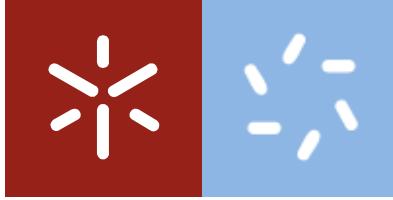


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Diogo Coelho da Silva

**Estudo do efeito magneto-dielétrico  
em nanocompósitos poliméricos**





**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Diogo Coelho da Silva

**Estudo do efeito magneto-dielétrico  
em nanocompósitos poliméricos**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Física no perfil de Física Aplicada

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Doutor Senentxu Lanceros - Méndez**

e do **Doutor Pedro Martins**

## Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos os que contribuíram e me ajudaram a concluir este trabalho.

Aos meus orientadores, professor doutor Senentxu Lanceros-Méndez e ao doutor Pedro Libânio de Abreu Martins gostaria de agradecer a oportunidade para a realização deste trabalho e de toda a sua disponibilidade e apoio na concretização do mesmo.

Também gostaria de agradecer ao doutor Marco Silva pelo seu acompanhamento e apoio no laboratório.

Gostaria ainda de agradecer a todos os elementos do grupo *Electroactive Smart Materials*, pelo espírito de amizade, de partilha e de incentivo que me deram ao longo de todo este trabalho.

A nível pessoal gostaria de agradecer à minha família por todo o apoio nos vários momentos do meu percurso académico.



## Resumo

Os compósitos particulados desenvolvidos neste trabalho com fases magnetostritiva (ferrita de cobalto) e ferroelétrica (poli(fluoreto de vinilideno)), têm a fórmula geral  $[x\text{CoFe}_2\text{O}_4]/[(1-x)\text{PVDF}]$  e foram preparados com percentagens de massa  $x=0, 3, 11$  e  $20\%$  (wt.%), através da evaporação de solvente a partir da solução, um processo facilmente escalável.

Foi observado que as nanopartículas de ferrita, bem dispersas na matriz, atuam como agente para a nucleação da fase piezoelétrica  $\beta$  do polímero. O valor da constante dielétrica, perdas dielétricas, magnetização de saturação e temperatura de fusão dos filmes compósitos de base polimérica foram determinados e verificou-se que os mesmos aumentam com o aumento do conteúdo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sendo máximos para o compósito com  $x=20\%$  (13,0,13,13  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $177\text{ }^\circ\text{C}$  respetivamente).

Verificou-se ainda, que o acoplamento magnetodielétrico (MD) depende do conteúdo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . A variação da constante dielétrica (MDE(%)) com o campo magnético aplicado é superior para as amostras com  $x=20\%$  (4,2%). Por outro lado, o valor do coeficiente MD ( $\gamma$ ) é superior para a amostra com  $x=3\%$  (0,015  $\text{emu}^{-2}\text{g}^2$ ).

Tais valores estão entre os melhores reportados em materiais MD baseados em cerâmicos, sendo este o maior valor reportado nos compósitos poliméricos, tornando estes compósitos muito promissores para uma grande diversidade de aplicações.



## Abstract

Particulate composites of cobalt ferrite and piezoelectric poly(vinylidene fluoride), PVDF, phases having general formula  $[x\text{CoFe}_2\text{O}_4]/[(1-x)\text{PVDF}]$  were prepared for  $x = 0, 3, 11$  and  $20$  wt.%, using an easy-scalable solution method.

It was observed that the well-dispersed ferrite nanoparticles nucleate the piezoelectric  $\beta$ -phase of the polymer. The value of dielectric constant, dielectric loss, saturation magnetization and melting temperature of polymer composite films were found to increase with increasing  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  content, being maximized to the composite with  $x=20$  wt% (13, 0.13, 13  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $177$  °C respectively).

The magnetodielectric (MD) coupling was established to depend on the CFO content; the change in the dielectric response (MDE(%)) was higher on the  $x=20$  wt.% sample (4.2%) and in turn the value of the MD coefficient ( $\gamma$ ) was higher on the  $x=3$  wt.% sample ( $0.015 \text{ emu}^{-2}\text{g}^2$ ).

Such values are favourably comparable with the ones found in the ceramic-based MD materials, being the highest reported among polymeric composites, making this composites very promising for a wide range of applications.





# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de ilustrações</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>3</b>
1.1 Organização da dissertação.....	6
<b>2. Estado da arte</b> .....	<b>9</b>
<b>3. Materiais e métodos</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>17</b>
3.1.1 Ferrita de Cobalto (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	17
3.1.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) .....	22
<b>3.2 Preparação das amostras</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3 Técnicas experimentais de caracterização</b> .....	<b>25</b>
3.3.1 Microscópio eletrónico de varrimento (SEM) .....	25
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	35
3.3.3 Difração de raios-X (XRD) .....	38
3.3.4 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) .....	44
3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA) .....	46
3.3.6 Espectroscopia dielétrica (DS).....	48
3.3.7 Magnetómetro de amostra vibrante (VSM) .....	52
3.3.8 Medidas magnetodielétricas .....	54
<b>4. Resultados e discussão de resultados</b> .....	<b>62</b>
<b>5 Conclusões e trabalho futuro</b> .....	<b>74</b>
5.1 Conclusões .....	74
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	75

## Índice de ilustrações

<b>Figura 2.1-</b> Ilustração dos três compósitos com três esquemas de conectividade comum: (a) 0-3 compósito particulados, (b) 2-2 compósito laminado, (c) 1-3 compósito fibrilar ou haste.....	13
<b>Figura 3.1-</b> Estrutura da espinela. A célula unitária dividida em oitantes: catiões do tetraedro A e os catiões do octaedro B e os átomos O são exibidos nos dois oitantes.....	20
<b>Figura 3.2-</b> Geometria espacial das orbitais d da espinela.....	21
<b>Figura 3.3-</b> Diagrama dos níveis de energia para a divisão do nível d.....	22
<b>Figura 3.4-</b> Representação esquemática da cadeia de conformação para as fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF.....	25
<b>Figura 3.5-</b> Organização da coluna do microscópio eletrônica de varrimento .....	29
<b>Figura 3.6-</b> (a) Demonstração de como duas ondas (designadas 1 e 2) que têm o mesmo comprimento de onda 1 e permanecem em fase após o evento de espalhamento (ondas 1 e 2 interferem construtivamente uma com a outra). As amplitudes das ondas espalhadas adicionam-se para dar a onda resultante. (b) demonstração de como duas ondas (designada 3 e 4) que têm o mesmo comprimento de onda e ficam fora de fase após o evento de espalhamento (ondas 3 e 4 interferem destrutivamente um com a outra). As amplitudes das duas ondas espalhadas cancelam uma com a outra.....	38
<b>Figura 3.7-</b> Difração dos raios-x pelos planos dos átomos A-A' e B-B'.....	40
<b>Figura 3.8-</b> Diagrama esquemático de um difractor; T – fonte de raio-x, S – espécie, C – detetor, O – o eixo sobre o qual a espécie e o detetor roda.....	42
<b>Figura 3.9-</b> Esquema da configuração experimental carregada em calorimetria diferencial de varrimento ou análise térmica diferencial.....	44
<b>Figura 3.10-</b> Esquema do instrumento de análise termogravimétrica.....	46
<b>Figura 3.11-</b> Conceito de impedância.....	47
<b>Figura 3.12 -</b> Impedância de uma indutância pura.....	48
<b>Figura 3.13 -</b> Impedância de uma capacidade pura.....	49
<b>Figura 3.14-</b> Circuito ponte.....	49
<b>Figura 3.15-</b> Forma simplificada do magnetómetro de amostra vibrante. (1) Transdutor altifalante, (2) Suporte da copa do papel cónico, (3) canudo, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) bobine de referência, (7) bobine da amostra, (8) pólos magnéticos, (9) contentor metálico.....	52
<b>Figura 3.16-</b> Computador ligado a uma ponte LRC, fontes de corrente das bobines que geram os campos magnéticos, medidor do campo magnético com o sensor de efeito de Hall.....	54

<b>Figura 4.1-</b> Imagens SEM para amostras de 3% em massa de ferrita de cobalto com PVDF.....	60
<b>Figura 4.2-</b> a) Transmitância de infravermelhos vs número de onda para $\alpha$ - PVDF, nanopartículas de CFO e nanocompósitos com nanopartículas de CFO com wt% desde 3% até 20%. b) Padrões XRD de CFO puro e compósitos PVDF/CFO; $\alpha$ e $\beta$ indicando os picos para identificar as fases. ....	61
<b>Figura 4.3-</b> a) Gráfico da quantidade relativa da fase $\beta$ vs conteúdo de ferrita (% massa), b) Termograma DSC (aquecimento) para nanocompósitos de PVDF com $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	62
<b>Figura 4.4-</b> Gráfico do peso em função da temperatura para as três amostras e para $\alpha$ - PVDF...	63
<b>Figura 4.5-</b> a) Dependência da constante dielétrica com a frequência para nanocompósitos de PVDF/CFO b) Variação da constante dielétrica (quadrados) e as perdas dielétricas ( $\tan\delta$ - círculos) dos nanocompósitos como função do conteúdo à temperatura ambiente para a frequência de 5 kHz.....	65
<b>Figura 4.6-</b> Valores de Magnetização em função do campo magnético .....	66
<b>Figura 4.7-</b> a) Constante dielétrica em função do campo magnético de DC a 5 kHz. b) A percentagem da mudança da constante dielétrica (MD) como função da frequência.....	67
<b>Figura 4.8-</b> a) Ajustes da curva parabólica do MD (%) como função do campo magnético DC, b) MD(%) como função do conteúdo de CFO em 500 mT e 5 kHz.....	68
<b>Figura 4.9-</b> a) Gráficos de coeficiente magnetodielétrico vs (magnetização) $^2$ para compósitos de CFO/PVDF b) $\gamma$ como função do conteúdo de CFO a 500 mT e 5 kHz.....	69

## Lista de abreviaturas e símbolos

A	Área do pico
a	Parâmetro de rede
Ac	Corrente alternada
B	Campo magnético
BCC	Cúbica de corpo centrado
C	Velocidade da luz no vácuo
C	Capacidade
CP	Permitividade colossal
$C_p$	Calor específico
D	Resolução
DC	Corrente contínua, do inglês <i>Direct Current</i>
$d_{hkl}$	Espaçamento interplanar
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento , do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	Análise térmica diferencial, do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i>
E	Carga do elétron
E	Campo elétrico
EIMP	Permeabilidade magnética induzida por um campo elétrico, do inglês <i>Electric Induced Magnetic Permeability</i>
$F(\beta)$	Quantidade relativa da fase $\beta$
FCC	Cúbica de faces centradas
$f_r$	Frequência de ressonância da antena
FTIR	Espetroscopia de infravermelhos por transformada de <i>Fourier</i> , do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
H	Índice de <i>Miller</i>
H	Campo magnético aplicado
$H_c$	Campo coercivo
$H_m$	Entalpia do material
I	Corrente
IC	Circuitos integrados
$I_f$	Vetor de fase de corrente
$I_{RMS}$	Corrente RMS
J	Número imaginário raiz de -1
K	Índice de <i>Miller</i>
K	Fator de calibração do instrumento em particular
L	Índice de <i>Miller</i>
L	Indutância
M	Magnetização

MD	Efeito magnetodielétrico
ME	Acoplamento magnetoelétrico
$M_r$	Magnetização remanescente
$M_s$	Magnetização de saturação
Ms	Milisegundos
N	Índice de refração do material
$n_e$	Densidade de carga
$n_i$	Número inteiro
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno) , do inglês <i>Polyvinylidene Fluoride</i>
PZT	$Pb[Zr_x Ti_{1-x}]O_3$ - com $0 < x < 1$
Q	Vetor de onda
$q_a$	Rácio de aquecimento
R	Resistência elétrica
RMS	Raiz do valor quadrático médio, do inglês <i>Root Mean Square</i>
SEM	Microscópio eletrônico de varrimento, do inglês Scanning Electron Microscopy
T	Temperatura
T	Tempo
$t_d$	Espessura da amostra
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
V	Diferença de potencial
V	Velocidade
$V_c$	Magnitude da diferença de potencial aplicado no condensador ideal
$V_f$	Vetor de fase da diferença de potencial
$V_{fc}$	Vetor de fase da diferença de potencial no condensador ideal
$V_{fL}$	Vetor de fase da diferença de potencial na indutância
$V_{fR}$	Vetor de fase da diferença de potencial na resistência elétrica
$V_H$	Tensão de <i>Hall</i>
$V_L$	Magnitude da diferença de potencial aplicado na indutância
$V_R$	Magnitude da diferença de potencial aplicado à resistência elétrica
$V_{RMS}$	Diferença de potencial RMS
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante, do inglês <i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
Z	Magnitude da impedância
$Z_a$	Impedância da antena
$Z_c$	Fasor de um condensador ideal
$Z_f$	Impedância fasor

$Z_L$	Fasor da indutância
$Z_R$	Fasor da resistência elétrica
$A$	ângulo de abertura
$\alpha_{33}$	Coefficiente magnetoelétrico
$\epsilon'$	Parte real da permissividade relativa do material
$\epsilon'_a$	Parte real da permissividade relativa do substrato da antena
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\epsilon_a$	Permissividade relativa do substrato da antena
$\epsilon_H$	Permissividade com campo magnético
$\epsilon_r$	Permissividade relativa do material
$\epsilon_s$	Permissividade sem campo magnético aplicado
$\Theta$	Ângulo
$\theta_z$	Ângulo do vetor de fase
$\Lambda$	Comprimento de onda da radiação
$\lambda_t$	Comprimento de onda de transmissão no substrato da antena
$\mu'$	Parte real da permeabilidade relativa do material
$\mu'_a$	Parte real da permeabilidade relativa do substrato da antena
$\mu_0$	Permeabilidade do vácuo
$\mu_a$	Permeabilidade relativa do substrato da antena
$\mu_r$	Permeabilidade relativa do material
$\Phi$	Fase
$\Omega$	Frequência angular

# ***Capítulo 1***

*Introdução*





## 1. Introdução

O discurso do físico *Richard Feynman* intitulado “*There’s plenty of room at the bottom*”, realizado no *Meeting of the American Physical Society* em 1959 em CalTech é considerado o início da era da nanotecnologia.<sup>1</sup> Contudo, este último termo foi apresentado em 1975 pelo professor *Norio Taguchi*, sendo dado o significado de processamento de materiais, átomo por átomo ou molécula por molécula.<sup>1</sup> Uma definição mais precisa de nanotecnologia foi apresentada em 1981 por *Drexler*, que afirma que a nanotecnologia é obtida pela produção com a dimensão e precisão entre 0, 1 e 100 nm. A nanotecnologia envolve o estudo da escala nanoscópica ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ).<sup>1</sup>

Nanotecnologia é normalmente definida como a compreensão, o controlo, e a reestruturação da matéria na ordem dos nanómetros (i. e., menos do que 100 nm) para criar materiais com novas propriedades fundamentais e funções.

Nanotecnologia compreende duas abordagens: (i) a abordagem “*top-down*”, no qual grandes estruturas são reduzidas no tamanho até à nanoescala enquanto mantêm as suas propriedades sem controlo ao nível atómico (exemplo, miniaturização do domínio da eletrónica) ou desconstruindo grandes estruturas em menores e (ii) a abordagem “*bottom-up*” também designada “nanotecnologia molecular” ou “fabricação molecular”, introduzida por *Drexler*, no qual matérias são desenhadas a partir das componentes moleculares ou atómicas sobre um processo de montagem ou automontagem.<sup>2</sup>

Entre 1997 e 2003 o investimento em nanotecnologia aumentou em 40% atingindo os 35.000 milhões de euros.<sup>1</sup> A partir do conceito de nanotecnologia, os nanocompósitos podem ser definidos como um material de duas ou mais diferentes fases, quimicamente ou fisicamente separadas pela interface distinta, em que uma das fases tem um tamanho da ordem dos nanómetros. Os diferentes sistemas são combinados para fornecer propriedades estruturais ou funcionais ao sistema não atingíveis por qualquer um dos constituintes.

Os materiais nanocompósitos são reportados como materiais do século 21 por possuírem desenho único e uma combinação de propriedades que não são encontradas em compósitos convencionais.<sup>3</sup>

O uso de reforço inorgânico tem sido unívoco em sistemas poliméricos.

Os compósitos poliméricos são fabricados comercialmente para muitas aplicações tais como artigos desportivos, componentes aeroespaciais, automóveis, etc. Nos últimos 20 anos, houve um forte ênfase no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

Em geral, combinação de características únicas do nanomaterial, tais como tamanho, propriedades mecânicas e as baixas concentrações necessárias para o efeito na mudança na matriz do polímero, acoplado as técnicas de caracterização avançadas e técnicas de simulação agora disponíveis, têm gerado mais interesse no campo de nanocompósitos.<sup>4</sup>

O grande entusiasmo tem levado ao desenvolvimento de materiais nanoestruturados a partir de materiais confinados em nanofases fornecendo uma oportunidade para estudos fundamentais da dimensionalidade reduzida e interações de superfície nas estruturas, energias de superfície, e parâmetro termodinâmicos do material confinado. As propriedades físicas de tais superfícies ou interface de materiais confinados são drasticamente diferentes das suas contrapartes à macroescala e podem levar a novas aplicações com melhores funcionalidades.

