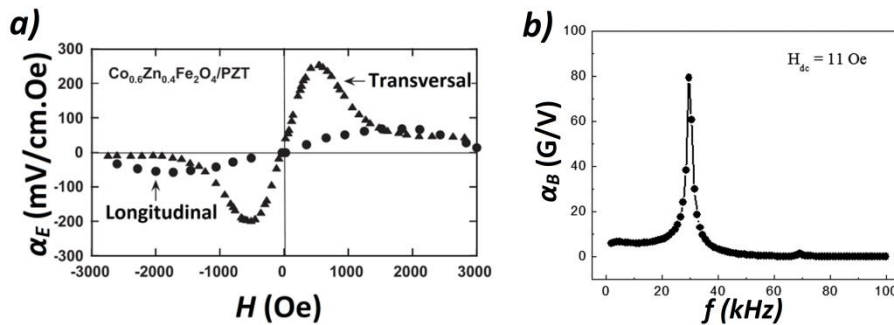


Figura 4 – a) Coeficientes MEs transversal (α_{E31}) e longitudinal (α_{E33}) de tensão em função de H para uma amostra com multicamadas de PZT e $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Adaptado de [74]. **b)** Exemplo de ressonância eletromecânica do coeficiente inverso (α_B) para uma amostra de Metglas/PZT/Metglas. Adaptado de [78].

Quando um campo magnético ac oscilante é aplicado a um composto ME, a sua resposta ME deverá variar com a frequência deste campo. Em particular, grandes aumentos de magnitude são esperados quando a frequência iguala os modos naturais elétricos, magnéticos ou mecânicos de ressonância do material [20, 79-81]. Ambas as fases podem estar sujeitas a este fenómeno: ressonância eletromecânica (EMR), no caso da fase piezoelétrica (ver **Figura 4 – b)**), e ressonância ferromagnética (FMR), no caso da fase magnética. No caso da EMR, esta coincide com a ressonância da constante dielétrica e ocorre quando um modo próprio mecânico da fase piezoelétrica é indiretamente excitado pelo campo magnético variável [80]. Este campo produz uma deformação periódica na fase magnetostriativa que é posteriormente transmitida à fase piezoelétrica. Uma ressonância mecânica convencional da camada piezoelétrica poderá ser então observada quando a frequência da vibração elástica coincide com a frequência natural (ou seus harmónicos) do sistema, que depende dos seus parâmetros efetivos e geometria. Desta forma, uma oscilação de grande amplitude nesta camada irá originar uma polarização igualmente elevada através do efeito piezoelétrico. Modelos teóricos baseados em circuitos equivalentes para os compostos mostraram que o coeficiente ME na ressonância é aproximadamente Q_m vezes superior ao observado para frequências sub-ressonantes, onde Q_m é o fator de qualidade mecânica efetivo das camadas [22]. É possível mostrar também que a primeira frequência de ressonância longitudinal de um composto laminado pode ser dada por: $f_l = 1/2l\sqrt{\rho's_{11}}$, onde l é o comprimento das camadas, ρ' a sua densidade mássica média e s_{11} a compliância elástica (inverso do módulo de Young) [14]. Para compostos laminados com larguras de cerca de 1 cm e espessuras da ordem de alguns mm, as frequências para a ressonância eletromecânica são geralmente observadas no intervalo entre os 20 e os 400 kHz [82-84]. Graças a este efeito, coeficientes MEs de tensão gigantes de até 90 V/cm.Oe foram já mostrados para uma amostra de 3 camadas de Permendur/PZT/Permendur [82]. Um coeficiente ainda maior de 310 V/cm.Oe foi também identificado num composto laminado composto por camadas flexíveis de Metglas e do piezopolímero PVDF [53]. De grande interesse é o composto laminado com camadas dos materiais piezoelétrico AlN (1,8 μm) e magnetostriativo a morfo ($\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$) $_{0,78}\text{Si}_{0,12}\text{B}_{0,10}$ (1,75 μm) depositadas por *sputtering* de magnetão em substratos de Si [85]. A amostra final em forma de vara com dimensões de 20 mm – 2 mm e 140 μm de espessura demonstrou assim um coeficiente ME extremamente elevado de 737 V/cm.Oe em ressonância a 753 Hz. Este deverá ser mesmo o maior acoplamento alguma vez obtido em compostos MEs no que toca aos melhores conhecimentos do autor. É óbvio, que para algumas aplicações, será útil a observação deste fenómeno de ressonância a baixas frequências. Neste sentido, foram já exploradas pelo menos três métodos para a redução da frequência de EMR, sem implicar um aumento das dimensões da amostra, e para a amplificação da

amplitude ME de ressonância: i) fazendo uso de um modo de dobramento fundamental de mais baixa frequência em sistemas compostos apenas por duas camadas, onde foram já observadas ressonâncias perto dos 100 Hz [49]; ii) incorporando uma terceira fase de camadas de aço, com fatores de qualidade mecânica elevados, em sistemas uniformes de duas fases, onde foram medidas ressonâncias do modo de dobramento a frequências de ca. 5,1 kHz mas com um aumento de coeficiente ME em cerca de duas vezes [86], ou iii) adicionando um chifre ultrassônico de Cu ou Si, com um fator de qualidade elevado, capaz de armazenar energia vibracional, onde foram já registrados aumentos do efeito em cerca de 100 vezes [87].

O 2º fenômeno da FMR é conceptualmente distinto do primeiro uma vez que envolve a absorção ressonante de micro-ondas por parte do compósito magnetizado sujeito a um certo campo magnético de polarização H . Neste caso, um campo elétrico (E_j) aplicado ao material origina uma deformação na fase piezoelétrica e, conseqüentemente, um desvio (δH_r) no campo magnético para a ressonância (H_r) devido a um campo magnético de anisotropia mediado pela deformação (H_{eff}) [80, 88]. Uma resposta ME ainda mais intensa é também esperada para o caso da sobreposição da EMR e FMR. Isto constitui o fenômeno da ressonância magnetoacústica (MAR) [80]. Através da aplicação de um campo magnético estático escolhido de forma a que a frequência de FMR coincida com a frequência de EMR, uma transferência muito eficiente de energia entre fônons, ondas de spin e campos elétricos e magnéticos é prevista resultando em coeficientes MEs ultra elevados [12, 80]. No entanto, este efeito não terá sido ainda observado em laboratório [20]. Em geral, as frequências de ressonância esperadas são da ordem dos 100 kHz para a EMR, 10 GHz para a FMR e 100 GHz para o caso da ressonância antiferromagnética. Estas últimas tomam os compósitos MEs laminados muito promissores para aplicações em dispositivos de micro-ondas tais como [5, 6, 12, 26]: moduladores, amplificadores, conversores, comutadores, circuladores, micro-antenas, ressonadores e filtros de banda sintonizáveis por um campo elétrico.

Várias ligas metálicas (e.g. SmFe_2 , TbFe_2 , Terfenol-D, Permendur ou Metglas) são reconhecidas pelos seus efeitos magnetostritivos gigantes ($> 10^3$ ppm) muito superiores a os observados em alguns óxidos magnéticos. Desta forma, é de esperar que os compósitos laminados formados por camadas de ligas metálicas e materiais piezoelétricos exibam acoplamentos MEs superiores [40, 51, 52, 70]. Estes compósitos são geralmente produzidos por colagem das camadas usando uma resina epóxi e seguidamente recozidos a temperaturas de cerca de 100 °C. A sua geometria consiste usualmente numa camada única de material piezoelétrico impressada entre duas camadas magnetostritivas. Várias outras configurações existem ainda para além desta incluindo: bicamadas, multicamadas, compósitos laminados de três fases incluindo uma fase polimérica ligante e em forma de discos ou anéis [51, 52, 66-68, 84]. Por outro lado, todas estas configurações podem ser operadas em diferentes modos de trabalho conforme as direções das polarizações elétricas e magnetizações nas várias camadas alternadas. Entre eles destaca-se [14, 48-51, 70, 71]: o modo T-T (magnetização e polarização transversais ou para fora do plano), L-L (magnetização e polarização longitudinais ou no plano), L-T (magnetização longitudinal e polarização transversal), T-L (magnetização transversal e polarização longitudinal), L-L *push-pull* ou puxar-e-empurrar, L-T de dobramento uniforme ou bifome, T-T radial e C-C (magnetização e polarização circunferencial). Dentro dos modos de operação mais usuais (T-T, L-L, L-T ou T-L), o modo L-L é aquele onde se esperam obter efeitos MEs mais intensos [50]. Isto verifica-se devido às deformações piezoelétricas e magnetostritivas usualmente elevadas nas direções longitudinais e à minimização do efeito da desmagnetização. Coeficientes MEs de até 2,4 V/cm.Oe foram já verificados em compósitos laminados de Terfenol-D/PZT/Terfenol-D operados no modo L-L [50]. Apesar disto, este modo tem o inconveniente de possuir reduzidos coeficientes de carga (expressos em C/Oe) devido à sua reduzida capacitância (reduzida área das faces paralelas). O modo C-C em compósitos laminados em forma de anel também pode dar origem a acoplamentos elevados como se pode ver, por exemplo, pelo coeficiente ME de 5,5 V/cm.Oe obtido para um compósito de Terfenol-D/PMN-PT/Terfenol-D em resposta a um campo magnético em vórtice [89].

O crescimento de nanocompósitos MEs com diversos esquemas de conectividade poderá ser um passo importante no sentido de aumentar as possibilidades de manipulação das suas propriedades e de melhorar a sua adequação para aplicações práticas. Desde a sua introdução em 2004 [90] e até aos nossos dias, os compósitos nanoestruturados de filmes-finos de materiais magnéticos (e.g., CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiTiO_3 , Fe_3O_4 , $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, Terfenol-D, Galfenol, Metglas, etc.) e compostos ferroelétricos (e.g., BiFeO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT, PZN-PT, PMN-PT) deram origem a um campo de estudo intensamente investigado [9, 12, 18, 19, 23, 30, 91, 92]. Estes nanomateriais podem ser facilmente

incorporados em circuitos integrados demonstrando por isso um grande potencial para aplicações futuras em componentes microeletrónicas. As suas reduzidas dimensões tornam-nos assim muito atrativos para aplicações em dispositivos MEs integrados como sensores, sistemas microeletromecânicos (MEMS), memórias da próxima geração e nas áreas da spintrónica e da captação de energia [18]. Comparativamente aos materiais MEs compactos, os compósitos MEs nanoestruturados permitem uma maior flexibilidade na manipulação das suas características físicas. Os novos graus de liberdade adquiridos controláveis induzem assim a espessura dos filmes-finos, composição e estrutura a uma nanoescala, ligação atómica com o substrato e interações atómicas entre as várias camadas [5]. Todos estes parâmetros exercem uma grande influência sobre o sensível acoplamento ME. Estes compósitos representam ainda uma ferramenta muito útil para a investigação dos mecanismos responsáveis pelo efeito ME a uma pequena escala. Uma vez que as diferentes fases em compósitos compactos são tipicamente unidas através da sua sinterização ou através da utilização de substâncias colantes, perdas relacionadas com a qualidade das interfaces são comuns. Os compósitos nanoestruturados, por outro lado, possuem a vantagem de as várias fases poderem ser combinados a um nível atómico, reduzindo-se assim significativamente as perdas interfaciais [13].

1.3. O composto LiNbO_3

O LiNbO_3 é um composto sólido caracterizado por excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, eletro-óticas, óticas não lineares, elásticas, fotoelásticas e fotorefrativas encontrando por isso correntemente inúmeras aplicações principalmente ao nível das indústrias eletrónica e optoeletrónica [45, 93]. Este material apresenta uma grande disponibilidade comercial sendo relativamente pouco dispendioso e surgindo com uma grande variedade de estequiometrias, direções de corte cristalino e concentração de dopantes que podem ser selecionadas conforme as aplicações práticas a que se destina o composto. O seu custo reduzido deve-se em particular à grande facilidade de fabrico em grande escala fazendo uso do método de crescimento de Czochralski.

As aplicações mais comuns do LiNbO_3 fazem parte do campo da eletrónica e optoeletrónica e induzem [45, 94]: substratos para dispositivos de ondas acústicas superficiais (SAWs), motores ultrassónicos e sistemas de posicionamento altamente precisos, onde se faz uso das suas propriedades piezoelétricas, moduladores eletro-óticos, que assentam no efeito eletro-ótico (e.g. efeito Pockels ou variação linear do índice de refração com um campo elétrico aplicado), e em conversão de frequência ótica, que tem por base as suas propriedades óticas não lineares. Para além destas, existem ainda muitas outras aplicações de onde se destacam [45, 94]: transdutores de ondas acústicas, linhas de atraso acústicas, filtros acústicos, moduladores óticos de amplitude, moduladores óticos de fase, geradores de segundo harmónico, comutadores-Q, defletores de feixe, conjugadores de fase, guias de onda dielétricos, elementos de memória, dispositivos de processamento de informação holográfica, etc.

A estrutura cristalina do LiNbO_3 , abaixo da sua temperatura de Curie ($T_C \approx 1210^\circ\text{C}$, podendo esta variar com a estequiometria e concentração de dopantes), é descrita por camadas planares de átomos de O numa configuração hexagonal compacta distorcida, conforme demonstrada na **Figura 5 – b)** [45]. Um terço dos interstícios octaédricos formados nesta estrutura são então preenchidos por átomos de Li, sendo outro terço preenchido por átomos de Ni e os restantes permanecendo vazios. Esta é aliás a ordem de ocorrência dos átomos nos interstícios ao longo do eixo $c+$ do cristal.

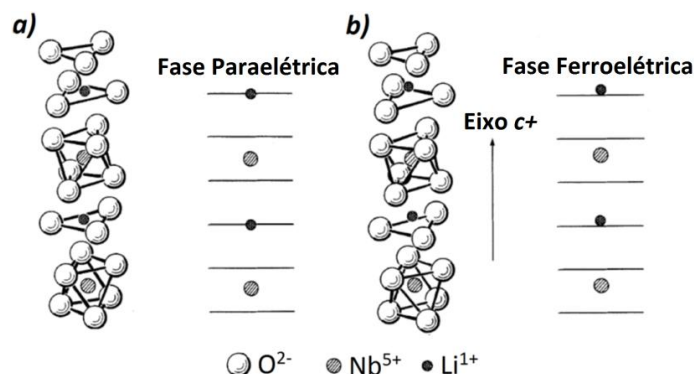


Figura 5 – a) Estrutura cristalina trigonal característica do composto LiNbO_3 na sua fase paraelétrica ($T > T_C$), sendo representadas as posições relativas entre os iões de Li (Li^{1+}), Nb (Nb^{5+}) e O (O^{2-}). As linhas no diagrama da direita

indicam as camadas planas dos átomos de O. **b)** Estrutura característica para a fase ferroelétrica ($T < T_C$) onde se verifica um deslocamento dos íons positivos no sentido do eixo $c+$ e portanto o surgimento de uma polarização espontânea nesta direção. Adaptado de [45].

Este arranjo atômico dá portanto origem a uma estrutura pertencente ao sistema cristalino trigonal com grupo pontual $3m$ e grupo espacial $R\bar{3}c$. Este grupo pontual não possui um centro de inversão e por isso cumpre os requisitos de simetria necessários para poder suportar um ordenamento ferroelétrico. Dentro do sistema trigonal, duas células unitárias distintas podem ser usadas para caracterizar a estrutura cristalina estando estas associadas aos sistemas de rede hexagonal ou romboédrico. No caso de uma célula hexagonal, o eixo c define o eixo sobre o qual o cristal exibe uma simetria de rotação de 120° , e esta apresenta os parâmetros de rede: $a = 5,148 \text{ \AA}$ e $c = 13,863 \text{ \AA}$ [95]. Já para o caso de uma rede romboédrica, estes serão dados por: $a = 5,494 \text{ \AA}$ e $\alpha = 55,867^\circ$ [95]. No seu estado paraelétrico, acima da temperatura de Curie, o LiNbO_3 manifesta também uma simetria trigonal mas agora pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$. O sistema de coordenadas usado convencionalmente para descrever as propriedades tensoriais do LiNbO_3 é no entanto um sistema cartesiano XYZ ao invés dos sistemas hexagonal ou romboédrico. Os eixos usualmente escolhidos são então: o eixo Z é paralelo ao eixo c , o eixo X é perpendicular ao plano espelho de simetria de reflexão e tem a direção de um dos eixos a da célula unitária hexagonal e por fim, o eixo Y é selecionado de forma a manter-se no plano da simetria de reflexão [45].

Os cristais de LiNbO_3 são reconhecidos pelo seu ordenamento ferroelétrico, ou seja, polarização elétrica interna espontânea abaixo da temperatura de Curie [96]. O seu comportamento é assim análogo ao observado para os materiais ferromagnéticos com a existência de domínios ferroelétricos e de uma resposta histerética da polarização (P) elétrica como função de um campo elétrico aplicado (E). Mais precisamente, uma material ferroelétrico pode ser definido como um material que exibe uma transformação de fase entre uma fase onde se comporta como um dielétrico comum (tal que uma polarização elétrica seja induzida por um campo elétrico de forma linear e que esta seja anulada quando o campo é removido) e uma fase a menor temperatura (inferior à temperatura de Curie T_C) onde possui uma polarização espontânea cuja direção pode ser alterada por aplicação de um campo elétrico externo [31]. Microscopicamente, a ferroeletricidade surge devido a distorções estruturais na rede cristalina associadas a deslocamentos de alguns íons das suas posições iniciais. A polarização espontânea resulta assim largamente destes momentos dipolares elétricos criados pela deslocalização iônica. A existência da ordem ferroelétrica é determinada por um balanço entre as forças repulsivas de curto alcance, que favorecem uma estrutura de simetria não ferroelétrica e dominam a temperaturas superiores à temperatura de Curie, e outras forças de ligação (e.g. de hibridização s-p ou p-d), que contribuem para estabilizar a fase ferroelétrica [31]. No caso do LiNbO_3 , o surgimento de uma polarização espontânea pode ser compreendido com base nas deslocções dos íons de Li (Li^{1+}) e Nb (Nb^{5+}) em relação ao octaedro dos O (O^{2-}). Conforme representado na **Figura 5 – a)**, acima da temperatura de Curie o composto encontra-se na sua fase paraelétrica caracterizada por uma orientação dos íons positivos em relação aos planos dos íons negativos de O tal que todos os momentos dipolares elétricos formados entre eles se anulam em cada célula unitária. De forma distinta, quando o cristal é arrefecido, forças elásticas puxa ligeiramente os íons de Li e Nb numa direção preferencial $c+$ como mostrado na **Figura 5 – b)**. Assim, surge uma maior concentração de carga positiva acima dos planos dos O no sentido positivo deste eixo. Esta distribuição díspar de carga dá portanto origem ao aparecimento de momentos dipolares elétricos orientados de igual forma dentro de cada célula unitária sendo que a soma dos seus efeitos irá resultar na polarização elétrica espontânea macroscópica ao longo do eixo c . Mais precisamente, estudos sugerem que a transição para uma fase ferroelétrica no LiNbO_3 deverá consistir numa transição de ordem-desordem guiada por uma polarização dos átomos de O induzida pelo deslocamento dos íons de Li [97]. Os coeficientes de permissividade elétrica relativa para este material foram já determinados como [45]: $\epsilon_{r11} \approx 84,6$ e $\epsilon_{r33} \approx 28,6$; a frequências reduzidas, ou $\epsilon_{r11} \approx 44,3$ e $\epsilon_{r33} \approx 27,9$; a frequências muito superiores à frequência de ressonância. Já as polarizações de saturação medidas respetivamente para o composto do tipo C- LiNbO_3 e S- LiNbO_3 demonstraram valores de [94]: $P_S = 71 \text{ \mu C/cm}^2$ e $P_S = 62 \text{ \mu C/cm}^2$, que são bastante elevados dentro da classe dos materiais ferroelétricos.

O efeito piezoelétrico linear, por outro lado, descreve a relação entre deformação e tensão mecânica e um campo elétrico aplicado ou produzido [96]. Este efeito pode ser representado por um par de equações tensoriais para a tensão (σ) e campo elétrico (E). Conforme vimos pelas equações constitutivas dadas em (1.4), os termos que descrevem o

efeito piezoelétrico são: $\sigma = -e^T E$ e $D = eS$, onde e representa o tensor (3x6) dos coeficientes piezoelétricos que podem ser alternativamente dados por: $d_{ij} = (\partial S_j / \partial E_i)^T$ [37]. Aqui, o primeiro termo designa o efeito piezoelétrico inverso, ou o surgimento de uma tensão mecânica (σ) no material em resposta a um campo elétrico aplicado que produz uma reorientação dos domínios elétricos e uma deformação microscópica da estrutura cristalina. O segundo termo, de forma distinta, representa o efeito direto ou indução de uma polarização elétrica (deslocamento de cargas) em resposta a uma deformação (S) no composto. Notamos aqui que os coeficientes d_{ij} fazem na realidade parte de um tensor de ordem 3 sendo por isso acompanhados por três índices i , j e k . No entanto, através de argumentos termodinâmicos é possível mostrar que $d_{ijk} = d_{ikj}$, pelo que o tensor d irá conter apenas 18 elementos independentes podendo por isso ser escrito sobre a forma de uma matriz de 3 x 6 onde os índices jk são geralmente simplificados e substituídos da forma jk por j ($jk-j$) com: 11-1, 22-2, 33-3, 23(32)-4, 31(13)-5 e 12(21)-6 [45]. Por simetria, verifica-se que para o grupo espacial $3m$ existem apenas quatro coeficientes não nulos independentes sendo estes [45]: $d_{15} = d_{24}$, $d_{22} = -d_{21} = -d_{16}/2$, $d_{31} = d_{32}$ e d_{33} . Medições feitas neste composto demonstraram valores de [45]: $d_{15} \approx 71$ pC/N, $d_{22} \approx 21$ pC/N, $d_{31} \approx -0,9$ pC/N e $d_{33} \approx 6$ pC/N. Estes coeficientes são bastante reduzidos principalmente tendo em conta os observados para o PZT ($d_{31} \approx -175$ pC/N e $d_{33} \approx 400$ pC/N) [14]. No entanto, são já conhecidas algumas formas de otimizar estas constantes [98]. De facto, vemos aqui que a constante piezoelétrica deverá depender do ângulo de corte do material monocristalino uma vez que este é anisotrópico [99]. Assim, um ângulo de corte favorável à obtenção do maior coeficiente piezoelétrico ao longo da espessura ou do comprimento do cristal pode ser determinado [100]. Notamos desde já que, no caso de um cristal cortado na direção Y , o coeficiente piezoelétrico ao longo da espessura cristalina será dado por d_{22} e não d_{33} . O coeficiente d_{22} representa assim o efeito piezoelétrico ao longo da espessura enquanto o coeficiente d_{24} ($= d_{15}$) indica o efeito de corte (ao longo do plano) e, como vimos anteriormente, estes correspondem às maiores constantes observadas para o material. Partindo agora de um cristal cortado na direção Y , e assumindo um ângulo de corte θ definido em relação a este eixo, o ângulo ótimo para maximizar o coeficiente ao longo da espessura (d_{22}) foi calculado como $\theta \approx 38,9^\circ$ (segundo máximo a $\theta \approx 134^\circ$) e em cerca de $\theta \approx 173^\circ$ (segundo máximo a $\theta = 0^\circ$) para maximizar o coeficiente de corte (d_{24}) [98]. Desta forma, os monocristais de LiNbO_3 cortados sobre ângulos de 41° em relação a Y ($41^\circ Y\text{-cut LiNbO}_3$), com elevada disponibilidade no mercado, demonstram ser uma boa opção quando se pretendem obter efeitos piezoelétricos elevados. A otimização deste ângulo de corte permitiu assim a obtenção de coeficientes para fora do plano da ordem de $d_{22} \approx 38$ pC/N [98, 100] e coeficientes de corte de aproximadamente $d_{24} \approx 66$ pC/N [101]. Constantes muito mais elevadas, de 380 pC/N [98] e 645 pC/N [101], que são comparáveis às verificadas para o PZT, foram também já observadas para um material composto por multicamadas de LiNbO_3 cortado desta forma. Foi também aqui verificada uma deformação máxima de 250 nm para um potencial aplicado de 700 V. O PZT apresenta uma temperatura de Curie não muito elevada ($T_C \approx 360^\circ\text{C}$) e propriedades elétricas altamente histeréticas e não lineares. Desta forma, o LiNbO_3 com coeficiente piezoelétrico otimizado pode oferecer inúmeras vantagens em relação a este último composto em aplicações práticas (e.g. atuadores, sistemas de posicionamento, etc.) e isto graças à sua elevada temperatura de Curie ($T_C \approx 1210^\circ\text{C}$) e resposta piezoelétrica altamente linear e não histerética, para além de ser livre de chumbo (não tóxico) [98, 101]. Outros estudos indicaram a possibilidade de aplicar este composto eficazmente em atuadores ultrassónicos tendo sido aqui observadas amplitudes de vibração máximas para frequências de ressonância de 23,5 kHz [102]. Uma outra propriedade física fortemente ligada a esta última e também presente no LiNbO_3 em elevada escala é a piroeletricidade e está relacionada com o surgimento de uma variação temporária na sua polarização (ΔP) quando a temperatura sofre uma variação (ΔT) [45].

Em termos do efeito ME, são atualmente conhecidos e estudados pelo menos três métodos que podem ser empregues com o fim de gerar propriedades MEs em materiais baseados no LiNbO_3 : i) a aplicação da natureza piezoelétrica do composto em compósitos MEs [103, 104]; ii) a indução de um ordenamento ferromagnético e características multiferróicas por substituição química de elementos [105-107] ou, iii) a indução de um ordenamento ferromagnético e características multiferróicas no composto estequiométrico nanoparticulado [108]. A utilização deste óxido como uma das fases em compósitos MEs não tem sido largamente explorada nos últimos tempos. Isto deve-se primariamente aos reduzidos coeficientes piezoelétricos associados a este material. Numa rara instância, coeficientes de acoplamento ME surpreendentemente elevados foram obtidos para um composto laminado compacto com três camadas de Terfenol-D/ LiNbO_3 /Terfenol-D ligadas por epoxy [103]. Os autores favoreceram aqui a utilização do LiNbO_3 devido à sua elevada temperatura de Curie e polarização de saturação. O material piezoelétrico monocristalino, corta do

da forma especial $(zxtw)-129^\circ/30^\circ$, terá permitido obter um coeficiente piezoelétrico $d'_{31} \approx 32$ pC/N (polarização ao longo da espessura produzida por uma deformação ao longo do plano), que geralmente é reduzido, modificado de forma a incluir o termo mais intenso d_{24} . Como o Terfenol-D vibra mais fortemente quando é sujeito a um campo magnético ao longo do plano, esta vibração é então transferida para o LiNbO_3 cortado de forma ótima para converter esta deformação numa polarização elétrica. Coeficientes MEs transversais gigantes de 2,31 V/cm.Oe foram assim medidos, para um campo magnético de 1,76 kOe e frequência de 160 kHz (sobre ressonância EMR), que são comparáveis aos obtidos para o caso do PZT (≈ 5 V/cm.Oe) e isto apesar dos seus coeficientes piezoelétricos inferiores. Foi ainda identificada uma ineditamente larga banda para a ressonância eletromecânica (≈ 40 kHz) e para o campo de polarização que maximiza o efeito ME a frequências elevadas (≈ 4 kOe). Estas características foram atribuídas a um alargamento produzido por vibrações mecânicas múltiplas em diversas direções no cristal cortado de forma especial. Foi assim demonstrada a grande influência da escolha do tipo de corte do cristal piezoelétrico na resposta ME do compósito e a possibilidade de se obterem acoplamento bastante elevados. Na área dos nanocompósitos, acoplamentos MEs significativos foram identificados recentemente para um filme-fino ferromagnético e policristalino de Ni (35 nm de espessura) depositado sobre um substrato monocristalino de LiNbO_3 através da observação de uma elevada capacidade para se manipular eletricamente as suas propriedades magnéticas [104]. Aqui, a aplicação de campos elétricos entre -2 e 2 MV/m permitiu induzir deformações anisotrópicas de -86 ppm a 86 ppm no filme resultando numa variação de cerca de 84% no seu campo coercivo que passou dos 24 para os 44 Oe.

