



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Espectroscopia vibracional no estudo de materiais
ferroicos: PVDF e BiFeO_3

Acadêmico: Lívia Macková

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, 20 de dezembro de 2022



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Espectroscopia vibracional no estudo de materiais ferroicos: PVDF e BiFeO_3

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física

Acadêmico: Lívia Macková

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, 20 de dezembro de 2022

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

M159e

Macková, Livia

Espectroscopia vibracional no estudo de materiais ferroicos : PVDF e BiFeO₃ / Livia Macková. -- Maringá, PR, 2022.
84 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Espectroscopia vibracional. 2. BiFeO₃. 3. PVDF. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 535.84

LÍVIA MACKOVÁ

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO ESTUDO DE MATERIAIS
FERROICOS: PVDF E BiFeO₃**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Aprovado em: Maringá, 20 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof.^a Dr.^a Taiana Gabriela Moretti Bonadio
Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro

Prof.^a Dr.^a Aline Milan Farias
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Guarapuava

Prof. Dr. Antonio Medina Neto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

1	Introdução	1
1.1	PVDF	1
1.2	BiFeO ₃	2
1.3	Objetivos	3
2	Revisão bibliográfica	4
2.1	Piezeletricidade	4
2.1.1	O efeito piezelétrico	4
2.2	Poli(fluoreto de vinilideno)-PVDF	5
2.2.1	A fase α do PVDF	6
2.2.2	A fase β do PVDF	6
2.2.3	Propriedades piezelétricas em polímeros à base de PVDF	7
2.3	Obtenção da fase β	8
2.3.1	Estiramento mecânico	8
2.3.2	Laminação	10
2.3.3	Determinação da fração relativa da fase β , $F(\beta)$, por espectroscopia no infravermelho	15
2.4	Multiferroicos	15
2.4.1	Ferrita de bismuto-BiFeO ₃	16
2.4.2	Criomoagem	17
2.4.3	Substituições iônicas de terras raras no BiFeO ₃	17
2.4.4	Comentários acerca da caracterização estrutural do BiFeO ₃	18
3	Técnicas experimentais	20
3.1	Espectroscopia no infravermelho	20
3.1.1	Regras de seleção para a espectroscopia no infravermelho	20
3.1.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	22
3.1.3	Espectroscopia de transmissão no infravermelho	25
3.1.4	Reflectância total atenuada (ATR)	26
3.1.5	Espectroscopia fotoacústica	27
3.1.6	Espectroscopia Raman	33
4	Procedimento experimental	36
4.1	PVDF	36
4.1.1	Preparação de amostras	36
4.1.2	Espectroscopia de transmissão por transformada de Fourier (FTIR)	36
4.1.3	Espectroscopia de reflexão total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	37
4.1.4	Espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR-PAS)	37

4.1.5	Laminação de amostras	37
4.2	BiFeO ₃	38
4.2.1	Preparação de amostras	38
4.2.2	Espectroscopia de transmissão por transformada de Fourier (FTIR)	38
4.2.3	Espectroscopia Raman	39
4.3	Nomenclatura das amostras	39
4.4	Normalização dos Espectros	39
5	Resultados e discussões	40
5.1	PVDF	40
5.1.1	Caracterização geral do PVDF por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40
5.1.2	Espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada Fourier (FTIR)	42
5.1.3	Espectroscopia de reflexão total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	43
5.1.4	Espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR-PAS)	45
5.2	BiFeO ₃	48
5.2.1	Espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
5.2.2	Espectroscopia Raman	53
6	Conclusões e perspectivas	61
6.1	Conclusões	61
6.2	Perspectivas	62
7	Apêndices	63
7.1	Apêndice A	63
7.2	Apêndice B	64
7.2.1	Região espectral entre 80 cm ⁻¹ e 210 cm ⁻¹	65
7.2.2	Região espectral entre 200 cm ⁻¹ e 400 cm ⁻¹	66
7.2.3	Região espectral entre 850 cm ⁻¹ e 1550 cm ⁻¹	68
	Referências Bibliográficas	70

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a meu marido Michel Paiva por todo o apoio e carinho durante essa etapa da minha vida acadêmica.

Em segundo lugar gostaria de agradecer às minhas famílias (brasileira e eslovaca) por todo o apoio durante esses anos.

Agradeço também ao meu orientador Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela dedicação, profissionalismo e muita paciência nesses anos de orientação.

Estendo meus sinceros agradecimentos aos professores Dr. Gustavo Sanguino Dias e Dr. Antônio Medina Neto por toda gentileza e disposição.

Aos meus colegas de laboratório do Grupo de Inovação e Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM), agradeço imensamente por toda sua ajuda durante esses anos, em especial ao Daniel de Matos Silva, Eduardo Azzolini Volnistem, Jaciele Márcia Rosso, Denise Alanis, Roger Carvalho Oliveira e Raquel Dosciatti Bini.

Aos meus amigos de Cascavel e Jacarezinho.

Ao meu professor de Português Sérgio Domingues.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) pela realização das medidas por espectroscopias vibracionais.

À Capes, CNPq e UEM pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta tese, técnicas de espectroscopia vibracional foram aplicadas no estudo de alterações estruturais em materiais ferroicos. Amostras de PVDF (poli(fluoreto de vinilideno)) foram investigadas por espectroscopias no infravermelho por transmissão (FTIR), reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e fotoacústica (FTIR-PAS) no infravermelho por transformada de Fourier. As espectroscopias de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e fotoacústica (FTIR-PAS) mostraram-se adequadas para identificar as fases alotrópicas em amostras espessas de PVDF. O método de detecção FTIR-PAS, por sua vez, apresentou valores de fração relativa da fase β com uma dispersão menor quando comparado ao FTIR-ATR. Por outro lado, os pós cerâmicos do BiFeO_3 puro, após as substituições iônicas (La, Nd, Er e Sc) e criomoagem foram investigados por espectroscopias de transmissão por transformada de Fourier (FTIR) e Raman. Os espectros FTIR e Raman confirmaram a estrutura romboédrica (grupo espacial $R3c$) de todas as amostras analisadas. Observou-se que as posições das bandas $\text{E}(\text{TO}_7)$, $\text{E}(\text{TO}_8)$ e $\text{E}(\text{TO}_9)$ mudaram para números de onda maiores depois das substituições iônicas e criomoagem em relação a amostra pura do BiFeO_3 , indicando alterações estruturais. Também foi observado que as constantes de força entre Bi-O e Fe-O e os comprimentos de ligações Bi-O e Fe-O mudaram significativamente após o processo da criomoagem. Os 13 modos Raman ativos no infravermelho revelaram deslocamentos Raman depois das substituições iônicas e criomoagem, indicando também alterações estruturais. Assim, as espectroscopias de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman, tomadas em conjunto, nos permitem estudar as alterações estruturais em amostras ferroicas modificadas quimicamente ou mecanicamente.

Palavras-Chaves: PVDF, BiFeO_3 , Espectroscopia vibracional.

Abstract

In this Thesis, vibrational spectroscopy techniques were applied to study structural changes in ferroic materials. PVDF (poly(vinylidene fluoride) discs were investigated by Fourier transform infrared transmission (FTIR), attenuated total reflectance (FTIR-ATR) and photoacoustic (FTIR-PAS) sampling methods. Attenuated total reflection (FTIR-ATR) and photoacoustic (FTIR-PAS) sampling methods were able to identify allotropic phases in PVDF thick samples. The FTIR-PAS sampling method showed values of the relative fraction of the β phase with the lower dispersion when compared with those obtained by FTIR-ATR. On the other hand, pure BiFeO_3 ceramic powders, after ionic substitutions (La, Nd, Er and Sc) and cryomilling, were investigated by Fourier transform transmission (FTIR) and Raman spectroscopies. FTIR and Raman spectra confirmed the rhombohedral structure (space group $R3c$) of all analyzed samples. It was observed that the positions of the bands $\text{E}(\text{TO}_7)$, $\text{E}(\text{TO}_8)$ and $\text{E}(\text{TO}_9)$ changed to higher wavenumbers after ionic substitutions and cryomilling in relation to the pure sample of BiFeO_3 , indicating structural changes. It was also observed that the vibrational force constants between Bi-O and Fe-O and the bond lengths Bi-O and Fe-O changed significantly after the cryomilling process. The 13 infrared active Raman modes revealed Raman shifts after ionic substitutions and cryo-milling, also indicating structural changes. Thus, Fourier transform infrared transmission (FTIR) and Raman spectroscopies allow to study structural changes in chemically or mechanically modified ferroic samples.

Keywords: PVDF, BiFeO_3 , Vibrational spectroscopy.

Capítulo 1

Introdução

1.1 PVDF

O Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, tem sido extensivamente estudado porque possui importantes propriedades piroelétricas e piezelétricas, e uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica e resistência à ação de agentes químicos para aplicações como sensores, atuadores, transdutores, dentre outros. Esse polímero apresenta polimorfismo, podendo cristalizar-se em pelo menos quatro fases cristalinas distintas, conhecidas como fases α , β , γ e δ , sendo α e β as mais pesquisadas e utilizadas em aplicações tecnológicas.

A fase α (apolar) é a mais comum [1], nessa fase as cadeias poliméricas organizam-se em uma estrutura conformacional do tipo trans-cis (TGTG') em que os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia. Entretanto, a célula unitária não apresenta polarização espontânea devido ao empacotamento antiparalelo das duas cadeias que a compõem [2]. A fase β (polar) é a de maior importância entre as fases alotrópicas do PVDF porque apresenta propriedades piro e piezelétricas mais intensas em comparação com as fases γ e δ . As cadeias poliméricas na fase β apresentam uma conformação planar do tipo zig-zague (TTT) e a configuração dessa fase caracteriza-se por apresentar todos os átomos de flúor do mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro lado, nessa conformação estrutural o momento de dipolo elétrico resultante encontra-se perpendicular à cadeia polimérica [3].

Os pesquisadores em sua maioria se concentram na caracterização da estrutura do PVDF porque suas propriedades notáveis estão relacionadas à estrutura do polímero. Considera-se a fase β do PVDF a mais desejável do ponto de vista tecnológico podendo formar-se de diferentes maneiras, como por meio de estiramento mecânico da fase α [4–6], aplicação de um campo elétrico elevado [7] [8] ou laminação [9] [10]. A técnica mais comum é o estiramento mecânico e observa-se na literatura que a transformação da fase α em β depende da razão de estiramento, da temperatura de estiramento ou do campo elétrico aplicado. Neste ínterim, a preparação das amostras por diferentes métodos de síntese também pode afetar a taxa de transformação da fase α em β e até mesmo outros parâmetros, como por exemplo, a velocidade do estiramento. A laminação é outra técnica usada para a transformação da fase α em β usada principalmente na conformação de metais, mas obtiveram-se alguns resultados sobre transformação da fase α em β . Apesar disso, esse processo não é tão conhecido como o estiramento mecânico, nos oportunizando testar diferentes parâmetros de laminação, fornecendo novas possibilidades de novos testes e protocolos de síntese para a obtenção direta de PVDF na fase β de uma forma direta,

eficaz e reproduzível.

Neste contexto, os métodos de obtenção de PVDF na fase β , as espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier são técnicas eficazes para estudar as fases principais do PVDF (α e β). A espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem sido amplamente utilizada para caracterizar os filmes do PVDF. No entanto, essa técnica consegue obter os espectros das amostras suficientemente finas (1-20 μm [11]), recomenda-se usar outras técnicas no infravermelho, como por exemplo reflectância total atenuada (FTIR-ATR) ou por espectroscopia fotoacústica (FTIR-PAS) em amostras com a espessura maior. Indica-se a espectroscopia de ATR para amostras muito espessas, cuja análise por técnicas de transmissão é inviável, para estabelecer-se bom contato entre a amostra e o elemento de reflexão interna deve-se aplicar pressão na amostra, considerando que a fase β do PVDF é piezelétrica a aplicação da pressão na amostra durante a medida pode afetar nos resultados. Assim, recomenda-se a técnica de espectroscopia fotoacústica que permite as análises das amostras espessas sem aplicação da pressão na amostra. Contudo, o espectro de FTIR-PAS é dependente das propriedades ópticas e térmicas da amostra [12].

1.2 BiFeO₃

A ferrita de bismuto (BiFeO₃, ou BFO) é uma candidata promissora para aplicações multifuncionais, surgindo como um dos materiais magnetoelétricos multiferroicos mais estudados devido à presença de ordenamento tanto ferroelétrico quanto antiferromagnético à temperatura ambiente ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$ e $T_N \sim 370^\circ\text{C}$) [13]. O BFO possui estrutura perovskita (ABO₃) distorcida romboédrica (grupo espacial $R3c$) com parâmetros de rede $a = b = c = 3,96 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 89,3^\circ$ [14]. O sítio A da estrutura perovskita está ocupado pelos íons do Bi³⁺ e o sítio B pelos Fe³⁺. Os íons do Bi³⁺ possuem a coordenação dodecaedral e são responsáveis pela polarização [13] [15]. Em contrapartida, os íons do Fe³⁺ são responsáveis pela magnetização resultante advinda da interação de supertroca Fe-O-Fe [13] [15].

Sabe-se que muitos problemas limitam a viabilidade comercial de dispositivos baseados no BiFeO₃ [16], no intuito de evitar esses problemas, uma das alternativas é empregar estratégias de substituições iônicas nos sítios A ou B da perovskita [16], realizando-se as substituições iônicas de terras raras no sítio do bismuto é possível reduzir as correntes de fuga no BiFeO₃ [17] formadas por fases indesejáveis durante a síntese. Além do que, essas substituições podem destruir a estrutura cicloidal de momentos magnéticos resultantes presente no composto BiFeO₃ que impede um acoplamento macroscópico magnetoelétrico de primeira ordem [18].

Comumente, as substituições iônicas de terras raras mais empregadas no BFO são La, Nd, Sm e Eu, poucos estudiosos dedicaram-se a outras substituições iônicas, como Sc ou Er. Aponta-se que as substituições iônicas de terras raras trazem modificações estruturais no BFO. Essas mudanças estruturais mudam significativamente as propriedades magnéticas e ferroelétricas do BFO. Para tanto, é de suma importância analisar essas mudanças estruturais. Ressalta-se que no referente trabalho, as mudanças estruturais serão exploradas por espectroscopias vibracionais.

Sabendo-se que as espectroscopias vibracionais oferecem as informações complementares sobre a estrutura do material em análise, dos modos vibracionais esperados para a estrutura romboédrica (grupo espacial $R3c$) [19] [20] consegue-se identificar a estrutura do BFO. Outrossim, devido ao comportamento dos modos vibracionais ativos no infra-

vermelho com relação à amostra de referência, possibilitando obter informações sobre mudanças estruturais, as espectroscopias no infravermelho e Raman são espectroscopias vibracionais. São, porém, baseados em diferentes princípios e por este motivo seguem diferentes regras de seleção para a ativação de modos vibracionais. Esta implicação impede a obtenção de informações completamente iguais nas duas técnicas. Por exemplo, os ajustes de espectros de IR possibilitam obter as constantes de força ou os comprimentos das ligações entre Fe-O ou Bi-O, em compensação, a espectroscopia Raman apresenta um acoplamento forte spin-fônon no BiFeO_3 e por isso é empregada por vários autores [21] [22] no estudo das propriedades magnéticas no BFO.

1.3 Objetivos

Para esta tese de doutorado objetivou-se:

- Aplicar espectroscopia vibracional no estudo de alterações estruturais em materiais ferroicos;
- Testar e analisar alguns métodos de detecção que nos permitem estudar e obter propriedades estruturais a partir de espectros de IR em pastilhas do PVDF;
- Induzir a formação da fase β do PVDF por laminação testando ou empregando diferentes parâmetros de síntese;
- Caracterizar amostras BiFeO_3 e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc) por espectroscopias vibracionais.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Piezeletricidade

Piezelétricos são materiais capazes de produzir cargas elétricas em suas superfícies como consequência da aplicação de deformações mecânicas (expansão ou contração) ou, ao contrário, deformações geométricas em resposta a campos elétricos aplicados [23]. A piezeletricidade é uma propriedade que é mostrada por um grupo selecionado de materiais e sua simetria específica determina a existência do efeito [24]. De fato, dos 32 grupos pontuais, possíveis para os cristais, 20 deles são não centrossimétricos e satisfazem as condições para a existência da piezeletricidade. Entre os piezelétricos, 10 classes dos cristais são designadas como piroelétricos, que possuem uma polarização espontânea que depende da temperatura e forma dipolos permanentes na estrutura. Um subgrupo dos piroelétricos é uma categoria muito especial de materiais conhecidos como ferroelétricos que mostram uma polarização reversível sob a aplicação de campos elétricos oscilantes apropriados.

2.1.1 O efeito piezelétrico

O efeito piezelétrico pode ser explicado como a conversão de energia mecânica em energia elétrica, e vice-versa. A conversão de energia mecânica em energia elétrica é chamada de efeito piezelétrico direto e, matematicamente, para um material piezelétrico linear pode ser descrita pela seguinte equação:

$$D_m = d_{mi}T_i + \varepsilon_{mn}^T E_n \quad (2.1)$$

Sendo D o vetor deslocamento elétrico, d o coeficiente piezelétrico, T a tensão mecânica, ε a permissividade dielétrica e E o campo elétrico aplicado. Os índices i, m e n referem-se as direções diferentes dentro do sistema de coordenadas do material, assumindo os valores numéricos i=1,2,...,6; n e m = 1,2,3 [25].

Sob outro enfoque, a conversão de energia elétrica em energia mecânica é chamada de efeito piezelétrico inverso e pode ser descrita pela seguinte equação:

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi}^T E_i \quad (2.2)$$

Sendo S a deformação provocada, s o coeficiente elástico e j=1,2,...,6 [25].

O efeito piezelétrico pode ser explicado pela série de imagens na Figura 2.1. A Figura 2.1 (a) ilustra um elemento piezelétrico livre de forças externas. Quando uma tensão

mecânica de compressão ou de estiramento é aplicada no elemento, o momento dipolar associado a esse elemento é alterado, gerando uma diferença de potencial entre as superfícies do elemento. Uma compressão ao longo da direção de polarização, ou estiramento perpendicular à direção de polarização, gera uma diferença de potencial da mesma polaridade que a tensão de polarização (Figura 2.1 (b)). Um estiramento ao longo da direção de polarização, ou uma compressão perpendicular a essa direção, gera uma diferença de potencial com polaridade oposta à da tensão de polarização (Figura 2.1 (c)), neste modo de operação o dispositivo está sendo usado como um sensor, e energia mecânica é convertida em energia elétrica. Contudo, se uma diferença de potencial da mesma polaridade da tensão de polarização for aplicada a um elemento piezelétrico na direção da tensão de polarização, o elemento se alongará e seu diâmetro ficará menor (Figura 2.1 (d)), de forma que, se uma diferença de potencial de polaridade oposta à da tensão de polarização for aplicada, o elemento se tornará mais curto e largo (Figura 2.1 (e)). Quando operamos neste modo, o elemento piezelétrico é usado como um atuador, ou seja, energia elétrica é convertida em energia mecânica.