Um dos campos da atualidade mais ativos em nanoestruturas magnéticas é a investigação de nanocompósitos magnetoelétricos.<sup>5</sup>

O acoplamento magnetoelétrico descreve a influência do campo magnético (elétrico) na polarização (magnetização) do material. Este acoplamento pode surgir diretamente a partir dos dois parâmetros de ordem como nos multiferróicos de fase única, ou indiretamente via tensão/deformação como nos compósitos magnetoelétricos (ME).

Acordado pela definição original, um material multiferróico de fase única é um material que possui pelo menos duas das propriedades “ferróicas”, tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade.

O efeito ME em compósitos é resultado da relação do efeito magnetoestrutivo (efeito magnético/mecânico) na fase magnética e o efeito piezoelétrico (efeito mecânico/elétrico) na fase piezoelétrica.<sup>6</sup>

Como nos compósitos ME a polarização é alterada pela aplicação de um campo magnético, podemos esperar variações da permissividade com um campo magnético, i.e. o efeito magnetodielétrico (MD) manifesta-se.<sup>7</sup>

O efeito MD define-se como uma mudança da permissividade devido a um campo magnético aplicado.<sup>8</sup>

Materiais MDs são promissores para uso em armazenamento de dados, válvulas de spin, eletroímãs quânticos, dispositivos microelectrónicos, sensores magnéticos, transdutores spin-carga, filtros ajustáveis, guias de onda, comutadores e moduladores e antenas, entre outros.<sup>8,9</sup>

O objetivo do presente trabalho é a preparação de compósitos de base polimérica com elevado acoplamento magnetodieléctico.

## **1.1 Organização da dissertação**

A tese está organizada em 6 capítulos: introdução, estado de arte, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e sugestões de trabalho futuro.

No primeiro capítulo, é feita uma introdução ao tema, no qual se dá um enquadramento geral do trabalho e são abordados os conceitos gerais.

No segundo capítulo, o estado da arte dá uma visão geral dos materiais magnetodielétricos e introduz os conceitos relacionados com a origem do acoplamento magnetodielétrico dos materiais.

No terceiro capítulo, descrevemos as propriedades dos materiais e as técnicas experimentais. Neste capítulo são ainda apresentadas a forma de processar o polímero e a formação dos compósitos de poli(fluoreto de vinilideno) com ferrita de cobalto, e a descrição das técnicas de caracterização dos materiais.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados, a sua análise e a sua discussão.

No quinto capítulo, são enunciadas as conclusões deste trabalho e são fornecidas sugestões para trabalho futuro.

# ***Capítulo 2***

*Estado da arte*



## 2. Estado da arte

Os materiais dielétricos desempenham um papel importante em varias aplicações e dispositivos, incluindo condensadores e sistemas de comunicações de micro-ondas porque estes materiais são fundamentais para o fabrico de ressonadores com estabilidade térmica e poucas perdas.<sup>10</sup> Por exemplo podem-se fazer filtros para satélites, equipamentos de radiodifusão entre outros dispositivos de micro-ondas.<sup>10</sup>

Os materiais com uma permitividade colossal (CP) oferecem vantagens únicas para diversas funções tais como, acoplamento e filtragem para armazenamento e conversão de energia. Eles são ainda fundamentais para os componentes de microeletrónica desenvolvidos durante as últimas décadas.<sup>11</sup>

No entanto, estes materiais têm mostrado inconvenientes em três aspetos: propriedades dielétricas dependentes da frequência/temperatura, altas perdas dielétricas e impossibilidade do controlo da resposta elétrica com um estímulo não elétrico, que são um obstáculo para aplicações comerciais.<sup>11</sup>

Ajustar as propriedades dielétricas dos materiais com campo magnético, tensão elétrica, ou condições de preparação é cientificamente importante e tecnologicamente exigente.<sup>12</sup> Por exemplo, podemos ajustar a frequência de ressonância de um ressonador capacitivo com um dielétrico de campo sintonizável.<sup>12</sup>

Por isto, dispositivos de micro-ondas sintonizáveis têm atraído muita atenção devido às suas amplas aplicações desde aplicações comerciais até à defesa militar.<sup>13</sup> Tais dispositivos de micro-ondas podem ser ajustados pelo campo elétrico.<sup>13</sup>

Recentemente, tem sido dado muito destaque aos materiais dielétricos sintonizáveis pelo campo elétrico para dispositivos em altas frequências, tais como módulo de mudança de fase, filtros, linhas de atraso e osciladores sintonizáveis.<sup>14</sup> Tem sido muita a investigação em dielétricos sintonizáveis para aumentar a sintonia e diminuir as perdas dielétricas. A sintonia é definida como



o rácio entre a mudança da capacidade quando aplicamos um campo elétrico e a capacidade quando não aplicamos.<sup>14</sup>

Entre os materiais sintonizáveis com o campo elétrico destacam-se os materiais ferroelétricos.<sup>13</sup>

Ferroelétricos são materiais especiais que têm uma polarização espontânea que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo.<sup>13</sup>

Há um interesse considerável em compreender sistemas no qual as propriedades dielétricas e magnéticas estão acopladas.<sup>9</sup> Isto é estimulado, em parte, pelo problema relacionado à compreensão da origem do acoplamento magnetoelétrico em compósitos, mas também por avanços tecnológicos que podem ser obtidos por materiais MDs otimizados.

O acoplamento magnetodielétrico (MDE) é definido quantitativamente pela equação 2.1.<sup>15</sup>

$$MDE = \frac{\epsilon_H - \epsilon_S}{\epsilon_S} \quad (2.1)$$

Sendo  $\epsilon_H$  a permitividade com campo magnético e  $\epsilon_S$  a permitividade sem campo magnético aplicado.

O campo elétrico poderá afetar a permeabilidade magnética, resultando numa permeabilidade magnética induzida por um campo elétrico (EIMP).<sup>16</sup>

Ao contrário das restrições de simetria bastante exigentes para que os materiais possam exibir um acoplamento magnetoelétrico (ME), o acoplamento magnetodielétrico pode, em princípio, ocorrer em qualquer íman isolador.<sup>9</sup>

Isto amplia em muito a investigação em materiais MDs e permite uma maior flexibilidade na engenharia destes sistemas para que possam possuir propriedades melhoradas/otimizadas para uma determinada aplicação.<sup>9</sup>

Enquanto o efeito MD, proporcional a  $M^2$ , é suficiente para explicar o acoplamento em ferromagnéticos não polares, é necessária uma análise

dependente de vetor de onda ( $q$ ) para interpretar as medidas em sistemas antiferromagnéticos.<sup>9</sup> Os efeitos MDs podem ainda ser observados na transição magnética em sistemas tendo transições ferroelétricas.<sup>9</sup>

Estes materiais têm sido estudados extensivamente em diferentes campos de investigação aplicada e fundamental uma vez que são promissores para uso em armazenamento de dados, válvulas de spin, eletroímãs quânticos, dispositivos microeletrônicas, entre outros<sup>8,9</sup>

Os materiais de fase única exibem um efeito magnetodielétrico muito pequeno e a baixas temperaturas por causa das pequenas polarizações e/ ou magnetização.<sup>17</sup>

Como alternativa aos materiais de fase única, o efeito MD à temperatura ambiente pode ser obtido num sistema compósito composto por um material magnético e por um material dielétrico.<sup>18</sup> Tais sistemas heterogêneos são uma boa escolha para criar um material MD com poucas perdas dielétricas.<sup>19</sup>

Existem dois tipos de mecanismos que podem levar a um efeito MD em compósitos.

Um é o introduzido por *Catalan*, no qual amostras com natureza heterogênea, quer acidental (interface ou camada da fronteira dos grãos), ou intencional (superredes), podem ser descritas pelo modelo de condensadores de *Maxwell-Wagner*.<sup>20</sup> Este modelo consiste em dois condensadores em série.

Se a resistência da amostra é alterada pelo campo magnético (magnetoresistência), assim a medida da constante dielétrica, resulta num efeito magnetodielétrico.<sup>20</sup> Este efeito não está relacionado com o acoplamento ME intrínseco.

*Parish e Littlewood* em 2008 generalizaram o que estava acordado por *Catalan* demonstrando que num meio compósito isolador-metal não é necessário uma magnetoresistência para induzir a alteração da constante dielétrica com o campo magnético.<sup>21</sup>

O outro tipo de mecanismo é mediado pela deformação induzida pelo campo magnético sobre a interface de um material compósito.<sup>18</sup> Sendo este

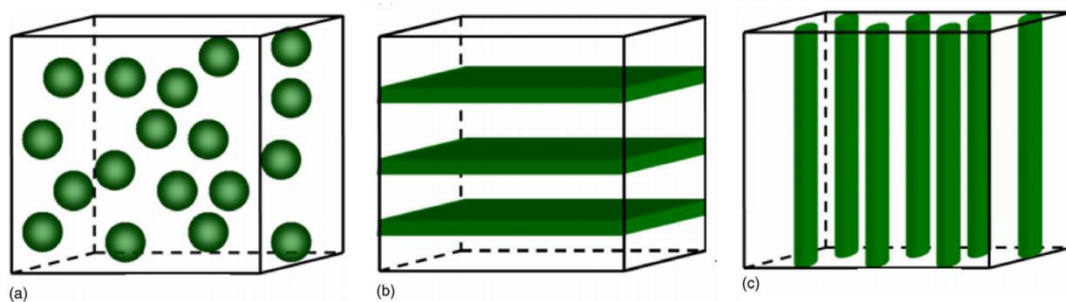
efeito otimizado para a ressonância eletromecânica.<sup>16</sup> Mais do que 10% de MDE foi reportado em compósitos laminados para um campo magnético de algumas centenas de mT.<sup>16</sup>

Um efeito MD colossal, cerca de  $5 \times 10^4$  % para um campo magnético de  $\approx 2$  mT foi obtido perto da frequência de ressonância eletromecânica,  $\approx 38$  kHz, em compósitos laminados de PZT e Terfenol-D.<sup>22</sup>

Relativamente aos compósitos MD baseados em materiais ME, estes são normalmente constituídos por uma fase magnetoestritiva e outra piezoelétrica.<sup>18</sup>

Em compósitos magnetoelétricos uma polarização elétrica pode ser modificada por um campo magnético, e podemos esperar que a permitividade dielétrica varie com um campo magnético aplicado, isto é o efeito magnetodielétrico manifesta-se.<sup>7</sup>

Estes compósitos MEs podem ter várias conetividades, sendo os mais comuns os compósitos particulados 0-3 constituídos por um óxido magnético e um piezoelétrico, os compósitos 2-2 cerâmicos laminados constituídos por uma camada de óxido magnético e por uma camada piezoelétrica, e ainda compósitos fibrilares do tipo 1-3 com fibras magnetoestritivas embebidas numa matriz piezoelétrica 2.1.<sup>23</sup>



**Figura 2.1-** Ilustração dos compósitos com três tipos de conetividade: (a) 0-3 compósito particulado, (b) 2-2 compósito laminado, (c) 1-3 compósito fibrilar.<sup>23</sup>

Os nanocompósitos particulados têm a vantagem de serem processados facilmente por métodos de baixa temperatura, numa variedade de formas e

configurações. Esses métodos permitem ainda que o procedimento experimental usado na obtenção de nanocompósitos MDs sejam facilmente adaptáveis a estratégias de produção em larga escala como as técnicas de impressão.<sup>24</sup>

Existem principalmente dois tipos de compósitos: os compósitos de base cerâmicos e os compósitos de base polimérica.<sup>25</sup>

Contudo, os compósitos cerâmicos possuem algumas desvantagens, como a inter-difusão, reações químicas entre fases, e diferentes expansões térmicas durante o processamento a altas temperaturas (>1000 K) que limita sua aplicabilidade.<sup>26</sup> Estes problemas podem ser resolvidos em compósitos baseados em polímeros onde eles são processados a temperaturas inferiores a 500 K.<sup>26</sup>

A maior resposta ME,  $\approx 41,3$  mV/cm/Oe foi obtida quando um campo magnético DC de 250 mT foi aplicado transversalmente à superfície da amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ . Este foi o valor mais elevado reportado em nanocompósitos poliméricos.<sup>27</sup>

Desta forma, o compósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVDF}$  foi o escolhido neste estudo, de modo a ser otimizada a sua resposta MD.

Foi selecionado o PVDF em substituição do  $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$  de modo a ser possível estudar o efeito da nucleação da fase  $\beta$  na resposta MD e permitir o desenvolvimento de um material inteligente mais barato.



# ***Capítulo 3***

## *Materiais e Métodos*



## 3. Materiais e métodos

### 3.1 Materiais

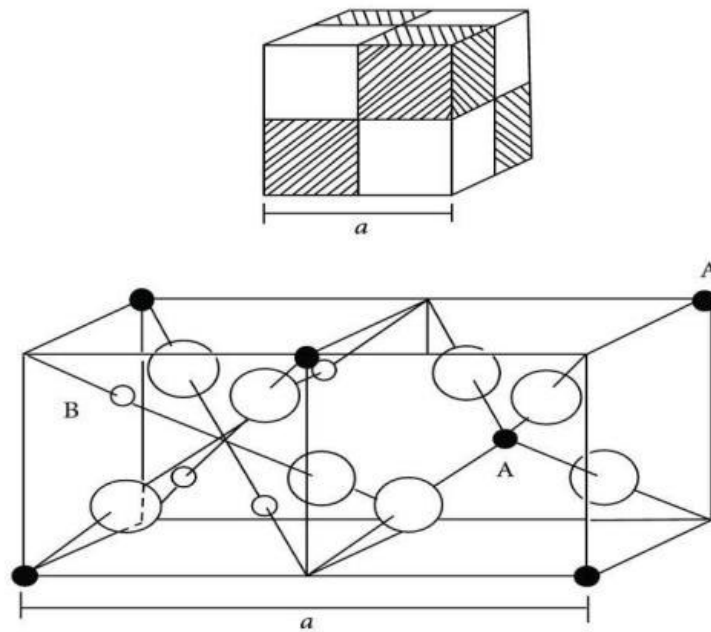
#### 3.1.1 Ferrita de Cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

As ferritas são considerados melhores do que outros materiais magnéticos para uso numa maior gama de frequências por causa das suas baixas perdas dielétricas e elevada resistência elétrica.<sup>28</sup>

As ferritas são ainda classificadas em quatro tipos dependo da estrutura; nomeadamente ferritas espinela, granada, hexagonal e ortorrômbica. Os materiais do tipo granada têm a fórmula geral  $\text{M}^{3+}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  onde  $\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ , entre outros. São sobretudo usadas em aplicações de sistemas de micro-ondas. As ferritas hexagonais representadas pela fórmula  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ , onde  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \dots$  são importantes nas aplicações. As ferritas espinela são representadas pela fórmula geral  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  onde  $\text{M}$  é o catião divalente  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd} \dots$  entre outros.<sup>29</sup>

A estrutura de espinela ideal é formada pelo conjunto cúbico de empacotamento denso de átomos O, no qual um oitavo do tetraedro e uma metade dos lados intersticial do octaedro são ocupados pelos catiões. Os lados das coordenadas do tetraedro e das coordenadas dos lados do octaedro são referidos como os lados A e B respetivamente. A célula unitária contém oito fórmulas da unidade  $\text{AB}_2\text{O}_3$ , com oito lados A, 16 lados B e 32 oxigénios. Isto pode ser descrito fazendo o lado A como a origem da célula unitária. É conveniente dividir a célula unitária em oito cubos de lado  $a/2$  para mostrar os arranjos dos lados A e B como mostra a figura 3.1. Sendo  $a$  o parâmetro de rede.





**Figura 3.1-** Estrutura da espinela. A célula unitária divide em oitante: catiões do tetraedro A e os catiões do octaedro B e os átomos O são exibidos nos dois oitantes. <sup>29</sup>

O raio médio dos catiões afeta primariamente o parâmetro da célula  $a$ , enquanto o rácio entre o raio dos catiões do octaedro e tetraedro determinam principalmente o valor de  $u$ . Se o parâmetro é feito como a média ponderada das projeções do comprimento das ligações do octaedro e tetraedro na célula unitária, o parâmetro da rede pode ser expresso como a equação 3.1.

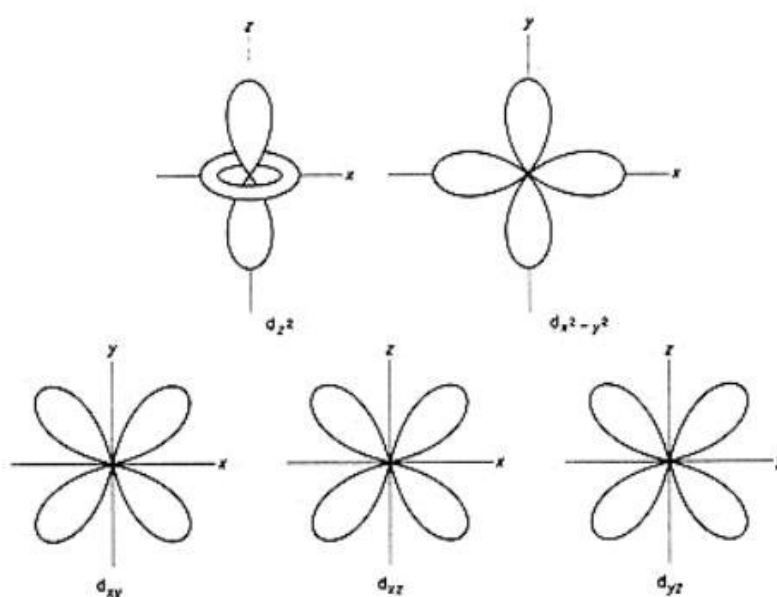
$$a = 8 \frac{\text{ligação Tet}}{3\sqrt{3}} + \frac{8(\text{ligação Oct})}{3} \quad (3.1)$$

A expressão 3.1 tem em conta 96,7 % da variação no parâmetro da rede dos 149 óxidos de espinela.