Para além da utilização em compósitos MEs, o composto LiNbO_3 tem também revelado a possibilidade de exibir propriedades MEs por si só (natureza multiferrítica) através de uma manipulação da sua composição [105-107] ou estrutura [108]. Estudos teóricos [105] e experimentais [106, 107] recentes mostraram a possibilidade da indução de um ordenamento ferromagnético no material à temperatura ambiente através de uma substituição química, por exemplo, com a introdução de Mn, Ca, Sr ou Ba nas posições dos iões de Li e/ou a substituição de F, Cl ou Br pelos iões de O. Este ferromagnetismo poderá ter origem na polarização dos spins dos eletrões dos átomos de Nb que rodeiam elementos dopantes, surgindo por exemplo a partir de interações eletrónicas d-d entre estes [105]. A dopagem do LiNbO_3 com átomos de Mn (3 at. %) nos sítios dos iões de Li mostrou já o aparecimento de um momento magnético atómico máximo significativamente elevado de $5,83 \mu_B/\text{Mn}$ [106]. A indução de um momento magnético espontâneo de $1,2 \mu_B/\text{Co}$ foi também já observada para um filme-fino de LiNbO_3 (400 nm) dopado com átomos de Co (5 at. %) nos sítios dos iões de Nb [107].

Juntamente com estudos em nanopartículas de vários óxidos, propriedades multiferríticas foram recentemente identificadas em nanocristais de LiNbO_3 à temperatura ambiente [108]. Uma natureza ferromagnética foi assim observada para estas estruturas, para além da habitual ferroelectricidade, associada a uma magnetização de remanência de $M_R = 0,35 \times 10^{-3}$ meu/g e a um campo coercivo de $H_C = 0,75$ kOe. O princípio deste comportamento é ainda desconhecido mas sugere-se que provenha de interações de troca entre momentos de spin localizados com origem em defeitos pontuais (lacunas de oxigénio) na superfície das nanopartículas.

Em conclusão, foi já mostrado que a dopagem do LiNbO_3 e a sua síntese sobre a forma de nanocristais permitem conferir características multiferríticas ao composto à temperatura ambiente. Este material destrona assim o BiFeO_3 da sua posição de único multiferrítico conhecido à temperatura ambiente [6, 92, 109], o que o poderá vir a tornar numa alternativa viável a este, em termos de comportamento ME, e num intenso alvo de investigação científica num futuro próximo.

1.4. Teoria de medição do efeito magnetoelétrico direto

Em geral a medição do efeito ME direto tem revelado ser um método mais simples e preciso que a medição do efeito inverso quando se pretende aceder à quantificação desta propriedade. Vantagens do primeiro incluem o facto de os campos magnéticos (necessários para excitar as amostras) serem capazes de produzir maiores densidades de energia comparativamente aos campos elétricos, o que faz com que estes sejam de mais fácil geração, e de se evitarem possíveis ruturas dielétricas destrutivas provocadas por tensões elétricas demasiado elevadas durante as medições do efeito inverso [32].

A medição do efeito ME direto pode ser realizada por três métodos fundamentais. Uma breve apresentação destes métodos e suas respetivas vantagens e desvantagens é feita de seguida [32, 110, 111]:

- Método estático – Neste método, uma amostra é sujeita a um campo magnético dc externo uniforme (H). Sabendo que este campo H deverá induzir uma polarização elétrica (P) nos compostos MEs, e portanto uma diferença de potencial elétrico entre as suas superfícies, uma resposta ME poderá ser detetada através da medição da tensão elétrica gerada com a ajuda de um eletrómetro de elevada impedância de entrada. Variando H , a tensão ME induzida será assim medida como função da magnitude deste campo;
- Método quási-estático – Usando novamente um eletrómetro de elevada impedância de entrada, a resposta ME é medida sobre a forma de carga acumulada. Esta medição é feita em função do tempo em simultâneo com uma variação lenta do campo magnético dc aplicado (com uma velocidade de ca. 0,05-0,5 T/min). No modo de carga, a entrada do eletrómetro constitui uma terra virtual pelo que a medição da carga em vez da tensão não deverá ser tão fortemente afetada pelo problema das fugas de corrente;
- Método dinâmico – Nesta técnica, um campo magnético ac de pequena amplitude (δH_0) é sobreposto sobre um campo magnético dc de polarização (H) comparativamente elevado. Usando um amplificador de Lock-in, a amplitude da tensão ME (v_{0ME}) induzida na amostra pelo campo ac é assim medida em função do campo magnético dc variável.

Neste trabalho, um método dinâmico foi usado na medição do efeito ME direto associado às várias amostras. Como vimos na introdução, este efeito é geralmente quantificado em termos de um coeficiente de tensão ME transversal (α_{E31}) ou longitudinal (α_{E33}) dado usualmente em unidades de mV/cm.Oe. O cálculo teórico deste coeficiente pelo método dinâmico será feito seguidamente. A tensão elétrica induzida num material ME exposto a um campo magnético dc de módulo H , por expansão nas várias ordens do campo, pode assumir-se como sendo igual a [110]:

$$V_{ME} = Const + \alpha H + \beta H^2 + \gamma H^3 + \delta H^4 + \dots, \quad (1.7)$$

tomando a primeira derivada desta expansão o valor:

$$\frac{\partial V_{ME}}{\partial H} = \alpha + 2\beta H + 3\gamma H^2 + 4\delta H^3 + \dots. \quad (1.8)$$

Sobrepondo agora um campo magnético ac : $\delta H(t) = \delta H_0 \sin(\omega t)$, sobre o campo de polarização, o campo total será dado por: $H_T = H + \delta H(t)$, e assim:

$$\begin{aligned} V_{ME} &= Const + \alpha H_T + \beta H_T^2 + \gamma H_T^3 + \delta H_T^4 + \dots \quad (1.9) \\ &= \frac{1}{8} [(8 \cdot Const + 8\alpha H + 8\beta H^2 + 8\beta\gamma + 8\delta H^4 + 4\beta(\delta H_0)^2 + 12\gamma H(\delta H_0)^2 + 24\delta H^2(\delta H_0)^2 + \\ &\quad 3\delta(\delta H_0)^4) + \\ &\quad (8\alpha(\delta H_0) + 16\beta H(\delta H_0) + 24\gamma H^2(\delta H_0) + 6\gamma(\delta H_0)^3 + 32\delta H^3(\delta H_0) + 24\delta H(\delta H_0)^3) \text{sen}(\omega t) + \\ &\quad (-4\beta(\delta H_0)^2 - 12\gamma H(\delta H_0)^2 - 24\delta H^2(\delta H_0)^2 - 4\delta(\delta H_0)^4) \text{cos}(2\omega t) + \\ &\quad (-2\gamma(\delta H_0)^3 - 8\delta H(\delta H_0)^3) \text{sen}(3\omega t) + ((\delta H_0)^4 \text{cos}(4\omega t)) + \dots], \end{aligned}$$

onde a expressão foi obtida tendo em conta as relações trigonométricas: $\sin^2(\omega t) = \frac{1 - \cos(2\omega t)}{2}$, $\sin^3(\omega t) = \frac{3 \sin(\omega t) - \sin(3\omega t)}{4}$ e $\sin^4(\omega t) = \frac{3 - 4 \cos(2\omega t) + \cos(4\omega t)}{8}$. O amplificador de Lock-in idealmente mede apenas o sinal elétrico ac induzido com uma frequência igual à frequência do sinal de referência (deteção sensível à fase) que neste caso provém do campo magnético ac de excitação da amostra (com $f = \omega/2\pi$). Desta forma, a amplitude de tensão medida será de:

$$v_{0 Lock-in} = \frac{H^4}{8} \left(\frac{8\alpha}{H^3} \left(\frac{\delta H_0}{H} \right) + \frac{16\beta}{H^2} \left(\frac{\delta H_0}{H} \right) + \frac{24\gamma}{H} \left(\frac{\delta H_0}{H} \right) + \frac{6\gamma}{H} \left(\frac{\delta H_0}{H} \right)^3 + 32\delta \left(\frac{\delta H_0}{H} \right) + 24\delta H \left(\frac{\delta H_0}{H} \right)^3 \right). \quad (1.10)$$

Assumindo que δH_0 é muito inferior a H ($\delta H_0/H \ll 1$), podemos então ignorar os termos $(\delta H_0/H)$ de ordem superior a 2 na expansão:

$$v_{0 Lock-in} = \frac{H^4}{8} \left(\frac{8\alpha}{H^3} + \frac{16\beta}{H^2} + \frac{24\gamma}{H} + 32\delta \right) \left(\frac{\delta H_0}{H} \right) = \delta H_0 (\alpha + 2\beta H + 3\gamma H^2 + 4\delta H^3). \quad (1.11)$$

Comparando esta equação com a expressão (1.8) podemos então ver que:

$$v_{0 Lock-in} = \delta H_0 \frac{\partial V_{ME}}{\partial H}. \quad (1.12)$$

Finalmente, pela definição de coeficiente ME dinâmico de tensão (α_E), obtemos a expressão:

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\partial H} = \frac{1}{t} \frac{\partial V_{ME}}{\partial H} = \frac{v_{0 \text{ Lock-in}}}{\delta H_0 \cdot t}, \quad (1.13)$$

onde t é a espessura efetiva da fase piezoelétrica. A equação anterior demonstra a existência de uma relação de proporcionalidade direta entre o coeficiente ME de tensão e a tensão medida no Lock-in. Consequentemente, para se obter a constante α_E , para um dado material e sobre um certo campo magnético, apenas é necessário medir esta tensão multiplicando-a de seguida pela constante de proporcionalidade $1/\delta H_0 \cdot t$.

O método de medição dinâmico é reconhecido por apresentar uma série de vantagens em relação aos métodos estático e quási-estático. Entre estas destacam-se [110, 111]:

- Uma redução muito eficiente do ruído, que pode ser mesmo várias ordens de grandeza superior ao sinal a medir, graças à detecção sensível à frequência e fase por parte do amplificador de Lock-in. Aqui, sinais de ruído associados a frequências distintas de uma frequência de referência são rejeitados e filtrados pelo aparelho. Este método permite ainda eliminar o problema da acumulação de carga observada para certos materiais quando a carga produzida durante a polarização da amostra se acumula nas fronteiras de grão. Estas cargas acumuladas podem mover-se na direção dos eletrodos durante as medições perturbando assim os resultados experimentais. A rapidez de medição relativamente elevada deste método também contribui para se minimizar a acumulação de carga;
- Permite a medição da diferença de fase entre o campo magnético ac e a resposta ME, embora se espere que esta diferença se mantenha aproximadamente constante ao longo de todos os valores do campo magnético dc varrido;
- A resposta ME da amostra pode ser estudada sobre diferentes modos de operação, como por exemplo, sobre diferentes valores do campo magnético dc , ou sobre diferentes escalas temporais, através de uma variação da frequência do campo ac . Ambas estas medições podem ainda ser realizadas em função da temperatura da amostra.

No entanto, alguns aspetos negativos e cuidados especiais a ter devem também ser assinalados. Entre eles incluem-se [13, 23, 110]:

- Processos de fuga de carga sobre as condições periódicas podem ter lugar durante as medições. Estas descargas podem ocorrer através da resistência das amostras, para frequências reduzidas do campo ac , ou através da capacitância formada entre as duas faces, para frequências mais elevadas. Uma descarga elétrica pode surgir em qualquer detetor devido às impedâncias finitas associadas tanto às amostras como aos detetores;
- Uma tensão elétrica não nula será sempre induzida na amostra devido ao campo magnético ac variável no tempo aplicado e por indução eletromagnética de Faraday. Para frequências elevadas esta pode mesmo ser várias vezes maior que a produzida através do efeito ME. Alguma atenção deve ser também dada ao problema da polarização interfacial e tomada para garantir uma reduzida amplitude do campo ac devido à assunção feita na equação (1.11), $(\delta H_0/H) \ll 1$;
- Fontes de ruído sincronizado características podem ser especialmente nocivas nesta técnica como o ruído térmico, introduzido por correntes piezoelétricas, e o ruído vibracional ou acústico, com origem no efeito piezoelétrico;
- A frequência de detecção é geralmente limitada a valores inferiores a cerca de 100 kHz.

Para além dos métodos de medição do efeito direto mencionados anteriormente indicamos ainda a existência de vários outros que incluem: modos ativos de análise onde uma corrente de teste é passada através da amostra sendo depois realizadas medições dielétricas ou das curvas $P-E$ para diferentes campos magnéticos aplicados [23], uma técnica por campo magnético pulsado, ideal para o estudo de fenómenos de ressonância eletromecânica, e medições MEs através do acoplamento piezoelétrico, do uso de um microscópio de micro-ondas ou de um *cantilever* magnético [20].

2. Desenvolvimento do espectrômetro de medição do efeito ME direto

No sentido de levar a cabo medições experimentais do efeito ME direto com base na técnica dinâmica do Lock-in, um possível arranjo experimental por nós usado possui como elementos principais o eletroímã e a cavidade de ressonância do espectrômetro de EPR *Bruker*® ESP 300E. Este grande eletroímã, alimentado por uma fonte de

potência e refrigerado por água corrente, permitem gerar campos magnéticos de polarização uniformes desde os 28 Oe (10.000 Oe = 1 T) até aos 15 kOe. A cavidade de ressonância retangular, por seu lado, possui no seu interior um par de bobinas de Helmholtz responsáveis pela geração do campo magnético *ac* de modulação. A amplitude deste campo pode ir até cerca de 20 Oe e, por motivos de calibração eletrónica, a sua frequência é limitada aos valores múltiplos: 1,56; 3,13; 6,25; 12,5; 25; 50 e 100 kHz. Todos estes parâmetros podem ser controlados a partir da consola do espectrómetro. Colocando uma amostra no interior da cavidade, com eléctrodos diretamente conectados à entrada de um Lock-in, e sujeitando-a a um campo magnético de modulação constante ao mesmo tempo que o campo estático (medido por um gaussímetro) é varrido podem ser assim realizadas medições do efeito ME dinâmico em função deste campo. No entanto, o espectrómetro de EPR não se apresenta otimizado para este tipo de medições específicas expondo por isso algumas limitações. Entre elas destaca-se o facto de o campo de modulação poder exibir apenas valores discretos de frequência, impossibilitando por isso a realização de medidas MEs em função da mesma, e a reduzida disponibilidade do aparelho para este tipo de medições “exóticas”. Desta forma, senti u-se a necessidade de construir um novo sistema de medição mais autónomo e com maior flexibilidade de manuseamento, escolha do modo de operação e selecção de parâmetros. Para isso os trabalhos foram divididos em três fases principais: planeamento e projecção, calibração, e, testagem e optimização.

2.1. Planeamento e Projecção

Nesta fase inicial procedeu-se a uma enumeração das características indispensáveis ao funcionamento pretendido do sistema. Em primeiro lugar, foram realizados vários esboços de uma nova cavidade contendo as bobinas de modulação à qual chamamos de “cavidade ME”. Aqui, procurou-se fundamentalmente manter as dimensões de altura e comprimento semelhantes às observadas para a cavidade padrão usado em espectroscopia de EPR, isto para garantir uma acomodação adequada de outras componentes preexistentes (e.g. electroíman, goniómetros e crióstatos) à nova cavidade. A **Figura 6** mostra o desenho de conjunto em representação ortográfica (**a**) e isométrica (**b**) desta nova cavidade ME contendo as bobinas de modulação.

De forma breve, a cavidade ME possui 68 mm de altura, 55 mm de largura e 60 mm de comprimento e o seu topo e base são mais espessos (15 mm) que as paredes (5 mm) para garantir uma maior estabilidade mecânica da mesma. Esta foi produzida na oficina do Departamento de Física da Universidade de Aveiro tendo a maioria das peças sido fabricadas em PVC (paredes e roscas) e latão (parafusos) pela sua elevada facilidade de moldagem, natureza não magnética e baixa condutividade (no caso do PVC) com o fim de evitar eventuais perdas e aquecimento do dispositivo, por exemplo por correntes de Foucault, originadas devido ao campo magnético *ac* variável. A abertura superior da cavidade tem como função sustentar o goniómetro e suporte para a amostra. A abertura inferior pode servir de entrada para o crióstato. A parte frontal contém um conector BNC macho através do qual um sinal eléctrico *ac* é fornecido às bobinas de modulação. A parte posterior contém uma rosca que pode ser ligada a um *dewar* de azoto líquido para purga da cavidade em medições MEs a temperaturas no intervalo dos 4 K aos 450 K aproveitando a sua compatibilidade com os crióstatos de azoto e hélio existentes.

O passo seguinte no desenvolvimento do sistema para a medição do efeito ME direto foi a projecção das bobinas de modulação a fixar no interior da cavidade. Para isto, a configuração escolhida foi a das chamadas bobinas de Helmholtz que consistem num par de bobinas circulares iguais orientadas sobre o mesmo eixo central (eixo *x*) e separadas entre si de uma distância igual ao seu raio. Este arranjo é bastante simples e, do ponto de vista teórico, permite a obtenção de um campo magnético de elevada uniformidade no plano perpendicular ao eixo *x* na região central entre as duas bobinas [112]. De facto, é possível mostrar que a derivada deste campo em ordem a *x* é nula até à terceira ordem no ponto central [113]. O conceito de bobinas de Helmholtz foi desenvolvido há mais de um século com o objetivo de gerar campos magnéticos com uma boa magnitude e uniformidade. Os campos aqui produzidos podem ser estáticos ou variáveis no tempo dependendo das aplicações pretendidas. Algumas das suas aplicações mais comuns vão desde a produção de campos magnéticos conhecidos usados na calibração de equipamentos ou em imagiologia de ressonância magnética (MRI), determinação da eficácia de blindagem magnética ou até à cancelação do campo magnético terrestre em certas experiências [112-114]. Na realidade, existem várias variantes possíveis para a forma das bobinas sendo as mais comuns as estruturas circulares ou quadradas. Apesar do segundo tipo apresentar uma uniformidade de campo

ligeiramente superior [114, 115], as bobinas produzidas foram do tipo circular devido à sua maior facilidade de bobinagem.

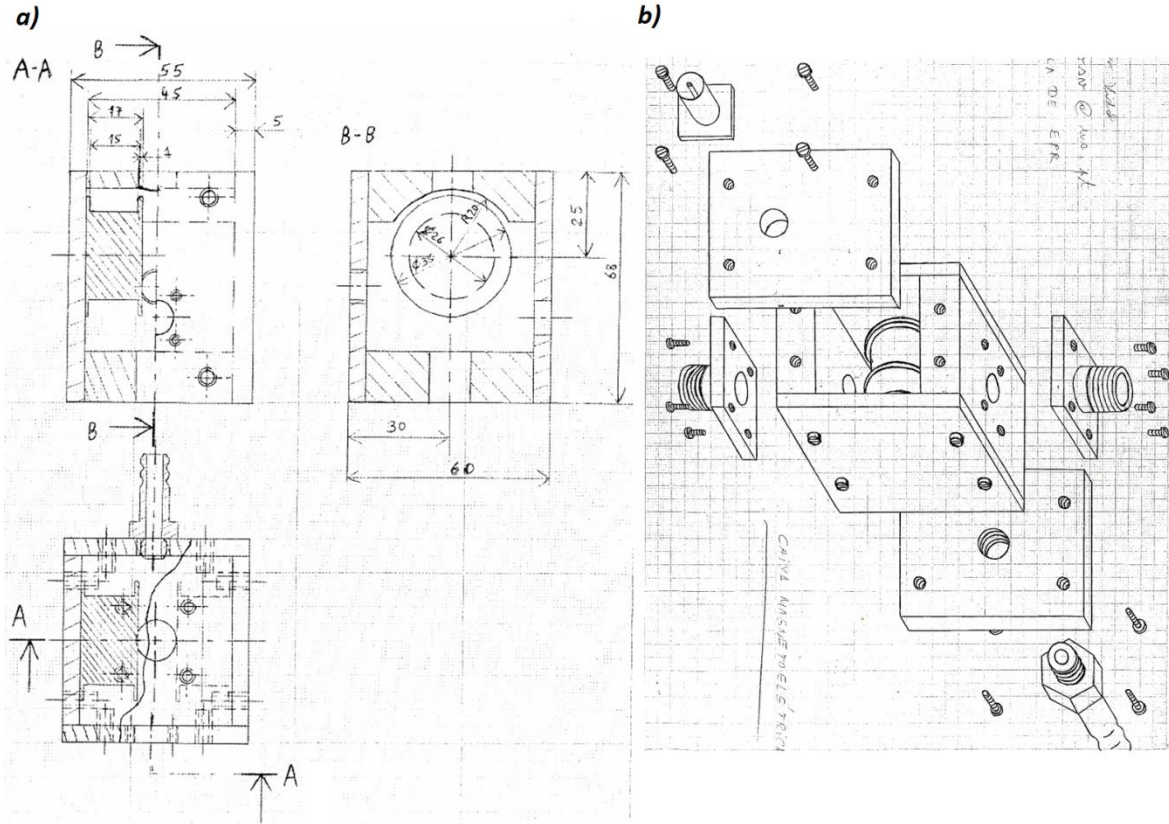


Figura 6 – Desenho de conjunto da cavidade ME em representação: **a)** ortográfica e **b)** isométrica.

Pretendíamos com o desenvolvimento das bobinas de Helmholtz ser capazes de gerar à partida campos magnéticos de modulação uniformes com amplitudes de até pelo menos 5 Oe. Para obter uma estimativa do comportamento magnético e eletrónico do sistema é então necessário recorrer a alguns cálculos matemáticos. Assumindo a aproximação magnetostática e tendo em conta a Lei de Biot-Savart do eletromagnetismo, é possível mostrar que o campo magnético total $B_{Tx}(t) (= B_x + \delta B_{0x} \text{sen}(\omega t))$, na direção do eixo x , produzido por uma espira única de raio R_b percorrida por uma corrente quase estática $I_T(t) = I + i(t)$, onde I é uma corrente estática e $i(t) = i_0 \text{sen}(\omega t)$ uma corrente variável com amplitude i_0 e frequência f reduzidas, e num ponto axial a uma distância x do seu centro será dado por [116]:

$$B_{Tx}(x, t) = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 R_b^2}{(R_b^2 + x^2)^{3/2}} I_T(t), \quad (2.1)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vazio. O sentido deste campo pode ser determinado pela regra da mão direita e depende do sentido da corrente na espira. Considerando agora dois solenoides iguais, formados cada um por N espiras proximoamente espaçadas, percorridos por uma mesma corrente no mesmo sentido e separados entre si de uma distância igual a R_b , multiplicando a expressão (2.1) por $2N$ e substituindo x por $R_b/2$ obtém-se o valor aproximado do campo magnético produzido no centro das bobinas de Helmholtz [112]:

$$B_{T \text{ Helmholtz}, x}(t) = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 N}{R_b} I_T(t), \quad (2.2)$$

de onde conduímos que, a magnitude do campo central deverá ser proporcional a N e $I_T(t)$ e inversamente proporcional a R_b . Substituindo os parâmetros geométricos espetáveis para as bobinas: $R_b = 13 \text{ mm}$ e $N = 120$, prevemos a possibilidade de se poder gerar um campo de cerca de $8,3 \times 10^{-4} \text{ T} = 8,3 \text{ G}$ fazendo uso de uma corrente estática de 100 mA. Mais precisamente, é possível mostrar que o campo magnético no sentido do eixo x , produzido na

região central das bobinas de Helmholtz, em função da distância radial em relação ao ponto central (r) pode ser aproximado pela equação [112, 114]:

$$B_{T\text{Helmholtz},x}(r,t) = \frac{\mu_0 N}{2R_b} I_T(t) \left(1/\left(\left(\frac{r}{R_b}\right)^2 + \frac{r}{R_b} + \frac{5}{4}\right)^{\frac{3}{2}} + 1/\left(\left(\frac{r}{R_b}\right)^2 - \frac{r}{R_b} + \frac{5}{4}\right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (2.3)$$

Daqui vemos que, para uma distância radial igual a metade do raio das bobinas ($r = R_b/2$) a magnitude do campo magnético deverá decair para cerca de 95% do seu valor máximo no centro, o que demonstra a elevada uniformidade radial do mesmo. Esta razoável uniformidade ao longo do plano central radial ($\Delta H < 5\%$) com diâmetro de aproximadamente 13 mm ($\phi = 2r = R_b$), para bobinas de raio $R_b = 13$ mm, deverá ser então suficientemente satisfatória devido às dimensões reduzidas da maioria das amostras estudadas ($\approx 5 \times 5$ mm). Desta forma, não existiu a necessidade de se construir uma configuração mais complexa, como a da bobina de Maxwell que possui uma terceira bobina maior adicional central e que é capaz de gerar campos muito mais uniformes.

Por outro lado, do ponto de vista eletrónico, como iremos trabalhar com uma corrente alternada variável no tempo e pretendemos manter uma amplitude de corrente constante (amplitude magnética de modulação constante) ao longo de uma gama de frequências aproximadamente entre os 10 Hz e os 102 kHz, correspondente à gama de medição do amplificador de Lock-in usado nas medidas MEs (*DSP*[®], modelo SR830), temos de ter em atenção a indutância das bobinas na projeção do circuito de alimentação das mesmas. Combinando a equação para o campo magnético produzido no interior de um solenóide longo ideal e a Lei de Faraday, sabemos que a indutância associada a uma bobina simples será dada pela expressão [116]:

$$L = \frac{\mu_0 N^2 A}{l}, \quad (2.4)$$

onde A é a área interior da bobina ($= \pi(R_b + r_f)^2$), com r_f igual ao raio do fio condutor) e l é o comprimento do mesmo. Novamente para os parâmetros geométricos: $R_b = 13$ mm, $N = 120$ e $l = 15$ mm calculámos uma indutância espectável para cada bobina de cerca de 0,64 mH. Esta indutância significativa mostra-nos que, para uma tensão elétrica sinusoidal de amplitude constante aplicada a esta bobina, a corrente que a percorre e consequentemente a amplitude do campo magnético de modulação deverá decair rapidamente com o aumento da sua frequência. Desta forma, para que se consiga manter uma amplitude de corrente constante ao longo de toda a gama de frequências pretendidas, existe a necessidade de se aplicar uma tensão *ac* que aumente de forma controlada com o aumento da sua frequência. Como iremos ver mais à frente, isto foi conseguido com ajuda de um gerador de funções (*SRS*[®], modelo DS345) controlado de forma remota por um programa escrito em *LabVIEW*[®] capaz de selecionar os parâmetros mais adequados em função da frequência e condições de operação. Antes disso fazemos uma análise de um circuito simples usado para modelar o comportamento eletrónico das bobinas. Aqui, consideramos que cada uma destas possui uma certa indutância L e resistência R . A **Figura 7 – a)** mostra o circuito equivalente simplificado representante do sistema das bobinas de Helmholtz. Neste arranjo, um gerador de funções produz uma tensão sinusoidal de amplitude v_0 e frequência angular ω que é depois amplificada por um amplificador de potência (*AE Techron*[®], modelo 7224) com ganho de tensão fixo e igual a $G = 20$. O sinal resultante é então aplicado às bobinas de Helmholtz equivalentes, de indutância L_{eq} e resistência R_{eq} , gerando assim uma corrente alternada de amplitude i_0 através delas. A relação entre a corrente e tensão *ac* no circuito pode ser agora determinada de forma simples com base na notação tensorial para os circuitos elétricos onde as impedâncias para a indutância e resistência são respetivamente $Z_{L_{eq}} = j\omega L_{eq}$ e $Z_{R_{eq}} = R_{eq}$:

$$\frac{G \cdot v_0}{i_0} = \sqrt{R_{eq}^2 + \omega^2 L_{eq}^2}. \quad (2.5)$$

Esta expressão mostra que, como havíamos referido anteriormente, para uma tensão de amplitude constante v_0 aplicada, o aumento da frequência $f = \omega/2\pi$ do sinal *ac* se traduz numa redução acentuada da corrente produzida i_0 em relação ao seu valor máximo $i_{0\text{máx}} = G \cdot v_0 / R_{eq}$ obtido para o caso contínuo ($\omega = 0$). Usando por exemplo os parâmetros: $L_{eq} = 0,32$ mH e $R_{eq} = 1,5$ Ω na equação anterior, e para um certo v_0 constante, vemos que i_0 deverá ser reduzido para $\approx 70,7\%$ (≈ -3 dB) do seu valor inicial a uma frequência de apenas 746 Hz. Assim, caso pretendamos manter uma amplitude de corrente constante e igual $i_0 = 100$ mA ao longo de toda a gama de frequência teremos de fazer uso de tensões *ac* $G \cdot v_0$ que vão desde os 0,15 V, para $f = 0$, até ca. aos 20,5 V, para $f = 102$ kHz. Este grande

intervalo de tensões aponta a razão para a necessidade da utilização do amplificador de potência uma vez que o gerador de funções permite apenas produzir sinais com uma amplitude máxima de 10 V. A equação (2.5) mostra também que o decréscimo da corrente com o aumento da frequência é tanto mais acentuado quanto maior for o valor da indutância equivalente do circuito contendo as bobinas de Helmholtz. Este facto é particularmente importante na escolha do modo de ligação das duas bobinas que pode ser feita em série ou em paralelo.