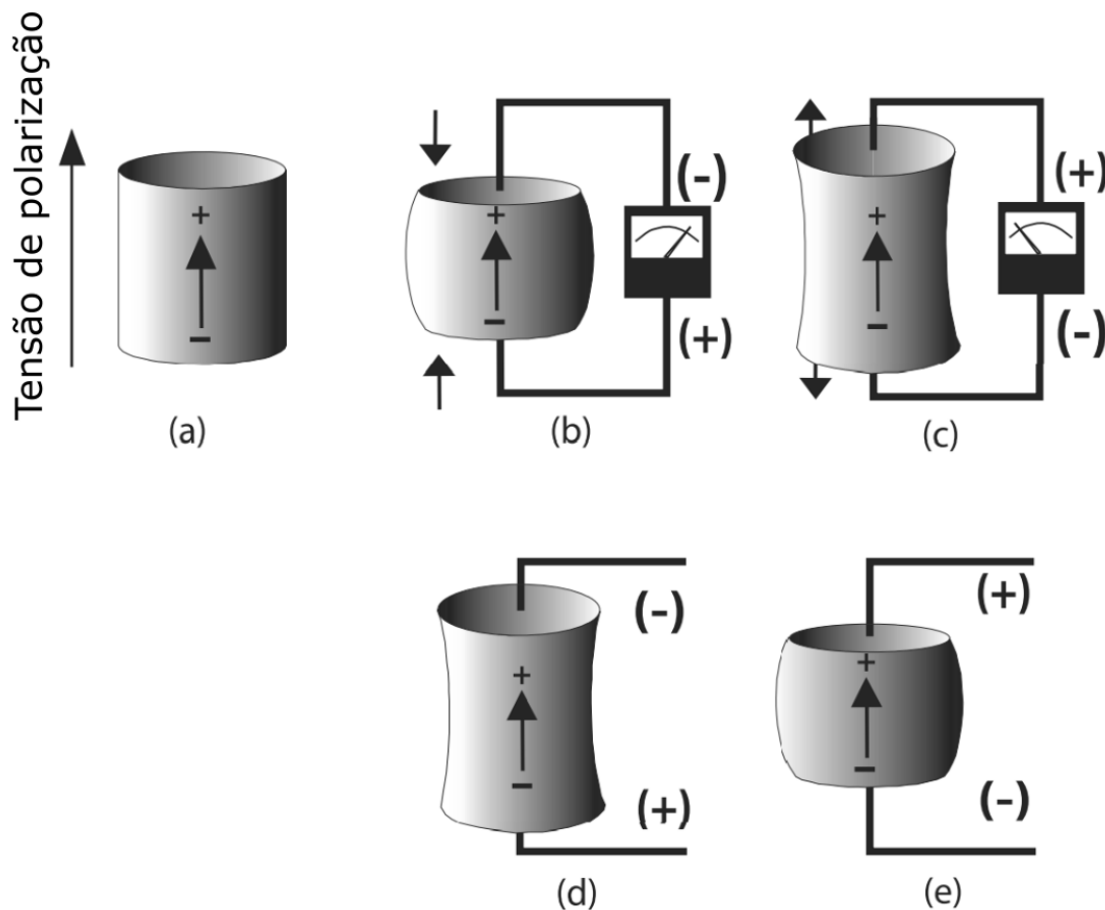


Figura 2.1: Representação esquemática do efeito piezelétrico direto e inverso. Adaptado da referência [25].

2.2 Poli(fluoreto de vinilideno)-PVDF

O Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, tem sido extensivamente estudado desde a descoberta da sua piezeletricidade, em 1969, por Kawai [26]. Esse polímero possui importantes

propriedades piroelétricas e piezelétricas com uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica e resistência à ação de agentes químicos para aplicações como sensores, atuadores, transdutores, dentre outros.

O PVDF é um polímero semicristalino com grau de cristalinidade entre 40% e 60%, dependendo do método de obtenção [27], este polímero é formado por unidades repetidas de $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$ e apresenta massa molecular em torno de 10^5 g/mol (isso corresponde a 2000 unidades repetidas). Quando comparado com materiais cerâmicos, mostra-se flexível e de baixa densidade ($\sim 1,9$ g/cm³) [2], apresentando também polimorfismo, podendo cristalizar-se em pelo menos quatro fases cristalinas distintas, conhecidas como fases α , β , γ e δ , que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero. Dessas quatro fases, a fase β é a mais desejável do ponto de vista tecnológico devido às suas excelentes respostas piezo e piroelétricas que surgem devido ao alto momento dipolar por célula unitária [28].

2.2.1 A fase α do PVDF

Das quatro fases do PVDF, a fase α (apolar) é a mais comum [1]. Normalmente é obtida pelo resfriamento a partir do material fundido, mas também pode ser obtida por meio da cristalização a partir de uma solução com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida) quando submetidas a temperaturas superiores à 120°C [29].

A célula unitária dessa fase é ortorrômbica e apresenta os parâmetros de rede $a = 4,96$ Å, $b = 9,64$ Å, $c = 4,62$ Å, com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [3]. Na fase α , as cadeias organizam-se em uma estrutura conformacional do tipo trans-cis (TGTC') em que os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia (Figura 2.2 (a)). Entretanto, a célula unitária não apresenta polarização espontânea devido ao empacotamento antiparalelo das duas cadeias que a compõem [2].

2.2.2 A fase β do PVDF

A fase β (polar) é a de maior interesse entre as fases alotrópicas do PVDF porque apresenta propriedades piro e piezelétricas. Ela pode ser formada de diferentes maneiras, como por meio de estiramento mecânico da fase α [4–6], aplicação de um campo elétrico elevado [7, 8] ou laminação [9, 10].

A célula unitária dessa fase é polar e tem simetria ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 8,58$ Å, $b = 4,91$ Å, $c = 2,56$ Å, com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [3]. As cadeias poliméricas na fase β apresentam uma conformação planar do tipo ziguezague (TTT), com uma pequena deflexão de 7° entre as ligações carbono-flúor. Essa deflexão é devido ao fato de que a soma do raio de Van der Waals dos átomos de flúor (igual a 2,7 Å) ultrapassa o parâmetro de rede $c = 2,56$ Å [3]. A configuração dessa fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, como ilustrado na Figura 2.2 (b). Nessa conformação estrutural o momento de dipolo elétrico resultante é perpendicular à cadeia polimérica [3].

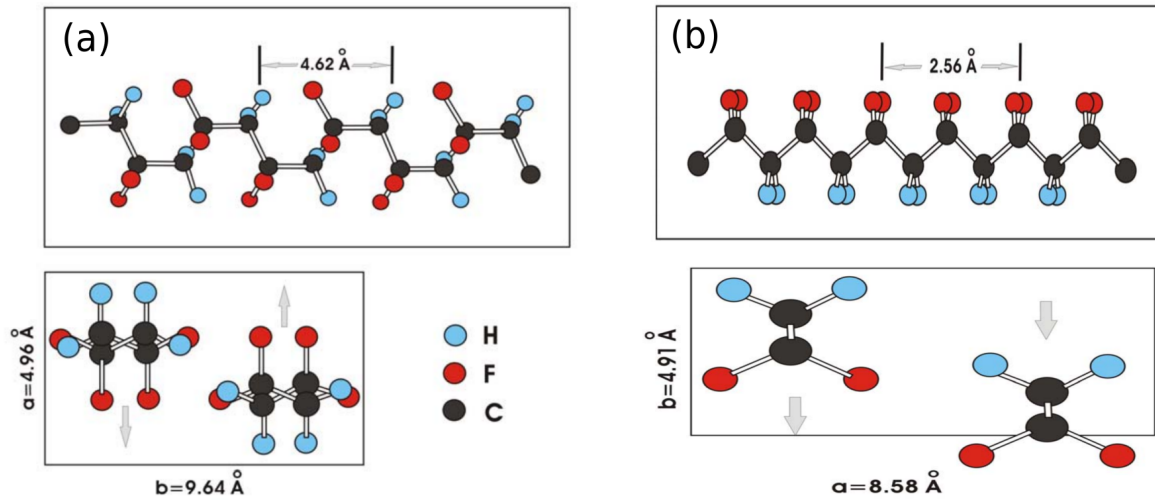


Figura 2.2: Fases (a) α e (b) β do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular (em cima) e da célula unitária com momento dipolar (em baixo). A seta cinza mostra a direção do momento dipolar. Hidrogênio, azul; flúor, vermelha; carbono, preto [30].

2.2.3 Propriedades piezelétricas em polímeros à base de PVDF

Após a descoberta da piezeletricidade, especulou-se sobre a existência da piezeletricidade em polímeros, já que nenhuma temperatura de Curie poderia ser mostrada porque o polímero derrete primeiro. O primeiro piezopolímero a ser descoberto foi o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) [31]. Esse piezopolímero possui pequenas constantes piezelétricas d , altas constantes g , pequenas massas moleculares usadas para microfones direcionais e hidrofones ultrassônicos [23]. Os coeficientes piezelétricos dos filmes finos do PVDF são 10 vezes maiores do que os observados em qualquer outro polímero. Por isso o PVDF é um dos piezopolímeros mais promissores para as aplicações tecnológicas [23].

Porém, esse piezopolímero não apresenta propriedades piezelétricas imediatamente após ser obtido sob condições de processamento convencionais. A fase α (apolar) é a mais comum e não apresenta polarização espontânea [2]. Para dar ao polímero suas propriedades piezelétricas, o polímero é transformado em suas fases polares. A fase β (polar) é a de maior importância entre as fases alotrópicas do PVDF porque apresenta propriedades piro e piezelétricas mais intensas em comparação com as fases γ e δ [28], pode ser formada de diferentes maneiras, como por meio de estiramento mecânico da fase α [4–6] ou laminação [9, 10]. As cadeias poliméricas orientadas são depois polarizadas com um campo elétrico elevado, pois se o polímero não for esticado, apresentará fração de fase β , porém sua constante piezelétrica será nula [32]. A copolimerização de PVDF com trifluoretileno (TrFE) resulta em um copolímero (PVDF-TrFE) com uma fase β polar estável. Em tal situação, esse polímero não precisa ser esticado ou laminado, ele pode ser polarizado diretamente [23].

2.3 Obtenção da fase β

2.3.1 Estiramento mecânico

A fase β do PVDF é a mais desejável do ponto de vista tecnológico para aplicações em sensores, atuadores e transdutores, pois apresenta atividades piezelétrica e piroelétrica mais intensas em comparação com as fases γ e δ . Essa fase pode ser formada de diferentes maneiras, a técnica mais comum é o estiramento mecânico, em que os filmes, originalmente da fase α , são usados para obter os filmes da fase β [4–6].

O processo de transformação do cristal α para o cristal β do PVDF por estiramento mecânico é revelado na Figura 2.3. A Figura 2.3 (a) ilustra a esferulite alfa do PVDF com cadeias obtidas sob condições de processamento convencionais. Quando o estiramento mecânico é aplicado ao PVDF, a região de transição da estrutura cristalina começa no meio da esferulite, onde as cadeias moleculares são inicialmente estendidas ao longo da direção do estiramento (Figura 2.3 (b)). Com a deformação dos materiais, as regiões das cadeias estendidas se expandem transversalmente ao longo do meio da esferulite (Figura 2.3 (c)). As cadeias cada vez mais se estendem com a evolução da deformação do PVDF na fase β , até que a esferulite inteira da fase α transforma na fase β , sofrendo grande deformação (Figura 2.3 (d)).

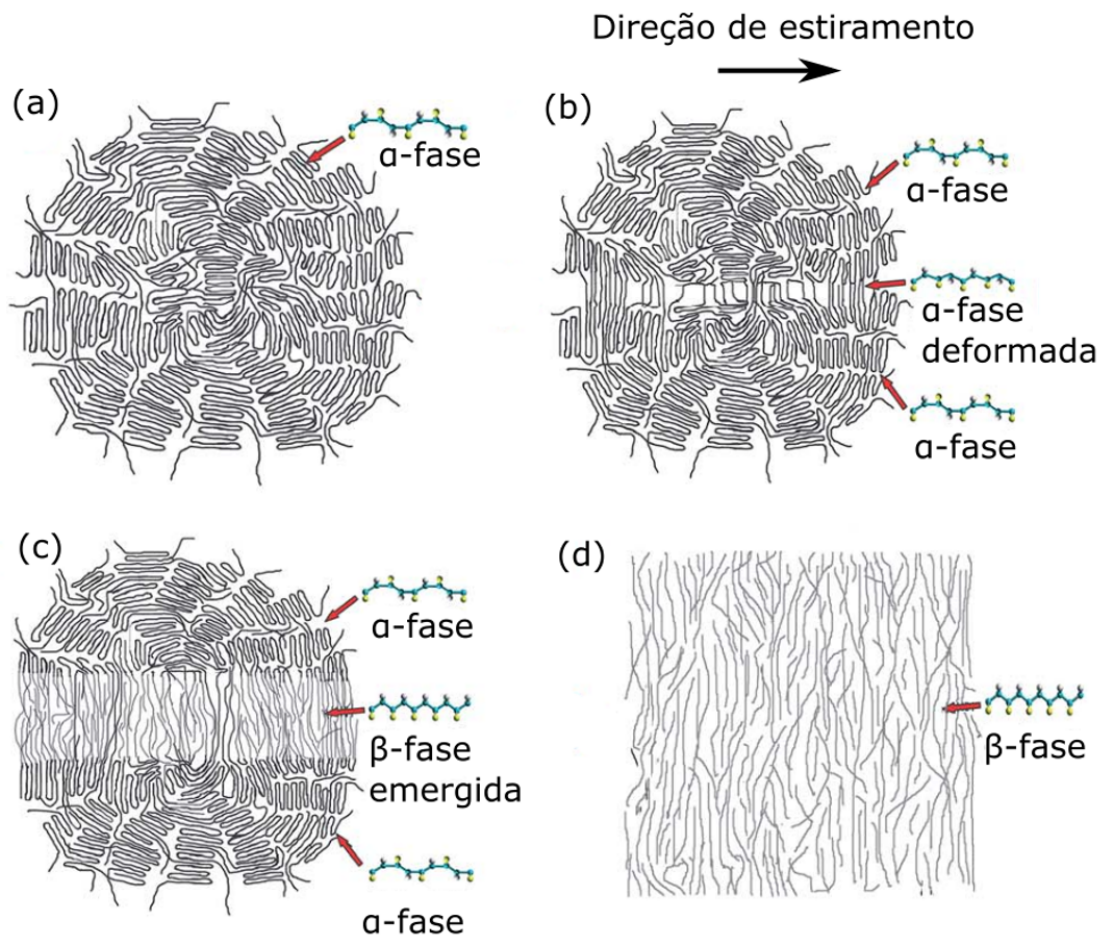


Figura 2.3: Desenho esquemático do processo de transformação de cristal α para o cristal β do PVDF por estiramento mecânico. Adaptado da referência [1].

A Figura 2.4 ilustra diferentes frações relativas da fase β ($F(\beta)$) em função da temperatura (T) e razão de estiramento (R = relação entre o comprimento inicial e final) obtidas por vários autores. Para facilitar a leitura, a Tabela 2.1 lista as maiores frações relativas da fase β obtidas por cada autor.

- Li *et al.* [1] conseguiram obter 100% da fase β à $T = 100^\circ\text{C}$ e $R = 4$ ou 5 .
- Sencadas *et al.* [33] usaram a mesma razão de estiramento $R = 4$, mas com a temperatura inferior, $T = 80^\circ\text{C}$, e obtiveram 74% da fase β .
- Salimi *et al.* [34] também obtiveram 74% da fase β em uma temperatura superior, $T = 90^\circ\text{C}$.
- Gomes *et al.* [35] conseguiram obter 78% da fase β , mais do que Sencadas, porque usaram $R = 5$.
- Mohammadi *et al.* [32] usaram $R = 6,5$, $T = 87^\circ\text{C}$, campo elétrico ($18 \cdot 10^7$ V/m) e obtiveram 86,5% da fase β . Comparado com Mohammadi *et al.*, Humphreys [36] usou $R = 6,8$ a uma temperatura superior, $T = 140^\circ\text{C}$, e campo elétrico entre 20 e $35 \cdot 10^7$ V/m para obter 90% da fase β .
- Kim *et al.* [37] obtiveram 72% da fase β , mas as temperaturas e razões de estiramento foram diferentes dos outros autores, pois investigaram membranas de fibras do PVDF.

Tabela 2.1: Frações relativas da fase β , $F(\beta)$, em função da temperatura (T), razão de estiramento (R = relação entre o comprimento inicial e final) e campo elétrico aplicado $\vec{E}$.

Autor	$F(\beta)(\%)$	T ($^\circ\text{C}$)	R	$\vec{E}$ (V/m)
Li <i>et al.</i>	100	100	4 e 5	
Humphreys <i>et al.</i>	90	140	6,8	$18 \cdot 10^7$
Mohammadi <i>et al.</i>	86,5	87	6,5	20-35. 10^7
Gomes <i>et al.</i>	78	80	5	
Sencadas <i>et al.</i>	74	80	4	
Salimi <i>et al.</i>	74	90	4	
Kim <i>et al.</i>	72	60	1,5	

Observa-se na Figura 2.4, que a transformação da fase α em β depende da razão de estiramento, temperatura de estiramento ou campo elétrico aplicado. Além disso, a preparação das amostras por diferentes métodos de síntese também pode afetar a taxa de transformação da fase α em β , e até mesmo outros parâmetros como por exemplo, a velocidade do estiramento.