As propriedades físicas das ferritas espinela não dependem somente do tipo de catiões presentes na rede, mas também da distribuição sobre os lados do cristal. É importante conhecer os fatores que influenciam o lado da ocupação. A

compreensão, previsão da distribuição de cátions na espinela tem estado entre os problemas mais interessante e persistente na química de cristais.<sup>30</sup>

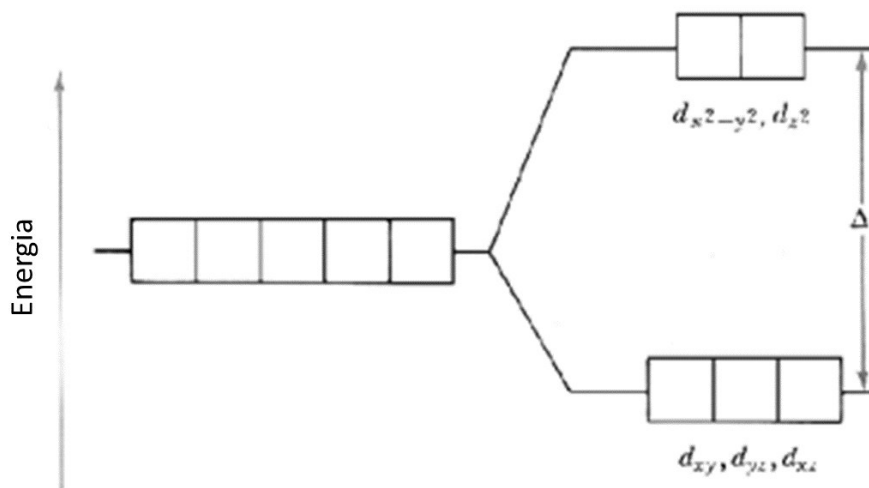
De acordo com a teoria de campo de cristal a densidade de carga da orbital d exibida na figura 3.2 interage com a distribuição de carga do ambiente no qual o ião de transição é colocado. As cinco orbitais divididas  $d_{xy}$ ,  $d_{yx}$ ,  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  de acordo com a simetria do campo eletrostático produzida pelos aniões do lado da rede particular. A base física para a divisão das orbitais 'd' é a repulsão eletrostática entre os elétrons d e os elétrons das orbitais dos aniões circundantes.



**Figura 3.2-** Geometria espacial das orbitais d das espinelas.<sup>29</sup>

O nível de energia das orbitais d divide-se em dois grupos. As energias menores são formadas pelo tripleto das orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  e as energias superiores são formadas pelo duplete  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  como mostra a figura 3.2. A energia do duplete é aumentada pelos pontos das orbitais coincidentes com os pontos dos aniões enquanto a energia do tripleto é diminuída, devido aos pontos das orbitais de baixa densidade de elétrons. A diferença de energia entre o tripleto e o duplete é dado como  $\Delta$ . No caso dos lados do tetraedro a divisão é invertida assim que o duplete tem menor energia do que o tripleto. A diferença

de energia nos catiões das coordenadas do tetraedro é (4/9) para a coordenação do octaedro.



**Figura 3.3-** Diagrama dos níveis de energia para a divisão do nível d<sup>29</sup>

Nas ferritas o arranjo é dependente dos catiões divalentes porque Fe<sup>3+</sup> não têm uma energia de estabilização de campo do cristal. Quando o catião divalente não tem clara preferência, então o valor de  $\delta$  faz-se entre 0 e 1. Acordado pelas leis de *Hund*, o estado eletrônico com maior spin são mais estáveis assim que estados com alto spin com d<sup>1</sup>, d<sup>2</sup>, d<sup>3</sup> especialmente d<sup>3</sup> (Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, V<sup>2+</sup>) ocupam os lados octaedros. As orbitais da metade preenchida d (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) têm um alto estado de spin d<sup>5</sup> configurações esféricas sem preferência particular de cada coordenação. O grau de inversão  $\delta$  não é exatamente 0 para muitas ferritas. O mecanismo da redistribuição do catião é mais complexo e pode ser significativamente afetado pela presença de Fe<sup>2+</sup>. Espinelas podem ser amplamente classificadas em 3 tipos dependendo da distribuição dos catiões entre os lados octaedros e tetraedros.<sup>29</sup>

O primeiro é a espinela normal onde todos os catiões divalentes ocupam os lados do tetraedro e os catiões trivalentes ocupam os lados do octaedro. A fórmula geral é exibida pela fórmula 3.1.



Onde a letra ‘O’ representa a ocupação dos lados do octaedro e ‘T’ representa os lados de ocupação do tetraedro. Aqui os lados do octaedro são ocupados por um tipo de catiões.

A segunda é a espinela inversa, onde os catiões trivalentes ocupam ambos os lados do tetraedro, como do octaedro, e catiões divalentes ocupam somente os lados do octaedro. A fórmula geral é a 3.2.



A terceira é a espinela parcial onde os catiões divalentes e trivalentes distribuem-se aleatoriamente entre os lados do tetraedro e do octaedro. Isto é, o catião intermediário distribui-se entre a espinela normal e a espinela inversa. A distribuição de catião é dada pela fórmula 3.3.



Onde  $\delta$  é o grau de inversão com o valor zero para normais e um para a distribuição inversa.

Entre todas as ferritas, a ferrita de cobalto exibe características importantes para o uso em compósitos MDs tais como a magnetização de saturação elevada, alta coercividade, isolamento elétrico com baixas perdas e estabilidade química.<sup>29</sup> A ferrita de cobalto é aquela que possui o coeficiente magnetoestritivo mais elevado, de cerca de 167 ppm<sup>31</sup>, promovendo um maior acoplamento ME, e por essa razão foi a escolhida para este estudo.<sup>30</sup>

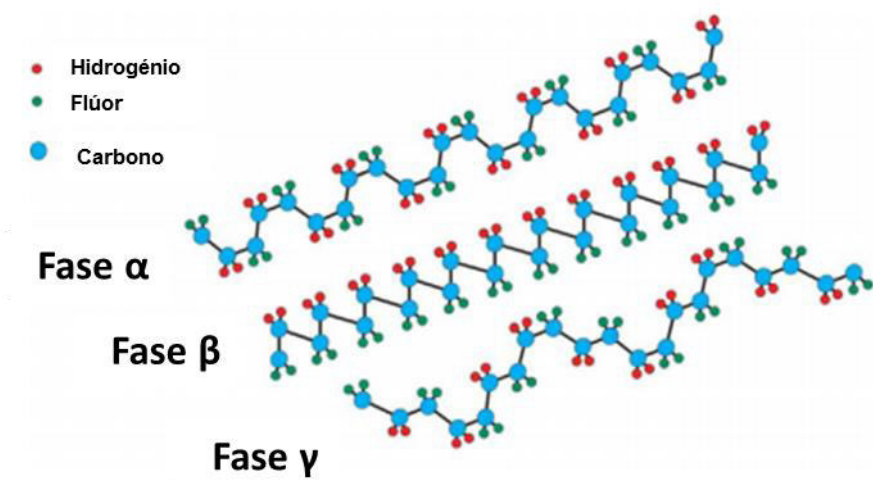
### 3.1.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Os materiais piezoelétricos são uma classe de materiais que podem converter energia mecânica em energia elétrica e vice-versa. O efeito piezoelétrico consiste no acoplamento linear entre o campo elétrico e a deformação induzida. Por outras palavras, um estímulo mecânico produz uma variação da polarização elétrica. O fenómeno inverso também ocorre, aplicando um campo elétrico ocorre uma mudança de dimensões.

A resposta piezoelétrica dos polímeros é menos pronunciada do que a de alguns cristais simples inorgânicos, mas os polímeros têm a vantagem de custos reduzidos e elevada flexibilidade.<sup>32 33</sup>

Possivelmente nenhum outro polímero simples tem gerado tanta excitação, com a possível exceção do PE (polietileno). Podemos encontrar na literatura milhares de artigos publicados com PVDF na última década, centenas de patentes foram desenvolvidas, foi a estrela principal de reuniões científicas nacionais e internacionais, e algumas revistas científicas dedicaram edições especiais a este polímero.<sup>10</sup>

Este polímero, por vezes abreviado como PVF2, tem atraído todo este interesse devido às suas propriedades ferroelétricas interessantes e aplicações tecnológicas promissoras. É um polímero semi-cristalino, com uma cristalinidade variando entre 40-60% e que pode cristalizar em 5 possíveis modificações nomeadamente  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  e  $\gamma$  dependendo das condições de cristalização<sup>10</sup>, relacionadas com as diferentes cadeias de conformações designadas como *trans* (TTT) planar *zigzag* para a fase  $\beta$ , TGTG' (*trans*-“*gauche*”-*trans*-“*gauche*”) para fases  $\alpha$  e  $\delta$  e T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G' para fases  $\gamma$  e  $\epsilon$ .



**Figura 3.4-** Representação esquemática da cadeia de conformação do PVDF para as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .<sup>34</sup>

Muitas das propriedades interessantes do PVDF, em particular aquelas que estão relacionadas com o seu uso como sensor ou atuador, estão inerentes ao forte momento dipolar elétrico da unidade do monómero de PVDF ( $5-8 \times 10^{-30}$  C.m<sup>-1</sup>) que é devida à elevada eletronegatividade dos átomos flúor quando comparada com a dos átomos de carbono e hidrogénio. Neste sentido, cada cadeia possui um momento dipolar perpendicular à cadeia do polímero.

A fase  $\beta$  é a que tem maior momento dipolar por célula unitária ( $8 \times 10^{-30}$  C m). As fases  $\alpha$  e  $\epsilon$  são não polares devido ao empacotamento antiparalelo dos dipolos dentro da célula unitária. Uma vez que as fases  $\beta$  e  $\gamma$  são fases eletricamente mais ativas, são as mais estudadas academicamente e industrialmente, promovendo o interesse em áreas de aplicação tais como sensores, atuadores, baterias, filtros, proteção para a guerra química, magnetoelétricos e mais recentemente no campo biomédico.

Têm sido desenvolvidas diferentes estratégias para obtermos as fases eletroativas do PVDF, sendo a maior parte delas relacionadas com procedimentos experimentais específicos e inclusão de reforços específicos. Outra ideia importante é que alguns dos resultados reportados levam à identificação e quantificação de ambas as fases  $\beta$  e  $\gamma$  que por vezes são contraditórios: devido à similaridade das conformações específicas das fases  $\beta$

e  $\gamma$ , as suas características de espectroscopia de transformada de *Fourier* de infravermelho, é difícil distinguir ambas as fases.

As duas fases do PVDF primeiramente descobertas foram a fase  $\beta$  e a fase  $\alpha$ , que são claramente identificadas, por exemplo, por difração de raio-X e FTIR.<sup>34</sup>

Uma interpretação dos resultados fornecidos por FTIR, XRD e DSC permite-nos a identificação correta de todas as fases.<sup>34</sup> A forma  $\beta$  oferece melhores propriedades ferroelétricas. O valor do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  do PVDF e dos seus copolímeros está entre -20 e -30 pC /N.<sup>34</sup>

Essas propriedades aliadas à alta resistência química, à alta eficiência na conversão de energia mecânica para elétrica, à produção a baixas temperaturas, à possibilidade do uso em operações complexas e flexibilidade do PVDF tornam este classe de polímeros como uma das mais interessantes para o uso em compósitos poliméricos.<sup>33</sup>

### **3.2 Preparação das amostras**

Foram adicionadas partículas de ferrita de cobalto ao solvente de DMF e depois colocou-se no banho de ultrassons durante 8 horas para garantir uma boa dispersão das partículas. Depois foi adicionado PVDF e misturado durante duas horas com agitador mecânico de Teflon, juntamente com o banho de ultrassons para completa dissolução do polímero. Foram preparadas amostras com as concentrações de 3, 11, 20 (wt%) em peso de ferrita de cobalto.

Por fim a solução resultante foi espalhada numa superfície de vidro limpa. E por fim o nanocompósito foi fundido.

### 3.3 Técnicas experimentais de caracterização

#### 3.3.1 Microscópio eletrônico de varrimento (SEM)

A resolução do microscópio de luz é dada pela lei de *Abbe* que é descrita pela equação 3.2.

$$d = \frac{0,612 \lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (3.2)$$

Sendo,  $d$  = resolução,  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação usada para atingir a amostra,  $n$  = índice de refração do meio sobre o qual a radiação viaja,  $\alpha$  = angulo de abertura.

A equação de *Abbe* revela que a resolução do microscópio é aproximadamente metade do comprimento de onda da radiação usada para visualizar a amostra. A melhor resolução possível do microscópio ótico é obtida para a luz com comprimento de onda de 400-nm, sendo essa resolução de 200 nm (0,2  $\mu\text{m}$ ).

A resolução do microscópio foi aumentada em 1930 pelo uso dos elétrões, em vez da luz visível, como fonte de radiação. Os elétrões possuem um menor comprimento de onda (cerca de 0,1 nm) do que fotões de luz permitindo produzir imagens com melhores resoluções.

A lei de *Abbe* neste caso não é aplicável, porque na determinação da resolução do microscópio de varrimento de elétrões, a mesma é afetada pelo volume de escape da radiação (usualmente elétrões) que escapam a partir da espécie para a posição do pixel.

O volume de escape dos elétrões é, determinado pelo diâmetro do feixe de elétrões que é usado para iluminar a amostra. Três a cinco nanômetros é o diâmetro mínimo do feixe de elétrões que permite aos elétrões produzirem uma imagem.



O SEM produz uma imagem da superfície da amostra com uma profundidade de  $\approx 500$  vezes maior do que a do microscópio de luz. Isto deve-se ao facto que o feixe de eletrões que ilumina a amostra no SEM ser muito estreito. A grande profundidade do foco produz uma imagem no qual a maioria da amostra está no foco.<sup>35</sup>

A coluna do microscópio de varrimento de eletrões consiste nas seguintes partes:

- 1) Um canhão de eletrões no topo da coluna que produz os eletrões do feixe.
- 2) Um ânodo sobre o canhão de eletrões. A diferença de potencial entre o cátodo (emissor de eletrões no canhão) e o ânodo, determina o potencial de aceleração no feixe.
- 3) Bobines de deflexão do feixe que são usadas para alinhar o feixe de eletrões sobre o eixo ótico da coluna.
- 4) Lentes que determinam o tamanho, a intensidade do feixe de eletrões e o foco do feixe de eletrões da espécie.
- 5) Aberturas que removem os eletrões dispersos e foca o feixe de eletrões na espécie.
- 6) Bobinas de varrimento que movem o feixe de eletrões para focar sobre a amostra no varrimento do padrão de linhas.
- 7) Elemento estigmador na lente da objetiva que corrige o astigmatismo do feixe.

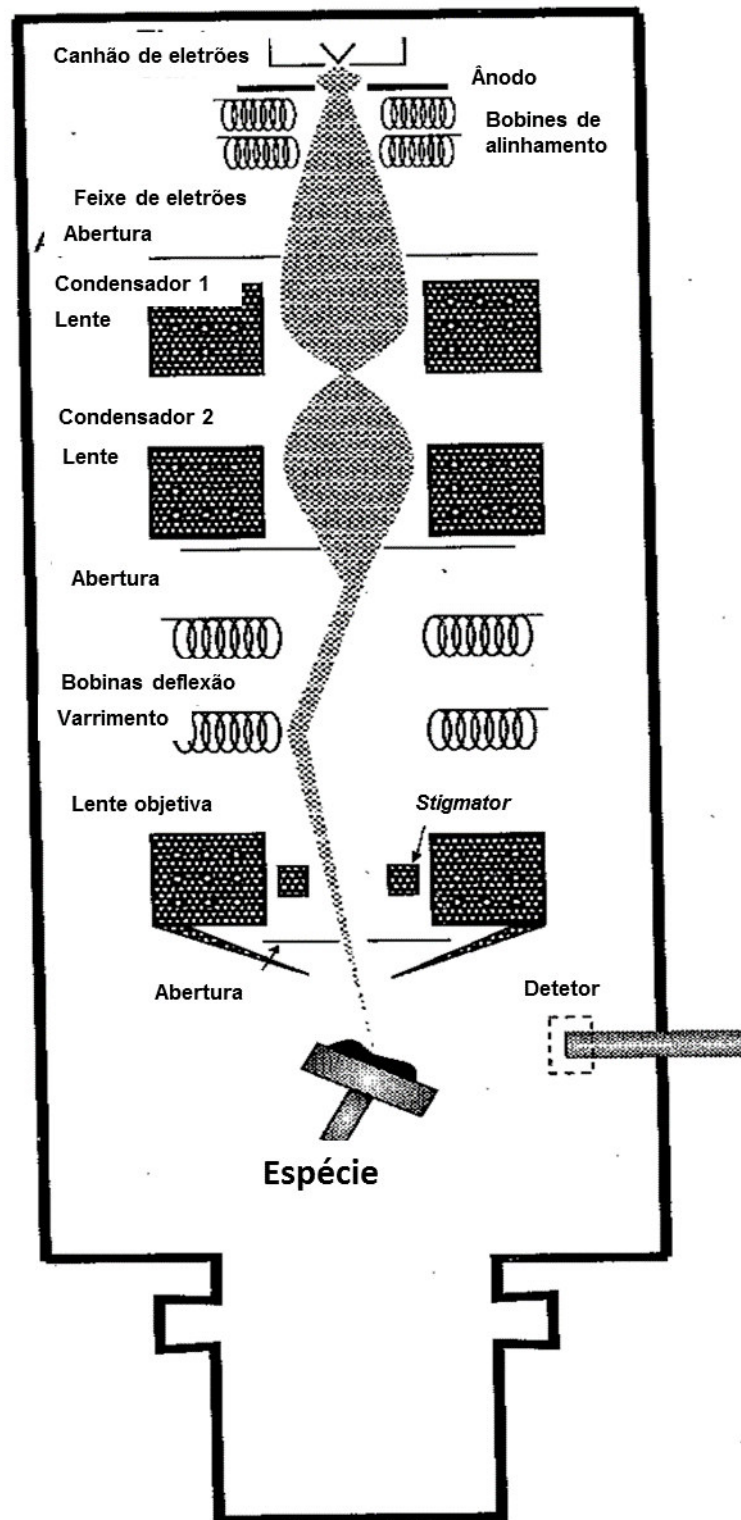


Figura 3.5- Organização da coluna do microscópio eletrônico de varrimento. <sup>35</sup>

### 3.3.1.1 Canhão de elétrons

O canhão de elétrons é a fonte de elétrons dos microscópios de elétrons. O canhão de elétrons normalmente é constituído por três partes: o cátodo, o escudo ou cilindro de *Wehnelt* e o ânodo. Quase todos os microscópios de elétrons usam um dos três tipos de canhões de elétrons: (1) canhão de elétrons a partir da emissão termiônica a partir do cátodo de tungstênio, (2) canhão de elétrons a partir da emissão termiônica; a partir do cátodo de hexaboreto de lantânio, (3) canhão de elétrons com emissão de campo a partir do cátodo de tungstênio.