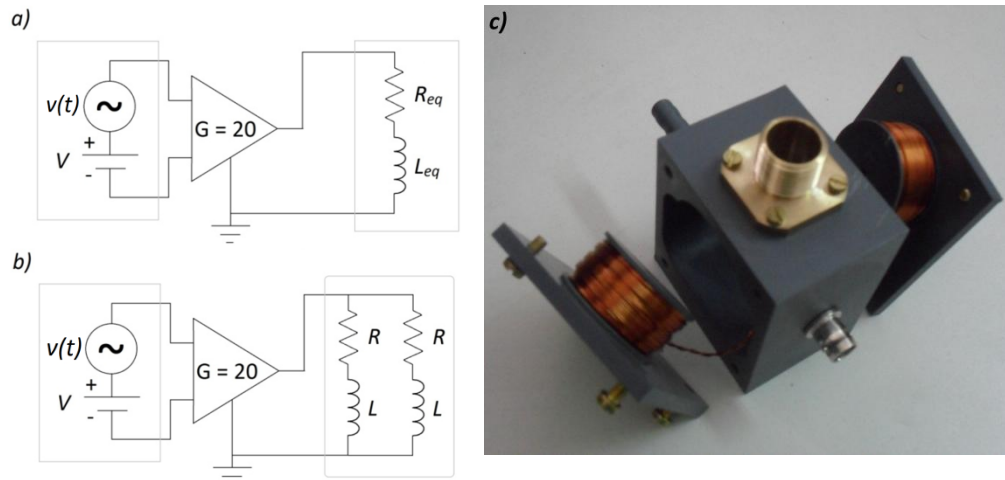


Figura 7 – Circuito equivalente simplificado representante do sistema das bobinas de Helmholtz e contendo: um gerador de funções com sinal de saída $V_T(t) = V + v(t)$ controlável, um amplificador de potência com ganho de tensão $G = 20$ e bobinas de Helmholtz com resistência R_{eq} e indutância L_{eq} . Aqui, **a)** mostra o circuito geral e **b)** o circuito com as bobinas de modulação ligadas em paralelo. **c)** Representa a cavidade ME (aberta) construída completa com as bobinas de modulação ligadas em paralelo entre si e ao conector BNC.

Analisando os dois casos anteriores vemos que, para as duas bobinas semelhantes de indutância L e resistência R ligadas em série, a resistência e indutância equivalentes no circuito mostrado na **Figura 7 – a)** serão respetivamente dadas por: $R_{eq} = 2R$ e $L_{eq} = 2L$. Neste caso, a corrente que percorre cada bobina ($i_{0\text{ Bobina}}$), contribuindo para a geração do campo magnético conforme expressado pela equação (2.2), é igual à corrente i_0 ($i_{0\text{ Bobina}} = i_0$). De forma alternativa, duas bobinas iguais ligadas em paralelo dão origem a uma resistência e indutância equivalentes de: $R_{eq} = R/2$ e $L_{eq} = L/2$ respetivamente. A corrente que percorre cada bobina deverá também aqui ser reduzida a metade do valor de i_0 ($i_{0\text{ Bobina}} = i_0/2$). Tendo em conta estes parâmetros e fazendo uso da equação (2.5), podemos ver agora que, para o caso das bobinas ligadas em série, a amplitude de corrente que atravessa cada bobina em função da frequência será dada por: $i_{0\text{ Bobina Série}}(\omega) = G \cdot v_0 / 2 \cdot \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}$, enquanto para o caso da ligação em paralelo esta irá ser: $i_{0\text{ Bobina Paralelo}}(\omega) = G \cdot v_0 / \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}$. Daqui, podemos conduzir a grande vantagem de ligar as bobinas em paralelo e que está relacionada com o facto de a amplitude de corrente que percorre cada bobina para uma dada tensão de alimentação constante ($G \cdot v_0$) ser duas vezes superior à produzida no caso da ligação em série ao longo de todo o intervalo de frequências. Assim, apesar de a corrente que atravessa cada bobina em paralelo ser reduzida para metade do seu valor à saída do amplificador de potência, será para nós mais fácil gerar uma maior amplitude de modulação magnética no sistema fazendo uso de uma menor tensão aplicada e colocando por isso uma menor exigência sobre o amplificador. Campos magnéticos *dc* ou *ac* de maior magnitude poderão ser assim alcançados dentro da gama de tensões elétricas de saída permitidas pelo amplificador e que vão desde os 0 até aproximadamente aos 200 V *dc* ou em amplitude *ac*. Outra vantagem desta configuração está relacionada com um mecanismo de compensação natural para campos magnéticos desiguais produzidos nas bobinas e relacionados com desvios entre os seus parâmetros geométricos. Por exemplo, caso uma das bobinas possua um número de espiras ligeiramente superior à outra, esta primeira bobina deverá ser capaz de gerar um maior campo magnético para uma mesma corrente que as percorra (ver equação (2.2)). No entanto, esta será também caracterizada por uma maior indutância (ver equação (2.4)) o que na prática se traduzirá numa maior impedância do seu ramo elétrico para uma dada frequência de operação não nula. Esta maior impedância irá então fazer com que uma corrente de amplitude ligeiramente inferior atravessa esta

bobina em relação à que percorre a segunda de menor impedância. Assim, a bobina que tem maior facilidade em produzir um campo magnético superior receberá uma menor corrente e os campos tenderão a equilibrar-se através deste mecanismo de compensação. Por todas as vantagens referidas acima a configuração escolhida para as bobinas foi mesmo a ligação em paralelo conforme representada na **Figura 7 – b)**.

Numa outra parte do desenvolvimento das bobinas procurou-se identificar quais os seus parâmetros geométricos mais adequados para o nosso sistema. Desde já sabíamos que as duas bobinas deveriam ficar separadas entre si por uma distância igual ao raio (R_b) das mesmas e que este não poderia ultrapassar um valor máximo de cerca de 20 mm devido às limitações introduzidas pela altura fixa da cavidade. Como pretendíamos aqui obter um sistema capaz de gerar campos elevados fazendo uso de correntes razoáveis e ao longo de toda a gama de frequências até aos 102 kHz, fatores de conversão corrente-campo magnético elevados e impedâncias reduzidas seriam à partida desejáveis. Assumindo que o número de espiras (N) em cada bobina é proporcional ao seu comprimento (l), ou seja $N = n \cdot l$, onde n representa a concentração linear de espiras, e substituindo este parâmetro nas equações (2.2) e (2.4) conduímos que a intensidade do campo magnético produzido (para um dado i_0) será proporcional a n , l e $1/R_b$, enquanto a indutância será proporcional a n^2 , l e R_b^2 . Assim, vemos de imediato a vantagem da escolha de um raio pequeno para as bobinas. Existe no entanto aqui um compromisso uma vez que este deverá possuir um valor suficientemente elevado de tal forma que se consigam obter distâncias entre bobinas suficientes para a colocação das amostras e regiões razoavelmente extensas de campos de elevada uniformidade no seu plano intermédio. Os parâmetros n e l deverão também ser suficientemente elevados com o fim de garantir esta uniformidade. Desta forma, um raio de $R_b = 13$ mm foi selecionado uma vez que, como vimos anteriormente, este deverá permitir gerar uma região com diâmetro de 13 mm no plano axial central onde o campo magnético sofre desvios de magnitude radiais de apenas 5%. No que toca ao número de espiras e comprimento das bobinas, podemos fazer uso das equações (2.2), (2.4) e (2.5) para tentar obter uma estimativa dos parâmetros que garantam uma otimização da magnitude dos campos magnéticos gerados a várias frequências. Assim, assumindo bobinas conectadas em paralelo ($R_{eq} = R/2$ e $L_{eq} = L/2$), podemos substituir a relação entre corrente e campo magnético produzido, dada pela expressão (2.2), e a equação (2.4) para a indutância, na relação (2.5) obtendo-se assim uma equação geral para a amplitude do campo magnético δH_0 (na direção do eixo axial x entre bobinas e no seu ponto central) gerado no sistema contendo as bobinas:

$$\delta H_0(\omega, N, l) = G \cdot v_0 \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \mu_0 N R_b^{-1} \left[\left(R'' + \rho \frac{2NR_b}{r_f^2} \right)^2 + \left(\omega \frac{\mu_0 N^2 \pi (R_b + r_f)^2}{l} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot 10^4 \quad (\text{em Oe}), \quad (2.6)$$

onde tivemos em conta a relação de conversão entre unidades de T e Oe: $\delta H_0 = \delta B_0 \cdot 10^4$, válida para o espaço vazio ($\mu_r = 1$). Assumimos também uma resistência elétrica para o circuito dependente da quantidade de fio condutor usado nas bobinas. Ou seja, consideramos uma resistência ohmica para cada bobina dada por: $R = \rho l' / A' = \rho 2NR_b / r_f^2$, onde ρ representa a resistividade do cobre usado nos fios ($\approx 1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$), A' a área transversal dos fios ($= \pi r_f^2$, onde r_f é o seu raio) e l' o comprimento total de fio usado nas bobinas ($= 2\pi R_b N$). A esta resistência adicionamos ainda uma resistência fixa de $R'' = 3 \Omega$ de forma a ter em conta as impedâncias adicionais fornecidas por outras componentes do sistema (e.g. cabos, amplificador, multímetro, etc.). Para determinar os parâmetros geométricos que otimizam a amplitude do campo gerado a uma frequência elevada de 100 kHz ($\omega \approx 628.318,5$ rad/s), podemos fazer agora uma análise da expressão (2.6). Considerando os parâmetros espectáveis: $G \cdot v_0 = 40$ V, $R_b = 13$ mm, $R'' = 3 \Omega$, $\rho = 1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ e $r_f = 0,6$ mm, conseguimos obter representações gráficas da variação da amplitude do campo δH_0 esperado com o número de espiras em cada bobina N e para vários valores de comprimento l das mesmas. Estas encontram-se apresentadas na **Figura 8 – a)**.

Como se pode ver por aqui, para um dado comprimento l a amplitude do campo deverá aumentar inicialmente com o número de espiras, uma vez que o campo magnético aumenta com N , numa região onde a indutância, que aumenta também com N , é ainda reduzida. A partir de certo ponto a indutância torna-se demasiado elevada e aumentar o número de espiras para se conseguir uma amplitude maior deixa de ser possível a estas frequências de operação. Assim, identificamos a existência de um valor ótimo para N , onde se pode gerar uma amplitude de modulação máxima, que depende do comprimento l . Aumentando l , verificamos que estes máximos se deslocam para a direita (maior N) e que o campo gerado tende a aumentar ao longo de todo N devido a uma redução na indutância. Conduímos portanto

que um comprimento elevado será um parâmetro desejável para as bobinas. Por esta razão a cavidade foi desenhada com uma largura maior que a cavidade *standard* usada em espectroscopia de EPR tendo assim sido possível introduzir-se bobinas com um comprimento de $l = 15$ mm no seu interior.

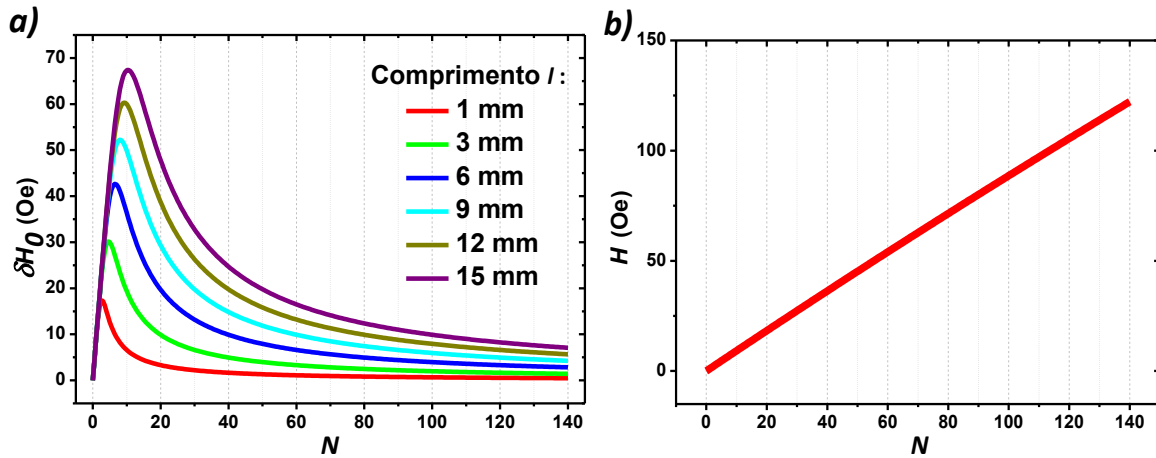


Figura 8 – Estimativa dos campos magnéticos gerados pelas bobinas de Helmholtz no circuito estudado e em função do número de espiras de cada bobina N para vários valores do seu comprimento l . Os campos mostrados são aqui: **a)** amplitude do campo de modulação ΔH_0 para uma frequência de 100 kHz e **b)** magnitude do campo magnético estático H .

No que toca ao número de espiras para $l = 15$ mm, esperamos que a amplitude de modulação possa atingir um valor máximo de cerca de 67 Oe para um valor ótimo de aproximadamente 10,5 espiras. No entanto, conforme referimos na introdução às medições do efeito ME direto através do método dinâmico do Lock-in, amplitudes de modulação não demasiadamente elevadas são requeridas. Em consequência disto, sabemos que amplitudes de apenas 1 Oe serão já à partida suficientemente aceitáveis. Portanto, podemos olhar para outra funcionalidade do sistema que será útil na realização das medições do efeito ME direto: a geração de campos magnéticos de polarização estáticos H , fixos ou variáveis, sobrepostos sobre o campo magnético de modulação ac . A produção de campos H significativos poderia assim permitir a realização de medições MEs diretas em função de H variável ou da frequência do campo ac com base apenas nas bobinas colocadas no interior da cavidade. A partir da equação (2.6) para o caso estático ($\omega = 0$ e com v_0 substituído por uma tensão estática V de *offset*), e para uma tensão aplicada de $G \cdot V = 4$ V, obtemos uma variação da magnitude do campo H com o número de espiras conforme mostrada na **Figura 8 – b)**. Aqui, identificamos um aumento quase linear de H com N . Em conclusão, a partir dos dois casos, estático e dinâmico, vemos que o número de espiras selecionado deverá ser elevado, de forma a que se consigam produzir campos estáticos elevados com tensões aplicadas reduzidas e, ao mesmo tempo, não tão elevado que torne a amplitude de modulação induzida a 100 kHz demasiado pequena. Tendo em conta mais este compromisso, o valor de N escolhido acabou por ser de 120 uma vez que as previsões indicavam a possibilidade de se poderem vir a gerar campos H de até ca. 105 Oe (com $G \cdot V = 4$ V; ver **Figura 8 – b)**), que poderão ser úteis para a realização de medições MEs em amostras caracterizadas por reduzidos campos H para a saturação da magnetostrição como é o caso do Metglas com um valor de ≈ 8 Oe [43], sobrepostos com campos de modulação ΔH_0 de até ca. 8,3 Oe e com frequências de até 102 kHz (ver **Figura 8 – a)**). Em consequência de todo este planeamento e em sumário, duas bobinas com raio $R_b = 13$ mm, comprimento $l = 15$ mm e separadas entre si por 13 mm (configuração das bobinas de Helmholtz) foram produzidas e colocadas na cavidade como indicado na representação da **Figura 6 – a)**. Os dois cilindros mostrados, com diâmetro interno de 26 mm e externo de 35 mm, foram confeccionados em PVC não magnético nem condutor e de elevada resistência física e térmica tendo sido depois bobinados com fio esmaltado (fio de cobre revestido por uma fina camada de polímero isolador) de diâmetro $2r_f = 0,644$ mm (22 AWG), com uma ampicidade à partida superior a 4 A, em várias camadas e num número total de 120 espiras. A cavidade completa já com as bobinas integradas é mostrada na **Figura 7 – c)**. Estas são presas às paredes da mesma por parafusos de latão e ligadas em paralelo entre si e ao conector BNC de entrada. Na sua montagem teve-se o cuidado de ligar as bobinas, enroladas na mesma direção, de forma a que uma corrente percorresse ambas no mesmo sentido gerando por isso cada uma campos magnéticos no centro do eixo axial a apontar no mesmo sentido. Caso

contrário os campos produzidos por cada bobina tenderiam a anular-se no centro da configuração. Os fios de entrada e saída para cada bobina ligando-as ao conector BNC foram também enrolados sobre si próprios de forma a reduzir a sua área de *loop* e portanto os efeitos de indução magnética nos fios (acoplamento indutivo) produzidos pelos campos magnéticos variáveis gerados nas bobinas de Helmholtz (conforme demonstrado pela Lei de Faraday da indução). Estes efeitos poderiam resultar em algumas flutuações na amplitude de modulação e fase dos campos gerados. Além disso, a configuração enrolada dos fios contribui também para reduzir a magnitude do campo magnético circulante induzido nas suas imediações (como demonstrado pela Lei de Ampère) uma vez que ficamos com fios próximos percorridos por correntes iguais e em sentidos opostos. Os fios foram também passados através do interior da cavidade tentando-se mantê-los o mais afastado possíveis do centro axial das bobinas, isto para que os pequenos campos magnéticos estáticos e/ou variáveis aqui produzidos não contribuísem significativamente para o campo total resultante no centro da configuração das bobinas de Helmholtz.

Estando completa a cavidade ME contendo as bobinas de modulação pudemos seguir para a segunda fase de calibração do sistema.

2.2. Calibração

Nesta fase do trabalho procurou-se observar o comportamento eletrónico e magnético da cavidade e, mais precisamente, determinar as relações entre tensão elétrica, corrente e campo gerado para diferentes frequências de operação. Para isto fez-se uso de um arranjo experimental simples semelhante ao mostrado na **Figura 7 – b)** com a indusão de um multímetro (*Agilent*[®], modelo 34401A) ligado em série e à saída do amplificador de potência. Assim, temos um gerador de funções (*SRS*[®], modelo DS345) que produz sinais sinusoidais elétricos de amplitude v_0 e frequência f , que podem ser sobrepostos sobre tensões V estáticas de *offset*, e que são depois amplificados em 20 vezes num amplificador de potência (*AE Techtron*[®], modelo 7224). Este sinal é então usado para alimentar as bobinas de modulação sendo o multímetro usado para medir a corrente *ac* (i_0) ou estática (I) que é passada através das mesmas e que deverá ser proporcional ao campo magnético gerado (ver equação (2.2)). Numa primeira parte, pretendíamos determinar a variação da amplitude de tensão (v_0) e corrente (i_0) com a frequência do sinal de entrada (f) por forma a identificar os valores de tensão necessários para gerar uma certa corrente pretendida a uma dada frequência e a determinar alguns dos parâmetros eletrónicos do circuito. Como sabemos da expressão (2.5), a razão v_0/i_0 deverá aumentar rapidamente com f . Para medir esta variação, selecionamos uma frequência inicial reduzida de 20 Hz no gerador de funções tendo-se depois aumentado v_0 até se obter uma amplitude de corrente de cerca de $i_0 = 170$ mA observada no multímetro. Esta frequência foi então variada em passos estreitos de 100 Hz, entre os 20 Hz e os 102 kHz (limite superior de sensibilidade do Lock-in), e a amplitude de tensão sucessivamente aumentada de forma a tentar manter a corrente de 170 mA através do circuito constante. Os resultados finais desta calibração são apresentados graficamente na **Figura 9 – a)** sob a forma de $(v_0/i_0)^2$ em função de f . Daqui se vê que um $v_0 \approx 0,226$ V (ca. 4,52 V à saída do amplificador) deverá ser suficiente para gerar uma corrente de $i_0 \approx 3547$ mA a $f = 20$ Hz que, como veremos mais à frente, corresponde a um campo produzido de $\delta H_0 \approx 120$ Oe. Um bom ajuste (a azul na figura) da variação obtida a uma função do tipo: $(v_0/i_0)^2 G^2 = R_{eq}^2 + \omega^2 L_{eq}^2$, como na equação (2.5), demonstrou um comportamento bastante semelhante ao esperado. A partir deste ajuste foram determinados os parâmetros do circuito: $R_{eq} \approx 1,62$ Ω e $L_{eq} \approx 0,352$ mH, e portanto uma indutância de cerca de $L = 0,704$ mH para cada bobina, assumindo que toda a indutância do circuito se deverá excluirivamente a estas bobinas. Substituindo esta indutância na equação (2.4), juntamente com os outros parâmetros geométricos das bobinas, calculámos um número de espiras efetivo de $N_{ef} \approx 125,79$, próximo do valor real de 120. Também a verde na figura é mostrada a curva teórica espetável para as bobinas com 120 espiras ($L \approx 0,64$ mH) e uma resistência total de $R_{eq} = 1,5$ Ω . O facto de a indutância experimental obtida ser superior à teórica pode ter-se devido a fenómenos adicionais, não considerados nas equações de modelação do sistema, como os efeitos pelicular (*skin effect*) e especialmente de proximidade (*proximity effect*) responsáveis por perdas adicionais de potência a frequências elevadas. Podem também ter-se devido em parte a várias simplificações feitas na obtenção destas equações e que induzem as assunções realizadas quando se consideraram fios infinitesimalmente estreitos, bobinas infinitamente compridas e com uma só camada de espiras. Em suma, a partir desta curva obtida pudemos calcular com elevada precisão qual a amplitude v_0 que devemos selecionar no gerador de

funções de forma a conseguir produzir uma certa corrente i_0 e a uma dada frequência f . Esta informação pode ser assim condensada num programa em *LabVIEW*® que controle todo o equipamento de forma remota.

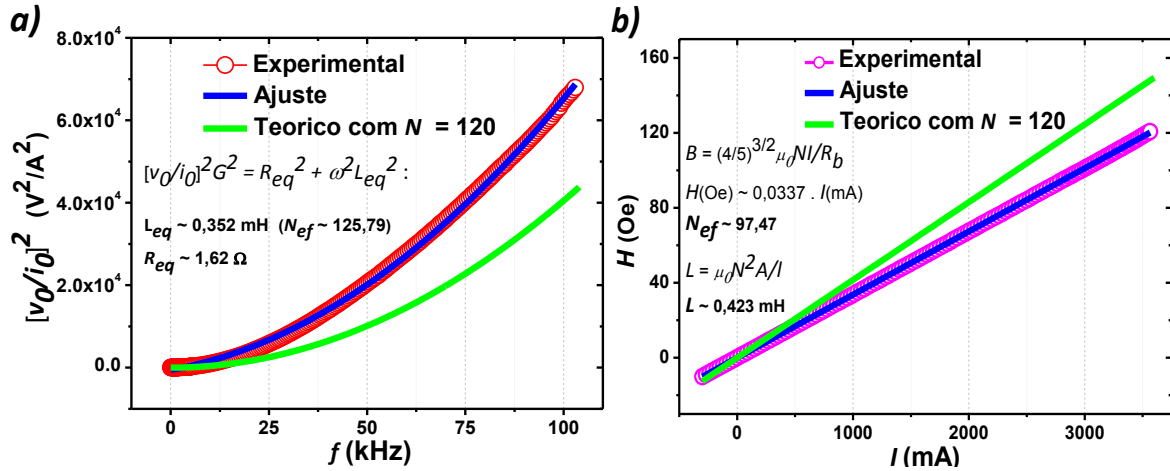


Figura 9 – Curvas de calibração obtidas para o sistema cavidade/bobinas de modulação mostrando as relações entre: **a)** a amplitude de tensão v_0 à saída do gerador de funções, a amplitude de corrente i_0 que percorre o circuito e a frequência f do sinal e, **b)** o campo magnético estático H medido ao longo do eixo axial no ponto central entre as bobinas de modulação e a corrente estática I que percorre o circuito.

Para além deste, outro processo de calibração importante para o sistema final de medição do efeito ME passou por determinar a relação entre a corrente que percorre as bobinas ($I_T(t)$) e o campo magnético gerado no centro da cavidade ($H_T(t)$). Para este efeito utilizou-se o mesmo arranjo experimental mencionado anteriormente com a inserção de um gaussímetro (*DSP*®, modelo 475) adicional. Por conseguinte, uma tensão estática V de *offset* progressivamente maior foi aplicada à cavidade tendo-se medido, para cada valor desta, a corrente estática através do circuito I , com o multímetro a funcionar em modo de corrente *dc*, e o correspondente campo magnético estático H gerado no centro axial das duas bobinas, com a ajuda do gaussímetro e de uma sonda de Hall aí colocada e orientada perpendicularmente ao eixo axial (máximo campo medido). Assim, obtivemos a curva mostrada na **Figura 9 – b)** onde se pode observar uma dependência linear do campo com a corrente conforme seria de esperar. Os valores aqui apontados indicam, por exemplo, para a necessidade da aplicação de uma corrente de cerca de 210 mA para a geração de um campo de 7 Oe ou de uma corrente de 3547 mA para a indução de um campo de 120 Oe, que está próximo do limite máximo deste sistema devido a problemas de sobreaquecimento das bobinas. Com um ajuste linear feito a esta curva de calibração e por comparação com a equação (2.2) podemos estimar um número efetivo de espiras igual a ca. 97,47 para justificar este comportamento. Este valor é inferior aos 120 reais sendo por isso o campo magnético gerado inferior ao esperado inicialmente (a verde na figura). Os desvios verificados deverão dever-se primariamente a simplificações feitas na obtenção da equação (2.2) para o campo magnético e principalmente em ter-se considerado uma única camada de espiras e um comprimento quase nulo da bobina na sua obtenção (R_b e x semelhantes para todas as espiras na equação (2.1)). Medições feitas com o gaussímetro para a variação da amplitude δH_0 de um campo magnético alternado com a amplitude de corrente i_0 a baixas frequências ($< 6,8$ kHz) também demonstraram resultados semelhantes aos observados na **Figura 9 – b)** para o caso estático.

Tendo determinado estas curvas de calibração ficamos na posse de todas as ferramentas necessárias ao desenvolvimento de uma rotina de medição automatizada onde a amplitude de modulação δH_0 é mantida num valor constante selecionável e a frequência f de modulação varrida entre os ≈ 10 Hz e 102 kHz. Para isso bastou fazerem-se ajustes às duas relações obtidas e introduzirem-se os parâmetros de calibração num programa de controlo remoto. De forma simples, uma dada amplitude de modulação δH_0 pode ser escolhida manualmente, dentro de certos limites, sendo esta posteriormente inteiramente convertida em corrente i_0 . Um intervalo de frequências a varrer previamente selecionado, e com um passo de Δf entre pontos sucessivos, é então fornecido ao programa que através da relação obtida na **Figura 9 – a)**, e sabendo o valor da corrente pretendida i_0 , envia para o gerador de funções os valores de amplitude v_0 necessários para se obter essa amplitude de modulação em cada ponto de frequência f . Assim, ficamos

com um sistema capaz de sujeitar as amostras a um campo magnético de modulação constante varrendo-se de seguida a sua frequência. Sobrepondo sobre este um campo estático de polarização H constante mais intenso produzido, por exemplo, pelo eletroímã do espectrómetro de EPR podemos realizar medições do efeito ME direto em função da frequência do campo de modulação. Alternativamente, um campo estático de até 120 Oe (ver **Figura 9 – b**) pode ser fornecido apenas pelas bobinas de modulação da cavidade em simultâneo com o campo ac . Isto é possível graças à facultade do gerador de funções para produzir sinais controláveis com a forma: $V_T(t) = V + v(t)$, onde V é uma tensão estática de *offset* e $v(t) = v_0 \text{sen}(\omega t)$ é um sinal de frequência f . Por conseguinte, e uma vez que determinámos já as relações entre v_0 , i_0 e f e entre $I_T(t)$ e $H_T(t)$, bastou-nos aqui obter uma terceira curva de calibração fornecendo a relação entre V e I . A partir desta, e novamente por ajuste, passamos a conhecer a tensão de *offset* necessária para produzir uma certa corrente estática e, consequentemente, campo de polarização H . Sendo assim é fácil seleccionar um certo campo H constante que pretendemos sobrepor sobre o campo ac nas medições por varrimento da frequência. A possibilidade de se gerar um campo H entre -120 e 120 Oe apenas com base nas bobinas construídas é atrativo nomeadamente pelo facto de o mínimo campo que pode ser estabilizado pelo eletroímã do espectrómetro ser já para lá dos 28 Oe e de o coeficiente α_E máximo para compósitos com materiais magnéticos moles ser geralmente observado para campos desta ordem. Um campo H com este valor mas sentido contrário pode também ser produzido pelas bobinas de Helmholtz com o objetivo de anular o campo remanente mínimo induzido pelo eletroímã. Em adição a este modo de operação com o varrimento de f , conhecendo as três curvas de calibração foi também possível desenvolver um outro programa que permite a realização de medições do efeito ME em função de um campo de polarização H variável ao invés da frequência do campo de modulação. Assim, um campo de modulação constante de amplitude δH_0 e frequência f seleccionáveis pode ser sobreposto sobre um campo H variável, produzido pelo eletroímã ou pelas próprias bobinas de modulação, que é posteriormente varrido no tempo.