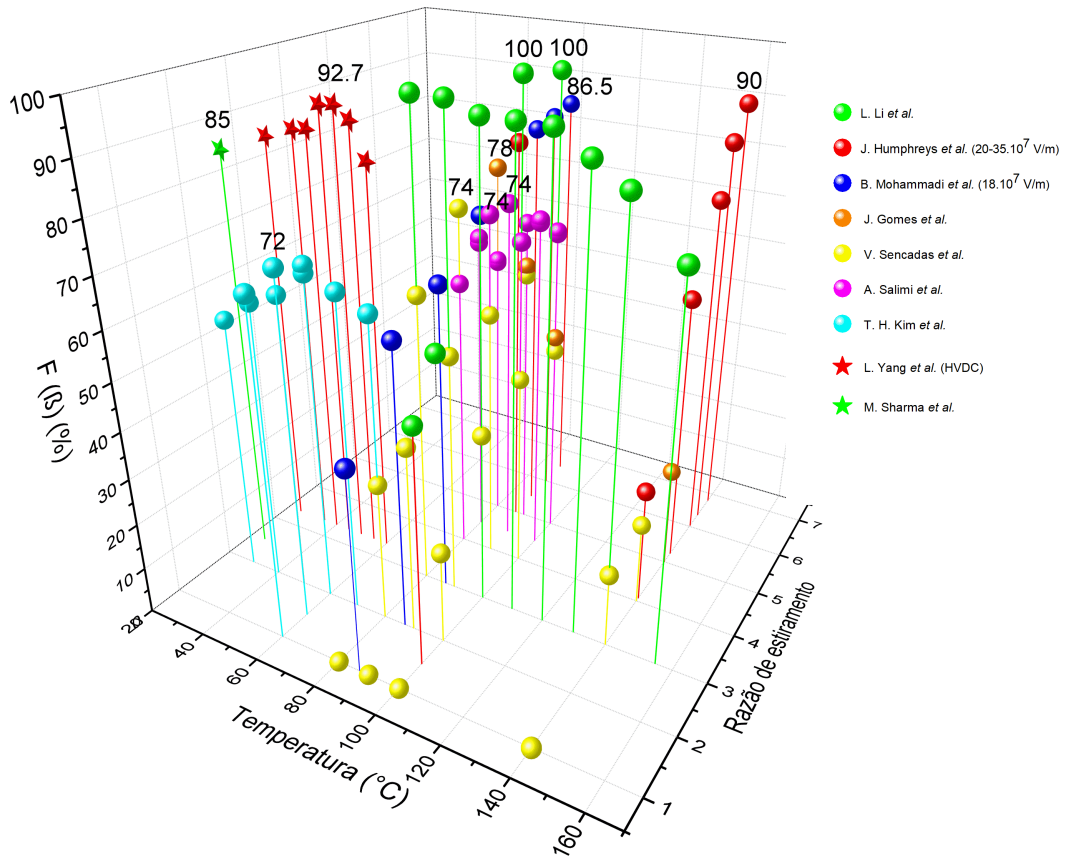


Figura 2.4: Diagrama ilustrativo das frações relativas da fase β ($F(\beta)$) em função da temperatura (T) e razão de estiramento (R) obtido por vários autores [1, 9, 10, 32–37]. O símbolo bola mostra $F(\beta)$ obtidas por estiramento mecânico e a estrela pela laminação.

2.3.2 Laminação

Outra técnica que pode ser usada para a transformação da fase α em β é o processo de laminação. Observou-se na literatura que a laminação do polietileno (PE) confere uma textura diferente e um alinhamento de cristais ao longo da direção da laminação [38–40]. Como a amostra passa por diversos passos pelos cilindros de laminação, essa técnica reduz a espessura da amostra de forma menos drástica quando comparada com o estiramento mecânico e isso pode ser interessante analisar para as amostras do PVDF, especialmente para a fase β do PVDF.

A laminação é um processo de conformação que se baseia principalmente na passagem de um corpo sólido (peça) entre dois cilindros de laminação que giram à mesma velocidade periférica em sentidos contrários, conforme ilustra a Figura 2.5. A peça sofre uma deformação plástica entre os cilindros que resulta na redução da sua espessura e aumento do seu comprimento e/ou da sua largura. Esse processo é responsável por cerca de 90% de todos os metais produzidos em processos metalúrgicos, mas os materiais não metálicos também são laminados para reduzir sua espessura e assim melhorar suas propriedades [41], podendo ser conduzidos a uma temperatura elevada (laminação a quente) ou à temperatura ambiente (laminação a frio).

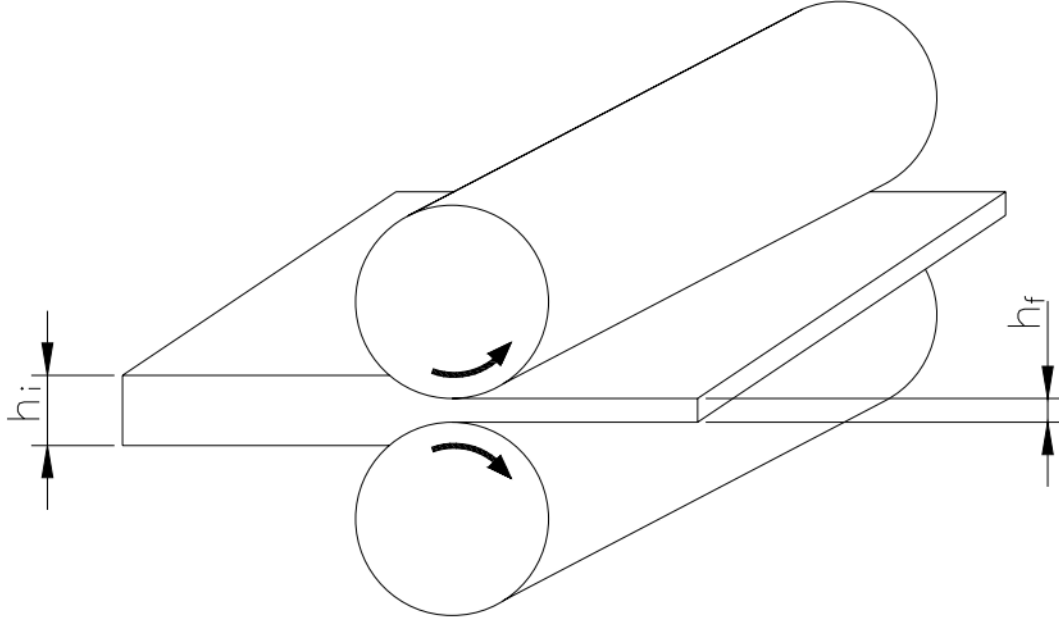


Figura 2.5: Representação esquemática do processo de laminação [42].

No processo da laminação a quente a peça inicial é comumente um lingote fundido, uma placa ou tarugo; após diversas passagens pelos cilindros de laminação, a peça assume as formas de perfis diversos (produtos não planos) ou de placas e chapas (produtos planos). A temperatura de trabalho é acima da temperatura de recristalização do metal da peça, a laminação a quente geralmente se aplica em operações iniciais (operações de desbaste), quando são necessárias grandes reduções de seções transversais.

Em geral, na laminação a frio a peça inicial é um produto semiacabado (chapa), previamente laminado à quente, porém a temperatura de trabalho (temperatura ambiente) é abaixo da temperatura de recristalização. Assim sendo, o material da peça apresenta uma maior resistência à deformação e não permite grandes reduções de seção transversal, ou seja, a laminação a frio é aplicada para as operações finais (de acabamento).

Relações geométricas na laminação

Define-se o arco de contato como o arco medido sobre o cilindro de laminação entre o cilindro e chapa entre as espessuras h_i e h_f . Ilustrado na Figura 2.6 e situa-se entre o ponto de entrada A e o ponto de saída C.

Assumindo que o raio dos cilindros de laminação (R) é muito maior que a espessura da chapa (h_i), pode-se considerar que o arco de contato é igual à projeção horizontal: $AC \cong AB = L$. partir da relação de triângulo retângulo AOB, é possível expressar a equação:

$$L = \sqrt{R^2 - \left(R - \frac{\Delta h}{2}\right)^2} = \sqrt{R\Delta h - \frac{\Delta h^2}{4}} \quad (2.3)$$

Como $R\Delta h \gg \frac{\Delta h^2}{4}$, temos:

$$L = \sqrt{R\Delta h} \quad (2.4)$$

L é denominado como comprimento do arco de contato e Δh é a redução de espessura.

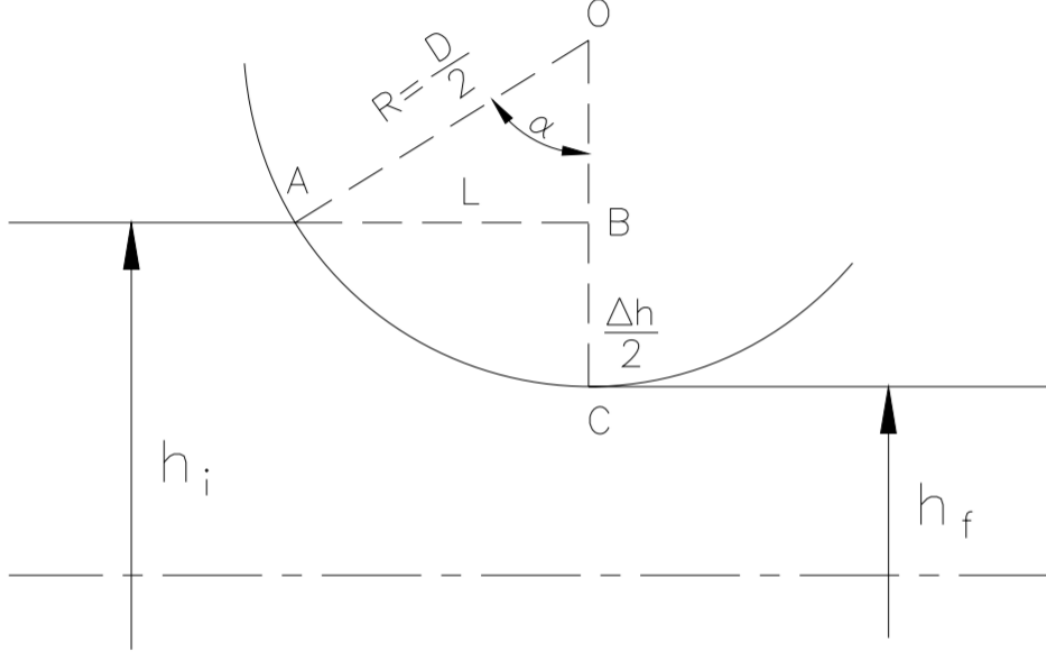


Figura 2.6: Relações geométricas na laminação [43].

Determina-se o ângulo de contato como o ângulo limitado pela linha AO, que passa pelo ponto de entrada A e a linha, OC, que passa pelo ponto de saída C.

Considerando o triângulo retângulo AOB, podemos escrever:

$$\text{sen}\alpha = \frac{L}{R} \quad (2.5)$$

Usando a equação 2.4, obtemos:

$$\text{sen}\alpha = \frac{\sqrt{R\Delta h}}{R} \quad (2.6)$$

ou seja,

$$\text{sen}\alpha = \sqrt{\frac{\Delta h}{R}} \quad (2.7)$$

Para ângulos pequenos, assume-se que $\text{sen}\alpha \cong \alpha$, por isso podemos escrever:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\Delta h}{R}} \quad (2.8)$$

Condição de laminação

Quando a chapa entra em contato com os cilindros de laminação, duas forças agem sobre ela. A força normal à superfície do cilindro ($\vec{N}$), ou carga de laminação, e a força de atrito ($\vec{F}_{AT}$), como ilustra a Figura 2.7.

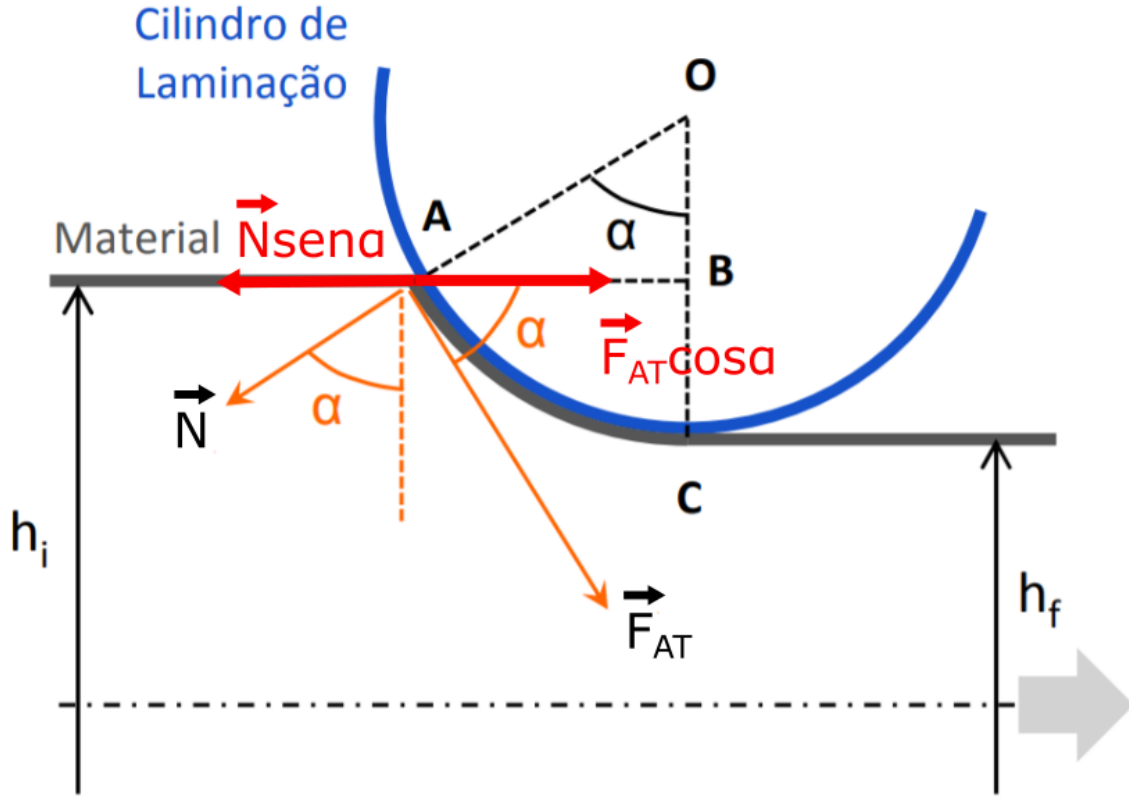


Figura 2.7: Forças na laminação. Adaptado da referência [44].

A condição necessária para que a chapa seja arrastada para os cilindros (processo de mordida) é dada por:

$$F_{AT} \cos \alpha \geq N \sin \alpha \quad (2.9)$$

Assumindo que $F_{AT} = \mu N$, sendo μ o coeficiente de atrito. Isso resulta:

$$\mu N \cos \alpha \geq N \sin \alpha \quad (2.10)$$

Da equação 2.10 obtemos:

$$\mu \geq \tan \alpha \quad (2.11)$$

A equação 2.11 expressa a condição para que possa ocorrer a laminação. O ângulo de contato (α) tem um valor mínimo, denominado ângulo de mordida, abaixo do qual os cilindros de laminação não conseguem mais arrastar a peça.

Para ângulos pequenos, admite-se $\sin \alpha \approx \tan \alpha$ e por isso podemos usar relação da equação 2.7 e obtemos:

$$\operatorname{tg}\alpha = \sqrt{\frac{\Delta h_{\text{máx}}}{R}} \quad (2.12)$$

Utilizando a condição da equação 2.11, é possível escrever:

$$\mu = \sqrt{\frac{\Delta h_{\text{máx}}}{R}} \quad (2.13)$$

e, portanto,

$$\Delta h_{\text{máx}} = \mu^2 R \quad (2.14)$$

A equação 2.14 expressa a redução máxima possível que é dependente do coeficiente de atrito (μ) e raio dos cilindros de laminação (R). Assim, como esperado, quanto maior o atrito e o raio dos cilindros, maior será a redução máxima possível.

As forças de atrito atuam no sentido de movimentação da peça, pois o cilindro gira a uma velocidade periférica (v_r) maior do que a peça (v_0), até o ponto neutro, como ilustra a Figura 2.8. Nesse ponto a velocidade da peça (v_0) se iguala à velocidade do cilindro (v_r) e a pressão aplicada pelos cilindros à peça é máxima [45]. A partir desse ponto, a velocidade da peça (v_0) é maior do que a do cilindro (v_r) e, por isso, as forças de atrito começam a atuar em sentido contrário.

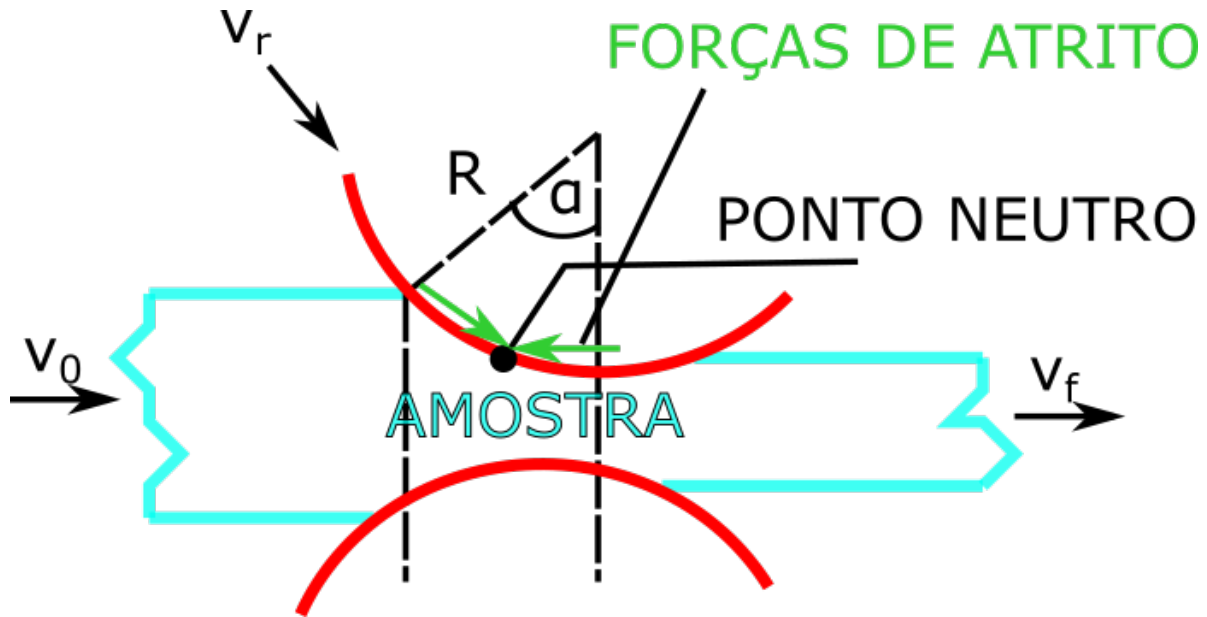


Figura 2.8: Velocidade do metal durante processo de laminação.