O canhão de elétrons com emissão termiônica a partir do cátodo de tungstênio (filamento) é o mais comum.

O cátodo de tungstênio é um fio de aproximadamente 0,01 cm de diâmetro que é dobrado dentro da forma V com um raio de 100  $\mu\text{m}$ . O cátodo de tungstênio é diretamente aquecido passando uma corrente de cerca de 2,5 A e 1 V sobre o fio. A resistência natural do fio fino à corrente elétrica causa o aquecimento do fio até ficar incandescente (a resistência elétrica do fio depende do diâmetro e comprimento do fio).

O cátodo de tungstênio é normalmente operado à temperatura de cerca de 2700 K (2427 °C), que resulta numa emissão termiônica de  $\approx 1,75 \text{ A/cm}^2$ .

A diferença de potencial aplicada ao tungstênio pode variar entre -1000 até 30.000 V na maioria dos microscópios eletrônico de varrimento.<sup>35</sup>

### **3.3.1.2 Ânodo**

A diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo usualmente pode ser variado pelo operador desde 0 até 30.000 V no microscópio de varrimento de elétrons. Esta diferença de potencial define o potencial de aceleração dos elétrons no feixe. Maior potencial de aceleração significa, mais elétrons poderem ser recebidos pelo detetor, resultando numa imagem mais nítida (menos ruído) no tubo de raios catódicos. Contudo, maiores potenciais de aceleração, têm maior penetração dos elétrons na espécie, resultando num maior volume de interação amostra-feixe e uma baixa resolução. A escolha do potencial de aceleração é balanceada entre gerar elétrons suficientes para obter uma imagem no tubo de raios catódicos, e por outro lado ter uma pequena interação de volume com a espécie para obter uma boa resolução.

Mudanças no potencial de aceleração resultam em mudanças no foco. Maiores potenciais de aceleração fazem com que os elétrons sejam menos afetados pelas lentes de campo magnético e o ponto de foco fique por baixo das lentes.

Desde que o foco ótimo no microscópio eletrônico de varrimento é definido como o feixe de elétrons atravessando a amostra no ponto do foco do feixe, a mudança da posição do ponto do foco pela mudança do potencial de aceleração afetará o foco da imagem.

#### **3.3.1.4 Bobines de deflexão do feixe**

O número máximo de elétrons do feixe que atingem a amostra ocorre quando o filamento no canhão de elétrons está sobre o eixo ótico da coluna. Na prática, é difícil obter o centro do filamento, precisamente sobre o eixo ótico. Para além disto, durante o uso do microscópio de eletrónico de varrimento, o filamento de tungsténio desvia-se ligeiramente da posição devido ao aquecimento do filamento (se o cátodo termiónico for usado). Para corrigir esses ligeiros desalinhamentos do filamento e do canhão de elétrons, dois pares de bobines defletoras são colocadas na coluna para alinhar o feixe de elétrons diretamente sobre o eixo ótico para obter a máxima iluminação sobre a amostra.

Cada bobine defletora tem metade da bobine num lado da coluna e outra metade no lado oposto da coluna (alguns utilizadores referem cada metade da bobine defletora como bobine). As duas metades são unidas por um fio de bobine que passa sobre a coluna. O feixe de elétrons passa sobre o eixo ótico da coluna entre as duas metades da bobine defletora.

Quando uma corrente elétrica passa sobre a bobine defletora, cada metade da bobina atua como um solenoide, criando um campo magnético.

### **3.3.1.4 Lentes e aberturas**

A função das lentes é curvar os raios de luz ou elétrons assim que eles possam ser defletidos num caminho previsível a partir dos seus caminhos originais. Nas lentes usadas em microscópios de luz, os raios de luz são desacelerados como eles passam sobre as lentes. Refração da luz ocorre quando a luz passa entre o meio de dois índices de refração diferentes. Os raios de luz são desacelerados e refratados quando eles passam do ar (qualquer que seja a lente imersa no ar) para uma lente de vidro e, por sua vez, quando eles passam da lente de vidro para o ar. Diferentes formas de lentes fazem a luz curvar em diferentes caminhos.

Um feixe de raios paralelos a atravessar lentes perfeitamente convergentes perpendiculares ao plano central da lente será curvado, como a luz passa sobre as lentes, para convergir no ponto focal e então depois divergir. A distância entre o plano central da lente e o ponto focal é designado o comprimento focal e é aqui que a imagem está no foco.

As lentes fortes têm um centro grosso e um comprimento focal curto, onde uma lente fraca têm um centro fino e um comprimento focal grande. Este tipo de lentes é designado lente convergente ou positiva. Uma lente positiva com uma amostra na frente da lente forma uma imagem real da espécie no ponto focal característico da lente. Uma lente negativa ou divergente consiste de um vidro com duas superfícies concavas. Raios paralelos que atravessam a lente na direção paralela ao eixo divergem, passam sobre a lente, e a imagem não pode ser construída no foco. Ambas as lentes divergentes e convergentes são usadas nos microscópios óticos, mas só lentes magnéticas convergentes são usadas em microscópios de elétrons.

Lentes magnéticas usadas em microscópios de elétrons consistem num fio de cobre enrolado em torno de uma perfuração central. Corrente elétrica a passar no fio de cobre cria um campo magnético na perfuração da lente que têm dois efeitos na passagem dos elétrons sobre a perfuração. O primeiro efeito faz com que os elétrons criarem uma espiral como eles passam sobre a perfuração,

e o segundo efeito coloca os elétrons sobre o centro da perfuração e é responsável pela ação de focagem da lente.

Lentes magnéticas diferem do caminho fundamental a partir das lentes de vidro usadas nos microscópios óticos, no qual o feixe de elétrons não muda de velocidade quando passa sobre o campo magnético. Também, nas lentes de elétrons magnéticas, os elétrons são afetados continuamente pelas linhas da força magnética das lentes. A refração dos elétrons é contínua, não havendo forma de haver interface entre o meio de refração (o campo magnético) e o meio de imersão (o vácuo dentro do microscópio de elétrons), como há no microscópio ótico.<sup>35</sup>

### **3.3.1.5 Objetiva do estigmador**

Os elementos do estigmador encontram-se na perfuração das lentes da objetiva para corrigir o astigmatismo do feixe.

Astigmatismo é a falta de habilidade das lentes construírem raios de luz ou elétrons num ponto. O astigmatismo é o fator mais importante de limitação da resolução num sistema ótico de elétrons compreendendo lentes objetivas. Felizmente, o astigmatismo nas lentes de elétrons é relativamente fácil corrigir com um *estigmador*.<sup>35</sup>

No microscópio de elétrons, o astigmatismo manifesta-se quando o feixe de elétrons não é perfeitamente circular na seção cruzada e está sujeito a campos magnéticos ou eletrostáticos fortes.

### 3.3.1.6 Bobinas de varrimento

As bobinas de varrimento são utilizadas para manipular o feixe de elétrons focado sobre a amostra numa série de linhas consecutivas para formar o padrão de varrimento retangular. O número de linhas pode normalmente variar entre 250 e 4000. O tempo de cada linha pode variar, normalmente entre 2 a 512 ms por linha.

### 3.3.1.7 Detetores

Os detetores usados em microscópios de varrimento de elétrons absorvem radiação da espécie e converte a radiação num sinal elétrico, que após amplificação, é usado para modular a intensidade dos níveis de cinza no tubo de raios catódicos, produzindo uma imagem final.

Ao contrário do olho humano, o microscópio eletrônico de varrimento usa uma grande parte do espectro eletromagnético (infravermelho, visível, ultravioleta, e raios-X), bem como elétrons (*Auger*, secundários, retro-difundidos e de condução) para formar a imagem, fornecendo um sistema disponível para converter a radiação em sinais elétricos.

O tipo de detetores que são normalmente usados em microscópios de varrimento de elétrons são: sistemas cintilador-fotomultiplicador, detetores de estado sólido, detetores de corrente da espécie, detetores de cátodo luminescente.

Normalmente os microscópios de varrimento têm um sistema cintilador-fotomultiplicadores (ou detetores *Everhart-Thornley*) que consistem de quatro partes: gaiola de *Faraday*, disco cintilador, guia de luz, e fotomultiplicador. Na gaiola de *Faraday* é usualmente aplicado um campo elétrico de +300 V para atrair os elétrons secundários (menos do que -50 eV de energia) emitidos a partir da amostra. No disco cintilador, é aplicado um campo elétrico de +10 a +12 kV,



que está dentro da gaiola de *Faraday*. Os elétrons de alta energia atravessam o cintilador e geram fótons de luz no cátodo por luminescência. Os fótons passam sobre um guia de luz até à janela de quartzo do fotomultiplicador. No fotomultiplicador, a luz dos fótons gera elétrons que são amplificados à ordem de  $10^5$  até  $10^6$ , produzindo um sinal que é usado para construir uma imagem da espécie no tubo de raios catódicos.<sup>35</sup>

O equipamento SEM utilizado neste trabalho foi um Leica Cambridge. Previamente à sua caracterização, nas amostras, foi depositada uma fina camada de ouro ( $\approx 50$  nm) através de evaporação térmica usando um Fisons Instruments SC502, de modo a aumentar a condutividade da superfície da amostra.

### **3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os instrumentos dispersivos estão disponíveis desde 1940, e foram usados para obter o espectro de infravermelhos. Mais recentemente, um método muito diferente é utilizado para a obtenção do espectro de infravermelhos. Espectrómetros de transformada por Fourier de infravermelhos têm superado os instrumentos dispersivos e são hoje predominantemente usados uma vez que melhoraram em muito a aquisição do espectro de infravermelhos.<sup>36</sup>

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica muito versátil e é relativamente fácil obter espectros a partir de amostras nas soluções ou em estado líquido, sólido ou gasoso.<sup>36</sup>

#### **3.3.2.1 Instrumentos dispersivos de infravermelho**

O primeiro instrumento dispersivo de infravermelhos utilizava prismas feitos de materiais tais como cloreto de sódio. A popularidade dos instrumentos de prismas caiu em 1960 quando a melhoria da tecnologia de construção de grelha permitiu serem mais baratas e de boa qualidade.

O elemento dispersivo nos instrumentos dispersivos está contido dentro do monocromador. A dispersão ocorre quando a energia que diminui na fenda de entrada é colimada no elemento dispersivo e a radiação dispersada é então refletida para a fenda de saída, para além da que vai para o detetor. O espectro disperso é varrido sobre a fenda de saída pela rotação de um componente do conjunto dentro do monocromador. O tamanho das fendas de entrada e saída podem ser variadas e programadas para compensarem qualquer variação da energia da fonte com o número de onda. Na ausência da amostra, o detetor recebe a radiação com energia aproximadamente constante enquanto o espectro é varrido.

As absorções atmosféricas pelo CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>O no feixe do instrumento têm de ser consideradas no desenho de instrumentos de infravermelhos. Estas contribuições podem ser tidas em conta usando um arranjo de duplo feixe no qual a radiação da fonte é dividida em dois feixes. Estes feixes passam sobre o caminho da amostra e da referência do compartimento das amostras, respetivamente. A informação a partir destes feixes é racionada para obter o espectro da amostra requerido.

O problema essencial dos espectrómetros dispersivos está relacionado com o monocromador. Estes contêm fendas estreitas de entrada e saída que limitam a amplitude do número de onda da radiação que procura o detetor com o tamanho da resolução. Amostras para o qual são necessárias medidas muito rápidas não podem ser estudadas com instrumentos de baixa sensibilidade por não poderem serem varridas à velocidade necessária. Contudo, estas limitações podem ser superadas pelo uso de espectrómetro de transformada de *Fourier* de infravermelhos.<sup>36</sup>

### **3.3.2.2 Espetrómetros de infravermelhos por transformada de *Fourier***

A espectroscopia de infravermelhos por transformada de *Fourier* (FTIR) está baseada na ideia da interferência da radiação. A interferência entre dois feixes cria um interferograma. Depois este sinal é produzido como função da mudança do comprimento do caminho entre dois feixes. Os dois domínios da distância e frequência são interconvertíveis pelo método matemático da transformada de *Fourier*.

A radiação que emerge a partir de uma fonte é passada sobre um interferómetro seguindo mais tarde para a amostra e depois para um detetor. Realiza-se a amplificação do sinal eliminando as contribuições de altas frequências por um filtro. Após isso os dados são convertidos para a forma digital por um conversor analógico-digital e transferidos para um computador para este realizar a transformada de *Fourier*.

O interferômetro mais comum usado na espectrometria de FTIR é o interferômetro de *Michelson*, que consiste em dois espelhos planos perpendiculares, um dos quais pode viajar na direção perpendicular ao plano. O divisor do feixe, bifurca os planos destes dois espelhos.

Se o feixe colimado de radiação monocromática de comprimento  $\lambda$  (cm) passa sobre um divisor de feixe ideal, 50% da radiação incidente será refletida para um espelho, enquanto 50% será transmitida para outro espelho. Os dois feixes são refletidos a partir dos espelhos, para voltarem ao divisor de feixe onde recombina e interferem. Cinquenta por cento do feixe refletido a partir do espelho fixo é transmitido enquanto 50% é refletido para trás em direção da fonte. O feixe que emerge a partir do interferômetro a  $90^\circ$  do feixe de entrada é designado o feixe transmitido e este é o feixe detectado pela espectrometria FTIR. O espelho move-se e produz uma diferença no caminho óptico entre dois braços do interferômetro. Para as diferenças iguais a  $(n_i + 1/2)\lambda$ , os dois feixes interferem destrutivamente no caso do feixe transmitido e construtivamente no caso do feixe refletido.<sup>36</sup>

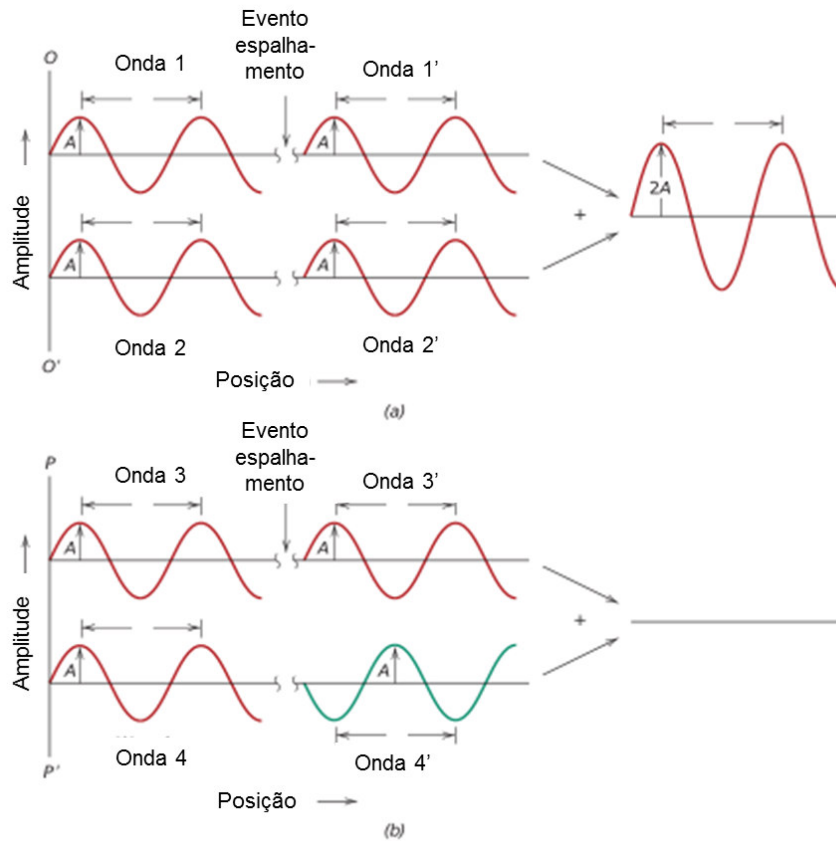
Os espectros de FTIR apresentados neste trabalho foram obtidos através do uso de um Perkin-Elmer Spectrum 100, equipado com um sistema de refletância total atenuada de  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Foram realizadas 32 análises para cada amostra com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3.3 Difração de raios-X (XRD)**

Historicamente muita da nossa compreensão em relação aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultou das investigações de difração de raio-x, posteriormente, os raios-x são ainda muito importantes na caracterização de novos materiais.