2.3. Arranjo experimental, Testagem e Otimização

Estando concluídas as fases de construção e calibração da cavidade ME, e o desenvolvimento do software em LabVIEW® para o controlo remoto de todo o processo de medição, passamos a estar aptos para entrar numa etapa de testes ao sistema completo e nomeadamente de estudo e optimização das variações dos campos magnéticos ao longo das medições e redução do ruído e efeitos parasíticos associados aos sinais eléctricos medidos pelo Lock-in. Para melhor compreender o funcionamento do sistema, a **Figura 10** exhibe um esquema completo do arranjo experimental usado nas medições MEs. Uma fotografia deste arranjo é mostrada na **Figura 11**.

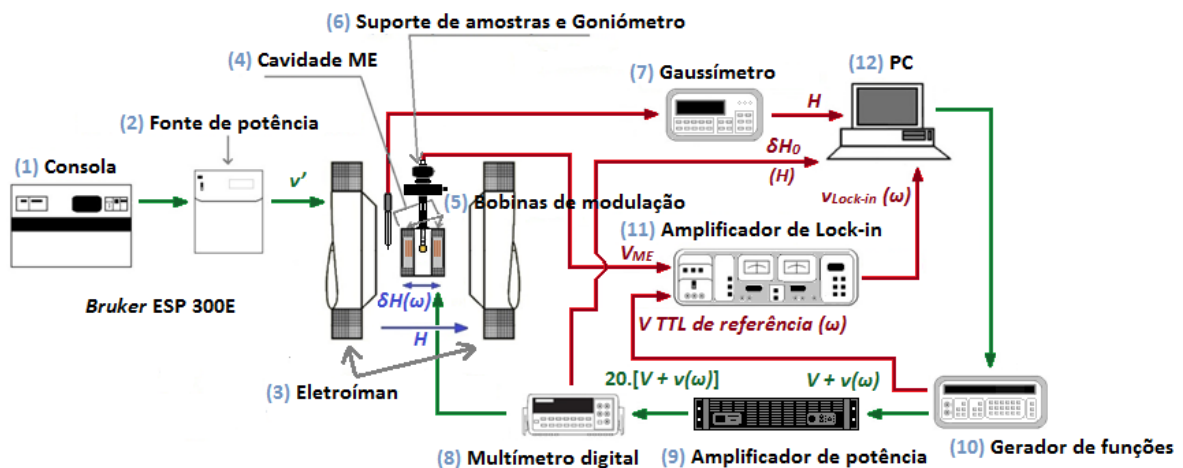


Figura 10 – Esquema do arranjo experimental usado nas medições do efeito ME direto em função do campo de polarização H ou da frequência f do campo de modulação $\delta H(t)$. Aqui, as setas a verde indicam os fluxos dos parâmetros de controlo do sistema e as setas a vermelho as transmissões dos valores medidos.

Uma descrição breve de cada um dos dispositivos aqui envolvidos e sua respectiva função é feita de seguida:

- (1) **Consola** – A consola do espectrómetro *Bruker*[®] ESP 300E contém toda a eletrónica de controlo do eletroímã sendo usada primariamente para conduzir o campo magnético de polarização H e a sua variação no tempo. Este campo pode ser variado entre cerca de 28 Oe e 15 kOe;
- (2) **Fonte de potência** – Produz a corrente elétrica que percorre o eletroímã e que é controlada pela consola;
- (3) **Eletroímã** – Gera o campo magnético de polarização H que aumenta (ou diminui) progressivamente em passos temporais discretos separados por um tempo de conversão (CT);
- (4) **Cavidade ME** – Cavidade construída que contém as bobinas de modulação e onde é colocada a amostra. Esta é aqui sujeita aos campos magnéticos de polarização H e de modulação $\delta H(t)$;
- (5) **Bobinas de modulação** – Bobinas construídas usadas para gerar o campo magnético de modulação $\delta H(t) = \delta H_0 \sin(\omega t)$, com amplitude de até $\delta H_0 \approx 8$ Oe (para uma frequência máxima de 102 kHz) e frequência de até 102 kHz, que é regulada pelo gerador de funções. Estas permitem também produzir um campo de polarização H pequeno de até 120 Oe;
- (6) **Suporte de amostras e Goniómetro** – O suporte de amostras consiste simplesmente num tubo fino de latão (diâmetro de ca. 3 mm) através do qual é passado um cabo coaxial. Na extremidade deste cabo existem dois elétrodos condutores que fixam a amostra. Possíveis sinais MEs surgindo durante as medições são então transmitidos através do cabo e enviados para o amplificador de Lock-in. O goniómetro permite controlar a orientação angular das amostras em relação aos campos aplicados;
- (7) **Gaussímetro (DSP[®], modelo 475)** – Uma sonda de Hall de elevada sensibilidade (HSE) é fixada nas proximidades da cavidade e usada para medir o campo de polarização H produzido pelo eletroímã. Esta informação é então enviada para o PC. O seu intervalo de medição é de 0,2 mG – 35 kG e possui uma resolução de até 0,2 mG;
- (8) **Multímetro digital (Agilent[®], modelo 34401A)** – Multímetro usado para medir a amplitude de corrente i_0 que percorre as bobinas de modulação e, conseqüentemente, a amplitude de modulação δH_0 por conversão. Este pode também ser utilizado para medir uma corrente estática I enviada para as bobinas e por conseguinte o campo de polarização H por elas gerado. O dispositivo permite ler correntes *ac rms* de até 3 A e com uma frequência no intervalo 3 Hz – \approx 102 kHz e correntes *dc* de até 4 A (limitadas pelo fusível interno). A sua impedância interna é de apenas 0,1 Ω ;
- (9) **Amplificador de potência (AE Techron[®], modelo 7224)** – Amplificador de tensão *ac* e *dc* com ganho de até $G = 20$ que permanece fixo neste valor ao longo das medições. Como o nome indica, este amplifica o sinal do gerador de funções: $V + v(t)$ que é enviado de seguida para as bobinas de modulação. Isto é essencial à obtenção de campos magnéticos suficientemente elevados no centro das bobinas. Operado em modo de tensão controlada e alta tensão, a sua tensão de saída pode ir até aos 98 V de pico e a sua corrente até aos 49 A de pico para uma impedância de 2 Ω . A sua resposta é também muito estável no intervalo de frequências de 0 – 102 kHz;
- (10) **Gerador de funções (SRS[®], modelo DS345)** – Dispositivo que gera os sinais de tensão usados para guiar as correntes, depois de devidamente amplificados, através das bobinas de modulação e portanto os campos magnéticos aí induzidos. Este permite produzir sinais sinusoidais $v(t)$ com amplitudes no intervalo de $v_0 = 0,01$ V – 10 V e resolução de 0,1 mV e com frequências de até 30,2 MHz e resolução de 1 μ Hz. Sobrepostas sobre estes podem ser também geradas tensões estáticas de *offset* de até 10 V e com uma resolução de 0,1 mV. O controlo destes sinais durante as medições é feito através do PC;
- (11) **Amplificador de Lock-in (DSP[®], modelo SR830)** – Detetor de sinais elétricos sensível à frequência e à fase. Este aparelho recebe um sinal $V_{ME}(t)$ produzido na amostra comparando-o de seguida com um sinal de referência *sync TTL* do gerador de funções com frequência f igual à do sinal $v(t)$ que alimenta as bobinas e portanto igual à do campo magnético de modulação. O Lock-in é apenas sensível à componente de $V_{ME}(t)$ com frequência igual a f filtrando assim todo o ruído com outras frequências características. Um sinal de saída $v_{Lock-in}(t)$ processado é finalmente transmitido para o PC onde, juntamente com a amplitude de modulação δH_0 medida a partir do multímetro, pode ser usado para calcular o coeficiente ME de tensão α_E através da equação (1.13). Notamos também que o sinal medido contém tanto a amplitude $v_{0 Lock-in}$ (ou R) como a diferença de fase θ entre os sinais $v_{Lock-in}(t)$ e $v(t)$. O dispositivo permite ler amplitudes entre 2 nV e 1 V e frequências entre 1 mHz e 102 kHz. A sua impedância de entrada é de 10 M Ω + 25 pF. À entrada deste dispositivo pode ainda ser usado um pré amplificador de sinal que possui um ganho selecionável de 14 ou 112;
- (12) **PC** – O PC é usado para levar a cabo todo o processo de controlo e aquisição de dados durante as medições do efeito ME direto. Este encontra-se ligado a todos os equipamentos (gerador, multímetro, gaussímetro e Lock-in) por

GPIB, através de cabos *Agilent*® 10833B, comunicando com estes de forma remota. Os vários dispositivos são então guiados por vários programas escritos em *LabVIEW*® cada um dedicado a um modo de operação distinto (varrimento no campo H ou na frequência f).



Figura 11 – Arranjo experimental usado nas medições do e feito ME direto.

Uma componente muito importante de todo o equipamento de medição é o suporte de amostras. Este deve ser capaz de fixar fortemente as amostras ME e garantir bons contactos eléctricos e uma minimização do ruído electrónico. Para isso foram preparados dois suportes longos fazendo uso de fios coaxiais. Um destes suportes é exibido na **Figura 12**. Aqui, um fio coaxial atravessa um tubo de latão não magnético sendo ligado numa das extremidades do mesmo ao suporte da amostra em si. Este suporte é formado por uma pequena lâmina de placa impressa, na sua parte inferior, e por uma tira metálica flexível (mola), na parte superior. Este possui assim uma forma de braçadeira sendo a amostra fixada entre os dois eléctrodos condutores por uma pequena força de compressão exercida pela mola flexível. Esta configuração permite assim uma mais fácil preparação de amostras comparativamente à mais habitual colocação de eléctrodos de tinta de prata e soldagem de fios condutores entre amostra e cabos. A força de compressão exercida pelo suporte deverá ser suficiente para impedir a vibração das amostras sobre os campos variáveis e, ao mesmo tempo, não poderá ser demasiado elevada sobre a possibilidade de inibir parcialmente os efeitos piezoeléctrico e magnetostrição [5]. Na construção dos dois eléctrodos procurou-se manter uma elevada simetria da configuração de forma a garantir uma maior reprodutibilidade dos resultados experimentais. Tentou-se também formar uma reduzida área total de *loop* entre as placas condutoras, isto para atenuar os efeitos da indução eletromagnética de Faraday produzida pelos fluxos magnéticos variáveis através desse *loop* e que possuem uma magnitude proporcional a esta área. Um cabo coaxial é então ligado a este suporte sendo usado para transmitir o sinal eléctrico sensível gerado na amostra até ao Lock-in. O núcleo de cobre do cabo foi ligado à pequena placa impressa (com face condutora em contacto com a amostra) a partir de um pequeno orifício na sua face não condutora. A mola de fixação foi, por outro lado, ligada à tela condutora do cabo. O cabo coaxial é ideal por possuir uma elevada resistência interna, reduzindo assim fugas de corrente através dele, e por inibir a indução e interação com campos eléctricos e magnéticos exteriores. Este deverá ser assim bastante eficaz na redução do eventual ruído electrónico com origem em acoplamentos capacitivos ou indutivos. A extremidade

oposta do tubo de latão, por onde sai o cabo coaxial em direção ao Lock-in, foi selada com manga térmica com o objetivo de bloquear o fluxo de azoto ou hélio gasoso através do suporte para o caso de eventuais medições a baixas temperaturas.

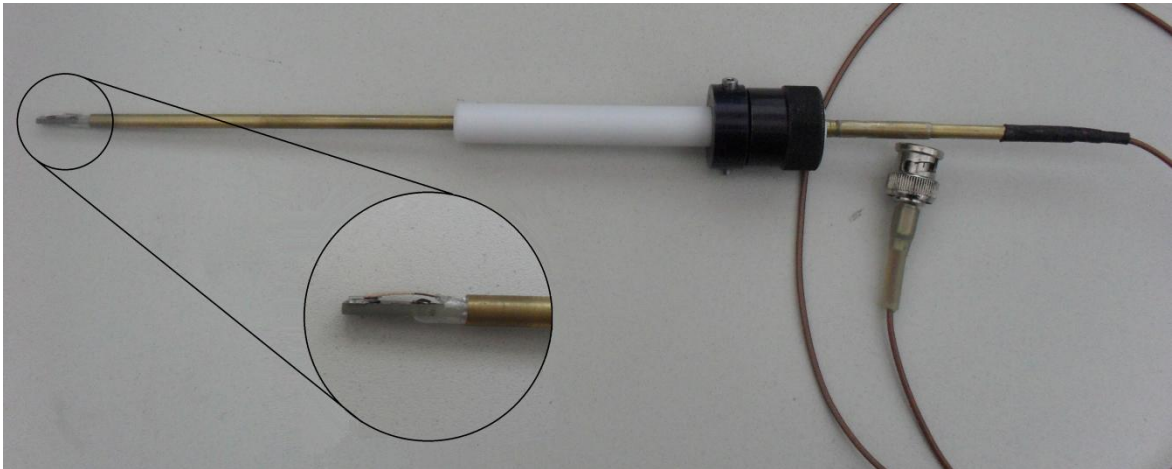


Figura 12 – Suporte de amostras para as medições MEs contendo dois contatos condutores (elétrodos) ligados a um cabo coaxial.

Na montagem do arranjo experimental completo, vários aspectos foram tidos em conta e nomeadamente quanto à identificação de possíveis fontes de ruído e erros no processo de medição e respetivas precauções. O ruído eletrónico que contribui para a degradação dos sinais medidos pode ser basicamente dividido em dois grandes grupos: o ruído intrínseco, com origem no interior dos equipamentos, e o ruído extrínseco, com origem na interação dos dispositivos com variáveis externas aos mesmos. Dentro do ruído eletrónico intrínseco destaca-se o ruído de Johnson, resultante de flutuações térmicas de portadores de carga em resistências elétricas, o ruído quântico, relacionado com a natureza quântica discreta dos portadores, e o ruído $1/f$ que pode ser significativo para baixas frequências. Uma forma possível de filtrar estes tipos de ruído passa por aumentar manualmente a constante de tempo (diminuir a largura de banda), e consequente tempo de medição, empregue pelo amplificador de Lock-in. No caso do ruído extrínseco, este pode ter origem em diversas fontes externas sendo que a sua maioria deverá estar associada a frequências muito diferentes da frequência f do sinal de referência para o Lock-in e seus harmónicos. Aqui, o ruído será facilmente filtrado pelo próprio aparelho. No entanto, o ruído extrínseco pode ser problemático quando este se encontra sincronizado com o sinal de referência, ou seja, possui uma frequência f igual a este podendo por isso afetar as medições, principalmente no caso em que o sinal ME a medir é de pequena amplitude. Este tipo de ruído pode ter, por exemplo, origem em acoplamentos capacitivos, indutivos ou resistivos existentes entre os vários dispositivos. Um acoplamento capacitivo poderá possivelmente surgir entre os cabos coaxiais de alimentação das bobinas de modulação e de medição do efeito ME, uma vez que ambos transportam um certo sinal ac de igual frequência f . Para evitar este efeito tentou-se manter os dois cabos o mais distanciados possível entre si e minimizar-se os seus comprimentos e consequentes impedâncias. Acoplamentos indutivos, por outro lado, dão origem à indução de forças eletromotrizes em *loops* formados por fios condutores através dos quais se observam fluxos variáveis de campos magnéticos. Estes campos são facilmente produzidos pelas correntes ac que percorrem os vários cabos e portanto poderão constituir um problema sério principalmente para elevadas frequências de operação. A redução das áreas formadas por estes *loops* entre cabos pode ser útil na redução deste efeito. Um aspeto muito importante na redução destas duas últimas formas de ruído sincronizado foi a utilização de cabos coaxiais em todas as instâncias. Estes permitem assim minimizar tanto a indução como a interação por parte dos cabos com campos elétricos e magnéticos externos. Resultados positivos obtidos em medições posteriores do efeito ME mostraram a não prioridade da utilização de uma possível caixa metálica de blindagem dos campos elétricos e magnéticos em tomo da cavidade. Outro tipo de efeitos indesejados pode ter origem num eventual acoplamento resistivo através de *loops* de terra. Por exemplo, é sabido que o gerador de funções produz uma certa corrente alternada com frequência f que pode fluir através de uma eventual resistência existente entre as terras do gerador e Lock-in, produzindo assim uma tensão de ruído com frequência f . Para evitar este problema tentou-se ligar as terras dos vários aparelhos a pontos físicos o mais próximos possíveis entre si. Para além do ruído

gerado por vários tipos de acoplamento, existem ainda outras formas do mesmo e que têm origem, por exemplo, em vibrações dos cabos ou em gradientes de temperatura. O ruído de microfonia pode provir de vibrações físicas nos cabos ou suporte de amostras, produzidas pelos campos magnéticos variáveis, ou nas amostras, resultantes do efeito piezoelétrico. Tendo isto em conta, procurou-se fixar fortemente os cabos e suporte de amostras, e principalmente o cabo coaxial que transporta o sinal elétrico sensível para o Lock-in. O suporte de amostras em si foi desenhado para garantir uma boa fixação destas. Para evitar ruídos térmicos, tentou-se manter sempre a extremidade do suporte de amostras a uma temperatura constante uma vez que gradientes de temperatura são propensos ao surgimento do efeito termoelétrico, nas junções de metais dissimilares entre os eletrodos das amostras e os eletrodos do suporte, ou ao aparecimento de correntes piroelétricas.

Estando tratado o problema do ruído eletrónico, outro ponto a ter em conta depreende-se com os cuidados a ter na medição dos sinais elétricos produzidos em amostras de elevada resistência. Amostras MEs, em geral, necessitam de possuir uma elevada resistência elétrica pois caso contrário não conseguiriam suportar uma polarização elétrica devido a fugas de corrente através delas. Em contrapartida, para resistências elevadas, poder-se-ão observar erros de carga nas medições caso estas resistências mostrem ser comparáveis à impedância de entrada do amplificador de Lock-in (= 10 M Ω). Fugas de corrente, por exemplo, através dos cabos podem também ser responsáveis, em menor escala, por desvios nas medições pelo que é sempre importante conferir o seu bom estado. Tendo em conta estas impedâncias finitas de entrada dos aparelhos de medição e a existência de pequenas correntes de polarização de entrada, medições prévias da resistência elétrica dos compostos a estudar devem ser sempre levadas a cabo.

Para se conseguir um controlo simples e automatizado sobre os vários parâmetros dos campos magnéticos durante os diversos modos de medição do efeito ME, os resultados das calibrações mostrados anteriormente tiveram de ser integrados nos programas em *LabVIEW*[®] de controlo remoto de todo o sistema. Estes programas recebem em cada momento uma série de valores fornecidos que são depois trabalhados internamente de forma a determinar que parâmetros de controlo devem ser enviados para cada dispositivo. Por exemplo, para uma medição do efeito ME direto em função da frequência f varrida do campo de modulação $\delta H(t)$ é útil que a amplitude δH_0 deste campo seja mantida mais ou menos constante ao longo de todas as frequências. Para o conseguir é necessário que, em cada ponto de medição associado a um certo f , a amplitude v_0 do sinal fornecido ao gerador de funções siga uma curva semelhante à mostrada na **Figura 9 – a)** mantendo assim a amplitude i_0 (e δH_0) igual ao seu valor inicialmente selecionado. A determinação destas amplitudes é feita no programa com base em ajustes às curvas de calibração que aceitam como constantes de entrada em cada ponto os valores i_0 e f . As correntes (I e $i(t)$) necessárias em cada instante são, por seu lado, calculadas também através de um ajuste feito à curva de calibração mostrada na **Figura 9 – b)** e a partir dos campos magnético H e amplitude do campo de modulação δH_0 , que constituem os verdadeiros parâmetros de entrada fornecidos manualmente ao programa. Vários ajustes foram experimentados antes de se alcançarem os resultados positivos dos testes à variação de δH_0 com f mostrados na **Figura 13 – a)**. Os dados aqui exibidos foram obtidos através de um programa especialmente escrito para testar a eficácia do controlo remoto dos campos magnéticos. Aqui, uma amplitude δH_0 pretendida é inicialmente escolhida sendo depois a frequência deste campo variada e simultaneamente seguida a curva de calibração. Os valores da amplitude δH_0 real medida para cada f foram então estimados a partir das amplitudes de corrente i_0 lidas no multímetro. A conclusão destes testes foi, como exhibe a **Figura 13 – a)**, a constatação da grande eficácia do sistema completo na manutenção da amplitude de modulação. De facto, as variações dessa amplitude ao longo de todo o intervalo de frequências de 10 Hz a 102 kHz mostraram nunca ser superiores a 0,05 Oe. Assim, vimos que a resolução em passos de 0,1 μ V com que a amplitude v_0 do gerador de sinais pode ser variada é suficiente para se conseguirem alcançar os fins pretendidos. Oscilações pequenas da amplitude de modulação são primariamente devidas a esta resolução finita do gerador e respetivos arredondamentos. Percebemos também daqui a possibilidade de empregar amplitudes δH_0 de até pelo menos 8 Oe caso se pretenda fazer medições ao longo de todo o intervalo de frequências permitido. Esta amplitude é limitada a este valor pelo facto de, para frequências elevadas ($f \geq 100$ kHz), o amplificador de potência entrar em *overload* devido possivelmente a impedâncias excessivamente elevadas (em resultado da indutância elevada das bobinas) à saída do amplificador a estas frequências. Para se garantir a boa manutenção da amplitude mostrada na figura foi necessário efetuar-se três ajustes distintos em diferentes regiões da curva de calibração (entre 0–800 Hz, 800–5.000 Hz e 5–102 kHz). Isto foi necessário para que os desvios entre as amplitudes de tensão v_0 calculadas e reais, para se obter uma

certa corrente i_0 nas bobinas, fossem os menores possíveis. O procedimento mencionado é especialmente importante na região das baixas frequências ($f \lesssim 800$ Hz) uma vez que aqui, um pequeno desvio na amplitude v_0 enviada para o gerador de funções pode dar origem a grandes variações na amplitude de corrente i_0 que percorre as bobinas, conforme foi indicado pela expressão (2.5). Outro aspeto a ter em conta é a existência de uma amplitude de modulação mínima que pode ser selecionada para cada frequência. Isto deve-se ao facto de a menor amplitude de tensão v_0 que pode ser fornecida pelo gerador de sinais ser já de 0,01 V. Substituindo este valor na equação (2.5) vê-se que, por exemplo, a menor amplitude δH_0 que pode ser produzida a 100 Hz é já de cerca de 5 Oe (correspondente a $i_0 \approx 153$ mA). Assim, como mostra a **Figura 13 – a)**, as amplitudes de modulação baixas só começam a ser produzidas pelo sistema quando a frequência ultrapassa um certo valor limite. Este comportamento pode obviamente ser ultrapassado, caso pretendido, através da utilização do amplificador de potência com um ganho G inferior a 20.

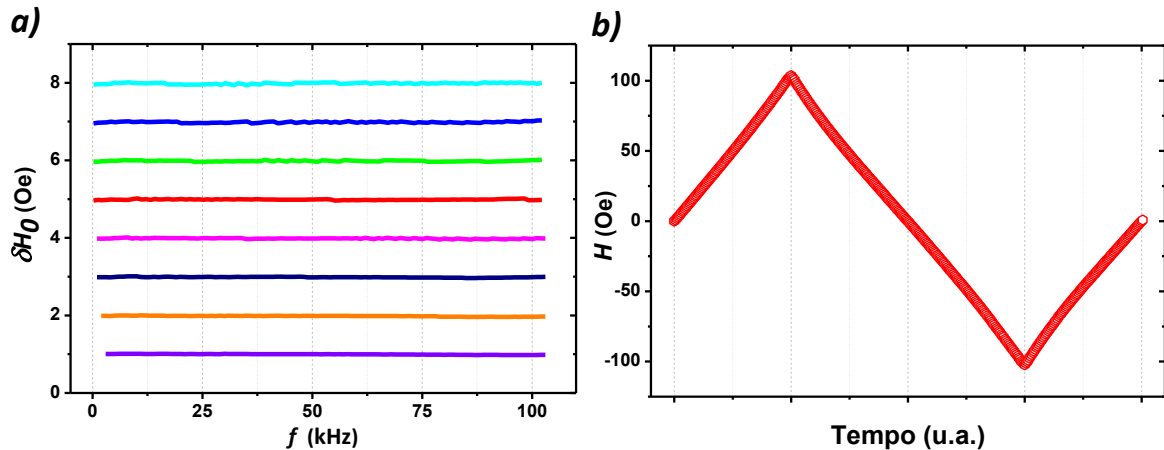


Figura 13 – Curvas medidas mostrando os resultados finais do controlo remoto sobre os campos magnéticos produzidos. **a)** Exibe a variação de várias amplitudes de modulação δH_0 previamente escolhidas (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 Oe) ao longo da frequência f deste campo e, **b)** mostra a variação linear do campo magnético de polarização H ao longo de um certo intervalo de tempo de medição e na presença de um campo de modulação com amplitude de 3 Oe e frequência de 100 kHz.

Estando completa esta configuração do *software* com o controlo da amplitude de modulação, a manipulação do campo magnético H através do controlo da tensão de *offset* V revelou ser bastante mais simples devido à natureza linear e previsível da sua curva de calibração semelhante à mostrada na **Figura 9 – b)**. Aqui, bastou um ajuste linear para se conseguir uma boa regulação do campo de polarização a sobrepor sobre o campo de modulação. Este campo H revelou também sofrer variações pouco significativas ao longo da frequência f . A regulação remota de H é particularmente útil para o caso do outro tipo, mais comum, de medições MEs em função deste campo. Nestas medições, a amplitude δH_0 e frequência f do campo de modulação são escolhidas inicialmente sendo que o programa se encarrega de enviar os parâmetros adequados para o gerador de funções no sentido de os produzir. Estes valores são então mantidos ao longo da medição na qual o campo H é varrido dentro de um certo intervalo de magnitude e de tempo. Nas medições em função de H é útil varrer-se o campo de uma forma característica: primeiramente este é sucessivamente aumentado de 0 até um valor máximo $H_{máx}$ sendo depois reduzido até ao valor mínimo $H_{mín} = -H_{máx}$ e regressando de seguida ao ponto 0. Isto é vantajoso por permitir a aquisição das curvas de histerese características do efeito ME. A **Figura 13 – b)** demonstra a implementação deste modelo ao programa de controlo remoto onde se pode ver uma variação mais ou menos linear e estável do campo H ao longo de todo o intervalo de tempo da medição. Como já nos tínhamos apercebido anteriormente, verificamos neste ponto que o limite superior para o campo H gerado pelas bobinas de modulação é de cerca de 120 Oe e isto devido ao rápido aquecimento da cavidade induzido pelas altas correntes nas bobinas. Estando implementados todos os processos de controlo remoto dos campos magnéticos era já possível a partir daqui a realização das medições MEs.

No que toca aos detalhes de programação em *LabVIEW*[®], um total de três interfaces foram desenvolvidas cada uma sendo responsável por um tipo particular de medição do efeito ME direto. Estas são: i) medição do coeficiente α_E em função da frequência f de $\delta H(t)$ e sobre um campo H constante produzido pelo eletroímã ou bobinas de modulação;

ii) medição em função de um campo H gerado pelas bobinas de modulação em simultâneo com um campo $\delta H(t)$ de amplitude e frequência constantes; e iii) medição semelhante ao caso anterior só que com um campo H produzido pelo eletroímã. As Figuras 14 – a) e b) exibem como exemplo uma parte deste terceiro programa incluindo a sua interface principal de aquisição de dados e um pequeno segmento do seu código de fonte gráfico.