Sharma *et al.* [9] obtiveram diferentes frações relativas da fase β ($F(\beta)$) sob várias condições de processamento (recozimento, polarização, laminação e a combinação deles), alcançaram 85% da fase β após o processo de laminação sem aplicação do campo elétrico. Em contraponto à vários autores, os quais estudaram o estiramento mecânico, como ilustra a Figura 2.4, atingiram esse resultado somente com razão de laminação $R = 2,5$, que é aproximadamente duas vezes menor em razão de estiramento usado pelos autores: Li *et al.* [1], Mohammadi *et al.* [32] ou Humphreys *et al.* [36]. Yang *et al.* [10] observando-se diferentes frações relativas da fase β em função da temperatura de laminação e obtiveram 92,7% da fase β à $T = 50^\circ\text{C}$ e $R = 3,33$. Como pode-se observar na Figura 2.4, a

transformação da fase α em β pelo processo de laminação requer menor razão de laminação e menor temperatura de laminação, comparado com o estiramento e revela maior obtenção da fase β . Por este motivo, seria interessante acrescentar à literatura sobre estudos os parâmetros de laminação como razão do estiramento, temperatura de estiramento ou campo elétrico aplicado. Além de tudo, seria útil testar novos protocolos de síntese para a obtenção da fase β de uma forma direta e eficaz.

2.3.3 Determinação da fração relativa da fase β , $F(\beta)$, por espectroscopia no infravermelho

Na caracterização de materiais piezelétricos, a espectroscopia no infravermelho tornou-se uma técnica útil que ajuda a ligar a estrutura com a existência da resposta piezelétrica. Especialmente em piezopolímeros, como o PVDF e seus copolímeros e compósitos cerâmicos, é uma técnica eficaz para estudar as fases principais (α e β) e quantificar a quantidade de fase β .

Para determinar as frações relativas da fase β , $F(\beta)$, presentes em amostras contendo uma mistura das fases α e β , foram utilizadas as bandas de absorção no infravermelho em 766 e 840 cm^{-1} , que são características das fases α e β , respectivamente. Como a presença da fase γ nas nossas amostras do PVDF é quase desprezável em comparação com as fases α e β , o procedimento utilizado foi similar ao utilizado por Gregório *et al.* [29]. Assumindo que a absorção no infravermelho segue a lei de Lambert-Beer, as absorbâncias A_α e A_β , em 766 e 840 cm^{-1} , respectivamente, são dadas pelas:

$$A_\alpha = \log \frac{I_\alpha^0}{I_\alpha} = K_\alpha C X_\alpha L \quad (2.15)$$

$$A_\beta = \log \frac{I_\beta^0}{I_\beta} = K_\beta C X_\beta L \quad (2.16)$$

Para uma amostra de espessura L e concentração média de monômero C . As intensidades I^0 e I são referentes às radiações incidente e transmitida, respectivamente, K é o coeficiente de absorção no respectivo número de onda ($K_\alpha = 6,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$, $K_\beta = 7,7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) e X é o grau de cristalinidade de cada fase. A fração relativa da fase β , $F(\beta)$, em uma amostra contendo ambas as fases é dada pela equação:

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1,3A_\alpha + A_\beta} \quad (2.17)$$

2.4 Multiferroicos

Os multiferroicos são materiais em que duas ou mais ordens ferroicas, como ferroeletricidade, (anti)ferromagnetismo e a ferroelasticidade podem ocorrer [46]. Especificamente, materiais nos quais ordens magnéticas e elétricas podem ser potencialmente acopladas são conhecidos como magnetoelétricos e são muito interessantes devido às suas potencialidades para aplicações tecnológicas como spintrônica, microeletrônica, dispositivos de armazenamento de dados, atuadores e transdutores, entre outros [47].

Os multiferroicos são comumente classificados como tipo I e tipo II [48]. Em multiferroicos do tipo I o magnetismo e a ferroeletricidade ocorrem independentemente, embora haja algum acoplamento entre eles. Os exemplos clássicos são BiFeO_3 , YMnO_3 , entre

outros [49]. Por outro lado, nos multiferroicos do tipo II a ferroeletricidade é induzida pelo magnetismo, implicando um forte acoplamento entre os dois. O grupo inclui várias manganitas e ferritas de terras raras (RMnO_3 e RFeO_3) [49]. Todavia, a polarização nesses materiais é geralmente muito baixa [49].

2.4.1 Ferrita de bismuto- BiFeO_3

A ferrita de bismuto (BiFeO_3 , ou BFO) surge como um dos materiais magnetoeletrônicos multiferroicos mais estudados devido à presença de ordenamento tanto ferroelétrico quanto antiferromagnético à temperatura ambiente ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$ e $T_N \sim 370^\circ\text{C}$) [13], excelente candidato para aplicações multifuncionais. A estrutura cicloidal de momentos magnéticos resultantes presente no composto BiFeO_3 tem 62-64 nm de comprimento e impede um acoplamento macroscópico magnetoeletrônico de primeira ordem [18].

O BFO possui estrutura perovskita (ABO_3) distorcida romboédrica (grupo espacial $R3c$) com parâmetros de rede $a = b = c = 3,96 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 89,3^\circ$ [14]. Na representação hexagonal do grupo espacial $R3c$ o BFO é descrito com parâmetros de rede $a = 5,58 \text{ \AA}$ e $c = 13,87 \text{ \AA}$ [50]. Na ferrita de bismuto, o sítio A da estrutura perovskita está ocupado pelos íons do Bi^{3+} e o sítio B pelos Fe^{3+} . A Figura 2.9 ilustra uma estrutura romboédrica do BiFeO_3 . Os íons do Bi^{3+} possuem a coordenação dodecaedrica e são responsáveis pela polarização (Figura 2.9 (a)) [13] [15]. Por outro lado, os íons do Fe^{3+} são responsáveis pela magnetização resultante advinda da interação de supertroca Fe-O-Fe [13] [15]. Esse sítio tem a coordenação octaédrica e esse octaedro é conectado com os oxigênios como ilustra a Figura 2.9 (b).

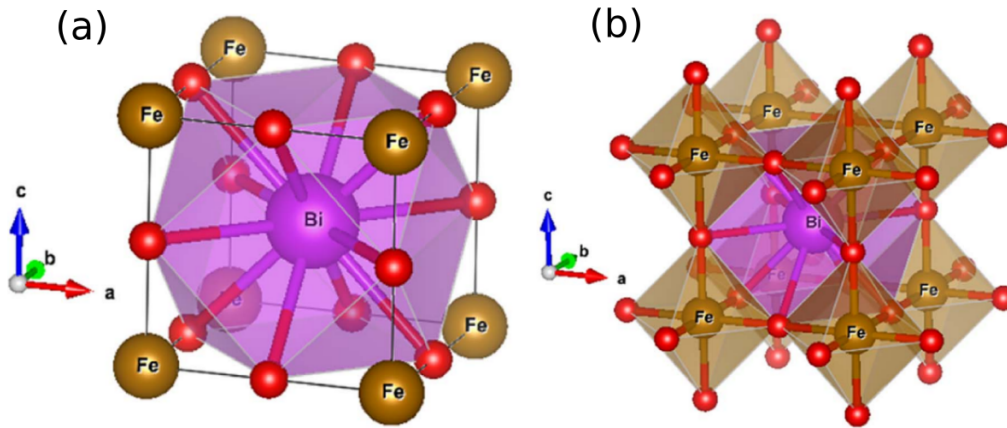


Figura 2.9: Estrutura romboédrica do BiFeO_3 com (a) BiO_{12} e (b) FeO_6 . Adaptado da referência [51].

A maioria das propriedades do BFO podem ser drasticamente alteradas em amostras nanoestruturadas como efeito da redução do tamanho das partículas e introdução de microstrain. Em especial, o uso de técnicas de moagem em temperaturas criogênicas (criomoagem) tem se mostrado uma alternativa de sucesso para a obtenção desse tipo de nanopartículas [52].

No entanto, muitos problemas limitam a viabilidade comercial de dispositivos baseados no BiFeO_3 [16], são eles: a formação de fases indesejáveis durante a síntese, o que resulta em altas correntes de fuga e baixa polarização remanescente; a presença da estrutura cicloidal de momentos magnéticos resultantes que é responsável pelo acoplamento magnetoeletrônico (ME) fraco. Para evitar esses problemas, uma das alternativas é empregar

estratégias de substituições iônicas nos sítios A ou B da perovskita [16]. Nesse contexto, no presente trabalho interessou-se pelas substituições iônicas de terras raras no sítio A (sítio do Bi), em particular, as propriedades espectroscópicas dessas amostras usando as espectroscopias vibracionais.

2.4.2 Criomoagem

A criomoagem pode ser considerada como uma extensão da moagem em altas energias que utiliza nitrogênio ou argônio líquido com o propósito de reduzir a temperatura do sistema de moagem. Esse método de síntese pode ser utilizado em várias áreas, tais como: produção de nano materiais, cerâmicas, polímeros, alimentos, etc.

O resfriamento de materiais seguido pelo processo de moagem é um método eficaz para torná-los quebradiços e frágeis. O processo da criomoagem traz as seguintes vantagens [53]:

- supressão dos processos de solda à frio, tornando mais efetiva a redução dos tamanhos de partículas;
- redução da aglomeração de partículas;
- supressão dos processos de recristalização presentes na moagem à temperatura ambiente;
- aumento das micro-deformações (*microstrain*) da rede cristalina.

A criomoagem apresenta uma menor oxidação das partículas metálicas, em comparação com a moagem em altas energias. Além disso, a criomoagem ocorre de maneira muito mais rápida, o que implica a diminuição da contaminação do pó moído. A respeito da supressão da recuperação dinâmica, a criomoagem consegue introduzir mais defeitos na rede cristalina em comparação com as moagens em altas energias [54]. Esses defeitos são responsáveis pelo aumento do *microstrain*, i.e, deformações na rede cristalina das partículas.

O uso de técnicas de moagem à temperaturas criogênicas (criomoagem) tem se mostrado uma alternativa de sucesso para a obtenção das amostras nanoestruturadas do BFO [52]. Volnistem *et al.* [55] estudaram as amostras do BFO criomoídas e observaram que na amostra criomoída por 150 min o tamanho das partículas foi reduzido drasticamente, e introduziu-se uma quantidade expressiva (1,2%) de *microstrain* na estrutura do BiFeO₃. Apesar do aumento do *microstrain* e da redução do tamanho das partículas, o processo de criomoagem levou a um aumento da magnetização. Esse aumento da magnetização em amostras criomoídas resulta em distorção do octaedro FeO₆ e alta densidade de discordâncias em partículas que são responsáveis pela resposta ferromagnética fraca do BFO [55].

2.4.3 Substituições iônicas de terras raras no BiFeO₃

A realização de substituições iônicas de terras raras no sítio do bismuto pode reduzir a corrente de fuga no BiFeO₃ [17]. Além disso, essas substituições podem destruir a estrutura cicloidal de momentos magnéticos resultantes presente no composto BiFeO₃ que impede um acoplamento macroscópico magnetoelétrico de primeira ordem [18].

Ao realizar as substituições iônicas, uma pressão química é introduzida na estrutura da perovskita (ABO₃) provocando uma mudança da estrutura eletrônica e cristalina. Sabe-se que as ortoferritas de terras raras, RFeO₃, apresentam uma estrutura de perovskita

ortorrômbica distorcida do grupo espacial não polar, $Pnma$ (grupo espacial 53). Como o BiFeO_3 exibe simetria romboédrica polar $R3c$, espera-se que a substituição de terras raras introduza uma distorção [16]. Dependendo da concentração de terras raras pode ocorrer uma série de transições de fases estruturais que também dependem de qual elemento substituído é usado, tanto em relação à sua concentração quanto ao tamanho do raio iônico [56].

Geralmente, as substituições iônicas de terras raras mais empregadas no BFO são La, Nd, Sm e Eu. Apenas alguns estudos foram dedicados a outras substituições iônicas como Sc ou Er. A dificuldade de obter os raios iônicos de terras raras para sítios dodecaedrais tem levado vários autores a usar os raios iônicos com a coordenação octaedral. Nesse trabalho, como não conseguimos achar os raios iônicos para Sc e Er em sítios dodecaedrais, optamos por usar os dados para a coordenação octaedral da tabela Shannon [57].

O raio iônico do Bi^{3+} (1,17 Å) é aproximadamente igual ao raio iônico do La^{3+} (1,16 Å). Substituição do La no sítio do Bi faz com que a diluição do par de elétrons livres seja o principal efeito da substituição [56]. Por causa da diferença dos raios iônicos de Nd^{3+} (1,11 Å), Er^{3+} (1,00 Å) e Sc^{3+} (0,87 Å), comparadas com Bi, esperam-se as distorções estruturais após essas substituições iônicas. Especialmente, quando essa diferença é maior, esperam-se maiores distorções estruturais.

Vários autores estudaram diferentes substituições iônicas de terras raras com diferentes concentrações. Foi observado que as substituições iônicas abaixo de 10% mantêm a simetria romboédrica do BFO. As substituições iônicas de terras raras traz modificações estruturais no BFO. Por exemplo, foram observadas mudanças nos parâmetros de rede, comprimentos das ligações Fe-O e Bi-O e o ângulo Fe-O-Fe que resulta em uma mudança da rotação do octaedro de FeO_6 . Essas mudanças estruturais alteram significativamente as propriedades magnéticas e ferroelétricas do BFO.

2.4.4 Comentários acerca da caracterização estrutural do BiFeO_3

A técnica mais utilizada para caracterizar a estrutura do BFO é a difração de raios X (DRX). Essa técnica consegue identificar as fases das quais é composto o BFO. Para aprofundar o estudo da estrutura cristalina do BFO, deve haver refinamento. Como exemplo do refinamento Rietveld obtêm-se os parâmetros de rede, comprimentos das ligações Fe-O e Bi-O e o ângulo Fe-O-Fe, etc. Wei *et al.* [58] estudaram substituições iônicas de terras raras (La, Nd e Er) no sítio A do BFO. Observou-se que a amostra pura BFO, ou após as substituições iônicas com 5% de terras raras apresenta a sua estrutura perovskita romboédrica com grupo espacial $R3c$. Para amostra BFO pura, na representação hexagonal, obtiveram os parâmetros de rede ($a = 5,5792(3)$ Å, $c = 13,8695(6)$ Å), comprimentos das ligações Fe-O (2,0322(6) Å), o ângulo Fe-O-Fe (157,76(3)°) e o ângulo de inclinação do octaedro FeO_6 (12,6(2)°). A maior distorção que observaram foi para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$, como consequência do menor raio iônico do Er comparado com Bi. Os parâmetros de rede ($a = 5,5643(5)$ Å, $c = 13,8385(8)$ Å), comprimentos das ligações Fe-O (2,0209(8) Å) e o ângulo Fe-O-Fe (152,77(5)°) diminuíram, o que resultou em um aumento no ângulo de inclinação do octaedro FeO_6 (15,1(2)°).

Além de DRX, mudanças estruturais podem também ser exploradas por espectroscopias vibracionais. Dos modos vibracionais ativos no infravermelho, consegue-se identificar a estrutura do BFO. Mas também do comportamento dos modos vibracionais ativos no infravermelho, é possível obter informações sobre mudanças estruturais. Por exemplo, Singh *et al.* [59] estudaram substituições iônicas de Sm no sítio A do BFO por espectros-

copia no infravermelho. Dos modos vibracionais ativos no infravermelho identificaram a estrutura perovskita romboédrica com grupo espacial $R3c$ da amostra BFO pura e após as substituições iônicas. Dos espectros obtidos conseguiram obter as mudanças das posições de bandas que correspondem às vibrações de flexão O-Fe-O e estiramento Fe-O do octaedro FeO_6 a respeito da amostra BFO pura. Além disso, dos ajustes Gaussianos da região espectral entre 480 e 600 cm^{-1} foram obtidas as constantes de força e os comprimentos de ligações de Fe-O. Outra técnica vibracional que fornece informações sobre a estrutura do BFO é a espectroscopia Raman. Com essa técnica, Wei *et al.* [58] observaram que a amostra pura BFO, ou as amostras após as substituições iônicas com 5% de terras raras, mantêm a sua estrutura perovskita e simetria romboédrica, grupo espacial $R3c$. Além disso, as amostras após as substituições iônicas de terras raras apresentam as mudanças de posições, intensidades e larguras à meia altura dos modos Raman em comparação com a amostra BFO pura. Para obter mais informações dos espectros Raman, os espectros são ajustados usando funções Gaussianas. Por exemplo, a região espectral entre 1000 e 1300 cm^{-1} é bastante estudada por vários autores porque nessa região observa-se um acoplamento forte spin-fônon no BiFeO_3 . Mocherla *et al.* [22] fizeram os ajustes Gaussianos nessa região e observaram que, com a diminuição do tamanho de cristalito, os modos $2A_4$ e $2E_g$ mudaram significativamente, melhorando as propriedades magnéticas.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica espectroscópica que permite estudar as interações da radiação infravermelha com a matéria na faixa de número de onda entre 14 000 e 4 cm^{-1} [60]. Essas interações são resultado de transições de níveis vibracionais de átomos ou moléculas que dependem diretamente da energia incidente [60]. Quando uma molécula interage com a radiação eletromagnética, um quantum da energia é absorvido ou emitido, se houver variação do momento de dipolo elétrico da molécula. A energia do quantum é dada por:

$$\Delta E = h\nu \quad (3.1)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) e ν a frequência da radiação incidente.

Da equação 3.1, a frequência de transição entre os estados de energia E_1 e E_2 é dada por:

$$\nu = (E_2 - E_1)/h \quad (3.2)$$

3.1.1 Regras de seleção para a espectroscopia no infravermelho

Para uma molécula exibir absorções no infravermelho, ela deve possuir uma característica específica, isto é, um momento de dipolo elétrico da molécula deve mudar durante a vibração quando a molécula recebe a radiação infravermelha. Essa é a regra de seleção geral para espectroscopia no infravermelho [61].

A magnitude do momento dipolar (μ) para uma molécula é uma função da magnitude das cargas atômicas (e_i) e suas posições (r_i).

$$\mu = \sum e_i r_i \quad (3.3)$$

Como uma aproximação simples, as cargas parciais podem ser estimadas por meio da comparação das eletronegatividades dos átomos [62]. As moléculas diatômicas homonucleares, como H_2 , N_2 e O_2 , não tem momento dipolar e por isso são IR inativas. Ainda assim as moléculas diatômicas heteronucleares, como HCl , NO , e CO , portam a diferença das eletronegatividades dos átomos, por isso possuem momento dipolar e são ativas no infravermelho.