#### **3.3.3.1 Fenómeno da difração**

Difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente que são capazes de difundir a onda, e têm espaços que são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Posteriormente, difração é a consequência das relações de fase específicas que são estabelecidas entre duas ou mais ondas que têm sido espalhadas pelos obstáculos.



**Figura 3.6-** (a) Demonstração de como duas ondas (designadas 1 e 2) que têm o mesmo comprimento de onda e permanecem em fase após o evento de espalhamento (ondas 1 e 2 interferem construtivamente uma com a outra). As amplitudes das ondas espalhadas adicionam-se para dar a onda resultante. (b) demonstração de como duas ondas (designada 3 e 4) que têm o mesmo comprimento de onda e ficam fora de fase após o evento de espalhamento (ondas 3 e 4 interferem destrutivamente uma com a outra). As amplitudes das duas ondas espalhadas cancelam uma com a outra. <sup>37</sup>

Supondo que ambas as ondas são difundidas de tal modo que elas se dividem em caminhos diferentes, a relação de fase entre as ondas espalhadas, dependerá da diferença do comprimento do caminho percorrido por cada uma. Uma possibilidade resulta quando a diferença do caminho é um número inteiro de comprimentos de onda. Como notados na figura abaixo, estas ondas difundidas (agora denominadas 1' e 2') estão ainda em fase. Elas são ditas mutuamente reforçadas (ou interferem construtivamente) uma com a outra; e, quando as amplitudes são adicionadas, a onda exibe como resultado a figura do lado direito da figura 3.6. Isto é uma manifestação da difração, e nós referimo-nos ao feixe difratado como composto de um grande número de ondas difundidas que mutuamente se reforçam umas às outras. <sup>37</sup>

Outras relações de fase são possíveis entre as ondas difundidas que não levam a um reforço mútuo. O outro extremo é o que é demonstrado na figura 3.6, onde a diferença do comprimento do caminho é algum número inteiro de metade do comprimento de onda. As ondas estão difundidas e fora de fase – que, corresponde às amplitudes cancelarem-se ou anularem-se uma à outra, ou interferirem destrutivamente (i.e., a onda resultante tem zero de amplitude), como indicado no extremo do lado direito da figura. Do curso, relações de fase intermediária entre estes dois extremos existe, resultado num reforço somente parcial.<sup>37</sup>

### 3.3.3.2 Difração de raio-x e lei de Bragg

Raio-x são uma forma de radiação eletromagnética que têm altas energias e baixos comprimentos de onda – comprimentos de onda na ordem do espaçamento dos átomos nos sólidos. Quando um feixe de raio-x incide num sólido, uma porção deste feixe será espalhado por todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou ião que lida dentro do caminho do feixe. Vamos agora examinar as condições necessárias para a difração de raios-x por um arranjo periódico de átomos.

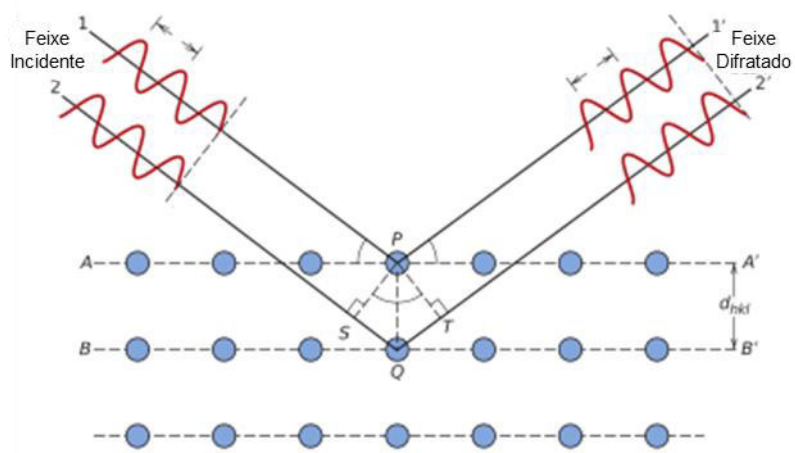


Figura 3.7- Difração dos raios-x pelos planos dos átomos A-A' e B-B'.<sup>37</sup>

Considera os dois planos paralelos dos átomos A-A' e B-B' na figura abaixo que têm os mesmos índices de *Miller* h, k, l e estão separados por um espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ . Agora assumimos que são paralelos e um feixe monocromático e coerente (em fase), designados por 1 e 2, são espalhados pelos átomos P e Q. Interferência dos feixes espalhados 1' e 2' ocorre num ângulo  $\theta$  em relação aos planos, se a diferença de caminhos entre 1-P-1' e 2-Q-2' (i.e.  $\overline{SQ}$  e  $\overline{QT}$ ) é igual ao número inteiro,  $n_i$ , de comprimentos de onda. Que é a condição para a difração acontecer.

$$n_i \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$n_i \lambda = d_{hkl} \sin(\theta) + d_{hkl} \sin(\theta) \quad (3.3)$$

$$n_i \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

A equação em cima é conhecida como a lei de *Bragg*; também  $n_i$  é a ordem da reflexão, que pode ser qualquer inteiro (1, 2, 3, ...) consistente com  $\sin(\theta)$  não excedendo a unidade. Então nós temos, uma relação que relaciona o comprimento de onda do raio-x e o espaçamento interatômico ao angulo de difração do raio-x. Se a lei de *Bragg* não é satisfeita, então a interferência não será construtiva na natureza e assim o feixe difratado será de menor intensidade.

A magnitude da distância entre os dois planos adjacentes e os planos paralelos dos átomos (i.e. a distância interplanar  $d_{hkl}$ ) é uma função dos três índices de *Miller* (h, k e l) bem como do parâmetro de rede. Por exemplo, para as estruturas cristalinas tendo simetria cúbica a equação é dada pela equação 3.4.

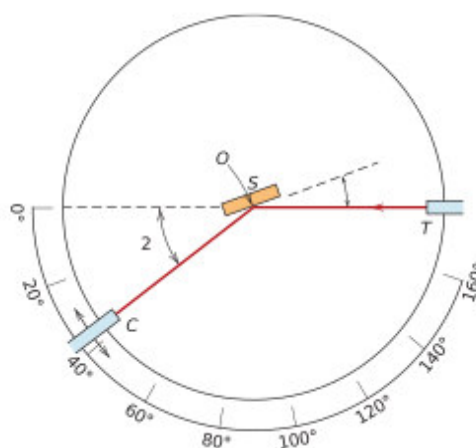
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$



Sendo  $a$  o parâmetro de rede (comprimento da célula unitária). Relações similares, mas mais complexas existem para os outros seis sistemas cristalinos.

A lei de *Bragg*, é condição necessária, mas não suficiente para a difração de cristais reais. Isto especifica quando a difração ocorre para células unitárias tendo os átomos posicionados nos cantos das células. Contudo, átomos situados em outros lados (exemplo posições na face ou interior da célula unitária com cúbica de face centradas (FCC) e cúbica de corpo centrado (BCC)) atuam com centros de espalhamento extra, que podem produzir espalhamento fora de fase em certos ângulos de *Bragg*. O resultado é a ausência de alguns feixes difratados que, estão de acordo com a equação 3.7 aqui presente. Por exemplo, para uma estrutura cristalina BCC,  $h + k + l$  deverão ser par para a difração ocorrer, enquanto para FCC,  $h, k$  e  $l$  poderão ser ímpar ou par.<sup>37</sup>

### 3.3.3.3 Técnicas de difração



**Figura 3.8-** Diagrama esquemático de um difrator de pó; T – fonte de raio-x, S – amostrador, C – detector, O – o eixo sobre o qual a amostrador e o detector roda.<sup>37</sup>

Uma técnica de difração emprega um pó ou uma amostra policristalina consistindo de muitas partículas orientadas aleatoriamente que são expostas a uma radiação-x monocromática. Cada partícula em pó (ou grão) é um cristal, e tendo um grande número deles com orientação aleatória permite que os planos cristalográficos estejam disponíveis para difração.

O difractor é um aparato usado para determinar os ângulos no qual a difração em amostra em pó ocorre; estas características são representadas esquematicamente na figura 3.8.

Uma espécie S na forma de placa plana é suportada assim que a rotação sobre o eixo designado O é possível, este eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe de raios-x monocromático é gerado no ponto R, e as intensidades dos feixes difratados são detetados com um contador designado C na figura 3.8.

A espécie, fonte de raio-x, e o contador são todos complanares.

O contador é montado num transporte móvel que pode também ser rodados sobre o eixo O, a posição angular é determinada pelo ângulo  $2\theta$  que é marcada na escala graduada. Carregador e amostra estão acopladas mecanicamente tal que a rotação da espécie sobre  $\theta$  é acompanhada pela rotação do contador de  $2\theta$ ; isto assegura que os ângulos de reflexão e incidência são mantidos iguais um ao outro (ver figura 3.8). Colimadores são incorporados dentro do caminho do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. Utilização de filtros fornecem um feixe quase monocromático.

Como o contador move-se a uma velocidade angular constante, o gravador automaticamente faz o gráfico da intensidade do feixe difratado (monitorizado pelo contador) em função de  $2\theta$ ;  $2\theta$  é designado o ângulo de difração, que é medido experimentalmente.

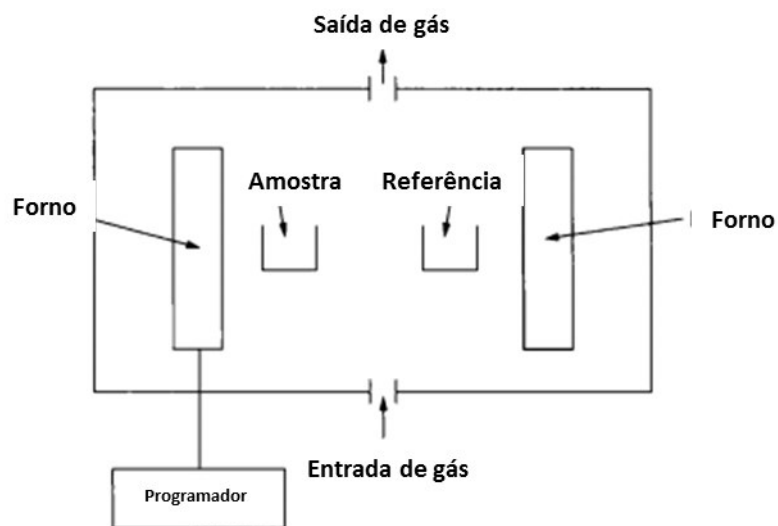
O difratograma de difração de raio-x é utilizado para a determinação da estrutura do cristal. O tamanho da célula unitária e a geometria podem ser obtidos a partir das posições angulares dos picos de difração, onde o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com a intensidade relativa destes picos.<sup>37</sup>

Neste trabalho foi usado um difractor Philips PW1710 equipado com radiação Cu Ka ( $\lambda = 0,1542$  nm) filtrada com Ni, a fim de identificar e quantificar a fase cristalina do polímero.

### 3.3.4 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O termo análise térmica descreve um número de técnicas que envolve medidas de propriedades físicas do material em função da temperatura.

Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) são dois métodos térmicos que podem ser usados para comparar e evoluir as amostras do polímero. DSC é uma técnica que registra a energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura zero entre o material da amostra e da referência, em função do tempo ou temperatura. Neste método, duas espécies são sujeitas a condições de temperatura idênticas num ambiente que é aquecido ou arrefecido a uma velocidade controlada. Em contraste, DTA envolve medida da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência como função do tempo ou temperatura. Um diagrama esquemático que esquematiza a configuração experimental usada para DSC ou DTA é mostrado na figura 3.9.<sup>38</sup>



**Figura 3.9-** Esquema da configuração experimental carregada em calorimetria diferencial de varrimento ou análise térmica diferencial.<sup>38</sup>

Curvas DSC são dispostas como função do tempo ou temperatura a rácio de aquecimento constante. A mudança na linha de base resulta a partir do calor

específico da amostra. A equação básica usada na análise de DSC é dado pela equação 3.5.

$$\Delta T = \frac{q_a C_p}{K} \quad (3.5)$$

Sendo  $\Delta T$  a diferença na temperatura entre o material de referência e a amostra,  $q_a$  o rácio de aquecimento,  $C_p$  é o calor específico (a pressão constante), e  $K$  o fator de calibração do instrumento particular que foi usado.

A área do pico entre a curva e a linha de base é proporcional à mudança de entalpia ( $\Delta H$ ) na amostra. Esta entalpia pode ser determinada a partir da área do pico da curva ( $A$ ) seguindo a relação 3.6.

$$\Delta H_m = KA \quad (3.6)$$

Sendo  $m$  a massa da amostra do polímero e  $K$  é o coeficiente dependente do instrumento que está a ser empregue nas medidas.

Métodos térmicos podem ser usados para identificar polímeros pela comparação com curvas de referência padrão.<sup>38</sup>

As análises de DSC constantes neste trabalho foram realizadas através da utilização de um equipamento Perkin-Elmer Diamond. Durante cada análise, as amostras (cada um com aproximadamente 5 mg) foram colocadas num cadinho e submetidas a uma rampa de aquecimento/arrefecimento entre 20° C e 200 °C num ambiente de N<sub>2</sub>, a uma taxa de 10 ° C min<sup>-1</sup>.

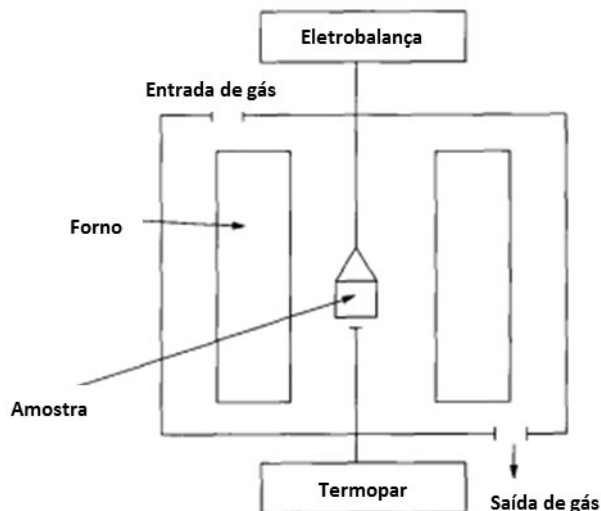
### 3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) é um método térmico que permite a medida das perdas de massa em função da temperatura ou tempo. O TGA pode ser usado para quantificar a mudança de massa no polímero associado com processos de transição ou degradação. Os dados de TGA fornecem as características para um dado polímero porque cada polímero exibe um padrão único de reações a temperaturas específicas.

No TGA, uma amostra é colocada no forno enquanto está suspensa numa balança sensível. A alteração da massa da amostra é registada enquanto a amostra é mantida quer a uma temperatura requerida ou enquanto sujeita a uma sequência de aquecimento programada.

Uma representação esquemática de um sistema de TGA típico é exibido na figura 3.10. As termobalanças podem detetar 0,1 µg, e calibrações podem ser realizadas usando massas padrão. O aquecedor permite temperatura até 2800 °C, e rácio de temperatura que podem variar desde 0,1 até 300 °C min<sup>-1</sup>, ambos aquecimento e arrefecimento das amostras são possíveis. Reações estudadas nas termobalanças podem carregar diferentes atmosferas, tais como, azoto, árgon, hélio, oxigénio.

A curva de TGA pode ser graficamente disposta como perdas de massa da amostra como função da temperatura, ou alternativamente, na forma diferencial onde a mudança na massa da amostra com o tempo é disposta graficamente como função da temperatura. <sup>38</sup>



**Figura 3.10-** Esquema do instrumento de análise termogravimétrica.<sup>38</sup>

Antes da análise TGA, as amostras foram transferidas para cadinhos de cerâmica, com a capacidade de 60  $\mu\text{L}$  e analisadas utilizando uma termobalança Pyris 1 TG Perkin-Elmer funcionando entre 50 e 850  $^{\circ}\text{C}$ . Foi usada uma velocidade de aquecimento de  $10 \pm 0,2$   $^{\circ}\text{C}$  e uma taxa de fluxo de azoto de 50  $\text{mL min}^{-1}$ .