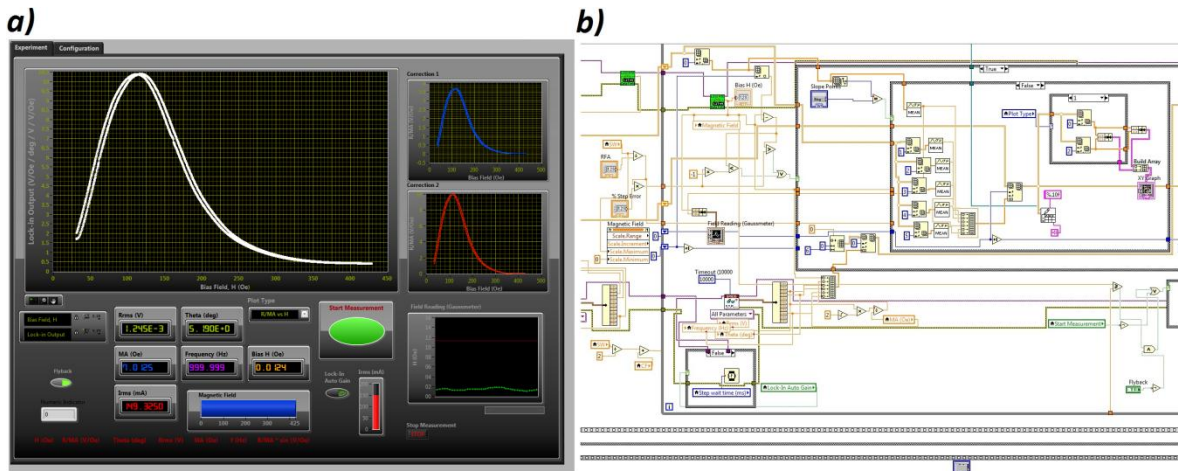


Figura 14 – Representação de um dos programas escritos em LabVIEW® para o controlo remoto do processo de medição do efeito ME mostrando: a) o painel principal da interface de aquisição de dados e b) uma pequena porção do código fonte gráfico deste programa.

No caso das medições em função de uma frequência f variável, o programa aceita inicialmente os parâmetros: frequência inicial (f_i), frequência final (f_f) e passo de frequência (Δf), que como o nome indica controlam o intervalo de f a ser varrido e a variação de f entre cada ponto experimental. Outras variáveis de controlo são a amplitude de modulação (δH_0) e o campo de polarização (H). Através das curvas de calibração mostradas anteriormente o programa é então capaz de calcular quais os valores de corrente $I_T(t)$ correspondentes e qual o sinal de tensão $V_T(t)$ que deve ser enviado para o gerador de funções de forma a serem produzidos os campos seleccionados. Assim, seguindo passo a passo o processo de medição, o programa envia inicialmente a informação ao gerador de funções necessária para produzir os campos H e sinusoidal $\delta H(t)$ com frequência f_i . Depois disso, e para garantir que o campo H é de facto aproximado do esperado, o multímetro é colocado em modo de corrente dc e efetua um total de 10 medições da corrente estática I , a o longo de 5 s, fazendo de seguida a sua média e guardando este valor, sob a forma de campo H , como indicação do campo de polarização produzido na realidade. Em alternativa a isto, existe ainda um modo de operação que permite realizar medições deste campo a cada ponto experimental (em função de f). No entanto, este não é usado usualmente uma vez que as variações de H ao longo de f são pequenas e que este exige uma comutação constante do multímetro entre os modos de medição de corrente dc e ac o que toma as medições ligeiramente mais lentas. Pode optar-se também por usar um campo H mais intenso produzido no eletroímã sendo que neste caso este tem de ser previamente selecionado de forma independente na consola do espectrómetro de EPR. Continuando com o primeiro modo de operação, após ter ordenado ao gerador para “produzir” os campos H e $\delta H(t)$, e após ter medido o valor real de H , o software coloca agora o multímetro em modo ac que é usado para medir a amplitude de corrente i_0 e correspondente amplitude de modulação δH_0 . Após estes dois passos, inicia-se a fase de medição do sinal lido no Lock-in. Antes disso, é possível seleccionar-se no início da medição um certo intervalo de tempo de espera que é feito entre a variação da frequência e as medições no Lock-in. Isto pode servir para garantir que o aparelho terá um intervalo de tempo suficiente para identificar e bloquear a nova frequência de referência, medida a partir do gerador de sinais, assim como para deixar estabilizar o sinal elétrico medido na amostra. Sendo assim, nesta fase os parâmetros medidos no Lock-in ($v_{0\text{ Lock-in}}$, θ e f) são enviados para o PC juntamente com os outros já calculados (H e δH_0). O coeficiente ME: $\alpha_E \cdot t$ (com unidades de V/Oe) é então obtido através da normalização da amplitude $v_{0\text{ Lock-in}}$ em relação a δH_0 . Em cada passo com um f constante este processo pode ser repetido n vezes, caso se pretenda, obtendo-se no final a média de todos os parâmetros medidos para esse f . Após esta medição, a frequência é aumentada de um valor Δf sendo depois a amplitude v_0 enviada para o gerador variada convenientemente de forma a manter a amplitude δH_0 inicial. A amplitude δH_0 e o sinal do Lock-in são então medidos e guardados para esta nova frequência e o ciclo repete-

se até que a frequência final seja atingida. O facto de a amplitude de modulação ser medida em cada ciclo é importante uma vez que nos permite a obtenção de um sinal normalizado em relação a esta amplitude em cada ponto eliminando assim possíveis variações no sinal do Lock-in provocadas por flutuações de δH_0 com f . No geral, gráficos dos parâmetros medidos: $\alpha_E \cdot t = v_{0 \text{ Lock-in}} / \delta H_0$, $v_{0 \text{ Lock-in}}$, θ , δH_0 , e um coeficiente $\alpha_E \cdot t$ corrigido quanto a efeitos de indução eletromagnética, todos obtidos em função da frequência f do campo de modulação, são desenhados ao longo da medição sendo também os seus valores armazenados no final da experiência. Uma particularidade desta medição é a possibilidade de se utilizar ou não a função de ganho (sensibilidade) automático do Lock-in em cada ponto de medição. A sua não utilização pode garantir processos de medição mais rápidos embora exista a necessidade de um acompanhamento da mesma (controlo manual do ganho). Outra característica do sistema é a presença de degraus ocasionais progressivos no campo estático H ao longo de f devido a alterações de funcionamento interno do gerador de funções. Estes podem ir até aos 3 Oe (mesmo com um H inicial nulo), para frequências superiores a 100 kHz, tendo por isso sido integrado no programa um mecanismo de compensação deste efeito que, de forma básica, lê a diferença entre o valor H real e selecionado em cada ponto, fazendo de seguida uma série de variações na tensão V de *offset* tentando anular esta diferença medida. O mecanismo mencionado pode ser útil para a estabilização do campo de polarização embora torne também as medições significativamente mais lentas. O *software* permite ainda a realização de medições sucessivas automáticas do coeficiente α_E como função de f na presença de campos H distintos.

Estando apresentado este primeiro programa, notamos que o *software* responsável pelo segundo tipo de medições do efeito ME em função de um campo H gerado pelas bobinas de modulação é bastante equivalente. Este programa envia também continuamente a informação para o gerador de funções referente aos campos magnéticos a aplicar à amostra. A diferença aqui está no facto de se tratar do campo H a ser variado ao longo do tempo e não do campo $\delta H(t)$ que é mantido constante ao longo de toda a medição. Um exemplo da variação do campo de polarização neste caso foi já mostrado na **Figura 13 – b)**. O programa permite também a determinação do intervalo de H a varrer, a medição, ou não, da amplitude δH_0 em cada ponto H , a compensação da amplitude δH_0 e a realização de medições sucessivas com diferentes frequências. A obtenção de δH_0 em cada passo pode ser vantajosa uma vez que este sofre algumas pequenas variações simétricas ao longo do campo H , devido a comutações internas no gerador de funções, e estas variações devem ser tidas em conta na normalização dos sinais medidos no Lock-in. Os mesmos parâmetros da experiência descritos anteriormente são gravados no final em função de H .

Finalmente, para o terceiro tipo de medições do efeito ME em função de um campo H mais intenso gerado pelo eletroímã do espectrómetro, a regulação do processo tem de ser feita de forma consideravelmente distinta uma vez que o campo de polarização H a varrer tem de ser controlado de forma independente de todos os outros equipamentos e na consola do espectrómetro de EPR. Assim, foi necessário desenvolver um sistema capaz de medir, em cada instante, o campo gerado pelo eletroímã e a partir daí os vários sinais elétricos induzidos na amostra. Para medir este campo recorreu-se então a um gaussímetro, conforme mostrado anteriormente no arranjo experimental da **Figura 10**, que teve de ser integrado no *software*. Seguindo passo a passo este processo de medição, um intervalo de campo magnético a varrer (entre 28 Oe e ≈ 15 kOe) é inicialmente selecionado na consola do espectrómetro juntamente com a variação de campo (ΔH) entre cada ponto experimental e a separação temporal (Δt) entre estes. Após se ter selecionado o programa de controlo e medição, e gerado o campo de modulação pretendido nas bobinas de modulação da cavidade ME, o varrimento do campo H pode ser iniciado. Agora, quando a separação temporal Δt entre variações de H não é demasiado reduzida (inferior ao tempo de resposta do sistema de ca. 100 ms), degraus na variação temporal deste campo podem ser distinguidos pelo gaussímetro. O programa mede continuamente o campo H (no gaussímetro) e os sinais elétricos gerados na amostra (no Lock-in), podendo também medir a amplitude de δH_0 . Se vários pontos experimentais seguidos caírem dentro de um mesmo degrau de campo, o *software* adiciona-os continuamente fazendo no final uma média dos seus valores nesse degrau de H . A fração de intervalo (em %) que define cada degrau de campo pode ser selecionada no início da experiência juntamente com a possibilidade de ignorar pontos experimentais isolados quando o campo H medido não corresponde a qualquer degrau (comutação entre degraus). Assim, é possível obter-se uma máxima precisão no seguimento do campo magnético de polarização. A partir daqui o programa opera da mesma forma que nos casos mencionados anteriormente sendo no final da experiência armazenados os parâmetros de medição: $\alpha_E \cdot t = v_{0 \text{ Lock-in}} / \delta H_0$, $v_{0 \text{ Lock-in}}$, θ , δH_0 , f e um coeficiente $\alpha_E \cdot t$ corrigido quanto a efeitos de indução eletromagnética, todos eles em função do campo H .

2.4. Caracterização das medições

2.4.1. Indução eletromagnética

Um problema comum que surge durante as medições dinâmicas do efeito ME di reto é o aparecimento de uma força eletromotriz nos elétrodos ligados à amostra, induzida pelo fluxo magnético variável no tempo (campo de modulação) que os atravessa, através de um fenómeno conhecido como indução eletromagnética de Faraday [23, 110]. Este efeito está sempre presente em todas as medições em maior ou menor grau e dá origem a uma tensão elétrica magneticamente gerada. Como este sinal de tensão possui uma frequência igual à frequência do campo de modulação, e consequentemente do sinal de referência para o Lock-in, esta componente irá ser detetada pelo aparelho podendo por isso ser facilmente confundida com o efeito ME vindo de uma dada amostra, principalmente em compostos com coeficientes MEs reduzidos. O estudo deste fenómeno requer assim uma grande atenção da nossa parte uma vez que pretendemos minimizar a sua influência durante os processos de medição.

Como é sabido, com base na Lei de Faraday da indução ($\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$), uma força eletromotriz (ε_{mf}) será induzida numa espira (*loop*), formada por um fio condutor infinitesimalmente estreito fechado e contendo uma área interior A , quando um fluxo magnético ($\Phi_B(t)$) através dessa espira é variado no tempo. Esta força eletromotriz toma assim a forma [116]:

$$\varepsilon_{mf} = -\frac{\partial}{\partial t} \Phi_B(t). \quad (2.7)$$

Como havíamos visto anteriormente, nas medições dinâmicas as amostras são sujeitas a um campo magnético de modulação alternado que pode ser escrito na forma complexa: $\delta B(t) = \delta B_0 e^{i\omega t}$. Conforme mostrado no esquema da **Figura 15 – a)**, assumindo que os elétrodos do nosso suporte de amostras formam um *loop*, num plano de área A , e que o vetor do campo magnético de modulação $\delta B(t)$, que atravessa esse *loop*, faz um ângulo ϕ com o vetor normal a esse plano, podemos agora substituir o valor do fluxo magnético ($\Phi_B(t) = \delta B_0 e^{i\omega t} A \cos(\phi)$) na equação (2.7) onde é fácil mostrar que:

$$\varepsilon_{mf} = \delta B_0 A \cos(\phi) \omega e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}. \quad (2.8)$$

Em conclusão, vemos por esta equação que a força eletromotriz induzida pelo campo variável no suporte deverá ser proporcional à amplitude deste campo, à sua frequência e à área formada pelo *loop* dos elétrodos. A indução será também máxima quando os vetores campo de modulação e normal ao plano do *loop* forem colineares entre si ($\phi = 0$ ou 180°) e nula quando estes forem perpendiculares ($\phi = 90^\circ$ ou 270°). Por aqui prevemos já algumas formas possíveis de reduzir os efeitos da indução nas medições MEs e que consistem em minimizar δB_0 , A , realizar medições preferencialmente em modo longitudinal ($\phi = 90^\circ$ ou 270°) e principalmente fazer uso de frequências angulares ω reduzidas. Uma particularidade deste efeito é, como mostra a equação, o facto de a força eletromotriz induzida no suporte apresentar um atraso de fase de $\pi/2$ (90°) em relação ao campo magnético de modulação (ver **Figura 15 – b)**), caso $-\pi/2 \leq \phi < \pi/2$ ($\cos(\phi) \geq 0$), ou avanço de fase de $\pi/2$, caso $\pi/2 \leq \phi < 3\pi/2$ ($\cos(\phi) \leq 0$). Este desfasamento pode ser então usado para distinguir o sinal produzido por indução eletromagnética do sinal ME como iremos ver mais à frente.

Para identificar a magnitude dos efeitos da indução de Faraday num contexto prático realizamos várias medições de teste com base numa amostra de referência não ME. Uma lâmina de PVC, com aproximadamente 0,5 mm de espessura, foi assim colocada no suporte de amostras mostrado anteriormente. Este material apresenta uma elevada resistividade e a sua espessura foi escolhida de forma a igualar a espessura média das amostras MEs tipicamente estudadas. Isto é importante para que a área formada pelo *loop* do suporte seja aproximadamente igual à observada nas medições do efeito ME e portanto para que a magnitude dos efeitos de indução possa ser comparável entre os dois casos. A **Figura 15 – c)** exibe os resultados obtidos numa destas medições de teste onde o sinal medido no Lock-in ($v_{0 \text{ Lock-in}}$), normalizado em relação a δH_0 , é mostrado em função da frequência f do campo de modulação. Por aqui se vê de facto a existência de uma tensão elétrica considerável induzida no suporte e que aumenta de forma quase linear com o aumento da frequência f conforme previsto pela equação (2.8). Nas medições do sinal ME em função do campo de polarização H aplicado esperamos assim obter sempre uma componente de tensão de *offset* que se manterá mais ou menos constante ao longo do mesmo (a força eletromotriz induzida não depende de H). Este facto foi também já

verificado na prática. Eventuais sinais MEs deverão assim surgir nas medições sob a forma de desvios da amplitude medida no Lock-in em relação a estes patamares uma vez que o efeito ME depende do campo H . Estes sinais podem ser distinguidos pela sua forma característica conforme foi mostrada anteriormente na **Figura 4**. Com base na **Figura 15 – c)** sabemos assim, por exemplo, que os sinais medidos para uma frequência de 1 kHz deverão estar sempre associados a um patamar de tensão de ca. 0,15 mV/Oe (3 mV/cm.Oe para uma espessura de 0,5 mm) e para um frequência superior de 100 kHz de ca. 9,2 mV/Oe (184 mV/cm.Oe para uma espessura de 0,5 mm). Por aqui se percebe de imediato a vantagem da utilização de frequências reduzidas na discriminação dos efeitos MEs em medições em função do campo H . Para a maioria dos compósitos MEs laminados e particulados, os efeitos da indução eletromagnética não constituem em geral um grande entrave à identificação de sinais MEs a baixas frequências uma vez que estes estão usualmente associados a coeficientes MEs elevados de algumas dezenas ou centenas de mV/cm.Oe [5, 6, 14, 16, 22]. No entanto, para o caso de materiais multiferrícos MEs ou compósitos com filmes finos a situação complica-se devido à natureza pouco intensa dos acoplamentos presentes. De facto, para o primeiro caso são geralmente observados coeficientes α_E máximos de apenas alguns mV/cm.Oe [16, 18] e, para o segundo caso, sinais ainda mais reduzidos da ordem de alguns μ V/Oe devido à pequena espessura dos filmes [18, 23] (embora os coeficientes MEs possam ser comparáveis aos identificados em compósitos compactos). Aqui, grandes cuidados têm de ser tidos para não se confundirem os sinais devidos ao efeito ME em si e devido ao efeito da indução. Reduzir a influência da indução eletromagnética nas medições é assim de grande importância. Por um lado, isto foi procurado através da construção de um suporte que minimiza a área do *loop* formado entre os eléctrodos. A utilização de amplitudes de modulação reduzidas, por outro lado, não traz vantagens uma vez que também os sinais MEs são proporcionais a este parâmetro. Na **Figura 15 – c)** mostrámos ainda que a magnitude da força eletromotriz induzida depende pouco da orientação do nosso suporte no campo (ângulo ϕ) entre o modo transversal ($\phi = 0^\circ$) ou longitudinal ($\phi = 90^\circ$). Isto deverá dever-se ao facto de os eléctrodos na extremidade do suporte serem formados por placas condutoras extensas e, portanto, o modelo da espira única com fios infinitesimalmente estreitos ser bastante grosseiro podendo considerar-se antes que o suporte real é formado por um sobreposição contínua de espiras com várias áreas A e orientações ϕ distintas em relação ao campo.

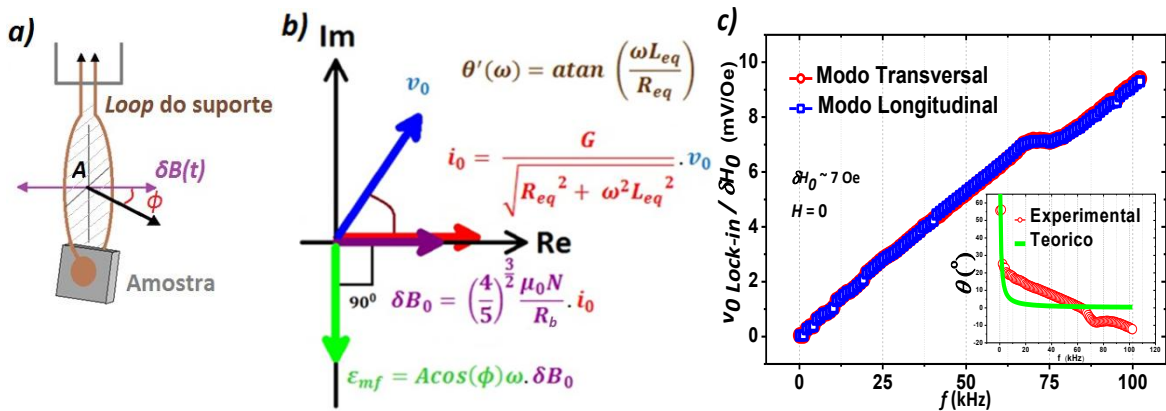


Figura 15 – a) Representação do *loop* planar de área A formado pelos eléctrodos condutores do suporte de amostras e ângulo ϕ formado entre um vetor normal a este plano e o vetor campo magnético de modulação ($\delta B(t)$); **b)** Relação entre as amplitudes e fases dos sinais (para $-\pi/2 \leq \phi < \pi/2$): tensão de referência e de alimentação das bobinas ($v(t)$), corrente através das bobinas ($i(t)$), campo magnético de modulação ($\delta B(t)$) e força eletromotriz induzida no suporte ($\epsilon_{mf}(t)$); **c)** Sinal eléctrico normalizado medido para uma amostra de referência não ME ($v_{Lock-in} = \epsilon_{mf}$) em função da frequência f do campo de modulação. O gráfico intercalado mostra a variação da diferença de fase θ (entre $\epsilon_{mf}(t)$ e $v(t)$) com f .

Intercalado no gráfico da **Figura 15 – c)** surge a variação da fase (θ), entre o sinal eléctrico resultante da indução medido no Lock-in ($v_{Lock-in}(t)$) e o sinal de tensão de referência ($v(t)$) usado para alimentar as bobinas de modulação, em função da frequência f . Como vimos pela equação (2.8), este primeiro sinal encontra-se desfasado de 90° em relação ao campo de modulação ($\delta B(t)$) para $f = 0$. Da expressão (2.2) também sabemos que este campo é proporcional à corrente ($i(t)$) através das bobinas e portanto ambos se encontram em fase. Resolvendo agora

novamente a relação entre $v(t)$ e $i(t)$ para o circuito das bobinas de Helmholtz mostrado na **Figura 7 – b)** chegamos à conclusão que, o primeiro apresentará um avanço de fase de θ' em relação ao segundo dado por:

$$\theta'(\omega) = \text{atan} \left(\frac{\omega L_{eq}}{R_{eq}} \right). \quad (2.9)$$

Assim, vemos que a corrente $i(t)$ através das bobinas de modulação irá sofrer um atraso de fase em relação à tensão $v(t)$ que aumenta com a frequência f e que vai dos 0 aos -90° . Isto explica a variação da fase θ observada na figura intercalada. Como nas medições utilizamos o sinal $v(t)$ como referência para o Lock-in, a diferença de fase medida entre a tensão induzida no Lock-in e esta referência será igual a: $\theta(\omega) = -90^\circ - \theta'(\omega)$, quando $-\pi/2 \leq \phi < \pi/2$, ou $\theta(\omega) = 90^\circ - \theta'(\omega)$, quando $\pi/2 \leq \phi < 3\pi/2$. Na figura é mostrado o segundo caso (a vermelho) variando a fase aproximadamente entre os 90° e os 0° . A curva a verde mostra a fase θ obtida teoricamente através da substituição dos valores obtidos experimentalmente: $L_{eq} \approx 0,352$ mH e $R_{eq} \approx 1,62 \Omega$, na equação (2.9). Esta encontra-se próxima da obtida experimentalmente estando os desvios associados a afastamentos em relação ao modelo ideal e a fenómenos físicos adicionais de funcionamento das bobinas como os efeitos pelicular e de proximidade. O diagrama de fasores da **Figura 15 – b)** resume a relação de amplitude e de fase entre todos estes sinais. O conhecimento destas componentes pode ser então útil em mecanismos computacionais de correção dos sinais MEs.

Como vimos até aqui, uma força eletromotriz induzida eletromagneticamente tem um papel negativo preponderante nas medições MEs. Depois de tidos em conta todos os parâmetros físicos que podem ser empregues para minimizar o efeito da indução, resta-nos desenvolver métodos de tratamento de dados que nos permitam corrigir os sinais obtidos eliminando as componentes devido a este efeito. Para isso olhamos para as relações de fase entre os sinais identificados em duas medições MEs sucessivas. Numa primeira medição de referência (“Medição de Referência”) para uma amostra não ME, a amplitude da tensão gerada ($= \varepsilon_{0mf}(H, \omega)$), assumindo que esta é apenas devida ao efeito da indução eletromagnética e fase ($\theta_\varepsilon(H, \omega)$) correspondente podem ser obtidas em função do campo de polarização H ou da frequência f ($= \omega/2\pi$) do campo de modulação. Sabemos já que estes parâmetros variam pouco com o campo H mas ainda assim temos em conta estas variações no modelo de correção. Depois da obtenção destes parâmetros de referência podemos levar a cabo a segunda medição que corresponde à medição do efeito ME (“Medição ME”) numa amostra experimental. Assumindo que esta segunda amostra possui um efeito ME identificável associado a um sinal de amplitude $v_{0ME}(H, \omega)$ e fase $\theta_{ME}(H, \omega)$ e que a amplitude e fase do sinal gerado por indução de Faraday são aqui iguais às obtidas na medição anterior, o sinal total medido deverá ser uma sobreposição destes dois últimos apresentando uma amplitude igual a $v_{0Lock-in}(H, \omega)$ e uma fase $\theta_{Lock-in}(H, \omega)$. Por simplicidade, os sinais obtidos nestas duas medições são representados respetivamente nas **Figuras 16 – a)** e **b)** sob a forma de vetores no diagrama de fasores. Aqui, considera-se que o sinal $v(t)$, que alimenta as bobinas e serve de referência para a medição das fases θ , está sempre fixo no eixo real (Re).

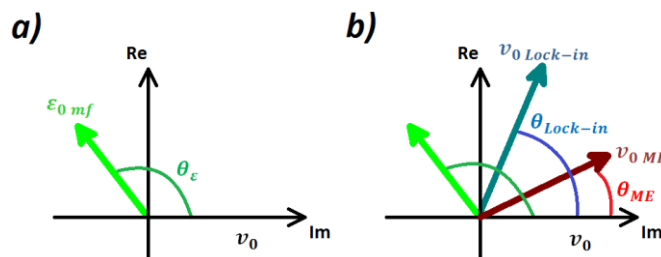


Figura 16 – Representação vetorial dos vários sinais elétricos presentes numa medição: **a)** de Referência, onde são obtidas uma amplitude ε_{0mf} e fase θ_ε devidas à indução eletromagnética, e **b)** ME, onde são medidas uma amplitude total $v_{0Lock-in}$ e fase $\theta_{Lock-in}$ correspondentes a um vetor indicado pela adição dos vetores associados à indução de Faraday e a um eventual sinal ME.

A partir destas duas medições podemos agora calcular os parâmetros associados ao sinal ME fazendo uso de algumas regras geométricas simples. Conhecendo os valores de $\varepsilon_{0mf}(H, \omega)$, $\theta_\varepsilon(H, \omega)$, $v_{0Lock-in}(H, \omega)$, $\theta_{Lock-in}(H, \omega)$, e assumindo que o sinal ME se encontra sempre em fase ou oposição de fase com o campo magnético de modulação responsável pela sua excitação, o que é observado usualmente na prática [23], é fácil verificar pelas **Figuras 15 – b)** e **16** que os vetores correspondentes aos efeitos ME e de indução se encontrarão desfasados de $\pm 90^\circ$

($\theta_{ME} = -\theta'(\omega)$). Assim, por projeção do segundo vetor obtido na Medição ME sobre o vetor associado ao sinal ME vemos que:

$$v_{0ME} = v_{0Lock-in} \cdot \text{sen}(\theta_\varepsilon - \theta_{Lock-in}) , \quad (2.10)$$

onde todas as quantidades são dependentes do campo H e frequência f . Assim, através deste simples cálculo deveremos ser capazes de inferir a amplitude do efeito ME para a segunda amostra. A este método de correção iremos chamar de “Correção 1”. Notamos aqui que $v_{0ME} > 0$ quando o sinal ME e o campo magnético de modulação se encontram em fase e $v_{0ME} < 0$ quando o oposto se verificar. A grande vantagem deste método é o facto de, durante os cálculos, não se fazer uso da amplitude medida para o sinal da indução eletromagnética obtido na primeira medição. Ao contrário da fase $\theta_\varepsilon(H, \omega)$, esta amplitude $\varepsilon_{0mf}(H, \omega)$ é muito sensível às condições físicas da medição como a área de *loop* (dependente da espessura das amostras), posição e orientação do suporte no campo e, em menor escala, resistência elétrica da amostra e sua permeabilidade magnética, como pode ser visto através da equação (2.8). É assim difícil para nós garantir que esta amplitude será exatamente igual nas duas medições sucessivas.

Um segundo possível método de correção não assume que o sinal ME esteja sempre em fase ou oposição de fase com o campo de modulação. Desta forma, considerando os vetores mostrados na **Figura 16 – b)** e por aplicação da Lei dos cossenos mostra-se que:

$$v_{0ME} = \pm \sqrt{v_{0Lock-in}^2 + \varepsilon_{0mf}^2 - 2 \cdot v_{0Lock-in} \cdot \varepsilon_{0mf} \cdot \text{COS}(\theta_\varepsilon - \theta_{Lock-in})} , \quad (2.11)$$

que faz uso de todos os valores medidos anteriormente. O sinal positivo ou negativo da expressão está associado respetivamente a um sinal ME em fase ou oposição de fase com o campo de modulação e pode ser obtido através da multiplicação desta raiz positiva pela razão entre o valor dado pela equação (2.10) e seu módulo. Esta segunda correção, que designaremos a partir daqui por “Correção 2”, apresenta-se mais complexa que a correção anterior embora não parta do pressuposto de que o efeito ME se encontra sempre exatamente em fase (ou oposição de fase) com o campo de modulação.