Para moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema é associada à coordenada interna da ligação, q [63]. Logo, pode-se expandir o momento dipolar em série de Taylor em função da coordenada q , na forma:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right) q + \dots \quad (3.4)$$

em que μ_0 corresponde ao vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na região de equilíbrio. Considerando-se apenas pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio pode-se desprezar termos de maior ordem. Na equação 3.4 o momento dipolar possui três componentes ($\mu = \mu_x, \mu_y, \mu_z$), pelo menos para um desses componentes o termo da derivada não deve ser nulo a fim de que possa haver absorção no infravermelho. Matematicamente, podemos escrever tal condição como:

$$\left(\frac{d\mu}{dq} \right) \neq 0 \quad (3.5)$$

Na mecânica quântica, a transição entre dois estados (m e n) caracterizados pelas funções de onda Ψ_m e Ψ_n , é descrita pelo momento de dipolo de transição:

$$\mu_{mn} = \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (3.6)$$

Considera-se que cada componente de μ , pode-se dividir essa integral em três, sendo que os valores dessas integrais determinam a intensidade no IR, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$ [64]. Consequentemente, para que haja transição entre dois estados distintos faz-se necessário que pelo menos uma delas seja diferente de zero [64].

Apresenta-se o momento de dipolo expandido em série de Taylor na expressão do momento de dipolo de transição.

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (3.7)$$

A primeira integral da equação 3.7 é igual a zero, pela condição de ortogonalidade das funções de onda Ψ , exceto para $m=n$ caso em que não ocorre transição, e μ_{mm} equivale ao valor do dipolo permanente μ_0 , e não mais do momento de transição. Sequencialmente para que o segundo termo seja diferente de zero, é necessário que se satisfaçam duas condições [64]:

1. Que a derivada do momento de dipolo em relação à coordenada q seja diferente de zero (equação 3.5), ou seja, ocorra variação do momento de dipolo com a pequena vibração na posição de equilíbrio;
2. $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$. Necessita-se investigar a paridade das funções de onda para que essa integral seja diferente de zero. Sendo q uma função ímpar, o produto $\Psi_m \Psi_n$ também será uma função ímpar. Por conseguinte, as duas funções de onda devem possuir paridades diferentes. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta n = \pm 1$, sendo que o sinal positivo representa a absorção, enquanto que o sinal negativo a emissão.

Para as moléculas diatômicas heteronucleares ativas no infravermelho, a energia observada durante uma transição entre os níveis do oscilador harmônico será:

$$E_{n+1} - E_n = h\nu(n + \frac{1}{2} + 1) - h\nu(n + \frac{1}{2}) = h\nu(n + \frac{3}{2}) - h\nu(n + \frac{1}{2}) = h\nu \quad (3.8)$$

O resultado supracitado revela que independente dos níveis que estejam envolvidos na transição sempre haverá uma diferença de energia constante $h\nu$, assim dizendo, os níveis são igualmente espaçados por uma separação que corresponde à frequência vibracional [64]. A Figura 3.1 ilustra essa afirmação.

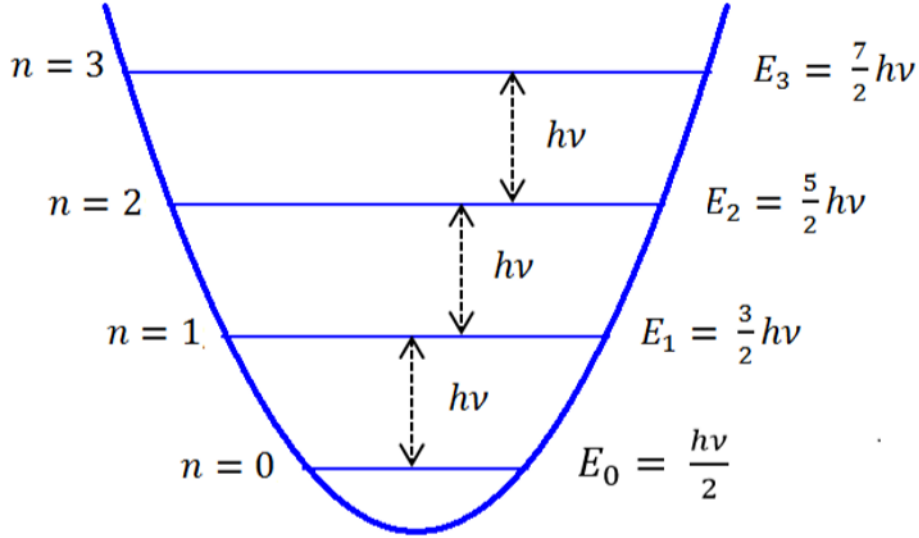


Figura 3.1: Níveis de energia e transições do oscilador harmônico. Adaptado da referência [65].

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de transformada de Fourier tornou-se uma das mais utilizadas em espectroscopia na região do infravermelho, devido às suas principais vantagens como: aquisição rápida dos espectros de absorção, pouco volume de amostra necessário para as medidas, por não danificar as amostras permitindo reutilizá-las em outros experimentos. Atualmente, em um único espectrômetro de transformada de Fourier, podem ser utilizados diferentes métodos de detecção, dos quais, o frequentemente utilizado é o por transmissão (FTIR), ademais os espectros ainda podem ser obtidos por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), reflectância difusa (FTIR-DRIFTS) ou por espectroscopia fotoacústica (FTIR-PAS).

Desde a década de 40, os espectros de IR foram medidos com um instrumento dispersivo [62], atualmente, os monocromadores foram substituídos pelos interferômetros usados nos instrumentos de transformada de Fourier. Os espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier são predominantemente usados por serem capazes de medir todas as frequências simultâneas, num intervalo de tempo da ordem de segundos, ao invés do processo individual, tornando a aquisição dos espectros mais rápida.

Salienta-se que a maioria dos equipamentos que medem a radiação IR é baseada no interferômetro, originalmente desenvolvido por Michelson (interferômetro Michelson) [62], cujos componentes são um divisor de feixe, um espelho fixo e um móvel (Figura 3.2), onde a radiação IR da fonte externa incidente num divisor de feixe ideal será dividida em dois feixes de intensidades iguais, onde 50% da radiação é transmitida ao espelho móvel e os 50% restantes serão refletidos no espelho fixo. Deste modo, os feixes refletidos em ambos espelhos retornam ao divisor de feixe, onde 50% será enviado ao detector, enquanto os 50% faltantes perdem-se na fonte. Sabe-se que o espelho móvel varre uma distância definida (Δl), a diferença de caminho óptico entre os dois feixes é variada e é chamada de atraso (*retardation*) óptico correspondendo a duas vezes a distância percorrida pelo espelho móvel ($2\Delta l$). O interferômetro registra os interferogramas causados por interferências de dois feixes de radiação.

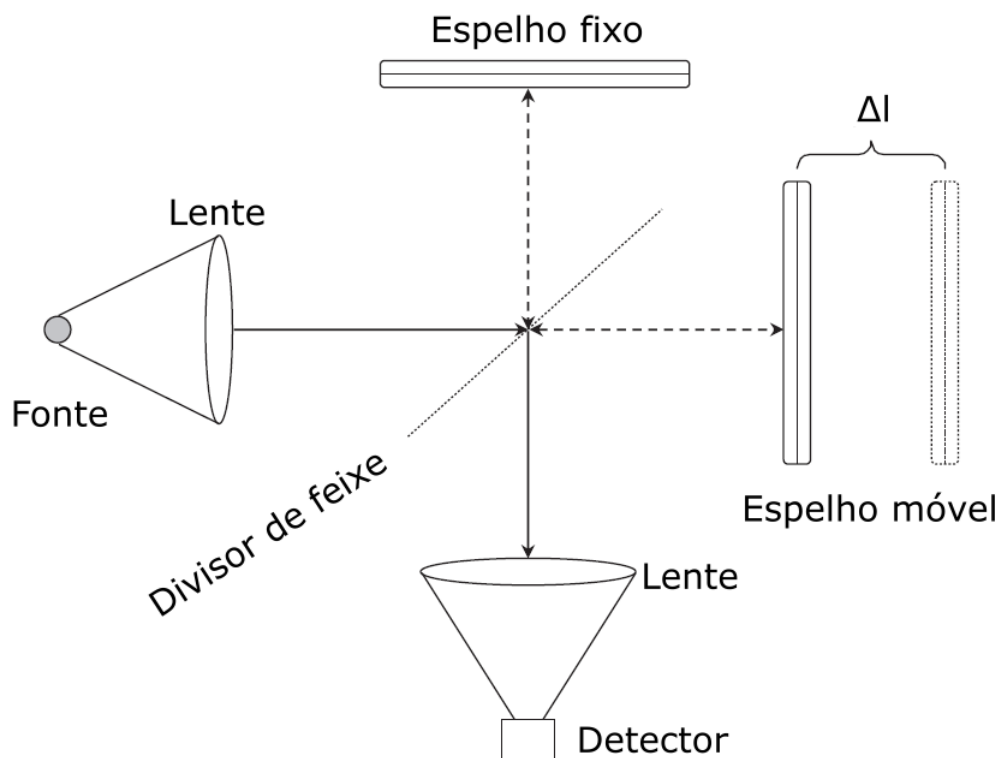


Figura 3.2: Diagrama esquemático de um interferômetro de Michelson. Adaptado da referência [66].

Considera-se de fácil descrição o funcionamento de um interferômetro, pois inicialmente a fonte contém apenas um único comprimento de onda monocromático, λ . Uma vez que a distância do espelho móvel em relação ao divisor de feixe é idêntica à do espelho fixo, o atraso óptico é zero e os dois feixes se combinam em fase resultando uma interferência construtiva. A resposta no detector, então, atingirá um máximo sempre que o atraso óptico for um número inteiro dos comprimentos de onda ($0, \lambda, 2\lambda, \dots$) [66]. Desta forma, uma resposta mínima resultará em uma interferência destrutiva nos valores de atraso óptico com intervalos de $\lambda/2$ ($\lambda/2, 3\lambda/2, \dots$) [66].

A transformada de Fourier do interferograma sinusoidal dará origem a uma única banda com uma frequência e intensidade característica da fonte monocromática. Se uma fonte policromática for usada, o interferograma consistirá em uma soma de todas as

diferentes funções do cosseno correspondentes a todos os comprimentos de onda e das intensidades na fonte. Neste ínterim, somente na diferença do caminho óptico zero, todos os comprimentos de onda estão em fase, sendo necessário conhecer com precisão as diferenças do caminho óptico no interferômetro, para isso usa-se um laser de hélio-neônio.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) baseia-se na relação entre a intensidade da radiação $\bar{I}(\delta)$ e a densidade de potência espectral de um determinado número de onda $\bar{\kappa}$, $B(\bar{\kappa})$ [67]. Deste modo, a Figura 3.3 ilustra o diagrama esquemático para obtenção dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier. Quando a fonte do infravermelho $B_0(\bar{\kappa})$ ilumina o interferômetro, o feixe saindo do interferômetro Michelson $I_0(\delta)$ passa pela amostra, onde existem absorções para gerar $I(\delta)$ da amostra. Esse sinal $I(\delta)$ é detectado e registrado como uma função da diferença do caminho óptico δ . O interferograma, que é formado por todas as ondas de diferentes frequências que passam pelo interferômetro, trazendo todas as informações sobre o material e permitindo o cálculo a partir da transcrição $[\bar{I}(\delta) = 2I(\delta) - I(0)]$ [67].

O experimentador destaca que a forma como o interferograma é apresentado não é conveniente e dificulta a interpretação. Por isso, o espectro de absorção/transmissão é obtido do interferograma calculando a transformada de Fourier cosseno de $\bar{I}(\delta)$ e assim o interferograma é convertido no espectro.

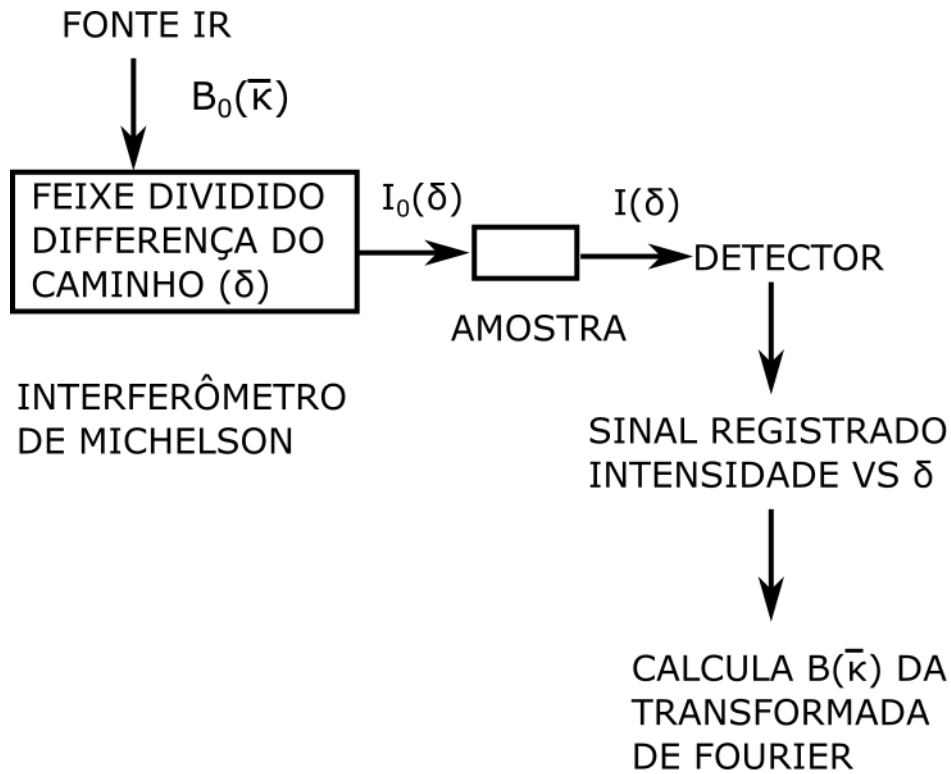


Figura 3.3: Diagrama esquemático para obtenção dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier. Adaptado da referência [68].

Como a fonte é contínua (várias frequências), o interferograma pode ser representado pela integral:

$$\bar{I}(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\kappa}) \cos(2\pi \bar{\kappa} \delta) d\bar{\kappa} \quad (3.9)$$

que é uma transformada de Fourier cosseno, de forma que sua inversa é dada por:

$$B(\bar{\kappa}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{I}(\delta) \cos(2\pi\bar{\kappa}\delta) d\delta \quad (3.10)$$

Nota-se que $\bar{I}(\delta)$ é uma função par. Assim, a equação 3.10 pode ser reescrita como:

$$B(\bar{\kappa}) = 2 \int_0^{+\infty} \bar{I}(\delta) \cos(2\pi\bar{\kappa}\delta) d\delta \quad (3.11)$$

A equação 3.11 mostra que teoricamente podemos medir todo o espectro de 0 a $+\infty$ com uma resolução infinita. Porém, para obtermos tal resultado, é necessário deslocar o espelho móvel do interferômetro a uma distância infinitamente longa, com δ variando de 0 a $+\infty$. De fato, em um espectrômetro FTIR, a amostra absorve parte da radiação que sai do interferômetro e portanto o interferograma resultante contém o espectro da fonte menos o espectro da amostra [65].

3.1.3 Espectroscopia de transmissão no infravermelho

A espectroscopia de transmissão é a técnica mais antiga entre as técnicas de espectroscopia no infravermelho e tem sido amplamente utilizada desde a invenção do FTIR, considera-se o método mais simples para obter os espectros de FTIR por meio de transmissão, a mesma baseia-se na absorção da radiação infravermelha em comprimentos de onda específicos à medida que essa radiação transfere-se através de uma amostra [62], coloca-se a amostra diretamente no caminho do feixe de radiação de infravermelho e ocorre a transmissão da radiação ao longo do material e o detector realiza o registro (Figura 3.4). Recomenda-se que as amostras sejam suficientemente finas com as medidas: 1–20 μm para amostras sólidas ou 0,5–1 mm para amostras embutidas nas pastilhas de KBr [11]), para que assim a luz atinja o detector.

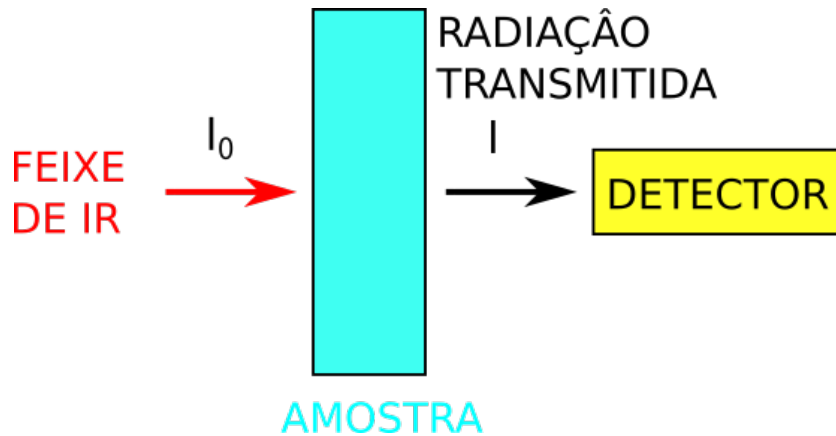


Figura 3.4: Esquema de uma célula para medir a quantidade da radiação infravermelha absorvida pela amostra usando a espectroscopia de FTIR no modo de transmissão.

Uma vantagem importante da técnica é que ela é praticamente universal, apesar de existirem alguns tipos de amostras, como por exemplo as amostras grossas, que não produzirão espectros de transmissão utilizáveis. Outra vantagem é que as ferramentas necessárias para preparar as amostras têm, relativamente, menor custo quando comparadas com as ferramentas para espectroscopia por reflectância [60]. A terceira vantagem é que os espectros geralmente obtidos tem uma boa relação sinal-ruído, uma linha de base plana e as características das amostras são claramente resolvidas.

3.1.4 Reflectância total atenuada (ATR)

A espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada baseia-se na reflectância interna total, conforme Figura 3.5. A Figura 3.5 ilustra um feixe de IR passando através de um cristal de alto índice de refração, n_C , que encontra a interface de uma amostra de menor índice de refração, n_A . A linha pontilhada marca a superfície normal, o ângulo do feixe de IR com a superfície normal é o ângulo de incidência, θ_i , o que acontece com o feixe de infravermelho quando atinge a interface dos dois meios depende de θ_i . Se θ_i for pequeno, parte do feixe será refletida na superfície interna do cristal e a outra parte do feixe será refratada na amostra, fornecendo o feixe refratado. O ângulo de refração (θ_R) é o ângulo que o feixe refratado faz com a superfície normal. De acordo com as leis da refração, se θ_i aumenta θ_R aumenta também [69]. Se θ_R se tornar 90° , toda a luz reflete na superfície interna do cristal, portanto, temos reflexão interna total. A reflexão interna total é semelhante à refletância especular em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão ($\theta_i = \theta_r$). O ângulo mínimo de incidência no qual a reflexão interna total ocorre é chamado de ângulo crítico, θ_C . A reflexão interna total ocorrerá em θ_C e em todos os ângulos de incidência maiores que θ_C . O ângulo crítico é dado por:

$$\theta_C = \text{sen}^{-1}(n_A/n_C) \quad (3.12)$$

Depende dos índices de refração do cristal (n_C) e da amostra (n_A).