### 3.3.6 Espectroscopia dielétrica (DS)

#### 3.3.6.1 Impedância

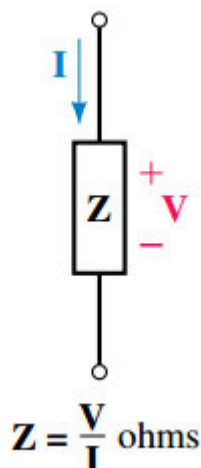
A oposição que um elemento do circuito apresenta à corrente no domínio dos vetores de fase é definido como impedância. A impedância da figura 3.11, por exemplo é o rácio do vetor de fase da diferença de potencial aplicado e o vetor de fase de corrente.

A equação 3.7 é denotada algumas vezes como a lei de *Ohm* para circuitos AC.

$$\mathbf{Z}_f = \frac{\mathbf{V}_f}{\mathbf{I}_f} \quad (3.7)$$

Desde que os vetores de fase de diferença de potencial e corrente são complexo,  $\mathbf{Z}_f$  também é complexo. O que é expresso pela equação 3.8.

$$\mathbf{Z}_f = \frac{\mathbf{V}_f}{\mathbf{I}_f} = \frac{V_{RMS}}{I_{RMS}} \angle \theta_z \quad (3.8)$$



**Figura 3.11-** Representação esquemática da impedância<sup>39</sup>

Onde  $V_{RMS}$  e  $I_{RMS}$  são as magnitudes RMS de  $V$  e  $I$  respectivamente, e  $\theta_z$  é o ângulo entre elas. A partir da equação 3.7 chegamos à equação 3.9.

$$\mathbf{Z} = Z \angle \theta_z \quad (3.9)$$

### 3.3.6.2 Resistência

Para a resistência pura, a diferença de potencial e a corrente estão em fase. Por exemplo, se  $\mathbf{V}_{fR} = V_R \angle \theta_z$ , então  $\mathbf{I}_f = I \angle \theta_z$ . Substituindo na equação 3.7 obtemos a equação 3.10.

$$\mathbf{Z}_R = \frac{\mathbf{V}_{fR}}{\mathbf{I}_f} = \frac{V_R \angle \theta_z}{I \angle \theta_z} = \frac{V_R}{I} \angle 0^\circ = R \quad (3.10)$$

Então a impedância da resistência é exatamente a resistência. Que é dada pela equação 3.11.

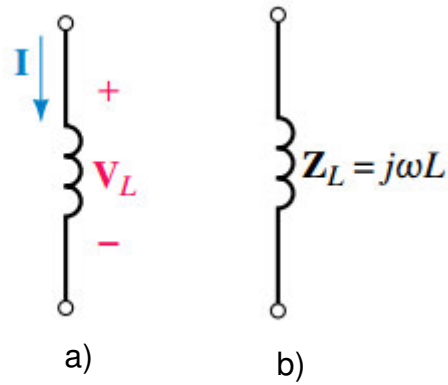
$$\mathbf{Z}_R = R \quad (3.11)$$

### 3.3.6.3 Indutância

Para uma indutância pura, a diferença de potencial e corrente estão desfasadas  $90^\circ$ . Assumindo um ângulo de  $0^\circ$  para a diferença de potencial (nós podemos assumir qualquer referência porque nós estamos interessados somente no ângulo entre  $\mathbf{V}_{fL}$  e  $\mathbf{I}_f$ ), nós podemos escrever  $\mathbf{V}_{fL} = V_L \angle 0^\circ$  e  $\mathbf{I}_f = I \angle -90^\circ$ . A impedância da indutância pura é portanto dada pela equação 3.12.

$$\mathbf{Z}_L = \frac{\mathbf{V}_{fL}}{\mathbf{I}_f} = \frac{V_L \angle 0^\circ}{I \angle -90^\circ} = \frac{V_L}{I} \angle 90^\circ = \omega L \angle 90^\circ = j\omega L \quad (3.12)$$



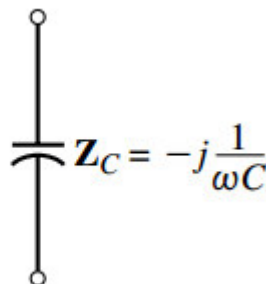


**Figura 3.12** – Representação esquemática da impedância de uma indutância pura  
 a) Diferença de potencial e corrente, (b) Impedância<sup>39</sup>

### 3.3.6.4 Capacidade

Para capacidade pura, as correntes e diferença de potencial estão desfasadas 90°. Esta impedância é dada pela equação 3.13.

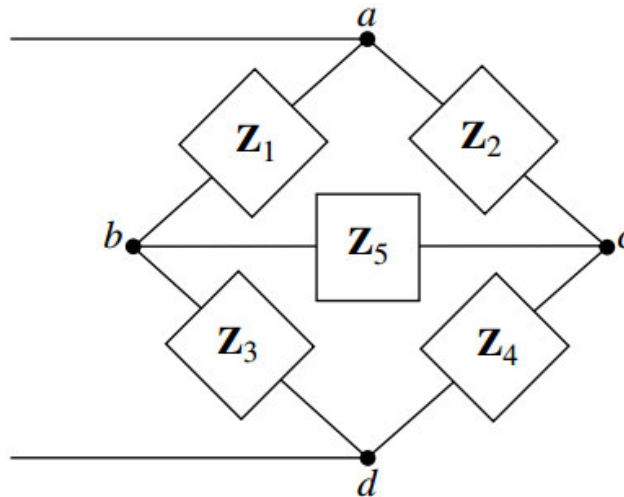
$$Z_c = \frac{V_{fc}}{I_f} = \frac{V_C \angle 0^\circ}{I \angle 90^\circ} = \frac{V_C}{I} \angle -90^\circ = \frac{1}{\omega C} \angle -90^\circ = -j \frac{1}{\omega C} \text{ (ohms)} \quad (3.13)$$



**Figura 3.13** – Representação esquemática de uma impedância de uma capacidade pura<sup>39</sup>

### 3.3.6.5 Circuitos ponte

Circuitos ponte, similares à rede da figura 3.14, são muito usados na eletrônica para medir os valores das resistências dos componentes desconhecidos.



**Figura 3.14-** Representação esquemática do circuito ponte<sup>39</sup>

O circuito é considerado balanceado quando a corrente que atravessa o braço entre os dois ramos é zero. Em circuitos, na prática, os valores da componente de resistência são ajustados até a corrente do elemento central (usualmente um galvanômetro sensível) ser exatamente igual a zero. Para circuitos AC a condição de ponte balanceada ocorre quando os vetores de impedância dos vários ramos satisfazem a condição descrita pela equação 3.16.<sup>39</sup>

$$\frac{Z_1}{Z_3} = \frac{Z_2}{Z_4} \quad (3.16)$$

As medidas dielétricas constantes neste trabalho foram obtidas através dum Quadtech 1929 Precision LCR meter. A voltagem aplicada para frequências na gama de 1 Hz a 1 MHz foi de 0,5 V. As amostras foram revestidas por meio de

evaporação térmica com eléctrodos circulares Au de 5 mm de diâmetro em ambos os lados da amostra.

### 3.3.7 Magnetómetro de amostra vibrante (VSM)

Os métodos usuais para a avaliação dos momentos magnéticos podem ser divididos em três grandes classes: medidas da força no material num campo magnético uniforme, medidas de indução na vizinhança da amostra, a medida indireta do fenómeno que envolve propriedades magnéticas. O método da força é uma técnica que foi usada durante anos no laboratório. Com este método, é difícil observar a magnetização num campo magnético verdadeiramente uniforme porque o gradiente de campo é essencial à produção da força. Posteriormente, este método não é facilmente adaptável às medidas de rotina da magnetização *versus* campo aplicado ou orientação cristalográfica. Objeções para o uso de métodos de força para medidas magnéticas dos materiais altamente anisotrópicos têm sido sugeridos por *Wolf*. O problema geral das técnicas indiretas é que elas são limitadas ao fenómeno particular que são observáveis numa classe limitada de materiais que requerem considerável conhecimento.

Todas as medidas de indução magnética envolvem observação de diferenças de potencial induzidas na deteção por bobines pela mudança de fluxo quando aplicamos um campo magnético, posição da bobine, ou quando a posição da amostra é mudada.

Recentemente, técnicas usando bobinas e amostra vibrantes têm sido usadas para observar a magnetização da amostra.

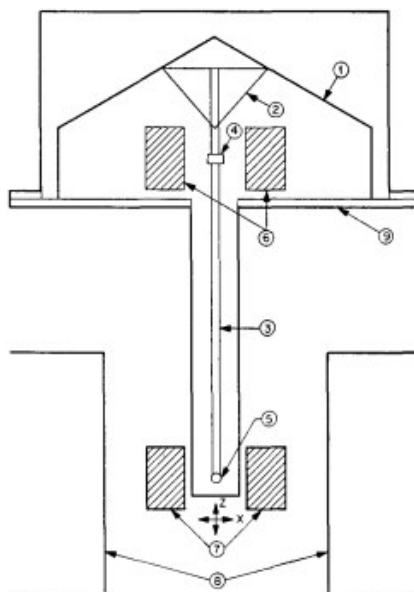
Um caso particular de sucesso é o magnetómetro de amostra vibrante (VSM), devido às suas mais-valias na determinação experimental das propriedades magnéticas de um determinado material.

O magnetómetro de amostra vibrante é o método de medida mais comum para a determinação do ciclo de histerese à temperatura ambiente.

Sistemas VSM são usados para medir as propriedades magnéticas dos materiais em função do campo magnético, temperatura e tempo.

Se o material for colocado num campo magnético aplicado uniforme  $H$ , um momento magnético  $m_i$  será induzido na amostra. Em VSM, uma amostra é colocada dentro de umas bobinas, e é submetida a um movimento sinusoidal, isto é, a vibrar mecanicamente. A variação do fluxo magnético induz uma diferença de potencial nas bobinas sensor que é proporcional ao momento magnético da amostra. O campo magnético usado para magnetizar a amostra é gerado por eletroímãs. O ciclo de histerese dá a relação entre a magnetização  $M$  e o campo magnético aplicado  $H$ . Os parâmetros extraídos a partir do ciclo de histerese que são frequentemente usados para caracterizar as propriedades do meio magnético são a magnetização de saturação  $M_s$ , a magnetização remanescente  $M_r$  e a campo coercivo  $H_c$ .

As características deste magnetómetro são: primeiro, o movimento da amostra perpendicular ao campo magnético aplicado; segundo, deteção da configuração das bobines, com uma área efetiva não centro simétrica distribuída sobre o eixo de vibrações, que permite que as oscilações do dipolo sejam observadas.



**Figura 3.15-** Forma simplificada do magnetómetro de amostra vibrante. (1) Transdutor altifalante, (2) Suporte da copa do papel cónico, (3) canudo, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) bobine de referência, (7) bobine da amostra, (8) pólos magnéticos, (9) contentor metálico.

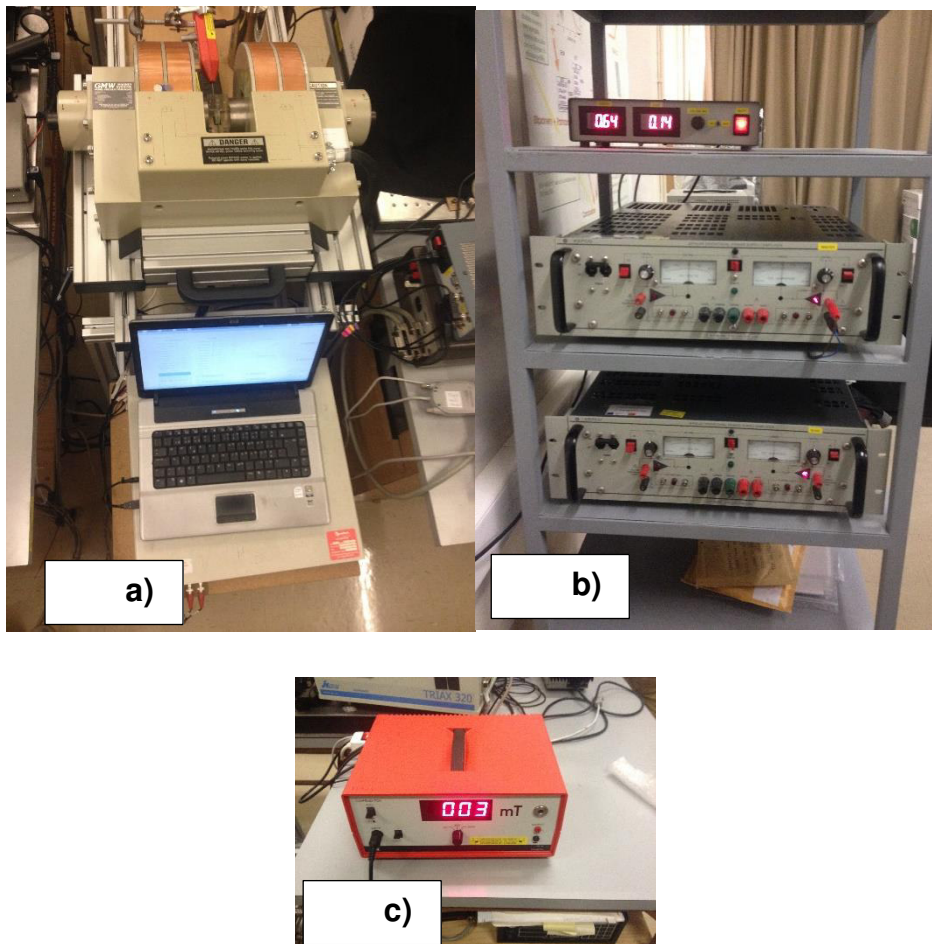
O instrumento básico é descrito pela figura 3.15.

A amostra (5) vibra perpendicularmente ao campo aplicado pelo conjunto do altifalante (1), (2) e (4). O campo magnético oscilatório da amostra vibrante induz uma diferença de potencial nas bobines de deteção estacionárias, (7), e a partir das medidas desta diferença de potencial as propriedades magnéticas da amostra são deduzidas. Uma segunda tensão eléctrica é induzida num conjunto de bobines de referência estacionárias (6) por uma amostra de referência, que poder ser um pequeno íman permanente ou um eletroíman. Desde que as amostra e a referência estejam sincronizadas por um membro em comum, a fase e a amplitude da diferença de potencial resultante estão diretamente correlacionadas. A pequena porção da diferença de potencial a partir de (6), em fase à diferença de potencial calculada a partir de (7), é então proporcional ao momento magnético da amostra. A partir deste procedimento as medidas podem ser insensíveis a mudanças de vibração de amplitude, frequência de vibração, pequenas instabilidades no campo magnético, campo magnético não uniforme, amplificador de ganho ou linearidades do amplificador.

A caracterização magnética das amostras produzidas neste estudo foi efectuada à temperatura ambiente usando um VSM AED 3473-70.

### **3.3.8 Medidas magnetodielétricas**

Foram medidas a permitividade dielétrica e as perdas dielétricas numa ponte LRC (indutância + resistência + condensador) com a geometria de um condensador de placas paralelas. Depois foi submetido a um campo magnético gerado por umas bobines e voltou-se a medir a constante dielétrica e foi feita a diferença para obtermos a constante magnetodielétrica. Para comprovarmos o valor exato de campo magnético criado pelo eletroíman foi usado um sensor de efeito de Hall.



**Figura 3.16-** Medição do efeito MD: a) Computador ligado a uma ponte LRC. b) Fontes de corrente das bobinas que geram os campos magnéticos. c) Medida do campo magnético com o sensor de efeito de Hall.

### 3.3.8.1 Sensor de efeito de Hall

Sensores de efeito de *Hall* são amplamente usados em aplicações industriais para uma série de aplicações de baixa potência, incluindo sensores de corrente, detecção de posição e comutação sem contacto. Tais sensores

magnéticos, integrados na tecnologia regular CMOS, têm um custo efetivo baixo e oferecem alta desempenho.<sup>40</sup>

O efeito de *Hall* foi primeiramente observado e caracterizado em 1879 por *Edwin Hall* em vários metais condutores. Desde a descoberta, os dispositivos de efeito de *Hall* têm sido usados como caminho eficiente para os sensores que oferecem muitas vantagens a tecnologias similares. Posteriormente, semicondutores são amplamente usados para medir o efeito de *Hall*. Estes combinam com avanços no processamento moderno de semicondutores; sensores de efeito de *Hall* têm ficado como um dos transdutores mais populares de estado sólido fabricados hoje em dia. Tradicionalmente, dispositivos de efeito de *Hall* são usados para medir a intensidade do campo magnético ou a presença de corrente.

Algumas das vantagens dos dispositivos de *Hall* incluem o pequeno tamanho, durabilidade e a sua habilidade para serem feitos com processos tradicionais de IC.

Quando um condutor é colocado na presença de um campo magnético, os carregadores de carga experimentam uma força de *Lorentz* dada pela equação 3.11.

$$\vec{F} = e\vec{E} + e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.11)$$

Onde  $e$  é a carga elementar de  $1,6 \times 10^{-19}$  Coulombs,  $E$  o campo elétrico,  $v$  a velocidade do carregado de carga,  $B$  a densidade do fluxo magnético.

Quando uma corrente  $I_x$  passa sobre um condutor, o fluxo de rede de cargas é na direção  $x$ . Na presença de um fluxo magnético perpendicular  $B_z$  os carregadores de carga experimentam a força de *Lorentz*. Esta força coloca os carregadores de um lado do material de condução criando uma diferença de potencial sobre o material na direção  $y$ .