Por fim, para se testar a eficácia destes métodos de correção na eliminação da componente devido à indução eletromagnética existiu a necessidade de uma amostra possuindo um efeito ME significativamente elevado e portanto distinguível. Um sinal deste tipo foi eventualmente observado para um composto laminado compacto formado pelas fases piezoelétrica LiNbO_3 e magnetostritiva Metglas. Esta amostra foi obtida por colagem de duas camadas finas de Metglas em superfícies opostas de uma lâmina de LiNbO_3 cortado na direção $Y-41^\circ$ e com espessura de 0,5 mm. Como vimos anteriormente, o Metglas consiste numa liga magnética caracterizada por uma permeabilidade e coeficiente piezomagnético muito elevados. O cristal de LiNbO_3 , por outro lado, também se apresenta cortado numa direção favorável à obtenção de um coeficiente piezoelétrico relativamente elevado. Assim, ficam reunidas as condições fundamentais à realização de um acoplamento ME razoável. Curvas histeréticas características do efeito ME em função do campo H foram de facto aqui identificadas conforme indicam as **Figuras 17 a) e b)**.

Os resultados experimentais (a vermelho) obtidos para os coeficientes MEs transversais mostram curvas ME típicas onde os vários pontos no campo seguem o coeficiente piezomagnético ($q = \partial\lambda/\partial H$) do Metglas. Assim, assiste-se a um aumento inicial do coeficiente α_{E31} com o campo H , que atinge um valor máximo de ca. 10,4 mV/cm.Oe (a 100 Hz) ou ca. 99 mV/cm.Oe (a 50 kHz) a campos reduzidos de ca. 114 Oe, seguido de um decréscimo até ao nível de *offset* aproximadamente constante produzido pela indução de Faraday. Este anulamento do coeficiente ME está relacionado com a saturação da magnetostrição a campos mais elevados. Na obtenção destas curvas histeréticas fizemos uso do arranjo experimental descrito anteriormente e indicado na **Figura 10** e do terceiro programa de aquisição de dados que controla e recolhe a informação de todos os quatro dispositivos mostrados. Os reduzidos campos H observados para a maximização do coeficiente α_{E31} e a fraca natureza histerética da magnetostrição são características do Metglas. Os resultados obtidos para uma frequência reduzida de 100 Hz (**Figura 17 – a)** e elevada de 50 kHz (**Figura 17 – b)** confirmam a existência de um sinal resultante da indução eletromagnética no suporte que aumenta com a frequência e se mantém aproximadamente constante ao longo do campo H . Esta componente apresenta-se assim sob a forma de uma tensão de *offset* sobreposta sobre a curva ME. Para uma frequência de apenas 100 Hz verifica-se que esta amplitude de tensão toma um valor reduzido de apenas ca. 0,4 mV/cm.Oe, como se pode ver através da curva experimental da **Figura 17 – a)** para campos H elevados (> 400 Oe) onde o sinal ME deverá tender para 0. Aqui, os efeitos da indução de Faraday são pouco significativos e a curva correspondente ao efeito ME, mais intenso, é

perfeitamente discriminável. Para este caso, realizámos uma medição prévia nas mesmas condições e com uma amostra de referência não ME com o objetivo de testar os vários mecanismos de correção descritos anteriormente. Assim, com os dados das amplitudes e fases medidos no Lock-in em função do campo H nos dois casos, e por interpolação dos mesmos, aplicamos os cálculos de correção referentes às fórmulas (2.10) e (2.11) correspondentes às Correções 1 e 2 respetivamente. As curvas resultantes da Correção 1 e 2 são então mostradas nas figuras respetivamente a verde e ciano.

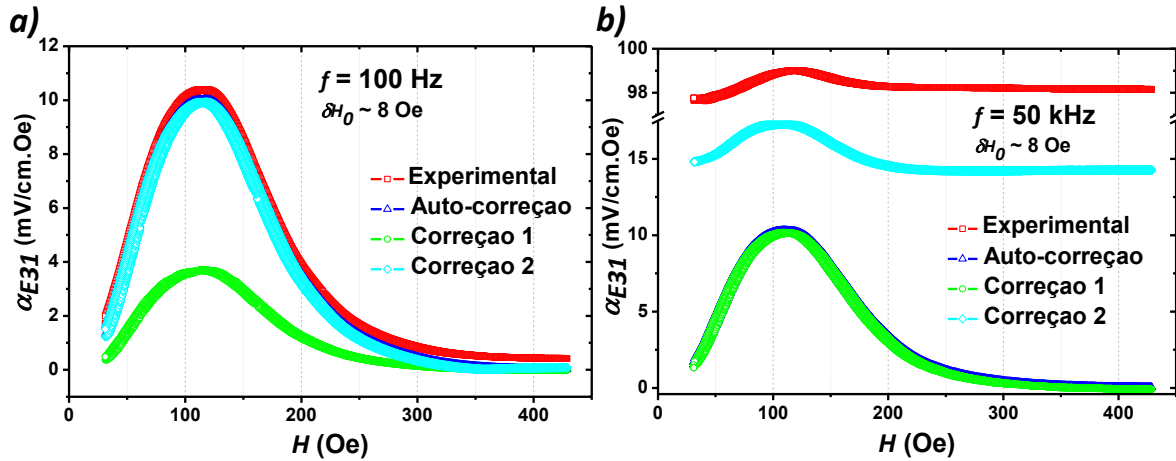


Figura 17 – Resultados das medições do coeficiente α_{E31} transversal num compósito laminado compacto de Metglas/LiNbO₃/Metglas em função do campo magnético H de polarização e para frequências fixas do campo de modulação de respetivamente: **a)** $f = 100$ Hz e **b)** $f = 50$ kHz. As curvas a vermelho indicam aqui os resultados experimentais obtidos, enquanto as curvas a azul, verde e ciano mostram estes resultados corrigidos quanto aos efeitos da indução eletromagnética pelos métodos de Auto-correção, Correção 1 e Correção 2, respetivamente.

A curva a azul mostra os resultados para um terceiro método de correção, a que chamamos de Auto-correção, que consiste em, a partir dos dados originais a vermelho, identificar um ponto a campos H elevados (> 400 Oe) e, assumindo que o efeito ME é nulo a partir daqui sendo todo o sinal observado devido apenas à indução de Faraday, determinar a sua amplitude (ϵ_{0mf}) e fase (θ_ϵ) correspondentes. Assumindo também que estes valores se mantêm constantes ao longo de todo o campo H , substituindo os vários parâmetros na expressão (2.11) obtemos esta terceira correção. A comparação entre as curvas calculadas pelos três métodos de correção permite-nos ter uma ideia da sua eficácia e principais vantagens e desvantagens. Por exemplo, na medição a baixas frequências vemos que os métodos de Correção 2 e Auto-correção nos forneceram resultados satisfatórios com o surgimento de curvas próximas da curva experimental à qual foi removida a pequena amplitude de *offset*. Já a Correção 1, que faz uso apenas das diferenças de fase entre medições, produziu uma curva de amplitude subvalorizada. Isto deve-se não ao facto de o sinal ME se encontrar desfasado do campo magnético de modulação, ao contrário do que é assumido nesta correção, mas sim à forte instabilidade da fase a frequências reduzidas ($\lesssim 500$ Hz). Isto é, como vimos no gráfico intercalado da **Figura 15 – c)** para a amostra de referência, a diferença de fase θ_ϵ medida entre o sinal induzido ($\epsilon_{mf}(t)$) e o sinal que alimenta as bobinas de modulação ($v(t)$) sofre uma variação muito repentina para frequências mais baixas seguida de uma estabilização da mesma. Assim, como testámos experimentalmente, medições sucessivas destas variações da fase com a frequência tendem a mostrar pequenos desvios entre si, desvios esses que dão origem a grandes diferenças entre as fases obtidas para frequências reduzidas. Para frequências mais elevadas verificámos, por outro lado, que estas diferenças são muito menos significativas. Por aqui identificámos a verdadeira razão para a má correção alcançada através do método 1 e que consistiu na aquisição de uma diferença demasiado elevada entre as fases (seno da diferença mais reduzido) obtidas na medição de referência e ME. Assim, vemos que a Correção 1 só deverá constituir um mecanismo de correção eficaz para frequências mais elevadas. A Correção 2 permitiu aqui a obtenção de melhores resultados devido a ter tido mais em conta a relação entre as amplitudes dos sinais com origem no efeito ME + indução ($v_{0\text{Lock-in}}$) e apenas indução (ϵ_{0mf}) e menos apenas as diferenças de fase (ver equação (2.11)).

A **Figura 17 – b)** exhibe os mesmos resultados experimentais (a vermelho) adquiridos para uma frequência muito mais elevada ($f = 50$ kHz) do campo de modulação. Neste caso, vemos que a curva associada ao efeito ME pode ainda ser distinguida embora esta se encontre sobreposta sobre uma muito maior tensão elétrica (≈ 98 mV/cm.Oe) devida ao fenómeno da indução de Faraday. Para tentar filtrar este efeito do sinal pretendido voltamos a empregar os três

mecanismos de correção enunciados. Assim, vimos no final que os métodos de Auto-correção e Correção 1 nos permitiram obter curvas bastante razoáveis, semelhantes às observadas para menores frequências. De notar que foi aqui possível filtrar um efeito ME com magnitude de apenas 10 mV/cm.Oe de entre um sinal medido cerca de 10 vezes mais intenso. Os resultados favoráveis obtidos pela Correção 1 mostraram também que o sinal ME se encontra de facto em fase com o campo de modulação. O mecanismo de Correção 2 não nos forneceu uma tão boa correção aqui, isto devido a ter tido em conta a amplitude da força eletromotriz induzida numa medição prévia de referência que, como vimos pela equação (2.8), é muito sensível às condições de medição como área do *loop* do suporte e orientação do mesmo no campo de modulação. Assim, uma boa aplicação deste método exige muitos cuidados na realização das duas medições sucessivas. Entre eles, sabemos que a amostra de referência deverá possuir uma espessura equivalente à da segunda amostra a medir (para garantir uma igual área de *loop*), o suporte deve ser colocado exatamente na mesma posição angular e em altura e, de preferência, ambas as amostras deverão ter uma resistência elétrica e permeabilidade magnética da mesma ordem.

Resumindo tudo o que observamos até aqui, o método de Correção 1, que tem em conta apenas a fase de uma medição prévia de referência, é eficaz na filtragem dos efeitos da indução de Farada a frequências elevadas (≥ 500 Hz) do campo magnético de modulação. Como estes efeitos são pouco significativos a frequências inferiores a 500 Hz, na prática este método constitui uma boa correção para toda a gama de frequências de interesse. Por outro lado, o mecanismo de Correção 2 mostrou ser bastante mais complexo embora possa permitir melhores correções principalmente a baixas frequências. O método de Auto-correção é também ele de simples aplicação e em geral fornece bons resultados em quaisquer condições uma vez que não depende de qualquer medição prévia de referência fazendo antes uso de um ponto particular da própria curva a filtrar. No entanto, este método tem o inconveniente de poder ser apenas aplicado a sinais onde a curva devida ao efeito ME é bem distinguível e onde os campos H máximos são suficientemente elevados para se conseguirem observar estas curvas completas. Além disso, o mecanismo de Auto-correção não pode ser empregue na filtragem das medições MEs feitas em função da frequência do campo de modulação. Por fim, os mecanismos de Correção 1 e 2 foram integrados nos três programas de controlo remoto para a medição do efeito ME direto. Estes fazem uso de um documento de dados contendo os resultados de uma medição de referência prévia nas mesmas condições da atual. Durante a segunda medição, as informações da amplitude e fase de referência são então interpoladas para os novos pontos experimentais e empregues nas equações (2.10) e (2.11) juntamente com os dados a ser adquiridos. Desta forma, os sinais filtrados pelos métodos 1 e 2 podem ser vistos ao mesmo tempo que o sinal original enquanto este é medido.

2.4.2. Exatidão, precisão e resolução

No sentido de avaliar o sistema de medição em termos da sua exatidão, precisão e poder de resolução, várias medições de teste foram efetuadas para a amostra conhecida de Metglas/LiNbO₃/Metglas e para uma amostra de referência não ME. Esta informação é útil para se tentar perceber quais as principais limitações subjacentes às medições.

Numa primeira parte foram realizadas várias medições, proximamente espaçadas no tempo e sob condições idênticas, do efeito ME direto em função do campo H para a mesma amostra de Metglas/LiNbO₃/Metglas já descrita. Os resultados obtidos para seis destas medições, onde foi usado um campo magnético de modulação com amplitude de ca. 8 Oe e frequência de 1 kHz, são indicados de forma empilhada no gráfico da **Figura 18 – a)**. As curvas aqui mostradas para a variação dos coeficientes MEs transversais nesta amostra são equivalentes às obtidas anteriormente. As seis medições efetuadas para a mesma amostra e sob condições equivalentes não exibem grandes variações entre si. O campo magnético H para o máximo sinal ME, por exemplo, pode ser aqui usado para avaliar aproximadamente a precisão do sistema nestas condições. Estes valores, medidos respetivamente de cima para baixo, são de aproximadamente: 114,07; 112,42; 112,23; 114,76; 113,58 e 113,47 Oe. O valor médio do campo para o máximo coeficiente α_{E31} mostrou ser assim de $\approx 113,42$ Oe e o desvio padrão na sua determinação de $\approx 0,88$ Oe. Este reduzido desvio padrão permite estimar uma boa precisão, ou mais precisamente repetibilidade, associada ao sistema em estudo. O facto de o campo magnético H para o máximo acoplamento ME determinado ter sido relativamente reduzido, conforme esperado para a liga magnetostriativa de Metglas, pode também de certa forma ser usado para comprovar qualitativamente a boa exatidão do sistema.

Para tentar avaliar a resolução do sistema experimental no que toca à deteção de um sinal ME, o parâmetro amplitude de ruído obtido de várias medições da amplitude do sinal elétrico em função do campo H para uma amostra

não ME, levadas a cabo a diferentes frequências, foi compilado em função dessas frequências conforme mostrado na **Figura 18 – b)**. Antes de mais, notamos que a sensibilidade do amplificador de Lock-in é indicada como correspondendo a uma amplitude de tensão mínima mensurável de 2 nV. O seu ganho pode também ser controlado, manualmente ou automaticamente, sendo a amplitude máxima mensurável de 1V. No que toca à sua resolução quanto à capacidade para distinguir um sinal ME, sabemos que esta pode ser limitada pelo ruído eletrónico arbitrário e pela interferência com sinais sincronizados exteriores ao sistema ou sinais parasíticos de origens variadas. O ruído eletrónico arbitrário associado ao Lock-in em si é de apenas $7,9 \mu\text{V}_{\text{RMS}}$, para uma constante de tempo de 100 ms e um *roll-off* de atenuação de 6 dB/oct. Este ruído pode ser ainda mais reduzido aumentando manualmente a constante de tempo e o *roll-off* de atenuação. O aumento da constante de tempo, por exemplo, resulta na diminuição da frequência de corte (- 3 dB) do filtro de passa-baixo do Lock-in e portanto na redução do ruído e, ao mesmo tempo, na redução do tempo de resposta do sistema, pelo que o intervalo de tempo das medições terá de ser aumentado caso se pretendam obter resultados fiáveis. Nas nossas medições MEs as constantes de tempo usadas foram usualmente de 100 ou 300 ms e o *roll-off* de atenuação do filtro de 24 dB/oct. Para além do ruído eletrónico aleatório característico, podem também ser observados sinais parasíticos de pequena amplitude variando ao longo do campo H mesmo para uma amostra de referência não ME. Estes podem estar relacionados, por exemplo, com pequenas oscilações de temperatura do suporte, sendo o sinal elétrico em si produzido pelo efeito termoelétrico, ou por pequenas vibrações do suporte que originam uma variação temporal da sua área de *loop* e portanto da amplitude do sinal gerado por indução eletromagnética. Como eventuais sinais MEs em função de H poderão ser detetados sobre a forma de variações da amplitude de tensão sobrepostas sobre a tensão de *offset* produzida pela indução de Faraday (aproximadamente constante ao longo de H), a existências de oscilações sobre esta tensão devidas ao ruído eletrónico ou efeitos parasíticos constituirão um limite à capacidade de distinção destes sinais nos espectros.

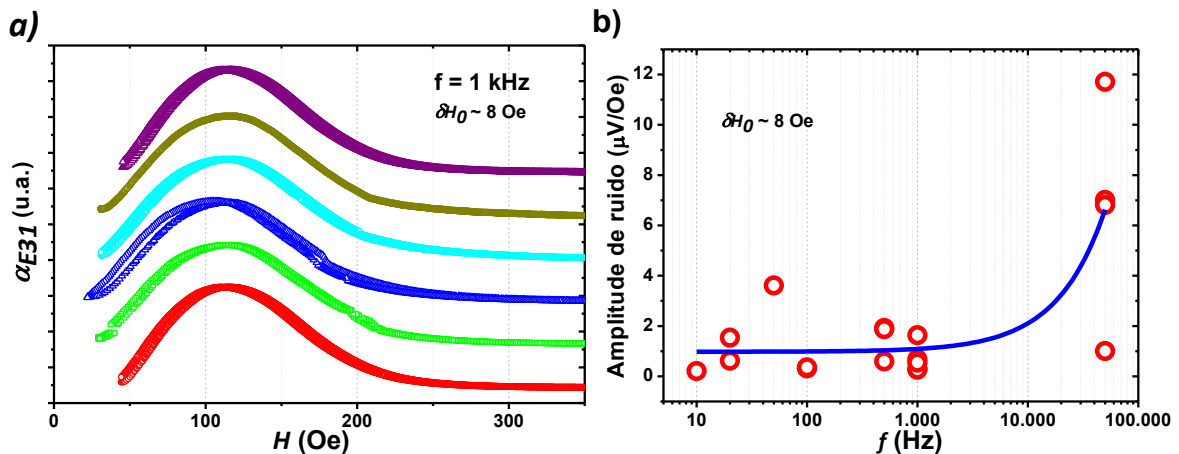


Figura 18 – a) Curvas empilhadas correspondentes a medições sucessivas do coeficiente α_{E31} em função do campo H para uma amostra de Metglas/LiNbO₃/Metglas e sob as mesmas condições (mesma orientação transversal, $f = 1 \text{ kHz}$ e $\delta H_0 \approx 8 \text{ Oe}$); **b)** Estimativa da amplitude de ruído ao longo de todo o campo H , para uma série de medições da amplitude do sinal elétrico em função de H , realizadas para uma amostra de referência não ME, e a frequências de modulação f distintas.

Assim, para calcular este limite realizámos várias medições de referência em função do campo H e observamos as oscilações nos sinais medidos ao longo de todo o campo. Para quantificar estas oscilações fizemos uso de um parâmetro a que chamamos de amplitude de ruído e que corresponde à diferença entre a amplitude de tensão máxima e mínima identificada em cada medição. A **Figura 18 – b)** exibe a distribuição destas amplitudes de ruído observadas em função de f para uma série de medições levadas a cabo e fazendo uso de diferentes frequências f de modulação. Daqui se pode ver uma tendência média desta amplitude em aumentar com a frequência degradando assim a qualidade das curvas MEs a medir. Assim, sabemos desde já que frequências de modulação mais reduzidas nos permitirão uma distinção facilitada de eventuais sinais MEs, tanto pelas menores oscilações de amplitude de tensão ao longo de H como pela menor magnitude do efeito de indução de Faraday. A partir desta figura podemos também concluir que, caso pretendamos medir um sinal ME com uma razão sinal ruído (SNR) de pelo menos 5, a magnitude deste sinal deverá ser no mínimo de ca. $8 \mu\text{V/Oe}$ ($0,16 \text{ mV/cm.Oe}$, para uma espessura de $0,5 \text{ mm}$) para $f = 1 \text{ kHz}$ ou, alternativamente, de ca. $60 \mu\text{V/Oe}$ ($1,2 \text{ mV/cm.Oe}$, para uma espessura de $0,5 \text{ mm}$) para $f = 50 \text{ kHz}$. Estes deverão constituir assim os limites

de resolução do sistema para a detecção de sinais MEs em função do campo H . Em particular, uma resolução de $8 \mu\text{V/Oe}$ a $f = 1 \text{ kHz}$ constitui um valor bastante atrativo uma vez que nos deverá permitir a identificação dos efeitos MEs diretos geralmente observados em compósitos MEs (usualmente com coeficientes α_E de algumas dezenas ou centenas de mV/cm.Oe [5, 6, 14, 16, 22]) e multiferroicos MEs (com coeficientes α_E que podem atingir alguns mV/cm.Oe [16, 18]). Para o demonstrar notamos o caso do compósito laminado de Metglas/ LiNbO_3 /Metglas cujos resultados mostrados na **Figura 18 – a)** exibiram uma razão SNR máxima elevada de ca. 100. Problemas poderão no entanto surgir na medição de compósitos MEs com filmes finos piezoelétricos devido às suas muito pequenas espessuras e, conseqüentemente, sinais de tensão comumente reduzidos apenas da ordem de alguns $\mu\text{V/Oe}$ [18, 23].

3. Resultados experimentais, análise e discussão

3.1. Compósito ME laminado de Metglas/PZT/Metglas

Com o objetivo de observar e estudar o comportamento ME em compostos com um acoplamento caracteristicamente elevado e de verificar a resposta do sistema de medição desenvolvido, procedemos à investigação do efeito ME direto num compósito de Metglas/PZT/Metglas de teste. A amostra em questão foi fornecida por um grupo de investigação da *Virginia Polytechnic Institute and State University (Virginia Tech)* e consiste num compósito com conectividade 2-1 e configuração *multi-push-pull* L-L contendo como fase piezoelétrica o composto PZT e como fase magnetostriativa o Metglas. Estudos em amostras deste tipo foram já reportados por este grupo numa série de publicações recentes [56, 78, 117-121]. Em 2006, acoplamentos MEs gigantes latentes no modo de operação L-L (magnetização e polarização longitudinais) foram pela primeira vez libertados em compósitos laminados de Metglas/PZT/Metglas fazendo uso da estrutura de conectividade do tipo 2-1 [56]. Esta consiste numa camada de uma fase piezoelétrica/epoxy (de dimensões $40 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, no nosso caso) de fibras 1D orientadas ao longo do eixo longitudinal e laminada entre duas camadas finas 2D de uma fase magnetostriativa (de dimensões $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, no nosso caso). Cada piezofibra possui então várias unidades *push-pull* polarizadas alternadamente em direções longitudinais opostas ao longo do seu comprimento. Entre as três camadas da amostra existem filmes de polímero (*Kapton*®) isolador com elétrodos interdigitados. Coeficientes MEs muito elevados de ca. 22 V/cm.Oe (para $f = 1 \text{ kHz}$) foram já aqui identificados anteriormente no modo de operação L-L [56]. Estes foram atribuídos à transferência de tensão mecânica quase ideal na configuração *multi-push-pull* L-L, aos elevados coeficientes piezomagnético e de permeabilidade do Metglas e ao elevado coeficiente piezoelétrico de tensão (g_{ij}) característico da estrutura em fibras 1D.

Uma amostra do tipo mencionado acima contendo três camadas de Metglas, cada uma com $22 \mu\text{m}$ de espessura, coladas às duas faces de uma camada de fibras de PZT com espessura de $180 \mu\text{m}$, conforme mostrada em [117], foi então analisada por nós através do sistema de medição do efeito ME desenvolvido e exibido anteriormente na **Figura 10**. Aqui, medições do sinal ME em modo T-L (magnetização transversal e polarização longitudinal) foram feitas em função de um campo magnético de polarização H (com f constante) e da frequência f (com H constante) do campo de modulação e na ausência do eletroímã, tendo-se antes usado apenas as próprias bobinas de modulação para gerar campos H de até 100 Oe . Os resultados obtidos por estes dois métodos de medição surgem então representados na **Figura 19**.

Uma medição do coeficiente ME α_{E13} em função da frequência do campo de modulação, ao longo de toda a gama dos 10 Hz aos 102 kHz , e para um campo magnético de polarização aplicado constante de 20 Oe permitiu-nos verificar imediatamente a presença de um pico característico da ressonância eletromecânica (EMR) para um frequência próxima dos 31 kHz , conforme é mostrado no gráfico intercalado da **Figura 19 – a)**. Vimos também aqui que este pico está associado a coeficientes MEs gigantes de ca. $19,3 \text{ V/cm.Oe}$. Uma ressonância eletromecânica para o efeito ME inverso (coeficientes α_B de até $79,5 \text{ G/V}$) foi também já identificada para uma frequência próxima dos $29,6 \text{ kHz}$ numa amostra deste tipo (ver **Figura 4 – b)**) [78] o que comprova a boa exatidão associada ao nosso sistema de medição. Conforme indicamos anteriormente, a ressonância EMR coincide com a ressonância da constante dielétrica e ocorre quando um modo próprio mecânico da fase piezoelétrica é indiretamente excitado pelo campo magnético variável [80]. Esta ocorre quando a frequência da vibração elástica coincide com a frequência natural do sistema, que depende dos seus parâmetros efetivos e geometria, e dá origem a acoplamentos MEs ordens de grandeza mais intensos [22]. Por esta razão, a redução dos valores das frequências de ressonância características dos sistemas, geralmente de várias centenas de kHz [82-84], é muitas vezes desejável e pode ser conseguida com base numa série de métodos distintos [49, 86]. O

método mais simples consiste no entanto em aumentar as dimensões dos compósitos. De facto, para um dado corpo rígido é sabido que a ressonância mecânica ocorre para uma frequência de [122]: $f_r = (h/2l)\sqrt{E_Y/\rho'}$, onde E_Y é o módulo de Young do composto, ρ' a sua densidade mássica, l o comprimento do corpo ao longo do eixo de ressonância e h a ordem do modo harmónico. Daqui se vê que a frequência para a ressonância diminui com o aumento de l . Para o caso da nossa amostra, o seu comprimento longitudinal de $l = 80$ mm é bastante elevado comparativamente a outras amostras mais comuns o que nos permite prever a existência de uma ressonância EMR observada para frequências baixas, estando esta associada a um modo longitudinal de vibração.

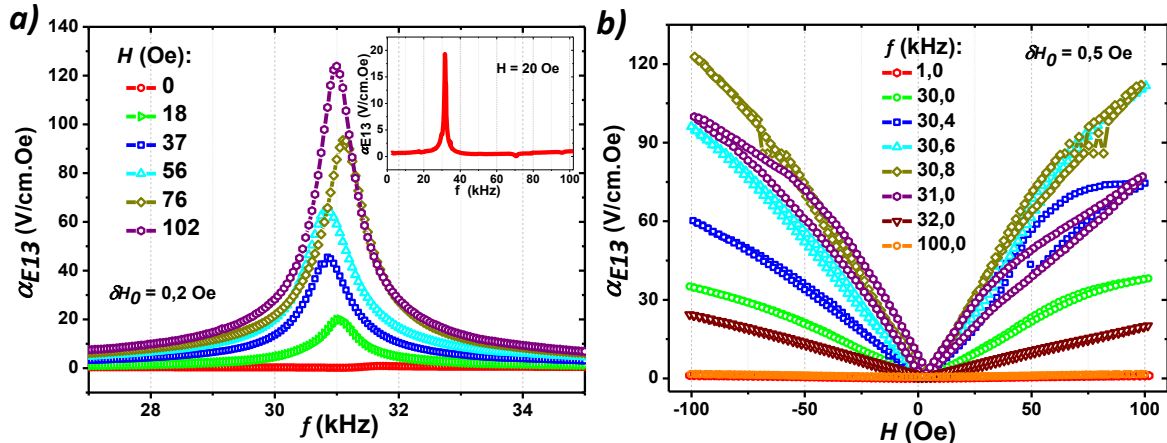


Figura 19 – Resultados das medições do coeficiente ME α_{E13} (modo T-L) para um compósito de Metglas/PZT/Metglas, com uma configuração do tipo *multi-push-pull* L-L, em função: **a)** da frequência f do campo de modulação alternado e **b)** do campo magnético de polarização H .