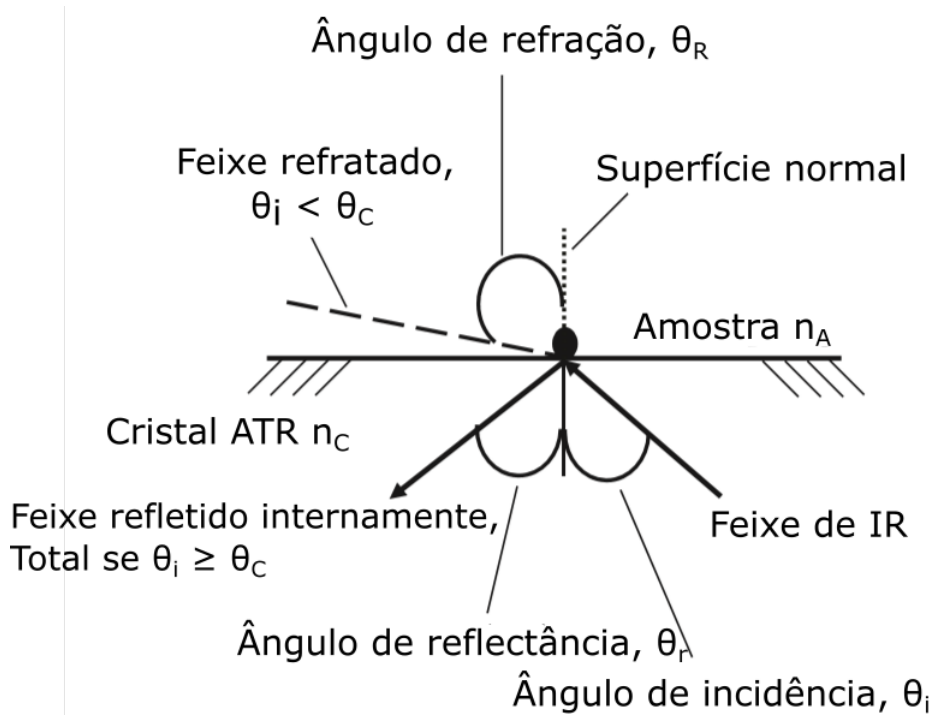


Figura 3.5: Os processos ópticos que ocorrem quando um feixe infravermelho num cristal de alto índice de refração (n_C) encontra uma amostra de menor índice de refração (n_A). Adaptado da referência [60].

Estudos têm mostrado, tanto teórica como experimentalmente, que durante o processo de reflexão o feixe incidente penetra uma pequena distância no meio menos denso [66] antes de ser refletido. Essa radiação penetrante é chamada de onda evanescente (Figura 3.6), dado que a onda evanescente diminui rapidamente sua intensidade (exponencialmente)

com a distância do elemento de reflexão interna, o ATR é uma técnica sensível à superfície [70]. Sua profundidade de penetração é dada como:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_c [\text{sen}\theta_i - (n_A/n_c)^2]^{1/2}} \quad (3.13)$$

em que λ é o comprimento de onda.

Na teoria, qualquer amostra que possa ser colocada em contato com um elemento de reflexão interna com alto índice de refração terá seu espectro medido. Para sólidos, polímeros e pós, deve ser aplicada pressão sobre a amostra para obter um bom contato entre a amostra e o elemento de reflexão interna. Assim, o meio mais denso absorve a radiação evanescente e ocorre a atenuação do feixe, que é conhecida como reflectância total atenuada, ou ATR.

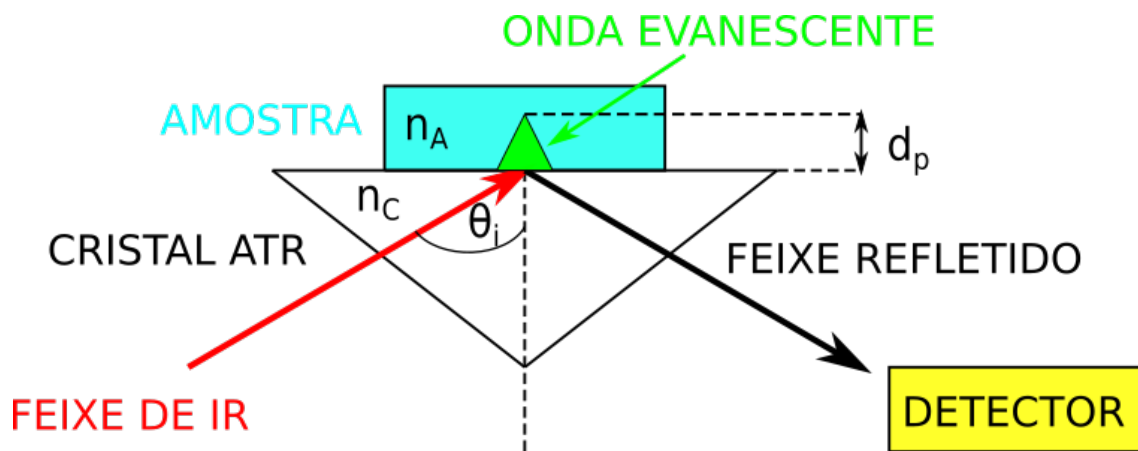


Figura 3.6: Diagrama esquemático de um ATR.

Os cristais usados em células ATR são feitos de materiais com baixa solubilidade em água e com um índice de refração muito alto, como o seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge), iodeto de tálio (KRS-5) ou diamante [62].

3.1.5 Espectroscopia fotoacústica

Histórico

O efeito fotoacústico foi inicialmente descoberto por A.G. Bell no final do século XVIII [71], ele observou que quando um feixe de luz solar modulado refletia sobre um sólido posicionado em uma câmara fechada, os efeitos sonoros podiam ser ouvidos por meio de um tubo ligado a essa câmara. Em 1881, o autor observou ainda que os efeitos sonoros induzidos dependiam da natureza das substâncias expostas à radiação, além do respectivo comprimento de onda utilizado.

Em seus experimentos Bell usava o seu próprio ouvido, o que dificultava a obtenção de dados quantitativos. Na década de 30, utilizou-se o efeito fotoacústico em experimento após o desenvolvimento de microfones mais sensíveis, mas apenas no estudo de gases [72]. Nesse sentido, o gás absorve os fótons incidentes resultando em aumento de energia cinética das suas moléculas, gerando assim uma flutuação na pressão dentro da célula.

Na década de 70, os estudiosos Parker [73] e Rosencwaig [12] [74] iniciaram pesquisas em sólidos, sugerindo um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas.

Toda a teoria que descreve o fenômeno foi desenvolvida e, por meio de experimentos, demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica.

O uso da FTIR-PAS foi demonstrado pela primeira vez por Rockley [75] que examinou os espectros fotoacústicos de um filme de poliestireno. No final de 2004, a empresa Gasera Ltd. deu início a criação de acessórios fotoacústicos, como por exemplo o acessório FTIR fotoacústico Gasera PA-301, o qual foi usado neste trabalho.

O efeito fotoacústico

O efeito fotoacústico baseia-se na geração de uma onda acústica e é verificado quando um feixe da luz modulada é absorvido por uma amostra dentro de uma célula fechada, contendo um gás inerte (nitrogênio seco, argônio ou hélio) e acoplada a um microfone, como ilustra a Figura 3.7. A absorção da luz incidente resulta em excitação dos níveis de energia da amostra, seguido por relaxação, que se for não radiativa, induzirá calor, esse calor gera as ondas térmicas para a superfície da amostra. Por causa da excitação modulada, esse aquecimento torna-se periódico e por meio de algum mecanismo particular, ou da combinação de vários gera uma onda de pressão no gás em contato com a amostra [74]. Essa variação de pressão do gás é detectada pelo microfone que produz o sinal fotoacústico [12]. Sua intensidade dependerá da frequência de modulação da luz incidente.

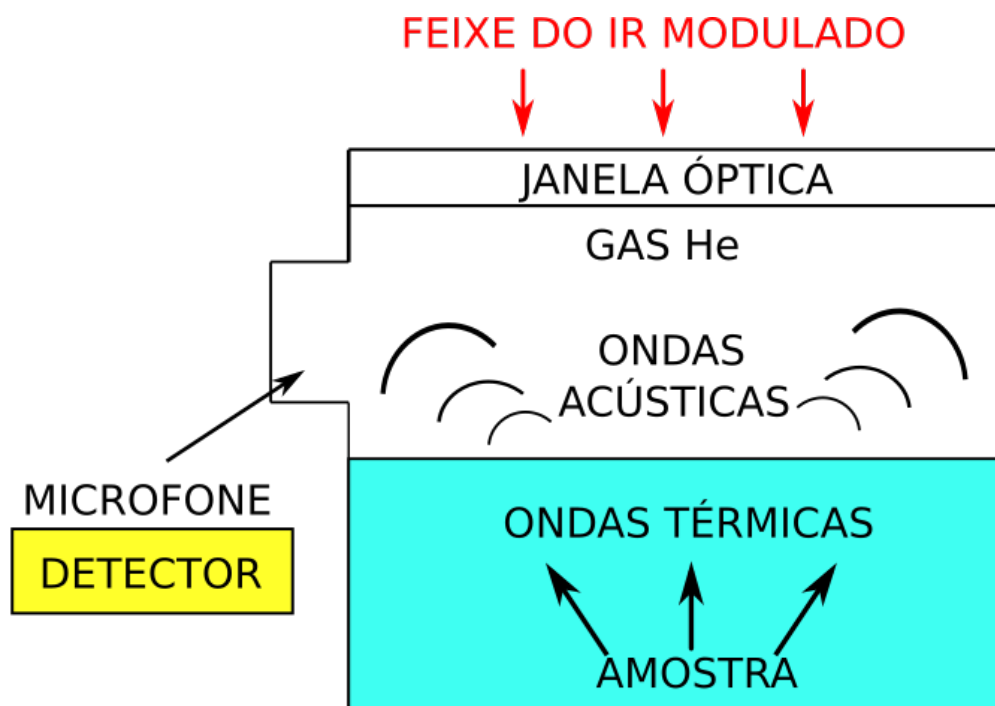


Figura 3.7: Representação esquemática da célula fotoacústica da FTIR-PAS.

Posto isto, o resultado da interação da radiação eletromagnética com a matéria é o sinal fotoacústico dado pelas propriedades ópticas e térmicas das amostras. Utilizando esse sinal a espectroscopia fotoacústica consegue obter os espectros de absorção.

Comportamento óptico e térmico da amostra

Quando a radiação eletromagnética incide na amostra, essa radiação é quase que totalmente absorvida, a luz não absorvida pode ser refletida ou transmitida. O que define o comportamento óptico de um dado material é o coeficiente de absorção óptica $\beta(\lambda)$ e pode ser representado como [76]:

$$\frac{dI}{dx} = -\beta(\lambda)I \quad (3.14)$$

Da equação 3.14, a intensidade da radiação por uma dada profundidade x é dada:

$$I(x) = I_0 \exp[-\beta(x - x_0)] \quad (3.15)$$

em que I_0 é a intensidade da radiação incidente.

A radiação incidente penetra ao longo da espessura da amostra de tal forma que a intensidade do feixe incidente cai exponencialmente de I_0 à $1/e$, de acordo com a Lei de Beer [76]. O parâmetro que mede a absorção óptica é chamado de comprimento de absorção óptica l_β . Somente dentro dessa profundidade o valor do calor gerado é significativo. Temos:

$$l_\beta(\lambda) = \frac{1}{\beta(\lambda)} \quad (3.16)$$

Para um dado comprimento de onda, podemos classificar uma amostra de espessura l_S em uma das três categorias a seguir (Figura 3.8):

- se $l_\beta \ll l_S$: amostra opticamente opaca
- se $l_\beta \approx l_S$: amostra absorvedora
- se $l_\beta \gg l_S$: amostra opticamente transparente

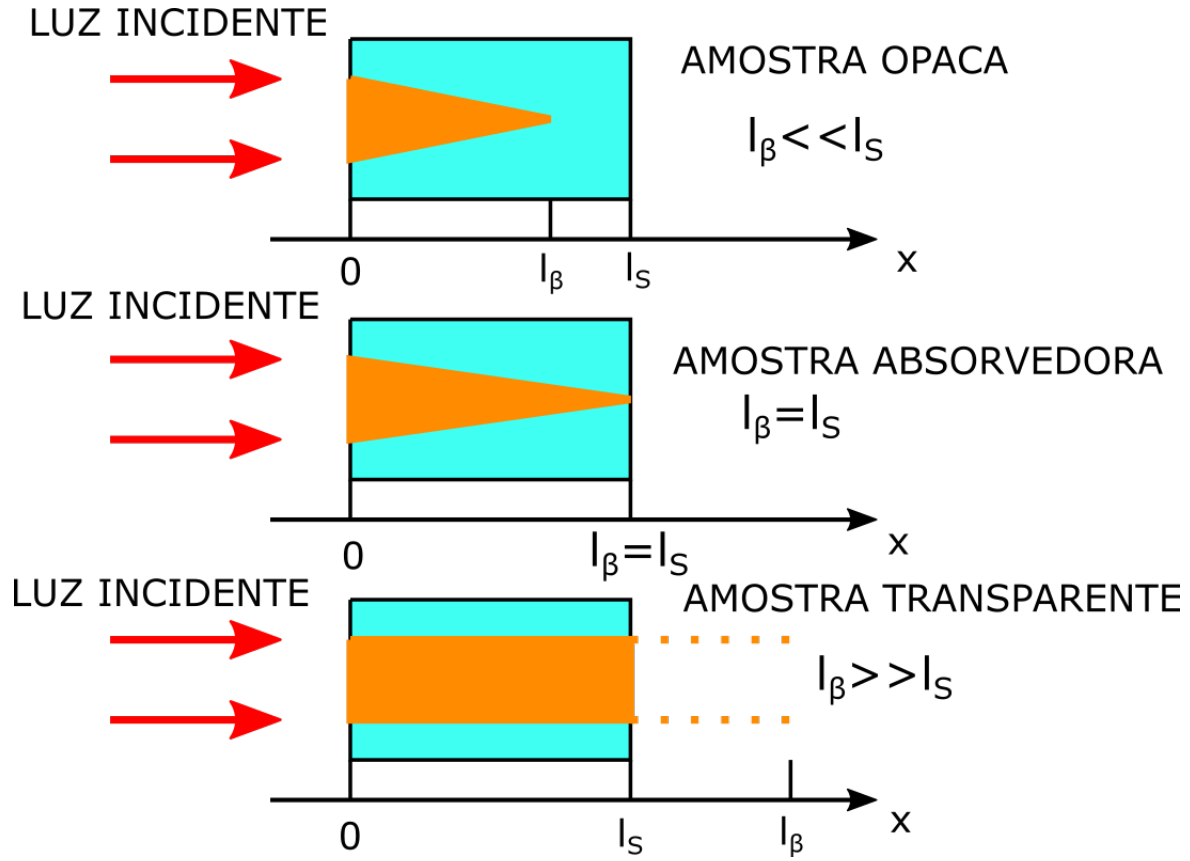


Figura 3.8: As três categorias do comportamento óptico das amostras.

Fisicamente, o aquecimento da amostra após incidência de radiação modulada depende não apenas da quantidade de calor gerada na amostra (coeficiente de absorção óptica β da amostra), que é a eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de que modo esse calor se difunde pelo material (difusão térmica) [12]. Por isso, analogamente ao comprimento de absorção óptica l_β , pode-se definir o comprimento de difusão térmica, μ_S , como a profundidade da amostra em que a amplitude da oscilação térmica cai a $1/e$ [76]. O comprimento de difusão térmica, μ_S , é definido pela expressão [12]:

$$\mu_S = \sqrt{\frac{D}{\pi f}} \quad (3.17)$$

em que D é a difusividade térmica (m^2/s) e f é a frequência de modulação (Hz) da radiação incidente.

As amostras classificam-se termicamente a partir da comparação de sua espessura (l_S) com o comprimento de difusão térmica (μ_S):

- se $\mu_S \gg l_S$: amostra termicamente fina
- se $\mu_S \ll l_S$: amostra termicamente grossa

A Figura 3.9 revela o perfil de penetração da luz na amostra em função da frequência angular de modulação da luz (ω). As setas representam as profundidades até onde o sinal fotoacústico é gerado, para as respectivas frequências de modulação. Note-se, que a frequência cresce a partir de ω_1 até ω_3 . Quanto menor a frequência de modulação da luz, maior será o comprimento de difusão térmica, de acordo com a equação 3.17.

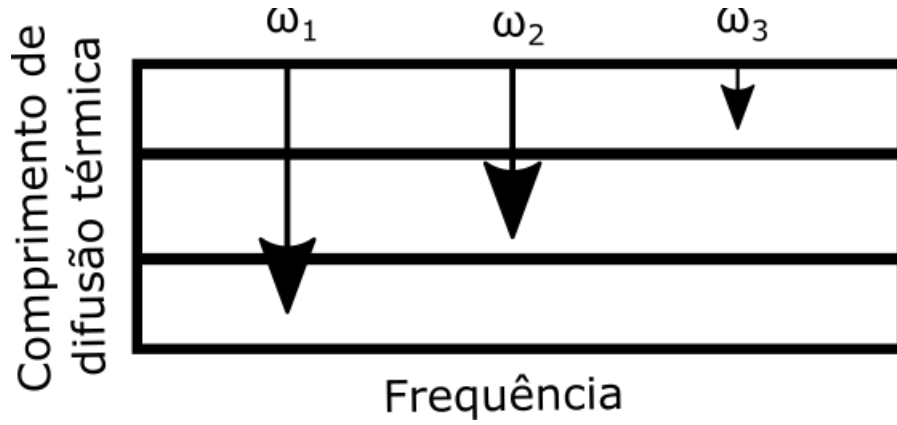


Figura 3.9: Variação do comprimento de difusão térmica com a frequência, sendo $\omega=2\pi f$.