É de notar que todos estes parâmetros são quantidades vetoriais e então a sensibilidade do dispositivo de *Hall* é muito dependente da direção do campo magnético no material de condução. Num condutor, isto tem sido exibido que a

magnitude da tensão de Hall é proporcional à corrente aplicada, à intensidade do campo magnético e à quantidade de densidade de carga do material como exhibe a equação 3.12.

$$V_H = -\frac{IB}{en_e t_d} \quad (3.12)$$

Sendo  $I$  a corrente aplicada,  $B$  a intensidade do campo magnético, e a carga elementar,  $n_e$  a densidade de carga e  $t_d$  a espessura do condutor. A partir da equação 3.18, mostra-se que a tensão de *Hall* é fortemente dependente da corrente do dispositivo e da intensidade do campo magnético e inversamente proporcional à densidade de carregadores de carga. Desde que a densidade de carregados em condutores puros, como num metal são extremamente alta, a tensão de *Hall* é pequena; fazendo os metais não práticos para dispositivos de efeito de *Hall*.

Semicondutores são excelentes materiais para dispositivos de efeito de *Hall* porque podem ser dopados com iões para ficarem eletricamente ativos e dependerem das espécies dopantes, os carregador de carga.<sup>41</sup>

Para a caracterização MD efectuada neste trabalho, foram utilizados os mesmos equipamentos ca caracterização dielétrica e magnética (Quadtech 1929 Precision LCR meter e VSM ADE 3473-70, respetivamente).







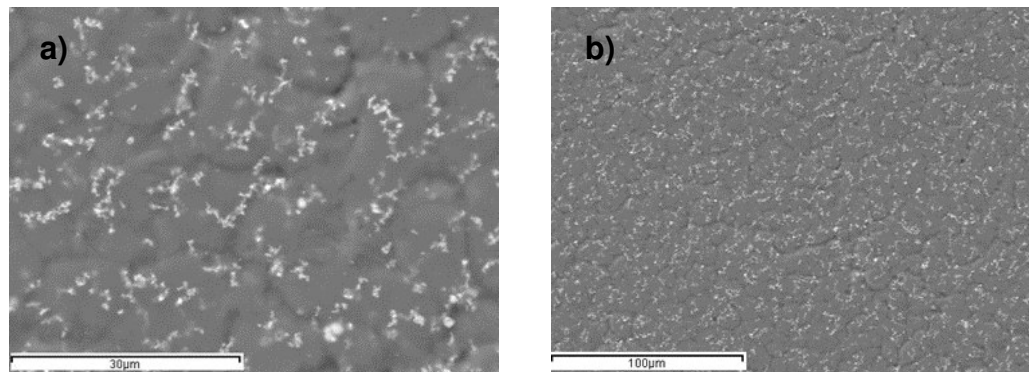
# ***Capítulo 4***

*Resultados e Discussão de resultados*



## 4. Resultados e discussão de resultados

Para avaliar a microestrutura dos compósitos desenvolvidos foi efetuado SEM (Figura 4.1).



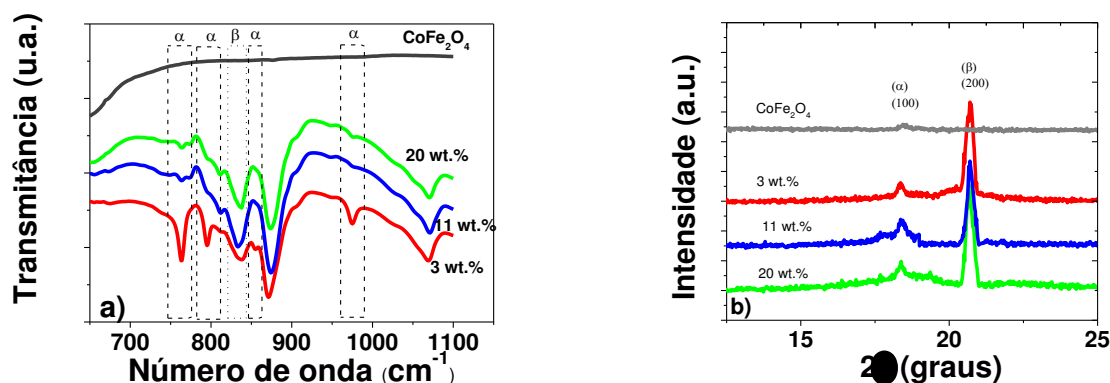
**Figura 4.1-** Imagens SEM (com ampliações diferentes) para amostras de 20 wt.% de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) com PVDF.

Podemos verificar a partir do SEM das amostras de 20 wt.% que as nanopartículas de CFO encontram-se bem dispersas pela matriz polimérica como mostra a figura 4.1. As amostras de 11 wt.% e 3wt.% também têm uma boa dispersão das nanopartículas de CFO, o que permite evitar as correntes de fuga.

Verifica-se ainda que a cinética da cristalização do PVDF é caracterizada pelo crescimento esferolítico com nucleação heterogénea. Isto indica que as nanopartículas de CFO atuam como centros de nucleação e barreira físicas para o crescimento dessas esferolites<sup>42</sup>, desta forma a presença de partículas de ferrita interfere nos processos de nucleação e no crescimento cinético das esferolites.

Para perceber, quais os efeitos que estas partículas provocam na nucleação da fase  $\beta$  do polímero foram efetuadas análises de XRD e FTIR.<sup>43</sup>

Desta forma a evolução das fases cristalinas do polímero nos compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /PVDF em função das percentagens do conteúdo de ferrita foram estudados por FTIR e XRD (figura 4.2).



**Figura 4.2-** a) Transmittância de infravermelhos vs número de onda para as nanopartículas de CFO e nanocompósitos com nanopartículas de CFO com wt% desde 3% até 20%. b) Padrões XRD de CFO puro e compósitos PVDF/CFO;  $\alpha$  e  $\beta$  indicam os picos para identificar as fases.

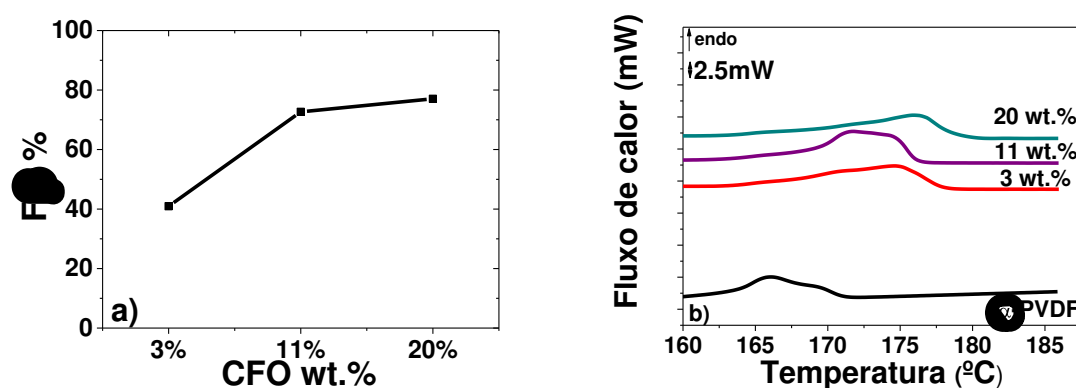
A comparação dos espectros de FTIR da figura 4.2 dos nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  /PVDF mostra que como a massa relativa de CFO aumenta desde de 3 wt% até 20 wt% as bandas correspondentes da fase  $\alpha$  ( $766$ ,  $795$ ,  $855$  e  $976$   $\text{cm}^{-1}$ ) do polímero diminuem, quase desaparecendo para os conteúdos de 11% e 20%.

Pelo contrário, a banda a  $840$   $\text{cm}^{-1}$  correspondente à fase  $\beta$  do polímero aumenta atingindo um mínimo de transmitância a 20% de massa de CFO. A figura 4.2 b mostra o gráfico do XRD para CFO puro e para os compósitos poliméricos de CFO/PVDF com 3, 11 e 20 wt.% à temperatura ambiente. O mesmo se verifica por XRD, sendo a fase  $\alpha$ -PVDF caracterizada pela reflexão a  $2\theta=18,4^\circ$  correspondendo ao plano cristalino (100)). Por outro lado, a forte reflexão a  $2\theta=20,8^\circ$  (plano 200) indica a fase  $\beta$  do PVDF. Neste sentido, como previamente relatado, foi determinado que a fase  $\beta$  piezoelétrica do polímero aumenta quando as nanopartículas CFO com carga eletrostática negativa são adicionadas devido à interação entre as partículas carregadas negativamente e os grupos do polímero  $\text{CH}_2$ , tendo uma densidade de carga positiva.<sup>28</sup> Tal aumento na fase  $\beta$  leva a maiores respostas dielétricas dos compósitos CFO/PVDF.

A quantidade relativa da fase  $\beta$  ( $F(\beta)$ ) foi calculada através dos dados de FTIR a partir da equação 4.1.

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (4.1)$$

Onde,  $F(\beta)$  representa o conteúdo da fase  $\beta$ ;  $A_{\alpha}$  e  $A_{\beta}$  as absorvâncias a 766 e 840  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à fase  $\alpha$  e  $\beta$  do material;  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  são os coeficientes de absorção respetivos ao número de onda e  $X_{\alpha}$  e  $X_{\beta}$  o grau de cristalinidade de cada fase.



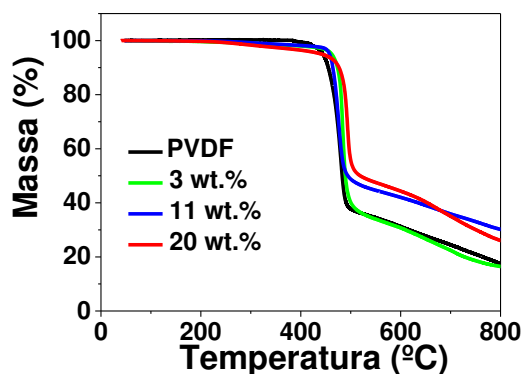
**Figura 4.3-**a) Gráfico da quantidade relativa da fase  $\beta$  vs conteúdo de ferrita (% massa). b) Termograma DSC (aquecimento) para nanocompósitos de CFO/PVDF.

O grau de cristalinidade do PVDF e dos seus nanocompósitos, obtido através da fusão ( $X_c^m$ ) do varrimento DSC, pode ser obtido pela equação 4.2.

$$X_c^m = \frac{\Delta H_m \times 100}{x(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_{\alpha} + y(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_{\beta}} \quad (4.2)$$

Sendo,  $x$  a fração do peso da fase  $\alpha$ ,  $y$  a fração de peso da fase  $\beta$ ,  $(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_{\alpha}$  a entalpia do  $\alpha$ -PVDF cristalino puro e  $(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_{\beta}$  a entalpia do  $\beta$ -PVDF cristalino puro que é 93,04 J/g e 103,4 J/g.

Amostras	$X_m^c$ (%)	$T_m$
3% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	39	172
11% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35	175
20% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24	177

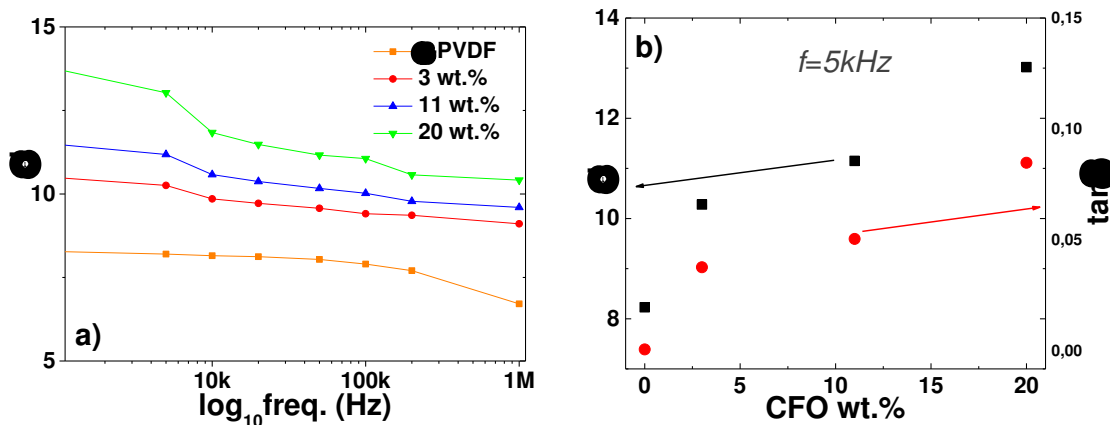


**Figura 4.4-** Gráfico da variação da massa da amostra em função da temperatura para as três amostras e para o  $\alpha$ -PVDF

Podemos verificar a partir do gráfico da figura 4.4 que a diminuição de massa é mais pronunciada com o aumento da percentagem de ferrita de cobalto.

Na amostra de PVDF verifica-se apenas uma etapa de degradação ( $\approx 420$  °C) nos compósitos duas (uma a ( $\approx 420$  °C e outra a 540 °C). A restrição do movimento das cadeias de PVDF devido à formação de uma interface entre o polímero e as partículas promove essa etapa adicional. [46]

A variação da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) à temperatura ambiente dos filmes compósitos de CFO/PVDF com a frequência são ilustrados na figura 4.5 a.





**Figura 4.5-** a) Dependência da constante dielétrica com a frequência para nanocompósitos de PVDF/CFO. b) Variação da constante dielétrica (quadrados) e as perdas dielétricas ( $\tan\delta$  - círculos) dos nanocompósitos como função do conteúdo à temperatura ambiente para a frequência de 5 kHz.

Verifica-se que os valores da permitividade dielétrica diminuem continuamente com o aumento da frequência desde os 100 Hz até aos 1 MHz. Tal diminuição é mais intensa para menores frequências e menos intensa para frequências acima dos 10 kHz. Esta característica gama de frequências mais baixa é devida à polarização interfacial do tipo *Maxwell-Wagner*, em concordância com a teoria fenomenológica de *Koop*.

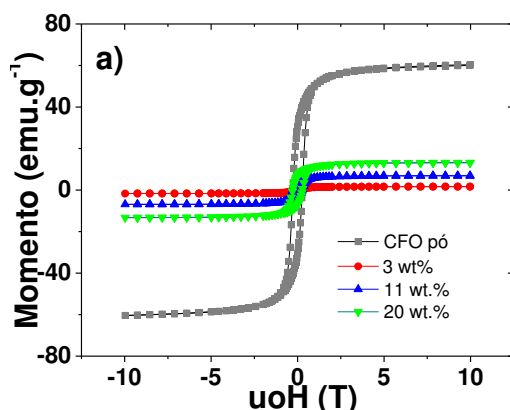
O teorema de *Koop* supõe que a ferrita é composta por duas camadas: grão com alta resistência e fronteira de grão com pouca resistência. Isto faz com que haja uma migração de cargas para a fronteira criando uma polarização na interface.<sup>44</sup>

De acordo com este modelo, o compósito dielétrico de estrutura heterogênea de partículas de ferrita embebidas numa matriz polimérica podem ser consideradas como consistindo em grãos condutores separados por fronteiras de grão altamente resistivas. Então, a diferença de potencial aplicada sobre a amostra caia principalmente sobre as superfícies das nanopartículas de CFO, a polarização do espaço de carga é construído nas fronteiras.

Foi verificado que a permitividade aumenta com a introdução de CFO e isso aumenta a constante dielétrica, que passa de 8 a 12, quando a concentração de CFO aumenta de 3 para 20 wt% a 5 kHz. As perdas dielétricas aumentam linearmente com o aumento da carga de nanopartículas, mantendo não obstante valores menores do que 0,15 mesmo para grandes concentrações de nanopartículas como mostra a figura 4.5 b. A constante dielétrica é maior para compósitos de CFO/PVDF devido à facilidade da nucleação da fase  $\beta$  que exibe uma natureza polar e maior constante dielétrica do que a  $\alpha$  do PVDF.

Uma vez que as propriedades magnéticas são um dos pilares que suportam o acoplamento MD, a figura 4.6 exibe os ciclos de histerese magnético para diferentes nanocompósitos.

A forma e os valores de magnetização máximos dos ciclos de histerese medidos revelam a característica ferromagnética dos compósitos à temperatura ambiente ( $\approx 300$  K). A ferrita CFO comporta-se como um ferromagnético com momento magnético bloqueado dentro da partícula. Para todos os compósitos foi medido um campo coercivo de 0,3 T, maior do que o medido em nanocompósitos similares, mas preparado por outros métodos. Isto acontece porque o valor do campo coercivo depende fortemente de fatores tais como, temperatura de calcinação, tamanho, forma e estrutura das partículas formadas.

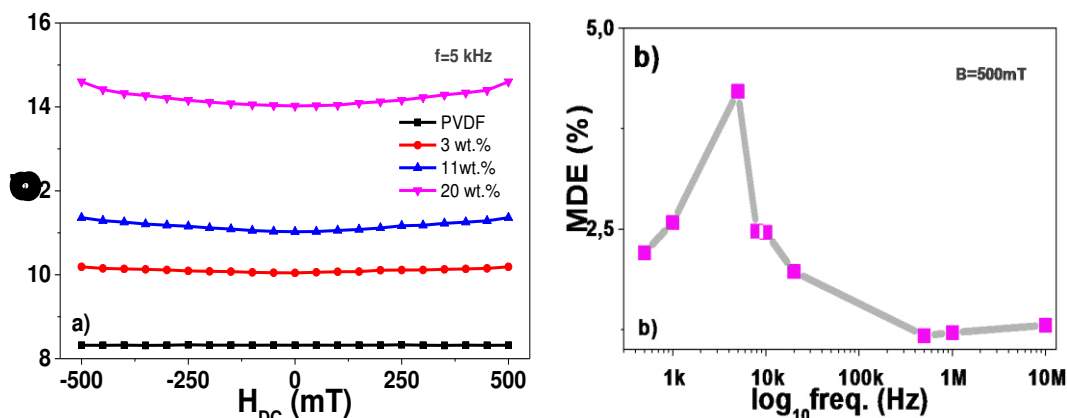


**Figura 4.6-** Valores de magnetização em função do campo magnético

Todos os compósitos atingem a magnetização de saturação a 1 T de campo magnético aplicado.