Os resultados de uma análise mais detalhada à ressonância eletromecânica para diferentes campos de polarização H aplicados são mostrados na **Figura 19 – a)**. Daqui se vê que a frequência para a ressonância tende a manter-se mais ou menos constante com a variação de H sendo o seu valor médio calculado de 31 kHz. Existe ainda uma tendência do pico da ressonância para se intensificar com o aumento do campo estático H até um valor máximo de 102 Oe. Este aumento está relacionado, como já sabemos, com o aumento do coeficiente piezomagnético do Metglas com H , pelo menos até este atingir um valor máximo de pico. Para um campo aplicado de 102 Oe conseguimos portanto identificar um coeficiente ME máximo gigante de $\alpha_{E13} \approx 123,8$ V/cm.Oe, em condições de ressonância eletromecânica, e que corresponde a um aumento de cerca de 113 vezes em relação ao mesmo coeficiente obtido para uma frequência de apenas 1 kHz.

Medições do acoplamento ME em modo T-L foram também realizadas em função do campo H e no sentido de tentar observar as curvas MEs características. Os resultados obtidos encontram-se representados na **Figura 19 – b)**. Aqui, verificamos a existência de variações características do coeficiente α_{E13} ao longo de H e para diferentes frequências de modulação. Estes coeficientes tendem naturalmente a aumentar com H até um valor máximo, que deverá estar próximo dos 100 Oe, e a partir daí a decrescer até 0. Estas curvas completas não foram no entanto observadas devido aos limites impostos ao campo máximo de polarização aplicável pelas bobinas de modulação. Podemos ainda assim verificar o grande aumento da magnitude destas curvas para frequências próximas da frequência para a ressonância EMR. Através dos gráficos da **Figura 19 – b)** vemos que a curva ME mais intensa está associada, conforme esperado, a uma frequência de $f = 30,8$ kHz próxima da para a ressonância. O máximo coeficiente ME aqui obtido foi calculado em $\alpha_{E13} \approx 122,8$ V/cm.Oe e para um campo H de 98,5 Oe. Por outro lado, as curvas correspondentes a frequências afastadas da ressonância ($f = 1$ kHz e $f = 100$ kHz) mostram acoplamentos MEs cerca de 100 vezes menos intensos que para o caso da ressonância. O máximo coeficiente α_{E13} obtido para um frequência de $f = 1$ kHz mostrou ainda assim ser bastante elevado apresentando este um valor de cerca de 1,1 V/cm.Oe. Em suma, todos os coeficientes MEs medidos para esta amostra mostraram ser de tal forma elevados que os efeitos resultantes da indução eletromagnética no suporte, produzindo forças eletromotrizes de até 9,2 mV/Oe (511 mV/cm.Oe para uma espessura de 0,18 mm) a 100 kHz, se tomam negligenciáveis em comparação. Notamos ainda que o composto em questão foi operado em modo T-L (magnetização transversal), não correspondendo este ao modo ótimo L-L (magnetização longitudinal) para a transferência de tensão entre fases laminadas, podendo ser por isso de esperar coeficientes MEs máximos ainda maiores na configuração L-L [56]. Os campos H necessários para atingir estes máximos

deverão também ser reduzidos devido à diminuição dos efeitos da desmagnetização na amostra orientada de forma longitudinal em relação ao campo aplicado [77].

Algumas das particularidades das curvas MEs mostradas na **Figura 19 – b)** são as suas reduzidas histereses no campo H e os reduzidos campos H para o máximo acoplamento ME. Estas duas características estão relacionadas com a natureza magnetostritiva da fase Metglas. Esta possui de facto uma reduzida histerese e um máximo coeficiente piezomagnético de $q_{33} \approx 4,0$ ppm/Oe para um campo de apenas ca. 8 Oe [53, 56]. Indicamos aqui que o surgimento de aparentes histereses e de características ligeiramente assimétricas nas curvas MEs mostradas estão na realidade relacionados com tempos de medição demasiado curtos, empregues devido a um aquecimento rápido das bobinas de modulação para correntes elevadas, e portanto com uma não estabilização completa do sinal ME em cada ponto. O facto de os campos H necessários para atingir os máximos coeficientes α_{E13} (ca. 100 Oe) serem ainda assim significativamente mais elevados que os 8 Oe previstos para uma lâmina de Metglas provém por um lado dos efeitos da desmagnetização na lâmina orientada transversalmente em relação ao campo aplicado e por outro das múltiplas camadas de lâminas de Metglas usadas na amostra (três lâminas). Para tentar explicar esta última condição em maior detalhe indicamos que, estudos realizados anteriormente em compósitos laminados de Metglas/PZT/Metglas, onde um número variável de lâminas finas (entre 1 e 12) de Metglas (com espessura de 30 μm) foram coladas entre si através de resina de epoxy e a superfícies opostas do PZT (com espessura de 0,5 mm), mostraram um aumento do coeficiente ME transversal e correspondente campo de polarização H para o máximo acoplamento com o aumento do número de lâminas [118]. Um coeficiente máximo de aproximadamente $\alpha_{E31} \approx 550$ mV/cm.Oe foi aqui identificado para um número ótimo de lâminas igual a 9 o qual garante uma boa transferência de tensão elástica entre as várias camadas de Metglas e o PZT. Aumentando o número de lâminas, o número de camadas de epoxy é também aumentado. A magnetostrição das lâminas de Metglas é então estrangida pelas camadas de epoxy entre estas quando o compósito é colocado sobre um campo magnético aplicado. Assim, o aumento do campo magnético H necessário para maximizar o coeficiente ME com o aumento do número de lâminas foi atribuído a este estrangimento. Um campo de ca. 100 Oe para o máximo coeficiente foi aqui observado em particular para o caso de 5 camadas de Metglas usadas. Este valor encontra-se assim próximo do obtido por nós para uma amostra do mesmo tipo com 3 camadas de Metglas.

Conduindo para a amostra de Metglas/PZT/Metglas com configuração do tipo *multi-push-pull* L-L, conseguimos medir aqui coeficientes MEs elevadíssimos de até $\alpha_{E13} \approx 123,8$ V/cm.Oe e sobre condições de ressonância eletromecânica a uma frequência relativamente reduzida de apenas $f = 31$ kHz. Compósitos deste tipo têm sido muito estudados nos últimos tempos e particularmente pelo grupo do *Virginia Tech*. Estes estudos têm assim induído a investigação da influência de uma série de parâmetros como o arranjo estrutural, fração volumétrica entre fases distintas, o acoplamento entre camadas e magnitude de campos magnéticos e elétricos externos na maximização do acoplamento ME e sensibilidade magnética, assim como na minimização do ruído magnético associado às heteroestruturas MEs [117, 119-121]. Estas configurações são intensamente exploradas principalmente pelas suas promissoras futuras aplicações em sensores, primariamente de campo magnético *ac* e *dc*, de baixo custo, elevada sensibilidade de até 0,6 nT, tamanho reduzido, elevada eficiência energética, reduzido limite de ruído magnético, elevado poder de rejeição do ruído externo coerente e funcionando à temperatura ambiente.

3.2. Compósito ME laminado de Metglas/LiNbO₃/Metglas

Numa segunda parte do trabalho de investigação procurou-se iniciar o estudo das características do acoplamento ME em compósitos bifásicos fazendo uso do composto LiNbO₃ como fase piezoelétrica. Esta investigação é motivada principalmente pela procura por novas fases piezoelétricas livres de chumbo que poderão servir como alternativa ao PZT (composto mais comumente usado) para aplicações em compósitos MEs e que se tem intensificado nos últimos anos [24]. No caso particular do LiNbO₃ com coeficiente piezoelétrico otimizado, este poderá oferecer ainda aqui como vantagens uma elevada temperatura de Curie ($T_C \approx 1210$ °C) e uma resposta piezoelétrica altamente linear e não histerética comparativamente ao PZT [98, 101]. No entanto, existem atualmente ainda poucos estudos dedicados à observação de propriedades MEs em compósitos contendo o composto puro de LiNbO₃ [103, 104].

Para iniciar esta investigação começámos assim por sintetizar uma amostra protótipo contendo três camadas de composição Metglas/LiNbO₃/Metglas tendo posteriormente realizado várias análises ao seu efeito ME direto. Aqui, um monocristal de LiNbO₃ comercial (*The Roditi International Corporation Ltd*®) cortado com um ângulo de 41° em relação ao eixo cristalino Y (41°-cut LiNbO₃) e de dimensões ≈ 4 mm x ≈ 4 mm x 0,5 mm foi envolvido por duas faixas de Metglas 2605SA1 comercial (*Hitachi Metals Ltd*®) com 23,368 μm de espessura. As várias camadas foram aqui unidas entre si

fazendo apenas uso de supercola convencional. A **Figura 20 – a)** mostra o ângulo θ de corte em relação ao eixo Y no cristal de LiNbO_3 representado no sistema cartesiano XYZ usado para descrever as suas propriedades tensoriais.

Do ponto de vista da modelação teórica, o acoplamento ME em materiais compósitos consiste numa propriedade de produto entre a natureza magnetostriativa ($\partial S_k/\partial H_j$) e piezoelétrica ($\partial P_i/\partial S_k$) de fases distintas podendo ser este representado na forma [5]: $\alpha_{ij} = k_c(\partial P_i/\partial H_j) = k_c(\partial P_i/\partial S_k)(\partial S_k/\partial H_j) = k_c d_{ik} q_{jk}$. Isto indica que o acoplamento ME será favorecido por coeficientes piezoelétricos (d_{ij}), piezomagnéticos (q_{ij}) e por fatores de acoplamento (k_c) elevados. Uma análise mais detalhada leva à derivação das equações (1.5) e (1.6) para os coeficientes MEs dinâmicos de tensão longitudinal (α_{E33}) e transversal (α_{E31}). Daqui se vê que ambos estes modos dependem do coeficiente piezoelétrico transversal (d_{31}) e que o modo longitudinal tem origem na magnetostrição transversal (q_{31}) enquanto o efeito transversal resulta das magnetostrições longitudinais (q_{11} e q_{21}). As relações entre os dois tipos de acoplamento ME e os vetores campo elétrico (E_i), campo magnético (H_j) e tensor deformação (S_{kl}) correspondentes a cada coeficiente piezoelétrico/piezomagnético interveniente surgem então representadas na **Figura 20 – b)**. Em conclusão, sabemos que um coeficiente piezoelétrico d_{31} elevado é essencial para que se possam obter acoplamentos MEs elevados. Para o caso de um cristal de LiNbO_3 cortado na direção Z , este coeficiente é infelizmente bastante reduzido. Valores para os coeficientes conhecidos são aqui de [45]: $d_{24} \approx 71$ pC/N, $d_{21} = -d_{22} \approx -21$ pC/N, $d_{31} \approx -0,9$ pC/N e $d_{33} \approx 6$ pC/N, reduzidos em comparação com os observados para o PZT [14]: $d_{31} \approx -175$ pC/N e $d_{33} \approx 400$ pC/N. Ainda assim, os cristais de LiNbO_3 podem oferecer propriedades piezoelétricas úteis quanto cortados em direções ótimas. Assim, para um cristal cortado perpendicularmente ao seu eixo Y verifica-se que o efeito piezoelétrico ao longo da espessura da camada deixa de ser representado por d_{31} e passa antes a ser descrito pelo coeficiente mais intenso d_{21} . É este então o coeficiente que passa a figurar nas equações para o cálculo dos acoplamentos MEs α_{E33} e α_{E31} . Através de uma mudança do sistema de coordenadas é possível mostrar que um certo ângulo de corte θ em relação ao eixo Y permite melhorar ainda mais o coeficiente piezoelétrico ao longo da espessura do cristal através da combinação de coeficientes em várias direções [100]. A relação entre este ângulo θ e os coeficientes piezoelétricos d_{22} ($= -d_{21}$) e d_{24} é mostrada na **Figura 20 – c)**. Por aqui, vemos que o ângulo ótimo calculado para maximizar o coeficiente d_{21} ao longo da espessura foi determinado como sendo de ca. $38,9^\circ$ [98]. Portanto, foi por esta razão que o cristal de LiNbO_3 adquirido foi escolhido com um corte de 41° em relação ao eixo Y . Este valor está próximo do ângulo calculado para o máximo coeficiente e, conforme assinalado por um círculo a vermelho na figura, deverá garantir um efeito piezoelétrico otimizado para fora do plano correspondente a uma constante de $d_{21} \approx -38$ pC/N [98], que ainda assim é cerca de 4,6 vezes inferior aos $d_{31} \approx -175$ pC/N para o PZT [14].

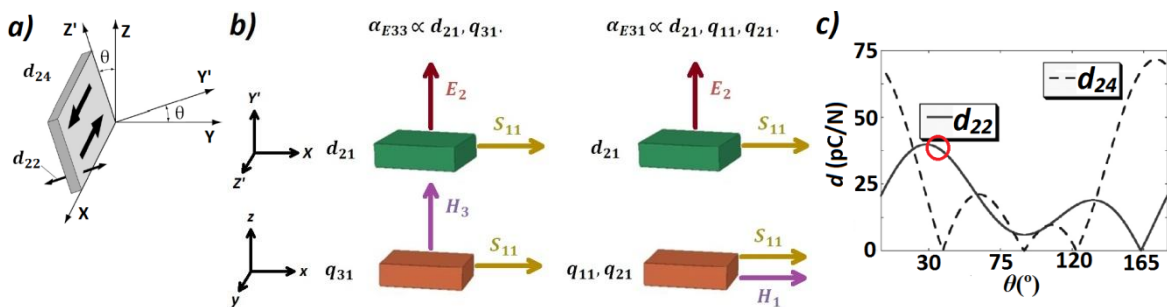


Figura 20 – a) Representação da orientação do cristal de LiNbO_3 quando cortado segundo um certo ângulo θ em relação ao eixo Y . Aqui, o eixo modificado Y' passa a ser perpendicular ao plano enquanto os eixos X e Z' (rodado de θ em relação ao eixo Z inicial correspondente ao eixo c cristalino do composto) são paralelos ao plano. Adaptado de [98, 101]; **b)** Relações entre os dois tipos de acoplamento ME (longitudinal, α_{E33} e transversal, α_{E31}) e os vetores campo elétrico (E_i), campo magnético (H_j) e tensor deformação (S_{kl}) correspondentes a cada coeficiente piezoelétrico/piezomagnético interveniente nesse modo (d_{21} e q_{31} em α_{E33} , e d_{21} , q_{11} e q_{21} em α_{E31}). Os blocos a verde representam aqui a fase piezoelétrica enquanto os blocos a vermelho indicam a fase magnetostriativa; **c)** Variação da magnitude dos coeficientes piezoelétricos do LiNbO_3 ao longo da espessura Y' ($d_{22} = -d_{21}$) e de corte (d_{24}) com o ângulo θ . Adaptado de [98, 101].

O Metglas, por outro lado, foi escolhido como fase magnetostriativa devido aos seus elevados coeficientes piezomagnéticos de: $q_{33} \approx 4$ ppm/Oe [53, 56] e $q_{11} + q_{12} \approx 1,5$ ppm/Oe [57]. Para além disso, sabemos que a sua elevadíssima permeabilidade ($\mu_r > 40.000$) garante uma elevada concentração de fluxo magnético e uma saturação da

sua magnetização e magnetostricção a campos magnéticos muito reduzidos (≈ 8 Oe) [14]. Este material constitui assim um composto ferromagnético mole, com reduzida histerese, no qual as fronteiras dos domínios magnéticos se movem facilmente. Todas as características mencionadas aqui são por conseguinte vantajosas para a obtenção de coeficientes de acoplamento MEs elevados em compósitos incorporando esta fase.

Podemos agora tentar obter uma estimativa para a máxima magnitude do coeficiente de tensão ME transversal (α_{E31}) espectável para este compósito através da resolução da equação (1.6). Os parâmetros aqui usados foram então, para o LiNbO_3 : $d_{21} = -38$ pC/N [98], $\epsilon_{22} = \epsilon_{11} = 85,2 \epsilon_0$, $p_{S11} = 5,78 \times 10^{-12}$ m²/N e $p_{S13} = -1,47 \times 10^{-12}$ m²/N [45], onde o índice $j = 3$ na expressão original foi substituído por 2 uma vez que é este o eixo (Y) que está aproximadamente associado à direção paralela à espessura do cristal como mostrámos na **Figura 20 – a)**, e para o Metglas: $q_{11} + q_{12} = 1,5$ ppm/Oe [57], $m_{S11} = 10 \times 10^{-12}$ m²/N e $m_{S12} = 5,2 \times 10^{-12}$ m²/N [118]. A fração volúmica da fase magnética é por sua vez $f = 0,0467$ (razão entre espessuras = $0,023368$ mm/ $0,5$ mm). Assumindo um acoplamento mecânico perfeito entre camadas ($k_c = 1$) pre vemos assim a possibilidade da existência de um acoplamento ME transversal máximo gigante de ca. $2,32$ V/cm.Oe. Temos no entanto em atenção que o modelo aqui usado apresenta algumas limitações de aplicabilidade uma vez que este foi desenvolvido tendo em conta condições de operação quase-estáticas (baixas frequências) e a existência de apenas duas fases laminadas e de condições de fronteira livres.

Depois de preparada a amostra compósita em sanduiche de Metglas/ LiNbO_3 /Metglas, passámos então à análise da sua resposta ME através de medições do efeito direto. Com base no sistema desenvolvido e descrito anteriormente obtivemos assim os resultados mostrados nas **Figuras 21 – a)**, onde as bobinas de modulação foram usadas isoladamente para produzir campos de polarização H de até 100 Oe e **b)**, onde o eletroímã do espectrómetro de EPR foi usado para gerar campos mais elevados de até 500 Oe. Ambas estas figuras mostram então curvas histeréticas de tensão, devidas ao efeito ME direto, das e com formas variáveis e dependentes da frequência f do campo de modulação. Indicamos também que os efeitos da indução eletromagnética foram filtrados destes dados através dos métodos de Correção 1 (para $f > 200$ Hz) e 2 (para $f \leq 200$ Hz). Como é possível distinguir na **Figura 21 – b)**, o coeficiente transversal α_{E31} aumenta com o campo H até um valor máximo seguido de um decréscimo até zero. Este comportamento resulta do facto de este fator ser proporcional a coeficientes piezomagnéticos da forma: $q_{ij} = \partial \lambda_j / \partial H_i$ (onde λ_j é a deformação magnetostriativa), conforme vimos pela equação (1.6), e portanto seguir a curva da derivada da magnetostrição no campo H . As curvas mostradas nas duas figuras demonstram uma variação equivalente com a frequência f sendo que os máximos coeficientes medidos de ca. $16,2$ mV/cm.Oe foram obtidos para campos H de ca. 100 Oe, tal como para o caso da amostra analisada anteriormente de Metglas/PZT/Metglas, e frequências f de 1 kHz. Estes acoplamentos mostraram ser ainda assim muito inferiores aos valores máximos esperados. Para frequências menores e maiores que esta observam-se máximos coeficientes mais reduzidos. Aqui, um máximo α_{E31} de ca. $0,6$ mV/cm.Oe foi medido para $f = 20$ Hz e de ca. $10,2$ mV/cm.Oe para $f = 50$ kHz, sendo que o campo H para estes máximos se desloca aproximadamente para os 115 Oe.

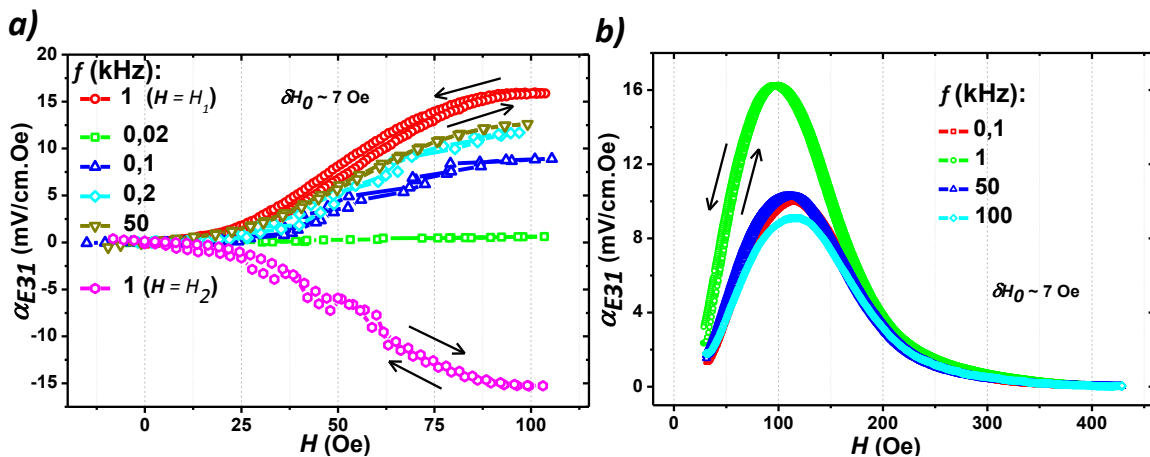


Figura 21 – Curvas MEs corrigidas mostrando as variações dos coeficientes transversais α_{E31} com o campo de polarização H para a amostra compósita de Metglas/ LiNbO_3 /Metglas. O campo H foi aqui gerado: **a)** pelas bobinas de modulação e **b)** pelo eletroímã.

Assim, vemos que a magnitude do efeito ME, para $H = 100$ Oe, deverá aumentar rapidamente com a frequência até um máximo em $f \approx 1$ kHz seguindo-se um decréscimo de pequeno decive para frequências superiores. Isto é confirmado

pela curva de varrimento da frequência de modulação corrigida (pelo método 1) mostrada na **Figura 22 – a)**, para a qual a amostra foi sujeita a um campo de polarização estático de 100 Oe. Uma característica das respostas ME mostradas são os campos H para o máximo acoplamento bastante superiores aos 8 Oe esperados para o Metglas [14]. Isto pode ter-se devido, como vimos para o caso da amostra de Metglas/PZT/Metglas, a constrangimentos nas lâminas de Metglas produzidos pelas camadas de cola intermédias [118]. A **Figura 21 – a)** mostra também duas curvas MEs (a vermelho e magenta) obtidas para a mesma frequência f de 1 kHz mas com a amostra orientada de tal forma que o vetor do campo magnético H externo fosse perpendicular a superfícies laterais distintas ($H = H_1$ ou H_2). O que vimos aqui foi o surgimento de efeitos MEs de igual magnitude nos dois casos mas desfasados entre si de 180° . Isto seria de esperar uma vez que, como podemos ver pela **Figura 20 – b)**, quando um campo H é aplicado na direção do eixo x do Metglas este gera uma deformação S_{11} ao longo deste eixo positiva (porque $q_{11} + q_{12} > 0$). Como o volume total da amostra é aproximadamente conservado nesta deformação, esta terá de sofrer alguma contração ao longo da face oposta perpendicular a y ($S_{22} < 0$). A deformação total resultante é então transmitida à fase piezoelétrica induzindo-se uma certa polarização, descrita pelo termo d_{21} , num dado sentido. Por outro lado, se o campo H for aplicado na direção do eixo y do Metglas, uma deformação S_{22} positiva será produzida induzindo uma deformação S_{11} negativa e portanto uma polarização na fase piezoelétrica num sentido oposto ao inicialmente verificado. Por aqui se vê que de facto os sinais MEs esperados deveriam estar em oposição de fase.

A **Figura 22 – b)** demonstra uma comparação entre duas medições feitas para a mesma amostra com $f = 1$ kHz e em modo transversal (α_{E31}) e longitudinal (α_{E33}). Aqui, observamos curvas com a mesma forma para ambos os modos e verificamos que o máximo coeficiente de tensão obtido para o modo longitudinal decai aproximadamente para os 2,6 mV/cm.Oe, cerca de 16% do valor medido para o modo transversal, e que este é apenas alcançado para um campo H de ca. 700 Oe. Estes coeficientes superiores para o modo transversal são sempre espectáveis uma vez que os coeficientes piezomagnéticos são, em geral, mais intensos para campos magnéticos aplicados na direção do plano (q_{11} e q_{21} maiores) que para campos transversais ao plano (q_{31} menor) [74, 76]. O desvio dos campos H para os máximos coeficientes pode, por outro lado, ser explicado com base no fenómeno da desmagnetização, resultante da formação de polos magnéticos fictícios na superfície do material, e que gera um campo de desmagnetização especialmente intenso quando o campo H é perpendicular à superfície [77].

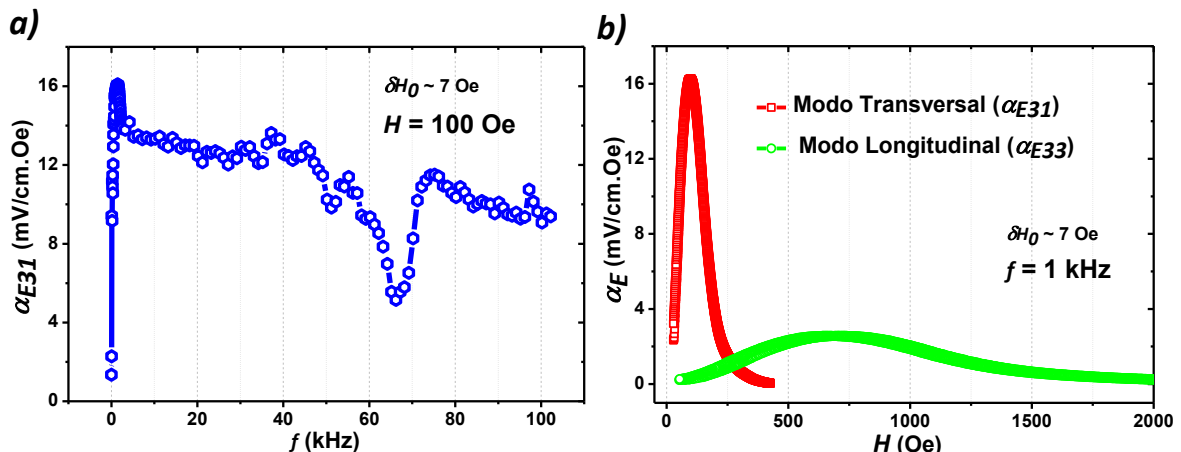


Figura 22 – Curvas de acoplamento ME corrigidas medidas para o compósito em sanduíche de Metglas/LiNbO₃/Metglas em função: **a)** da frequência f do campo de modulação e na presença de um campo de polarização estático de $H = 100$ Oe e **b)** do campo H , com uma frequência $f = 1$ kHz constante e com o vetor do campo magnético aplicado perpendicularmente (modo transversal) ou paralelamente (modo longitudinal) ao plano da amostra.

Em suma, através destas medições comprovamos a possibilidade da geração de efeitos MEs significativos em compósitos fazendo uso do LiNbO₃ como fase piezoelétrica. Cristais deste composto cortados sobre uma direção ótima para a obtenção de uma forte natureza piezoelétrica foram aqui empregues. Apesar disto, no final a magnitude máxima para o coeficiente ME medido de $\alpha_{E31} \approx 16,2$ mV/cm.Oe mostrou ser muito inferior ao valor espectável teórico calculado de $\alpha_{E31} \approx 2,32$ V/cm.Oe considerando um acoplamento mecânico perfeito entre camadas ($k_c = 1$). Este é também bastante mais reduzido que outros coeficientes reportados recentemente para compósitos com uma fase de Metglas e que induzem: $\alpha_{E31} \approx 390$ mV/cm.Oe, numa amostra de Metglas/PVDF [123], $\alpha_{E31} \approx 73$ mV/cm.Oe, em Metglas/PZNT/Metglas [124], $\alpha_{E31} \approx 470$ -550 mV/cm.Oe, para Metglas/PZT/Metglas [118, 125] e $\alpha_{E13} \approx 42$ V/cm.Oe,

para Metglas/PMN-PT/Metglas com conectividade do tipo 2-1 [126]. Partindo dos resultados obtidos, e regressando à equação (1.6), vemos que este coeficiente medido deverá corresponder a uma constante de acoplamento de apenas $k_c \approx 0,01\%$. Isto demonstra claramente a existência de um acoplamento interfacial entre as fases magnetostriativas e piezoelétrica muito afastado do seu caso ideal. Isto deverá ter tido origem na utilização de cola convencional na unificação da estrutura. Como havíamos visto anteriormente, qualquer imperfeição nas interfaces leva a uma degradação da transferência de tensões entre camadas e portanto a um pior acoplamento ME [72]. A cola não é de facto o meio mais eficaz para a transferência de energia elástica entre as lâminas do compósito devido à sua elevada rigidez, porosidade e espessura. Desta forma, percebemos a necessidade futura da implementação de um método mais sofisticado para a assemblagem dos compósitos. Este poderá passar pela colagem das camadas a frio com epoxy [68] ou pelas técnicas de *tape-casting* [66] ou de prensagem a quente [69]. Outra alternativa seria o início do estudo de compósitos nanoestruturados com a deposição de filmes-finos magnetostriativos sobre substratos de LiNbO_3 . Aqui, as várias fases são combinadas a um nível atómico podendo reduzir-se assim significativamente as perdas interfaciais [13]. De qualquer forma, a grande diferença aqui verificada entre os acoplamentos MEs máximos medidos e os seus valores espectáveis sugerem fortemente a existência de um enorme potencial para o melhoramento das respostas MEs observadas através da otimização das condições de acoplamento interfacial.