Geração do sinal fotoacústico

A Figura 3.10 ilustra o diagrama esquemático da geração do sinal fotoacústico. No início, um feixe de radiação monocromática da intensidade, P_0 , incide sobre uma amostra contida em uma célula fotoacústica. A superfície da amostra reflete parte da radiação, e então se reduz à intensidade dentro da superfície da amostra para um valor de $(1-R)P_0$. A absorção da radiação causa uma redução adicional de P_0 sobre a profundidade x na amostra, por isso: $(1-R)P_0 e^{-\beta x}$, na qual R é a refletividade da superfície da amostra e β é o coeficiente de absorção óptica. A quantidade de energia que pode ser convertida em calor na camada dx é proporcional a $(1-R)I_0\beta e^{-\beta x}$, resultando em uma onda térmica inicial de amplitude ΔT_1 , devido à absorção da luz na camada proporcional a $(1-R)I_0\beta e^{-\beta x}$. A oscilação da temperatura produzida no gás é uma fonte de ondas térmicas, que são lançadas por todas as camadas da amostra e têm origem no interior da amostra [77]. Essas ondas se propagam até a superfície da amostra que está em contato com o gás, local onde o sinal fotoacústico é gerado. A amplitude das ondas térmicas decai durante a propagação com um coeficiente de decaimento ou coeficiente $a_s = (\pi f/D)^{1/2}$, no qual D é a difusividade térmica da amostra e f é a frequência da radiação. Após a propagação da onda térmica para a superfície de transferência térmica, a amplitude ΔT_2 passa a ser proporcional a $(1-R)P_0\beta e^{-(\beta+a_s)x}dx$.

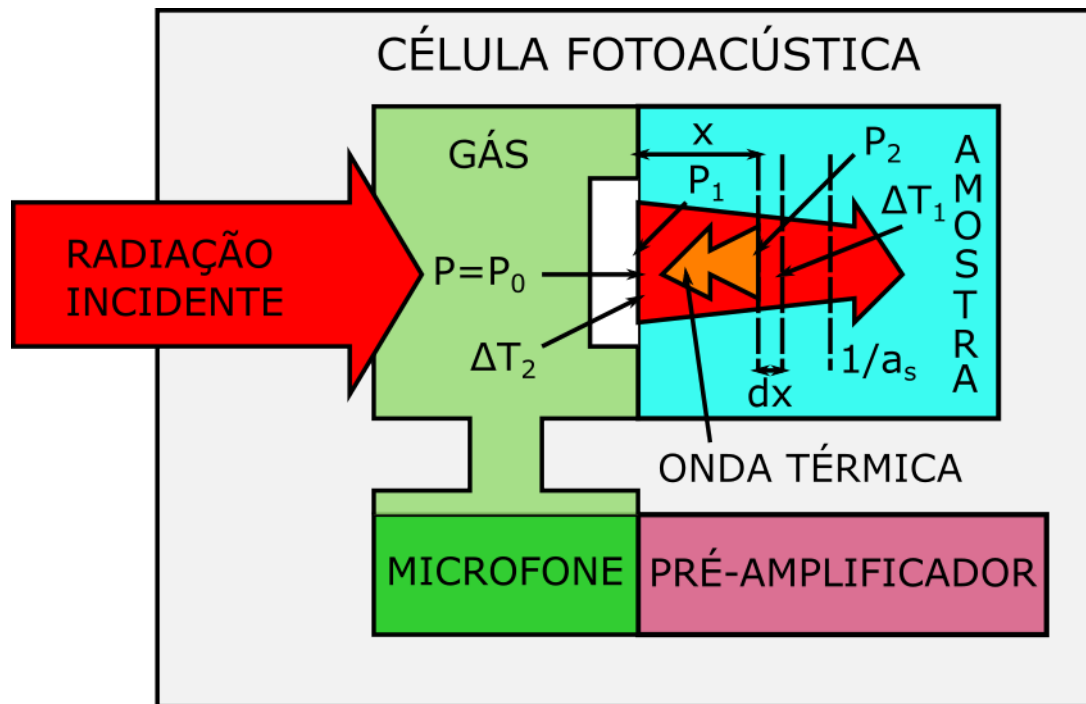


Figura 3.10: Diagrama esquemático da geração do sinal fotoacústico.

Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

O sinal fotoacústico pode ser gerado basicamente por pelo menos quatro mecanismos diferentes [78], ilustrados esquematicamente na Figura 3.11:

- difusão térmica
- expansão térmica
- flexão termoelástica
- efeito fotobárico

No processo da difusão térmica o calor é gerado na amostra devido à absorção da radiação, que se difunde através dela gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás (Figura 3.11 (a)). A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá e irá se expandir e contrair periodicamente funcionando como um pistão que gera uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. O sinal fotoacústico resultará da variação de pressão detectada por um microfone acoplado à célula. Esse mecanismo também é conhecido como modelo de pistão simples [79]. Nele, a transferência do calor gerado na amostra para o gás depende da difusividade térmica do material.

Outro processo de geração é dado pela expansão térmica (Figura 3.11 (b)). A absorção da luz modulada causa expansão e contração na própria amostra, devido o aquecimento periódico [12]. A intensidade do sinal é governada pelo coeficiente de expansão térmica do material. Geralmente esse mecanismo é dominante para amostras com alto valor de coeficiente de expansão linear.

Quando a absorção de radiação incidente forma um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, acontece flexão térmica (Figura 3.11 (c)). Esse processo de

geração do sinal pode ocorrer quando a amostra está presa em suas extremidades [80]. A geração desse gradiente é devida ao decréscimo de absorção quando a luz penetra no material [81]. Por isso a expansão térmica é diferente para diferentes planos da amostra (perpendiculares ao gradiente) e assim induz uma flexão. Essa flexão também é periódica e gera o sinal fotoacústico.

Um último processo de geração do sinal fotoacústico é o efeito fotobárico (Figura 3.11 (d)). Esse efeito consiste na liberação de gás ou bolhas da amostra como, por exemplo, quando as folhas de plantas liberam oxigênio durante processo de fotossíntese [82].

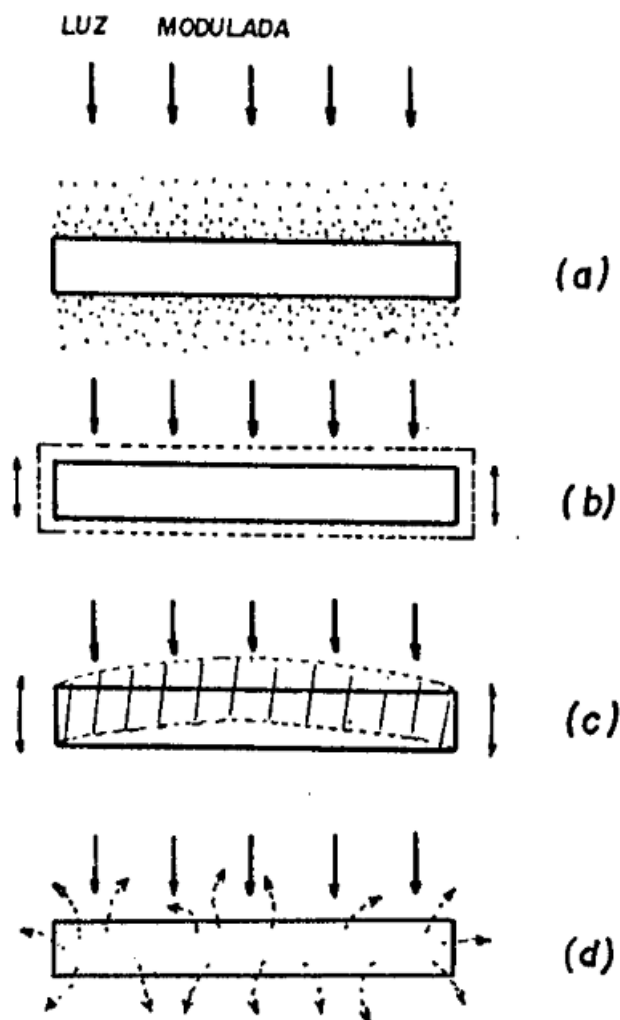


Figura 3.11: Representação dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica, (c) flexão térmica, (d) efeito fotobárico. Adaptado da referência [78].

3.1.6 Espectroscopia Raman

Embora a espectroscopia Raman também seja uma espectroscopia vibracional, ela é diferente da espectroscopia no IR. Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um feixe de luz monocromática (normalmente um laser) e a luz espalhada é geralmente detectada. Como ilustra a Figura 3.12, existem dois tipos de espalhamentos, o espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) e o espalhamento Raman (espalhamento inelás-

tico). Embora o espalhamento Rayleigh seja o processo dominante da luz espalhada, na espectroscopia Raman, nós estamos interessados na detecção do espalhamento inelástico, em que a energia da luz espalhada é diferente da luz incidente. O espalhamento Raman (efeito Raman) foi observado pela primeira vez por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 [83].

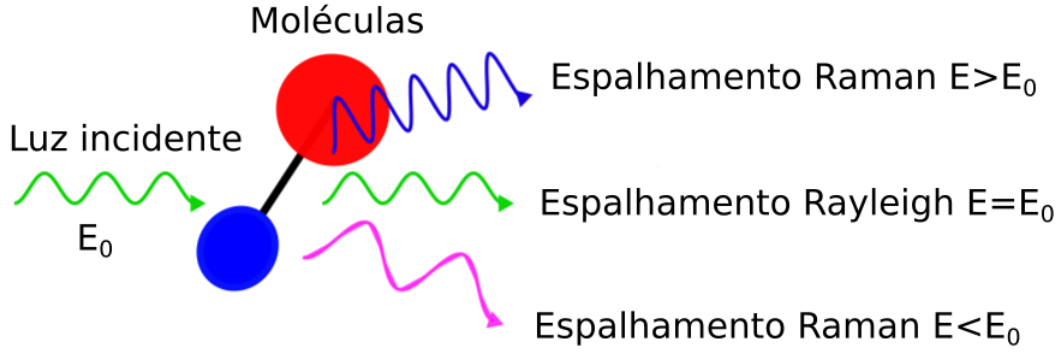


Figura 3.12: Tipos de espalhamentos. Adaptado da referência [68].

Quando a luz incidente irradia a amostra, ela induz um momento de dipolo elétrico P dado por:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.18)$$

em que α é a polarizabilidade, E é a intensidade do campo elétrico da luz incidente, E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a frequência da luz incidente.

O deslocamento nuclear q pode ser escrito como:

$$q = q_0 \sin 2\pi \nu_m t \quad (3.19)$$

em que ν_m é a frequência da molécula e q_0 é a amplitude vibracional.

Usando a aproximação das pequenas amplitudes, a polarizabilidade é a função linear do deslocamento. Assim obtemos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (3.20)$$

em que α_0 é a polarizabilidade no equilíbrio e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ é a velocidade da mudança α com a aceitação da mudança em q no equilíbrio.

Combinando as equações anteriores, obtemos:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_m t \quad (3.21)$$

Usando a relação entre os cossenos:

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (3.22)$$

Por fim, obtemos:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos \{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (3.23)$$

Correspondendo à teoria clássica, o primeiro termo da equação 3.12 apresenta o espalhamento Rayleigh na frequência ν_0 e o segundo termo representa o espalhamento Raman. Como pode ser visto da equação 3.12, o espalhamento Raman pode ocorrer em duas frequências diferentes, $\nu_0 + \nu_m$ e $\nu_0 - \nu_m$. Nesse sentido, o aumento da frequência é conhecido como o espalhamento anti-Stokes e a diminuição é conhecida como o espalhamento de Stokes. Essa equação também revela que se $(\frac{\partial \alpha}{\partial q})_0$ for igual a zero, a vibração é Raman-inativa. Assim, a regra geral para as transições Raman é que a polarizabilidade da molécula deve se alterar com a vibração da molécula.

Para melhor imaginar o espalhamento, será introduzida a representação das transições de níveis de energia. Como podemos ver na Figura 3.13, o fóton incidente interage com a molécula e a excita para o estado virtual instável e em seguida o fóton é rapidamente emitido como a luz espalhada. No espalhamento Rayleigh, o elétron no estado fundamental é excitado e em seguida retorna para o estado fundamental com a mesma energia. No espalhamento Stokes, o elétron no estado fundamental é excitado e retorna para o estado vibracionalmente excitado. Por outro lado, o espalhamento anti-Stokes é o processo oposto ao espalhamento Stokes, o elétron é excitado do estado vibracional e em seguida retorna para o estado fundamental.

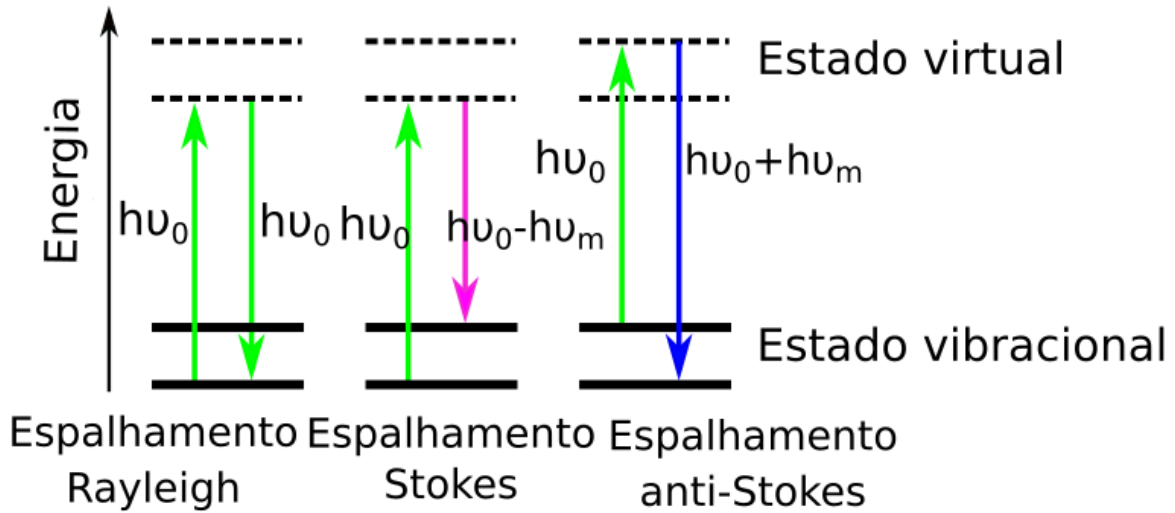


Figura 3.13: Diagrama esquemático dos níveis de energia da luz espalhada. Adaptado da referência [68].

Geralmente o espectro Raman é dado como a intensidade Raman em função do deslocamento Raman (*Raman shift*). A intensidade Raman é a intensidade da luz espalhada e o deslocamento Raman (*Raman shift*) é o número de onda. O Raman shift (R.S.) é obtido por:

$$R.S. = \left(\frac{1}{\lambda_{exc.}} - \frac{1}{\lambda_{Ram.}} \right) \quad (3.24)$$

em que $\lambda_{exc.}$ é o comprimento de onda da excitação e $\lambda_{Ram.}$ é o comprimento de onda do pico Raman.

Capítulo 4

Procedimento experimental

4.1 PVDF

4.1.1 Preparação de amostras

Obteve-se da empresa Alfa Aesar PVDF com pureza de 99,8%. Mensurou-se sua massa em uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUW220D, 10^{-5} g) disponibilizada pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá. Logo após a determinação da massa do PVDF, o polímero foi misturado em um almofariz de ágata até atingir uma distribuição homogênea. Posteriormente, processou-se o PVDF uniaxialmente em pastilhas com 10 mm de diâmetro com aproximadamente 1,3 mm de espessura. As pastilhas obtidas foram aquecidas à temperatura de consolidação de 160°C [84] e permaneceram nesta temperatura durante uma hora em atmosfera livre. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min e o resfriamento ocorreu por inércia térmica.

4.1.2 Espectroscopia de transmissão por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker (Vertex 70V) presente no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos em transmitância e convertidos para absorbância pela lei de Beer-Lambert. O acessório de FTIR exige que as amostras tenham 13 mm de diâmetro, como as pastilhas do PVDF tinham 10 mm de diâmetro foi preciso compactar a amostra com KBr para atingir o diâmetro necessário. O espectro de referência (background) foi adquirido com uma pastilha de KBr (200 mg). Cada espectro corresponde a 128 aquisições (varreduras).

A pastilha do PVDF com diferentes espessuras (650-80 μm) foi obtida por lixamento e os espectros de FTIR podem ter sido afetados pelo lixamento. Infelizmente, não conseguimos atingir 20 μm de espessura por lixamento e por isso não a analisamos nessa contribuição.

4.1.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As medidas de FTIR-ATR foram efetuadas em um espectrômetro Bruker (Vertex 70V) com acessório Platinum ATR (Bruker) com cristal de diamante presente no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . O espectro de referência (background) foi adquirido de uma medida sem amostra. Todos os espectros foram obtidos com 128 aquisições (varreduras). Os espectros foram normalizados dividindo toda a curva do espectro pela intensidade da banda em 614 cm^{-1} e foram feitas as linhas de base em vários pontos e igual para todas as amostras utilizando um programa comercial de ajuste.

Para verificar a eficácia do contato entre a amostra e um elemento de reflexão interna (ERI), seis medidas foram feitas nos diferentes pontos do PVDF. Os pontos nos quais foram feitas as medidas foram escolhidos aleatoriamente, sem repetir o mesmo ponto.

4.1.4 Espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR-PAS)

As medidas de FTIR-PAS foram efetuadas em um espectrômetro Bruker (Vertex 70V) equipado com uma célula de detecção fotoacústica (Gases, PA-301) presente no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com frequência de modulação do laser de He-Ne de 1,6 kHz. A célula fotoacústica foi purgada com fluxo de gás hélio durante 10 minutos antes do início de cada medida e as medidas foram realizadas com a célula selada. Como espectro de referência foi utilizado carvão ultrapuro. Cada espectro corresponde a 128 aquisições (varreduras). Os espectros foram normalizados dividindo toda a curva do espectro pela intensidade da banda em 764 cm^{-1} utilizando um programa comercial de ajuste.

4.1.5 Laminação de amostras

Durante o desenvolvimento desta tese de doutorado foram feitos vários testes usando a laminadora elaborada pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, com a intenção de aprimorar o funcionamento do equipamento e induzir, de maneira controlada, a formação da fase β . Como foi visto na seção 2.3, para induzir a fase β há a necessidade de aplicar diferentes valores de razão de laminação, temperatura de laminação ou de campos elétricos. Nós conseguimos fazer vários testes sem variações de temperatura, verificando o funcionamento da laminadora, mas, infelizmente, sem indução da fase β . Vários autores observaram a formação da fase β acima de 80°C, por esse motivo tentamos fazer a laminação nessas temperaturas. Porém, nessas temperaturas encontramos várias dificuldades com a estabilização da temperatura e o funcionamento do equipamento. Deste modo, não se obteve a resposta esperada quando se submeteu o equipamento a temperatura acima de 80°C por um período de tempo maior, impossibilitando a indução da fase β no PVDF. Como os resultados obtidos não foram satisfatórios (sem indução da fase β), no capítulo sobre Resultados e Discussões, não foram incluídos esses resultados.