O acoplamento entre a polarização elétrica e magnética pode ser determinado pela observação da mudança da constante dielétrica sobre um campo magnético aplicado. O acoplamento MD tem sido estudado para campo magnético até 0,5 T uma vez que para maiores campos o coeficiente piezomagnético diminui como consequência a diminuição na resposta MD.

A figura 4.7a revela o aumento da constante dielétrica com o aumento do módulo do campo magnético DC, sendo tal aumento proporcional à massa relativa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



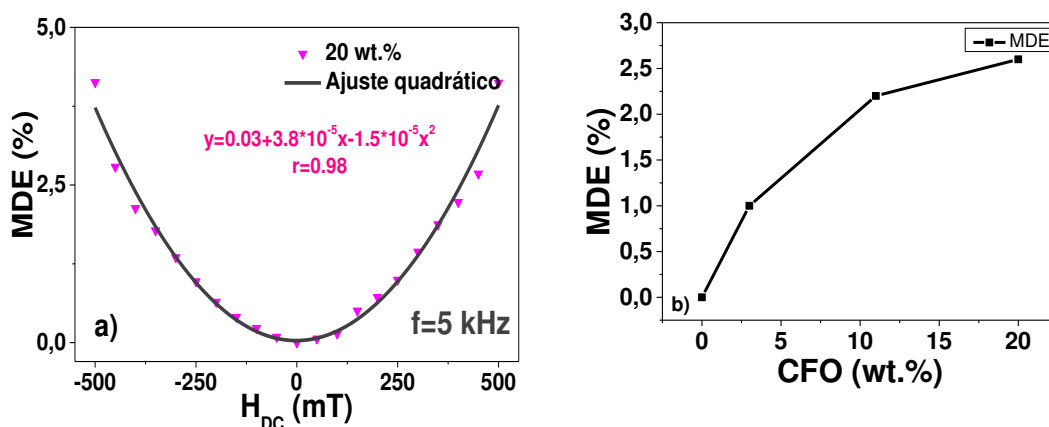
**Figura 4.7-** a) Constante dielétrica em função do campo magnético de DC a 5 kHz. b) A percentagem da mudança da constante dielétrica (MD) como função da frequência.

A mudança na constante dielétrica com o campo magnético aplicado é caracterizado pela constante magnetodielétrica definida como  $MDE(\%) = (\varepsilon_H - \varepsilon_0)/\varepsilon_0 \times 100$ , onde  $\varepsilon_H$  e  $\varepsilon_0$  são a constante dielétrica com e sem o campo magnético aplicado, respetivamente.

Devido ao acoplamento entre as componentes ferroelétrica e magnética, a deformação induz tensão e gera um campo elétrico na componente ferroelétrica e como resultado aumenta a constante dielétrica do compósito. Maiores campos magnéticos DC geram maior interação mecânica entre as partículas de CFO e PVDF levando a maiores MDE (%).

Similarmente ao que acontece em compósitos ME, à frequência de ressonância eletromecânica o MDE está otimizado, que para os nanocompósitos de PVDF/CFO é cerca de 5 kHz.

As curvas obtidas MDE vs H<sub>DC</sub> (Figura 4.8) ajustam-se bem a uma equação parabólica como  $\frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = \gamma H^2$ , originada a partir dos termos de polarização (P) e campo magnético (H) de menor ordem em termos da energia livre.



**Figura 4.8-** a) Ajustes da curva parabólica do MDE (%) como função do campo magnético DC. b) MDE(%) como função do conteúdo de CFO em 500 mT e 5 kHz.

A presença de CFO aumenta a magnetocapacitância dos compósitos, obtendo MDE(%) 1,4, 3 e 4,2% para compósitos com 3, 11 e 20 wt.% de conteúdo em CFO respectivamente.

Aumentando o conteúdo de nanopartículas de CFO gerará maior interação mecânica entre as partículas de CFO e o PVDF levando a maiores variações dielétricas. Não obstante e similarmente ao que acontece em compósitos magnetoelétricos, maiores concentrações de nanopartículas de CFO (wt%  $\geq$  60%) levará à disrupção da fase polimérica, tendo como resultado uma diminuição abrupta na resposta MDE do nanocompósito.

Uma vez que o potencial termodinâmico ( $\Phi$ ) do ferroeletromagnético CFO/PVDF pode ser escrito pela equação 4.2.

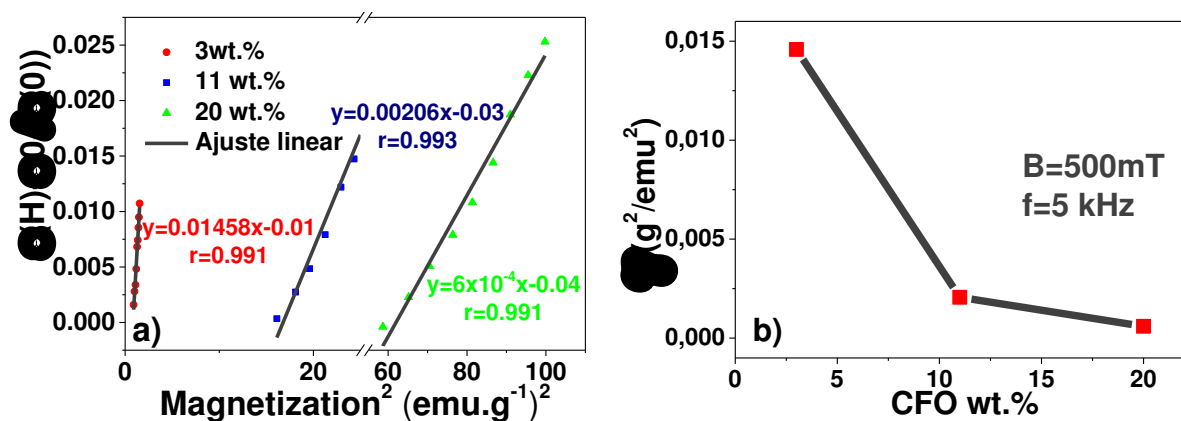
$$\phi = \phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 \quad (4.2)$$

Onde P e M são os parâmetros de ordem para a polarização e magnetização, respectivamente e  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  e  $\gamma$  são os coeficientes de acoplamento ferroeletromagnético, tal ferroeletromagnético  $\Phi$  pode ser usado para quantificar o efeito do ordenamento magnético na suscetibilidade dielétrica. O termo representando o intercâmbio magnetodielétrico  $\gamma P^2 M^2$  é permitido em qualquer ferroeletromagnético como sugerido pelo *Kimura* e os outros e a *Rani*

e os outros. A mudança da constante dielétrica relativa será proporcional ao quadrado do parâmetro de ordem magnética, i. e.  $\Delta\varepsilon \approx \gamma M^2$  (Figura 3.7). O sinal de  $\Delta\varepsilon$  depende do sinal do coeficiente interação magnetodielétrica  $\gamma$ .

Figura 5 revela que os gráficos de MDE vs Magnetização<sup>2</sup> possuem um boa linearidade  $r \geq 0,99$  na equação parabólica como  $(\varepsilon_H - \varepsilon_0)/\varepsilon_0 = \gamma H^2$  obtidos a partir dos acoplamento entre os termos de acoplamento (P) e magnetização (H) em termos da energia livre, como descrito pela literatura.

Foi determinado que o valor do declive dos gráficos MDE vs Magnetização<sup>2</sup> nas amostras compósitos diminuía desde  $\approx 0,015 \text{ emu}^{-2}\text{g}^2$  até  $6 \times 10^{-4} \text{ emu}^{-2}\text{g}^2$  com o aumento do conteúdo de CFO desde 3 até 20 wt.%, revelando um menor acoplamento entre a magnetização e a resposta dielétrica. Tal diminuição no valor de  $\gamma$  com o aumento do conteúdo da ferrita já foi verificado anteriormente noutros compósitos MD baseados em CFO e pode estar relacionado com a condução de percolação, aumento das perdas dielétricas e deterioração da conetividade mecânica com o aumento do conteúdo da ferrita.



**Figura 4.9-**a) Gráficos de coeficiente magnetodielétrico vs (magnetização)<sup>2</sup> para compósitos de CFO/PVDF. b)  $\gamma$  como função do conteúdo de CFO a 500 mT e 5 kHz.

Teoricamente, é previsível que o acoplamento MD aumente com o conteúdo da fase magnética e atinja um máximo para um certo conteúdo de reforço magnético. Contudo, a fase magnética, que geralmente tem uma maior

condutividade elétrica, comparada com a fase piezoelétrica, leva a uma condução de percolação. Isto tem como consequência algumas perdas dielétricas bem como a diminuição do acoplamento magnetodielétrico.

# *Capítulo 5*

## *Conclusões e Trabalho futuro*





## 5 Conclusões e trabalho futuro

### 5.1 Conclusões

Após a realização do presente trabalho, podemos verificar que os objetivos deste trabalho foram atingidos, incluindo o objetivo principal de medir o acoplamento magnetodielétrico em compósitos de base polimérica.

Anteriormente ao estudo das propriedades dielétricas e magnéticas dos compósitos, foi observado que as nanopartículas de ferrita estavam bem dispersas na matriz e que atuavam como agente para a nucleação da fase piezoelétrica  $\beta$  do polímero. O valor da constante dielétrica, perdas dielétricas, magnetização de saturação e temperatura de fusão dos filmes compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVDF}$  aumentava com o aumento do conteúdo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sendo máximos para o compósito com  $x=20$  wt.% (13, 0,13, 13  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  e 177 °C respectivamente).

Depois, constatou-se que o coeficiente magnetodielétrico aumentou de 1,4 até 4,2 quando a concentração das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  aumentou de 3 wt.% até 20 wt.% e ajusta-se bem ao modelo quadrático do campo magnético aplicado ( $r \geq 0,99$ ).

Verificou-se ainda que o coeficiente de interação magnetodielétrico diminuiu desde 0,015  $\text{emu}^{-2}\text{g}^2$  até  $6 \times 10^{-4}$   $\text{emu}^{-2}\text{g}^2$  para quando a concentração das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  aumentou de 3 wt.% até 20 wt.%. Esta diminuição do coeficiente de interação magnetodielétrico deve-se ao aumento da magnetização de saturação com o aumento da concentração de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Depois deste estudo seria importante estudar o efeito da morfologia e microestrutura das amostras nas propriedades magnetodielétrica dos nanocompósitos.

Seria ainda interessante estudar com maior detalhe a origem do efeito magnetodielétrico e a sua simulação/previsão para otimização de parâmetros tais como tamanho do grão, espessura, permeabilidade e permitividade dos materiais constituintes do nanocompósito.

Do ponto de vista das aplicações, os materiais desenvolvidos neste trabalho poderiam ser considerados e otimizados para o desenvolvimento de um sensor de campo magnético AC e na construção de filtros ajustáveis com um campo magnético.

Por último, a otimização do procedimento experimental de modo a que o mesmo passe a ser compatível com produção em larga escala, por exemplo através de tecnologias de impressão, seria uma mais-valia para a indústria.





*Referências Bibliográficas*



## 6. Referências bibliográficas

- 1 F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, *Construction and Building Materials* **25** (2), 582 (2011).
- 2 Florence Sanchez and Konstantin Sobolev, *Construction and Building Materials* **24** (11), 2060 (2010).
- 3 P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, *Materials Research* **12** (1), 1 (2009).
- 4 F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, *Journal of Composite Materials* **40** (17), 1511 (2006).
- 5 H. Attia, L. Yousefi, M. M. Bait-Suwailam, M. S. Boybay, and O. M. Ramahi, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* **8**, 1198 (2009); V. Castel, C. Brosseau, and J. Ben Youssef, *Journal of Applied Physics* **106** (6), 064312 (2009).
- 6 Yao Wang, Jiamian Hu, Yuanhua Lin, and Ce-Wen Nan, *NPG Asia Mater* **2**, 61 (2010).
- 7 S. A. Gridnev, A. V. Kalgin, and V. A. Chernykh, *Integrated Ferroelectrics* **109** (1 PART 2), 70 (2009).
- 8 M. Kumar, S. Shankar, S. Kumar, O. P. Thakur, and A. K. Ghosh, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1 (2016).
- 9 G. Lawes, T. Kimura, C. M. Varma, M. A. Subramanian, N. Rogado, R. J. Cava, and A. P. Ramirez, *Progress in Solid State Chemistry* **37** (1), 40 (2009).
- 10 Fábio Gosi de Aquino, University of Hamburg, 2015.
- 11 H. Du, X. Lin, H. Zheng, B. Qu, Y. Huang, and D. Chu, *Journal of Alloys and Compounds* **663**, 848 (2016).
- 12 N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S. W. Cheong, *Physical Review Letters* **93** (10), 107207 (2004).
- 13 L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey, and J. Ma, *Progress in Materials Science* **55** (8), 840 (2010).
- 14 S. Hyun and K. Char, *Applied Physics Letters* **79** (2), 254 (2001).
- 15 M. Naveed Ul-Haq, T. Yunus, A. Mumtaz, V. V. Shvartsman, and D. C. Lupascu, *Journal of Alloys and Compounds* **640**, 462 (2015).
- 16 J. P. Zhou, Y. X. Zhang, G. B. Zhang, and P. Liu, *Journal of Applied Physics* **113** (4) (2013).
- 17 N. G. Kim, Y. S. Koo, C. J. Won, N. Hur, J. H. Jung, J. Yoon, Y. Jo, and M. H. Jung, *Journal of Applied Physics* **102** (1) (2007).
- 18 Y. P. Yao, Y. Hou, S. N. Dong, and X. G. Li, *Journal of Applied Physics* **110** (1) (2011).
- 19 K. D. Chandrasekhar, A. K. Das, and A. Venimadhav, *Applied Physics Letters* **98** (12) (2011).
- 20 S. He, G. Liu, J. Xu, J. Yang, Y. Chen, S. Kang, S. Yan, and L. Mei, *Materials Letters* **89**, 159 (2012).
- 21 M. M. Parish and P. B. Littlewood, *Physical Review Letters* **101** (16) (2008).
- 22 Q. Liu, X. B. Bian, J. P. Zhou, and P. Liu, *Bulletin of Materials Science* **34** (2), 283 (2011).
- 23 C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, *Journal of Applied Physics* **103** (3) (2008).

- 24 D. Bhadra, M. G. Masud, S. K. De, and B. K. Chaudhuri, *Applied Physics Letters* **102** (7) (2013).
- 25 P. Chang, L. He, and H. Wang, *Journal of the American Ceramic Society* **98** (4), 1137 (2015).
- 26 Ch Thirimal, C. Nayek, P. Murugavel, and V. Subramanian, *AIP Advances* **3** (11) (2013).
- 27 P. Martins, A. Lasheras, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, I. Orue, and S. Lanceros-Mendez, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** (49) (2011).
- 28 C. Choodamani, B. Rudraswamy, and G. T. Chandrappa, *Ceramics International* **42** (9), 10565 (2016).
- 29 Ranjit Kumar Panda, National Institute of Technology, 2015.
- 30 M. Khodaei, Ahmad Eshghinejad, S. A. Seyyed Ebrahimi, and Sunggi Baik, *Sensors and Actuators A: Physical* **242**, 92 (2016).
- 31 O. Caltun, G. S. N. Rao, K. H. Rao, B. Parvatheeswara Rao, I. Dumitru, C. O. Kim, and C. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316** (2 SPEC. ISS.), e618 (2007).
- 32 K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, *Smart Materials and Structures* **23** (3) (2014).
- 33 Daniel M. Esterly, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
- 34 P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Progress in Polymer Science* **39** (4), 683 (2014).
- 35 Robert Edward Lee, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 0763, 1993).
- 36 Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Online, 2005).
- 37 William D. Callister; Jr. e David G. Rethwisch, *Materials science and engineering and introduction*. (John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2009).
- 38 Barbara Stuart, *Polymer analysis*. (John Wiley & Sons, LTD, Kent, UK, 2002).
- 39 A.H. Robbins and W.C. Miller, *Circuit Analysis: Theory and Practice*. (Cengage Learning, 2012).
- 40 in *Applied Mechanics and Materials* (2014), Vol. 530-531.
- 41 J.R. Locke, *CMOS Compatible 3-axis Magnetic Field Sensor Using Hall Effect Sensing*. (2015).
- 42 Douglas R. Dillon, Kishore K. Tenneti, Christopher Y. Li, Frank K. Ko, Igors Sics, and Benjamin S. Hsiao, *Polymer* **47** (5), 1678 (2006).
- 43 P. Martins, C. M. Costa, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, J. M. Barandiaran, and J. Gutierrez, *Materials Chemistry and Physics* **131** (3), 698 (2012).
- 44 S. A. Mazen and N. I. Abu-Elsaad, *Applied Nanoscience* **5** (1), 105 (2015).