4. Conclusão

Em sumário, neste trabalho procedemos primariamente à construção e desenvolvimento de um sistema experimental para a medição do efeito ME dinâmico direto, através da técnica do Lock-in, e em função de um campo magnético de polarização H ou de uma frequência f de um campo magnético de modulação. Por conseguinte, numa primeira fase de planeamento e projeção desenhamos e construímos uma cavidade contendo duas bobinas de modulação com a configuração das bobinas de Helmholtz. Para determinar os seus parâmetros geométricos mais desejáveis fizemos previamente uma análise teórica de forma a antever o seu comportamento magnético e eletrónico espectável. Assim, para garantir um bom compromisso entre uniformidade do campo magnético gerado e limites da sua magnitude (campos H desejáveis de até ca. 105 Oe e amplitudes de modulação δH_0 de até ca. 8,3 Oe e com frequências de até 102 kHz), fabricámos duas bobinas com raio $R_b = 13$ mm, comprimento $l = 15$ mm e $N = 120$ espiras. Estas bobinas foram também ligadas entre si eletricamente em paralelo uma vez que esta configuração permite a indução de campos mais intensos fazendo uso de menores diferenças de potencial de alimentação. Numa segunda parte de calibração das bobinas, já com a cavidade completamente montada, realizámos várias medições ao circuito das bobinas e nomeadamente de forma a se obterem as relações funcionais entre: i) amplitude de corrente, tensão e frequência e, ii) corrente e campo magnético gerado. A partir destes dados obtidos conseguimos assim estimar uma indutância de $L \approx 0,704$ mH para cada bobina e uma resistência de $R_{eq} \approx 1,62$ Ω para o circuito completo. O fator de conversão corrente/campo mostrou também ser de ca. 33,8 Oe/A. Através das curvas de calibração alcançámos assim um conhecimento sobre os valores dos parâmetros a variar durante o controlo remoto do processo de medição. Depois de assemblado o arranjo experimental completo e desenvolvidos os programas informáticos de controlo das medições, capazes de guiar simultaneamente um gerador de funções, multímetro digital, gaussímetro e amplificador de potência, entrámos numa fase de testagem e otimização do sistema. Aqui, conduímos a possibilidade da indução de campos de modulação com amplitudes de até pelo menos 8 Oe, e frequências de até 102 kHz, e com variações de amplitude nunca superiores a 0,05 Oe ao longo de todas as frequências varridas. Demostrámos também a possibilidade de medições remotas do efeito ME direto em função de um campo magnético de polarização de até 120 Oe, quando produzido apenas pelas bobinas de modulação, ou de até 15 kOe, quando gerado pelo eletroímã exterior à cavidade. Numa parte de caracterização das medições MEs em si, verificámos a existência de uma diferença de potencial gerada magneticamente resultante do efeito de indução eletromagnética de Faraday. Esta tensão aumenta de forma linear com a frequência f e mostrou poder chegar aos 9,2 mV/Oe para $f = 100$ kHz, sendo por isso de extrema importância a sua remoção dos resultados experimentais. Para isso, testámos dois métodos computacionais de filtragem da indução eletromagnética fazendo uso de duas medições sucessivas, uma prévia de referência e uma posterior a ser corrigida, e das relações de fase e amplitude entre os vários sinais presentes nos dois casos. Um método de correção em particular, baseado apenas na comparação entre as fases das duas medições, mostrou ser de simples aplicação e exibir uma boa filtragem pelo menos a frequências não demasiadamente reduzidas (≥ 500 Hz). Para estender a eficácia deste método às menores frequências, um desenvolvimento futuro poderá ser a construção de um dispositivo eletrónico que possa

ser usado para gerar uma tensão com frequência e fase iguais às da corrente que atravessa as bobinas e, portanto, que permita a utilização deste sinal, com fase invariante na frequência, como referência para o Lock-in. Várias medições de teste para uma dada amostra demonstraram uma boa precisão (repetibilidade) associada ao sistema e uma boa resolução no que toca à deteção de um sinal ME em função de H . O mínimo sinal ME identificável foi assim calculado como possuindo uma amplitude de ca. $8 \mu\text{V/Oe}$, para $f = 1 \text{ kHz}$, ou ca. $60 \mu\text{V/Oe}$, para $f = 50 \text{ kHz}$. Assim, em resumo, conseguimos neste trabalho desenvolver um espectrómetro para a realização de medições MEs em função de H ou f e capaz de filtrar efeitos de indução eletromagnética e de distinguir os coeficientes MEs mais comumente observados na prática.

Numa parte experimental subsequente medimos os coeficientes MEs diretos em modo T-L para um compósito ME trifásico laminado fornecido de Metglas/PZT/Metglas com condutividade 2-1 e configuração *multi-push-pull*. Isto foi feito com o objetivo de observar e estudar o comportamento ME em compostos com um acoplamento caracteristicamente elevado e de verificar a resposta do sistema de medição desenvolvido. Assim, nas medições conseguimos identificar picos intensos de ressonância eletromecânica para frequências relativamente reduzidas, devidas às elevadas dimensões da amostra, de ca. 31 kHz . O facto de estas frequências terem mostrado valores próximos dos reportados por outros grupos para a mesma amostra contribui para constatar a boa exatidão experimental associada ao nosso sistema desenvolvido. Coeficientes MEs máximos gigantes de $\alpha_{E13} \approx 123,8 \text{ V/cm.Oe}$ foram assim observados para esta ressonância e com campos de polarização aplicados de ca. 100 Oe , tendo estes mostrado ser ca. 113 vezes superiores aos obtidos fora das condições de ressonância ($\alpha_{E13} \approx 1,1 \text{ V/cm.Oe}$ para $f = 1 \text{ kHz}$).

Numa outra fase procurou-se iniciar o estudo das características do acoplamento ME em compósitos bifásicos fazendo uso do composto LiNbO_3 como fase piezoelétrica. Para isso produzimos uma amostra protótipo laminada compacta de Metglas/ LiNbO_3 /Metglas, com a união de um monocristal de LiNbO_3 , cortado numa direção favorável à obtenção de um comportamento piezoelétrico ótimo, e de uma fase de Metglas, de elevado coeficiente piezomagnético, assemblados entre si apenas com a ajuda de supercola convencional. Das medições MEs conseguimos então verificar coeficientes máximos de $\alpha_{E31} \approx 16,2 \text{ mV/cm.Oe}$, para campos H de ca. 100 Oe e $f = 1 \text{ kHz}$, no modo de operação transversal, e de $\alpha_{E33} \approx 2,6 \text{ mV/cm.Oe}$, para campos H de ca. 700 Oe e $f = 1 \text{ kHz}$, no modo de operação longitudinal. A observação de efeitos MEs neste compósito permitiu-nos portanto conduzir a possibilidade da utilização do composto LiNbO_3 em compósitos MEs livres de chumbo, com elevada temperatura de operação e uma resposta ME altamente linear e não histerética. Os coeficientes medidos mostraram ainda assim ser bastante inferiores aos valores máximos espectáveis ($\alpha_{E31} \approx 2,32 \text{ V/cm.Oe}$) e isto devido aos poucos cuidados tidos na agregação desta amostra de protótipo. Um método de colagem das lâminas mais sofisticado deverá, no entanto, poder ser usado no sentido de libertar o grande potencial ME deste tipo de compósitos.

Um desenvolvimento futuro para o sistema de medição ME será o fabrico de duas bobinas maiores, externas à cavidade, para a geração de um campo de polarização estático H mais intenso. Estas deverão possuir um raio de $R_b \approx 45\text{-}55 \text{ mm}$, comprimento de $l \approx 40\text{-}50 \text{ mm}$ e $N \approx 1500\text{-}2000$ espiras, de forma a produzirem campos magnéticos de pelo menos 500 Oe . O campo dc aqui gerado deverá ser então controlado, de forma remota, pelo mesmo amplificador de potência e gerador de funções em simultâneo com o campo ac das bobinas de modulação. Um condensador de elevada capacidade poderá ser usado para filtrar a componente dc da tensão que chega às bobinas de modulação sendo que a grande indutância resultante das bobinas externas, comparativamente muito superior à indutância das bobinas de modulação, será suficiente para filtrar a componente ac que aí chega mesmo a frequências não muito elevadas. Assim, deveremos ficar na posse de um sistema completo para a medição do efeito ME direto totalmente independente do espectrómetro de EPR. Outro desenvolvimento futuro poderá passar pela construção de um novo suporte de amostras fazendo uso de um cabo coaxial de baixo ruído e no sentido de aumentar ainda mais a resolução do sistema face à deteção de sinais MEs.

Na componente da investigação, o próximo passo será, à partida, a síntese de amostras nanocompósitas laminadas MEs por deposição física (*sputtering*) de filmes-finos de Metglas sobre substratos piezoelétricos de LiNbO_3 e PMN-PT e subsequente estudo das suas propriedades de acoplamento ME. Outros compósitos compactos poderão também ser produzidos fazendo uso das fases magnetostrições de Metglas ou Terfenol-D e piezoelétricas de LiNbO_3 , PZT ou PMN-PT, unidas entre si por uma resina de epoxy. Daqui se espera, em primeiro lugar, analisar as vantagens e desvantagens do acoplamento ME em compósitos com LiNbO_3 monocristalino, cortado de forma ótima, face aos compostos geralmente mais usados de PZT e PMN-PT e suas perspetivas como possíveis alternativas livres de chumbo a estes últimos.

Para além das medições do efeito ME direto estudadas aqui, outro tipo de análises MEs aplicadas em estudos futuros poderão incluir medições dos deslocamentos das linhas de absorção de ressonância ferromagnética produzidos por campos elétricos de magnitudes variáveis aplicados às amostras. A cavidade ME construída poderá também ser testada no sentido de verificar as possibilidades de esta poder vir a ser usada em medições do efeito ME inverso. Aqui, o cabo do suporte de amostras seria usado para aplicar um sinal de tensão, produzido pelo gerador de funções, à amostra sendo depois as bobinas de modulação, ligadas ao amplificador de Lock-in, usadas como bobinas de captação do sinal elétrico nelas induzido pelo campo magnético alternado produzido magnetoelétricamente pela amostra. Adicionalmente, todos os métodos de medição referidos acima poderão ser ainda realizados em função da temperatura.

Referências

- [1] P. Debye, *Z. Phys.* **36**(4), 300-301 (1926). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01557844>
- [2] T. H. O'Dell, *The Electrodynamics of Continuous Media*, North-Holland, Amsterdam (1970).
- [3] L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media, Second Edition: Volume 8 (Course of Theoretical Physics)*, Butterworth-Heinemann (1984).
- [4] M. Fiebig, N. A. Spaldin, *Eur. Phys. J. B* **71**(3), 293-297 (2009). <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2009-00266-4>
- [5] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103**(3), 031101 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2836410>
- [6] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**(8), R123-R152 (2005). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
- [7] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **442**(7104), 759-765 (2006). <http://dx.doi.org/10.1038/nature05023>
- [8] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**(1), 13-20 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1804>
- [9] R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**(1), 21-29 (2007). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1805>
- [10] R. Ramesh, *Nature* **461**(7268), 1218-1219 (2009). <http://dx.doi.org/10.1038/4611218a>
- [11] N. A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* **309**(5733), 391-392 (2005). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1113357>
- [12] M. Bichurin, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Electroceram* **19**(4), 243-250 (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9058-x>
- [13] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.-W. Nan, *NPG Asia Mater.* **2**(2), 61-68 (2010). <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>
- [14] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**(2), 351-358 (2008). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x>
- [15] S. Picozzi, C. Ederer, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**(30), 303201-303237 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/30/303201>
- [16] M. Vopsariou, J. Blackburn, M. G. Cain, *MRS Proceedings* **1161**, 1161-105-04 (2009). <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-1161-105-04>
- [17] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H.-E. Kim, *J. Electroceram* **8**(2), 107-119 (2002). <http://dx.doi.org/10.1023/a:1020599728432>
- [18] R. C. Kambale, D.-Y. Jeong, J. Ryu, *Adv. Cond. Matter Physics* **2012**, 824643 (2012). <http://dx.doi.org/10.1155/2012/824643>
- [19] G. Lawes, G. Srinivasan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**(24), 243001 (2011). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/243001>
- [20] G. Srinivasan, *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 153-178 (2010). <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104459>
- [21] L. W. Martin, R. Ramesh, *Acta Mater.* **60**(6-7), 2449-2470 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.024>
- [22] S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland, *J. Electroceram* **19**(1), 149-166 (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9042-5>
- [23] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, *Adv. Mater.* **23**(9), 1062-1087 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100363>
- [24] M. Bichurin, V. Petrov, A. Zakharov, D. Kovalenko, S. C. Yang, D. Maurya, V. Bedekar, S. Priya, *Materials* **4**(4), 651-702 (2011). <http://dx.doi.org/10.3390/ma4040651>
- [25] R. Grössinger, G. V. Duong, R. Sato-Turtelli, *J. Mag. Mag. Mat.* **320**(14), 1972-1977 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.031>
- [26] Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**(10), 911-951 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-009-9924-1>
- [27] T. H. O'Dell, *Phil. Mag.* **8**(87), 411-418 (1963). <http://dx.doi.org/10.1080/14786436308211142>
- [28] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, D. A. Filippov, G. Srinivasan, *Magnetolectric effect in composite materials (em russo)*, Veliki Noogorod (2005).
- [29] W. F. Brown Jr., R. M. Hornreich, S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **168**(2), 574-577 (1968). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.168.574>
- [30] N. A. Spaldin, R. Ramesh, *MRS Bull.* **33**, 1047-1050 (2008). <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2008.224>
- [31] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**(29), 6694-6709 (2000). <http://dx.doi.org/10.1021/jp000114x>
- [32] J.-P. Rivera, *Eur. Phys. J. B* **71**(3), 299-313 (2009). <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2009-00336-7>
- [33] H. Grimmer, *Ferroelectrics* **161**(1), 181-189 (1994). <http://dx.doi.org/10.1080/00150199408213366>
- [34] J. van den Boomgard, A. M. J. G. van Run, J. Van Suchtelen, *Ferroelectrics* **14**(1), 727-728 (1976). <http://dx.doi.org/10.1080/00150197608236711>
- [35] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, Y. Tokura, *Science* **305**(5684), 646-648 (2004). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1098867>
- [36] J. Van Suchtelen, *Philips Res. Rep.* **27**(1), 28-37 (1972).
- [37] C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **50**(9), 6082-6088 (1994). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.6082>
- [38] C.-W. Nan, *Prog. Mater. Sci.* **37**(1), 1-116 (1993). [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425\(93\)90004-5](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425(93)90004-5)
- [39] Y. Benveniste, *Phys. Rev. B* **51**(22), 16424-16427 (1995). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.16424>
- [40] C. W. Nan, M. Li, J. H. Huang, *Phys. Rev. B* **63**(14), 144415 (2001). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.144415>
- [41] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **13**(5), 525-536 (1978). [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7)
- [42] S. N. Babu, T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarayana, *Bull. Mater. Sci.* **28**(5), 419-422 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/BF02711230>
- [43] C. P. Zhao, F. Fang, W. Yang, *Smart Mater. Struct.* **19**(12), 125004 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/19/12/125004>
- [44] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, H.-E. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**(8), 4948-4951 (2001). <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.4948>
- [45] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **37**(4), 191-203 (1985). <http://dx.doi.org/10.1007/bf00614817>
- [46] M. Šulca, J. Erharta, J. Noseka, *Ferroelectrics* **293**(1), 283-290 (2003). <http://dx.doi.org/10.1080/00150190390238612>
- [47] D.-S. Paik, S.-E. Park, T. R. Shrout, W. Hackenberger, *J. Mater. Sci.* **34**(3), 469-473 (1999). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004578225228>
- [48] S. S. Guo, S. G. Lu, Z. Xu, X. Z. Zhao, S. W. Or, *Appl. Phys. Lett.* **88**(18), 182906-182908 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2200389>
- [49] J. G. Wan, Z. Y. Li, Y. Wang, M. Zeng, G. H. Wang, J.-M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **86**(20), 202504-202506 (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1935040>
- [50] S. Dong, J.-F. Li, D. Viehland, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **50**(10), 1253-1261 (2003). <http://dx.doi.org/10.1109/TUFFC.2003.1244741>
- [51] S. Dong, J.-F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **83**(11), 2265-2267 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1611276>
- [52] S. Dong, J. Cheng, J. F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **83**(23), 4812-4814 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1631756>
- [53] J. Zhai, S. Dong, Z. Xing, J. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **89**(8), 083507-083509 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2337996>
- [54] Y. Yang, J. Gao, Z. Wang, M. Li, J.-F. Li, J. Das, D. Viehland, *Mater. Res. Bull.* **46**(2), 266-270 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.10.015>
- [55] U. Laletsin, N. Padubnaya, G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, *Appl. Phys. A* **78**(1), 33-36 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2293-3>
- [56] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **89**(25), 252904-252906 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2420772>
- [57] G. Sreenivasulu, S. K. Mandal, S. Bandekar, V. M. Petrov, G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **84**(14), 144426 (2011). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144426>
- [58] J. Wang, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, C. W. Nan, *J. Appl. Phys.* **104**(1), 014101-014105 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2949256>
- [59] A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, J. R. Cullen, *IEEE Trans. Magn.* **37**(4), 2678-2680 (2001). <http://dx.doi.org/10.1109/20.951272>

- [60] T. Kiyomiya, Y. Yamada, Y. Matsuo, H. Wakiwaka, Y. Torii, M. Makimura, *Electron. Comm. Jpn.* **91**(5), 49-55 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/eci.10115>
- [61] C.-W. Nan, N. Cai, L. Liu, J. Zhai, Y. Ye, Y. Lin, *J. Appl. Phys.* **94**(9), 5930-5936 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1614866>
- [62] S. Q. Ren, L. Q. Weng, S. H. Song, F. Li, J. G. Wan, M. Zeng, *J. Mater. Sci.* **40**(16), 4375-4378 (2005). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1057-1>
- [63] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, H.-E. Kim, *J. Electroceram.* **7**(1), 17-24 (2001). <http://dx.doi.org/10.1023/a:1012210609895>
- [64] G. Harshe, *Magnetolectric effect in piezoelectric-magnetostrictive composites*, PhD thesis. (The Pennsylvania State University, College Park, PA) (1991).
- [65] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **92**(12), 7681-7683 (2002). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1522834>
- [66] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Y. I. Bokhan, V. M. Laletin, *Phys. Rev. B* **64**(21), 214408-214413 (2001). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.214408>
- [67] S. Dong, J.-F. Li, D. Viehland, *J. Mater. Sci.* **41**(1), 97-106 (2006). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5930-8>
- [68] G. Srinivasan, I. V. Zavislyak, A. S. Tatarenko, *Appl. Phys. Lett.* **89**(15), 152508-152510 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2360901>
- [69] G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, C. S. Flattery, V. M. Laletin, N. Paddubnaya, *Appl. Phys. Lett.* **85**(13), 2550-2552 (2004). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1795365>
- [70] G. Liu, C.-W. Nan, N. Cai, Y. Lin, *Int. J. Solids Struct.* **41**(16-17), 4423-4434 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.03.022>
- [71] S. Dong, J. Zhai, F. Bai, J.-F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **87**(6), 062502-062504 (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2007868>
- [72] I. Lisnevskaya, I. Bobrova, E. Bikyashchev, T. Lupeiko, *Inorg. Mater.* **42**(10), 1147-1151 (2006). <http://dx.doi.org/10.1134/s0020168506100177>
- [73] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **68**(5), 054402-054414 (2003). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.054402>
- [74] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, R. Hayes, *Phys. Rev. B* **67**(1), 014418-014427 (2003). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.014418>
- [75] M. Avelaneda, G. Harshé, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **5**(4), 501-513 (1994). <http://dx.doi.org/10.1177/1045389X9400500406>
- [76] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, R. Hayes, *Phys. Rev. B* **65**(13), 134402-134408 (2002). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.134402>
- [77] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**(11-12), 351-357 (1945). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.67.351>
- [78] M. Li, Y. Wang, D. Hasanyan, J. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **100**(13), 132904-132906 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3698114>
- [79] D. R. Tilley, J. F. Scott, *Phys. Rev. B* **25**(5), 3251-3260 (1982). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.3251>
- [80] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, O. V. Ryabkov, S. V. Averkin, G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **72**(6), 060408-060411 (2005). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.060408>
- [81] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, Yu V. Kiliba, G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **66**(13), 134404-134413 (2002). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134404>
- [82] U. Laletsin, N. Padubnaya, G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, *Appl. Phys. A* **78**(1), 33-36 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2293-3>
- [83] Y. K. Fetisov, K. E. Kamentsev, A. Y. Ostashchenko, G. Srinivasan, *Solid State Commun.* **132**(1), 13-17 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.019>
- [84] N. Cai, C.-W. Nan, J. Zhai, Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**(18), 3516-3518 (2004). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1739277>
- [85] H. Greve, E. Woltermann, H.-J. Quenzer, B. Wagner, E. Quandt, *Appl. Phys. Lett.* **96**(18), 182501-182503 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3377908>
- [86] Z. P. Xing, S. X. Dong, J. Y. Zhai, L. Yan, J.-F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **89**(11), 112911-112913 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2353819>
- [87] P. Li, Y. Wen, L. Bian, *Appl. Phys. Lett.* **90**(2), 022503-022505 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2431469>
- [88] M. Liu, O. Obi, J. Lou, Y. Chen, Z. Cai, S. Stoute, M. Espanol, M. Lew, X. Situ, K. S. Ziemer, V. G. Harris, N. X. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **19**(11), 1826-1831 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200801907>
- [89] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J.-F. Li, G.-Q. Lu, D. Viehland, S. Zhang, T. R. Shrout, *Appl. Phys. Lett.* **86**(18), 182506-182508 (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1923184>
- [90] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. M. Ardabili, T. Zhao, L. S.-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* **303**(5658), 661-663 (2004). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1094207>
- [91] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* **299**(5613), 1719-1722 (2003). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1080615>
- [92] P. D. Iyer, *Multiferroic Crystals and Thin Films*, MSE - H194, Spring (2008).
- [93] L. Arizmendi, *phys. stat. sol. (c)* **201**(2), 253-283 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200303911>
- [94] F. Chen, *J. Appl. Phys.* **106**(8), 081101-081129 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3216517>
- [95] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **27**(6-7), 997-1012 (1966). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90072-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(66)90072-2)
- [96] C. Z. Rosen, B. V. Hiremath, *Piezoelectricity* (1992).
- [97] J. Yu, K.-T. Park, *Phys. B: Condens. Matter* **237-238**(0), 341-344 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-4526\(97\)00210-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-4526(97)00210-x)
- [98] A. Kawamata, H. Hosaka, T. Morita, *Sens. Actuators A Phys.* **135**(2), 782-786 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2006.08.025>
- [99] A. W. Warner, M. Onoe, G. A. Coquin, *J. Acoust. Soc. Am.* **42**(6), 1223-1231 (1967). <http://dx.doi.org/10.1121/1.1910709>
- [100] W. Yue, J. Yi-jian, *Opt. Mater.* **23**(1-2), 403-408 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-3467\(02\)00328-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-3467(02)00328-2)
- [101] G. Matsunami, A. Kawamata, H. Hosaka, T. Morita, *Sens. Actuators A Phys.* **144**(2), 337-340 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2008.02.006>
- [102] J. Twiefel, T. Morita, *Sens. Actuators A Phys.* **166**(1), 78-82 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2010.12.011>
- [103] P. Yang, K. Zhao, Y. Yin, J. G. Wan, J. S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **88**(17), 172903-172905 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2198486>
- [104] T. Wu, A. Bur, J. L. Hockel, K. Wong, T.-K. Chung, G. P. Carman, *IEEE Magn. Lett.* **2**, 6000104-6000104 (2011). <http://dx.doi.org/10.1109/LMAG.2010.2100810>
- [105] Y. Zhang, J. Hu, H. Liu, H. Qin, *IEEE Trans. Magn.* **47**(10), 2916-2919 (2011). <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2011.2155638>
- [106] C. Chen, F. Zeng, J. H. Li, P. Sheng, J. T. Luo, Y. C. Yang, F. Pan, Y. Zou, Y. Y. Huang, Z. Jiang, *Thin Solid Films* **520**(2), 764-768 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.230>
- [107] C. Song, C. Z. Wang, Y. C. Yang, X. J. Liu, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **92**(26), 262901-262903 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2952772>
- [108] C. D.-Moreno, R. Farias, A. H.-Macias, J. E.-Galindo, J. H.-Paz, *J. Appl. Phys.* **111**(7), 07D907-07D909 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3673434>
- [109] Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, R. Ramesh, *Mater. Today* **10**(10), 16-23 (2007). [http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70241-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70241-9)
- [110] G. V. Duong, R. Groessinger, M. Schoenhardt, D. B.-Basques, *J. Mag. Mag. Mat.* **316**(2), 390-393 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.185>
- [111] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, G. S. Kumar, T. Bhimasankaram, *Bull. Mater. Sci.* **21**(3), 251-255 (1998). <http://dx.doi.org/10.1007/BF02744978>
- [112] C. F. Melo, R. L. Araújo, L. M. Ardiomand, N. S. R. Quoirin, M. Ikeda, A. A. Costa, *Measurement* **42**(9), 1330-1334 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2009.04.003>
- [113] J. Yuan, B. W. Filippone, D. Fong, T. M. Ito, J. W. Martin, J. Penoyar, B. Tipton, *Nucl. Instrum. Meth. A* **465**(2-3), 404-413 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-9002\(01\)00248-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-9002(01)00248-0)
- [114] C. M. Nagrani, S. Bhatt, Kanhiyalal, *Design and Evaluation of Large-size Helmholtz Coil Systems for Magnetic Field Susceptibility Testing and Calibration of Magnetic Field Sensors*, ATMS Conference, Technical Session - VIII, 126 (2009).
- [115] J. Wang, *Energy Procedia* **13**(0), 6112-6119 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.280>
- [116] R. A. Serway, J. W. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers, 6th Edition*, Brooks Cole (2003).
- [117] Y. Shen, J. Gao, L. Shen, D. Gray, J. Li, P. Finkel, D. Viehland, X. Zhuang, S. Saez, C. Dolabdjian, *Sens. Actuators A Phys.* **171**(2), 63-68 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2011.08.013>
- [118] F. Fang, C. Zhao, W. Yang, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **54**(4), 581-585 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s11433-011-4268-2>
- [119] Y. Wang, D. Hasanyan, M. Li, J. Gao, R. Viswan, J. Li, D. Viehland, *Phys. Stat. Sol. RRL* **6**(5)(2012). <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206159>
- [120] Yaojin Wang, David Gray, Junqi Gao, Jiefang Li, D. Viehland, *J. Alloys Compd.* **513**(0), 242-244 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.029>
- [121] Y. Shen, K. L. McLaughlin, J. Gao, D. Gray, L. Shen, Y. Wang, M. Li, D. Berry, J. Li, D. Viehland, *Smart Mater. Struct.* **21**(6), 065007 (2012). <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/21/6/065007>
- [122] C. Israel, V. M. Petrov, G. Srinivasan, N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **95**(7), 072505-072507 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3205477>
- [123] X. W. Dong, B. Wang, K. F. Wang, J. G. Wan, J. -M Liu, *Sens. Actuators A Phys.* **153**(1), 64-68 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2009.04.033>
- [124] C.-S. Park, C.-W. Ahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, D.-S. Park, H.-E. Kim, S. Priya, *J. Appl. Phys.* **105**(9), 094111-094116 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3117484>
- [125] F. Fang, Y. T. Xu, W. Yang, *J. Appl. Phys.* **111**(2), 023906-023910 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3677945>
- [126] Yaojin Wang, David Gray, Junqi Gao, David Berry, Menghui Li, Jiefang Li, D. Viehland, Haosu Luo, *J. Alloys Compd.* **519**(0), 1-3 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.093>