4.2 BiFeO₃

4.2.1 Preparação de amostras

Os pós cerâmicos de BFO com substituições iônicas foram preparados por R.C. Oliveira de maneira bem semelhante com a sua dissertação [85] a partir da mistura estequiométrica de óxido de bismuto Bi₂O₃ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,975%), óxido de ferro Fe₂O₃ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,945%) e óxidos de terras raras: La₂O₃ (Vetec, pureza analítica 99,99%), Nd₂O₃ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9%), Er₂O₃ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9%) e Sc₂O₃ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9%). A massa dos percursos foi medida em uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUW220D, 10⁻⁵ g) e os pós foram posteriormente misturados em um almofariz de ágata até atingir uma distribuição homogênea, logo depois, a moagem foi realizada utilizando um moinho de movimento planetário da marca Retsch (PM - 100) disponibilizado pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá com velocidade de rotação de 400 RPM durante 12 horas com intervalos de 10 min a cada 1 hora de moagem. Depois, os pós obtidos durante o processo de moagem foram conformados a frio em formato de discos com 20 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. Os discos foram sinterizados ao ar utilizando o método de *fast firing* em um forno tubular (mufla) a 875°C. Após o equilíbrio térmico ser atingido, a amostra permaneceu 1 minuto em 875°C e em seguida foi retirada do forno e resfriada rapidamente à temperatura ambiente. Para a criomoagem foi utilizado o moinho de movimento planetário da marca Retsch (PM - 100) disponibilizado pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, a amostra foi macerada e disposta em um vaso de moagem de aço endurecido com esferas de 5 mm de aço-cromo na razão de massa de esfera para massa de amostra de 20:1. Para o resfriamento foi utilizado nitrogênio líquido que foi inserido dentro do vaso adaptado, e a temperatura foi monitorada por um termopar do tipo K. Após a confirmação da termalização (-166°C) a moagem foi realizada em ciclos de 15 minutos a 250 RPM até atingir 150 minutos de criomoagem [52].

4.2.2 Espectroscopia de transmissão por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR no BiFeO₃ foram realizadas em um espectrômetro Bruker (Vertex 70V) presente no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), como descrito na subseção 4.1.2. O pó do material analisado foi diluído em pó de KBr na proporção de 2 mg de material para 198 mg de KBr e, em seguida, compactado. Cada espectro corresponde a 512 aquisições (varreduras). Os espectros foram normalizados dividindo toda a curva do espectro pela intensidade da banda máxima em 551 cm⁻¹ e foram feitas as linhas de base em vários pontos e igual para todas as amostras utilizando um programa comercial de ajuste.

Foram feitos ajustes Gaussianos para a amostra pura do BFO e a partir desses ajustes foram feitos outros ajustes para todas as amostras. Por exemplo, quando fizemos ajustes para as amostras com substituições iônicas, no primeiro momento, manualmente usamos os ajustes da amostra do BFO pura e depois ajustamos as posições, áreas e larguras à meia altura, para fazer os ajustes das amostras criomoídas, partimos dos ajustes das amostras não submetidas à criomoagem. Dessos ajustes, a constante de força foi obtida usando a relação entre a frequência vibracional e a constante de força $\nu=1/2\pi c\sqrt{\frac{K}{\mu}}$, em

que ν é o número de onda, c é a velocidade da luz, K é a constante de força média nas ligações Bi-O ou Fe-O, com a massa efetiva dada por $\mu = \frac{m_{Fe}m_O}{m_{Fe}+m_O}$ ou $\mu = \frac{m_{Bi}m_O}{m_{Bi}+m_O}$, em que m_{Fe} , m_{Bi} e m_O são as massas atômicas dos átomos de Fe, Bi ou O. As incertezas foram calculadas usando a equação para propagação de incertezas para potências simples [86] e adaptada para o nosso caso. Então a incerteza para a constante de força foi obtida a partir da equação $\sigma_K = \frac{4}{\nu}K$. Além disso, os comprimentos de ligação foram calculados pela equação entre constante de força e comprimento médio de ligação $C_L = (17/K)^{(1/3)}$ [59]. Para essa equação, as incertezas para o comprimento de ligação foram obtidas da equação $\sigma_{C_L} = \frac{1}{3}K\sigma_K C_L$.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram medidos em espectrômetro confocal Senterra disponibilizado no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM), no intervalo de 1505-46 cm^{-1} com tempo de integração de 10 s, 60 aquisições (varreduras) e resolução de 3-5 cm^{-1} . Um laser de comprimento de onda de 633 nm com potência nominal de 5 mW foi usado para excitação. As amostras foram medidas em um porta-amostra de Al. Os espectros foram normalizados dividindo toda a curva do espectro pela intensidade da banda máxima em 135 cm^{-1} e foram feitas as linhas de base em vários pontos e igual para todas as amostras utilizando um programa comercial de ajuste.

4.3 Nomenclatura das amostras

Nesse trabalho, as amostras usadas foram nomeadas como: PVDF (pastilha com aproximadamente 1,3 mm de espessura consolidada à temperatura de 160°C), BiFeO₃ (pó sinterizado por *fast firing* a 875°C), Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃ (pó sinterizado por *fast firing* a 875°C com a substituição iônica nominal do La (5%) no sítio do Bi), Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃ (pó sinterizado por *fast firing* a 875 °C com a substituição iônica nominal do Nd (5%) no sítio do Bi), Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃ (pó sinterizado por *fast firing* a 875°C com a substituição iônica nominal do Er (5%) no sítio do Bi) e Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO₃ (pó sinterizado por *fast firing* a 875°C com a substituição iônica nominal do Sc (5%) no sítio do Bi). O símbolo C depois do nome das amostras à base de BiFeO₃ (Bi_{0,95}R_{0,05}FeO₃) significa que a amostra foi criomoída por 150 min.

4.4 Normalização dos Espectros

Em presente trabalho nós normalizamos os espectros das amostras do PVDF dividindo toda a curva do espectro pela intensidade da banda e das amostras à base de BiFeO₃ (Bi_{0,95}R_{0,05}FeO₃) pela intensidade da banda máxima. Na verdade, não existe um consenso para escolha do método de normalização de espectros. O método de normalização por banda máxima é muito comum, e, por isso, foi utilizado nas amostras à base de BiFeO₃ (Bi_{0,95}R_{0,05}FeO₃). Como as bandas máximas das amostras do PVDF não foram iguais para os espectros medidos pelo FTIR-ATR e FTIR-PAS, decidimos normalizar pela banda que não é máxima e cujo espectro não mudou muito.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 PVDF

5.1.1 Caracterização geral do PVDF por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método eficaz para estudar as fases alotrópicas do PVDF. A Tabela 5.1 lista as bandas características de cada fase e seus respectivos modos de vibrações na faixa de número de onda entre 1500 e 600 cm^{-1} . Em virtude dos dados contraditórios encontrados na literatura, Cai *et al.* [87] catalogaram mais de 100 publicações anteriores sobre os picos de FTIR das fases α , β e γ . De acordo com Cai *et al.* [87], os picos exclusivos para a fase α (bandas características da fase α) estão em torno de 614, 763, 795, 854, 975, 1149, 1209, 1383 e 1423 cm^{-1} ; os picos exclusivos para a fase β estão em torno de 1431 cm^{-1} ; e os picos exclusivos para a fase γ são em torno de 811 e 1234 cm^{-1} . Os picos do espectro em torno de 881, 1071, 1176 e 1401 cm^{-1} são os picos comuns que aparecem em todas as três fases. Além disso, bandas fracas ou muito fracas podem ser observadas em torno de 678, 1330 e 1455 cm^{-1} , e são facilmente atribuídas a defeitos da cadeia do polímero [88] devidos às ligações cabeça-cabeça $-\text{CH}_2(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)\text{CH}_2-$ e cauda-cauda $-\text{CF}_2(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)\text{CF}_2-$.

Tabela 5.1: Número de onda (ν), a correspondente fase e assinalamento do PVDF [87] [89].

ν (cm^{-1})	Fase	Assinalado por
614	α	$\delta(\text{CF}_2) - \delta'(\text{CCC})$
763	α	$\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$
776	em disputa	
795	α	$r(\text{CH}_2)$
811	γ	
833	em disputa	
840	β ou γ	$r(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CF}_2)$
854	α	$r(\text{CH}_2)$
873	α	$\nu_s(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
881	α, β ou γ	$\nu_a(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$ ou $\nu_s(\text{CF}_2) + \nu_s(\text{CC})$
950	γ	$t(\text{CH}_2)$
975	α	$t(\text{CH}_2)$
1056	α	$\nu_s(\text{CF}_2) + w(\text{CH}_2)$
1067	α	$\nu_s(\text{CC})$
1071	β ou γ	$\nu_a(\text{CC}) - w(\text{CF}_2) + w(\text{CH}_2)$
1149	α	$\nu_a(\text{CC}) - \nu_s(\text{CF}_2)$
1176	β ou γ	$\nu_a(\text{CF}_2) - r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$
1182	α	$\nu_s(\text{CF}_2) + t(\text{CH}_2)$
1209	α	$\nu_a(\text{CF}_2) + w(\text{CH}_2)$
1234	γ	
1275	β ou γ	$\nu_s(\text{CF}_2) - \nu_s(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
1290	α	$\nu_a(\text{CF}_2) - r(\text{CF}_2)$
1383	α	$\delta(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2)$
1401	α, β ou γ	$\delta(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CC})$ ou $w(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CC})$
1423	α	$\delta(\text{CH}_2) - w(\text{CH}_2)$
1429	γ	$\delta(\text{CH}_2)$
1431	β	$\delta(\text{CH}_2)$

Os índices e subíndices indicam: r-balanço (rocking), δ -deformação angular (bending), w-oscilação (wagging), ν_s -estiramento simétrico (symmetric stretching), ν_a -estiramento antissimétrico (antisymmetric stretching), t-torção (twisting), $\nu(\text{CC})$ -estiramento da ligação C(F)-C(F), $\nu'(\text{CC})$ -estiramento da ligação C(H)-C(H), $\delta(\text{CCC})$ - deformação angular (bending) esquelética de C(F)-C(H)-C(F) e $\delta'(\text{CCC})$ - deformação angular (bending) esquelética de C(H)-C(F)-C(H). O sinal + ou - indica a relação de fase entre as coordenadas de simetria.

Nas subseções seguintes, as propriedades estruturais da pastilha do PVDF serão analisadas por diversas espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier, tais como: transmissão (FTIR), reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e fotoacústica (FTIR PAS), objetivando-se testar e analisar alguns métodos de detecção que nos permitem estudar e obter os espectros de IR das pastilhas de PVDF. Nesta situação, onde, os espectros da pastilha do PVDF não podem ser obtidos por transmissão, essas técnicas sensíveis à superfície destacam-se para identificar as fases alotrópicas do PVDF.

5.1.2 Espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada Fourier (FTIR)

Os espectros por espectroscopia de transmissão no infravermelho da pastilha do PVDF com diferentes espessuras (650-80 μm) são apresentados na Figura 5.1. De acordo com a literatura [87] [89], as bandas de IR foram identificadas podendo-se observar que para a amostra de 650 μm , o espectro não é definido, revelando a limitação do FTIR de análise das amostras espessas. Diante disso, dada a espessura da amostra a radiação IR não é transmitida. No entanto, conforme a espessura da amostra diminui o espectro apresenta maior definição. Nas espessuras 490, 400 e 356 μm podem ser vistos os picos em 678 e 613 cm^{-1} . Os picos em 1453, 976, 950 e 764 cm^{-1} apareceram na espessura de 146 μm . O espectro mais definido de FTIR foi obtido com espessura de 80 μm . Porém, a espessura de 80 μm não é suficiente para obter um espectro bem definido com todas as bandas de IR de acordo com a literatura [87] [89]. Na verdade, o método de detecção por transmissão é uma medida de IR em seu volume e, por esse motivo, as análises de FTIR exigem amostras suficientemente finas com espessura máxima de até 20 μm [11].

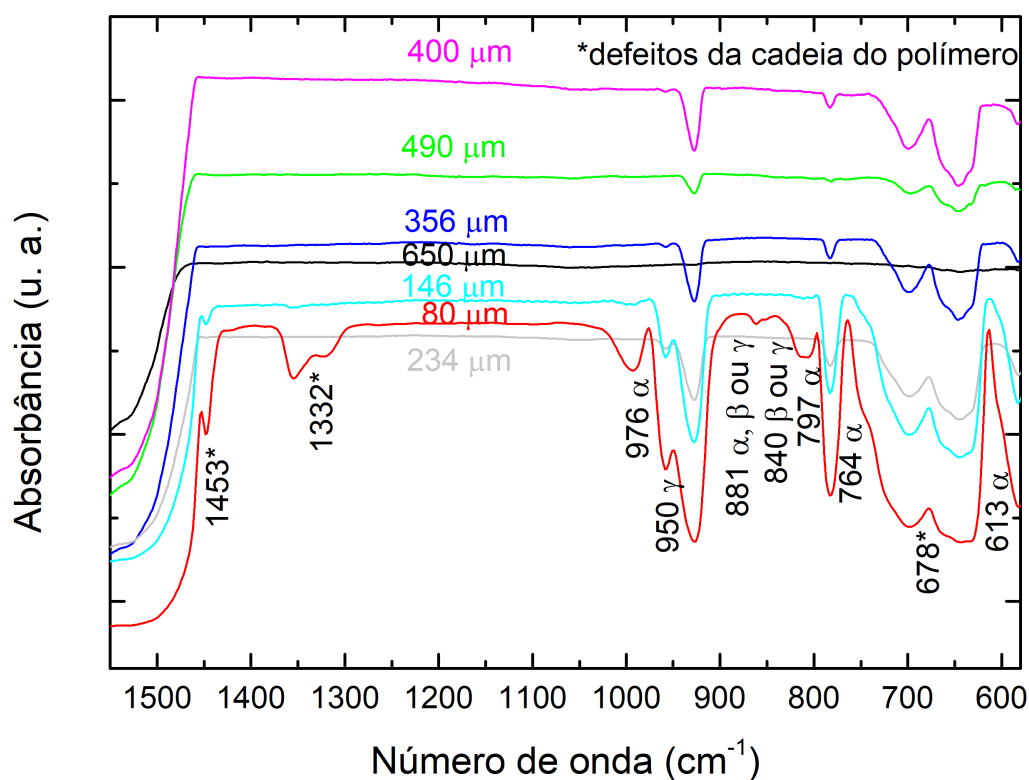


Figura 5.1: Espectros de FTIR da pastilha do PVDF com diferentes espessuras.

5.1.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR da pastilha de PVDF são apresentados na Figura 5.2. As bandas de IR foram identificadas de acordo com a literatura [87] [89] e todos os picos definidos pela literatura são observados. Comparado com as análises de FTIR (Fig. 5.1), o espectro de FTIR-ATR revela as bandas em 1430, 1424, 1401, 1382, 1291, 1277, 1212, 1179, 1149, 1069, 871 e 854 cm^{-1} . Além disso, esse método de detecção por reflexão total atenuada define melhor as bandas em 841 e 764 cm^{-1} , que são fundamentais para determinar a fração relativa da fase β ($F(\beta)$).

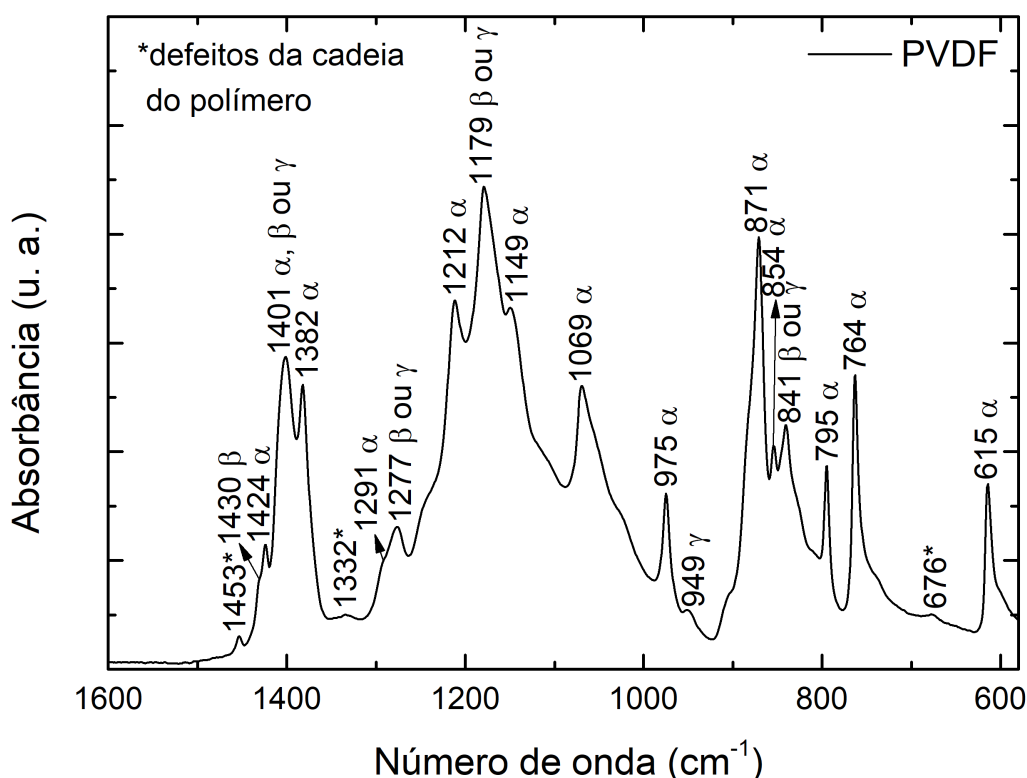


Figura 5.2: Espectro de FTIR-ATR da pastilha do PVDF.

Como mencionado anteriormente, FTIR-ATR, é um método de detecção por contato e a qualidade de um espectro de FTIR-ATR, depende principalmente da eficácia do contato entre a amostra e um elemento de reflexão interna (ERI). Para verificar esse efeito, seis medidas foram feitas nos diferentes pontos do PVDF e são mostradas na Figura 5.3. Pode-se observar nas Figuras 5.3 (a) e (b) que as bandas na faixa de 1500-580 cm^{-1} são as mesmas em todas as medidas. Entretanto, as intensidades relativas em 1430, 1424, 1401, 1291, 1277, 1212, 1179, 1149, 1069, 871 e 841 cm^{-1} são alteradas. Esses resultados são consequência da incapacidade de obter uma pressão e contato reprodutíveis entre a amostra e o ERI, como também devido às diferentes rugosidades em pontos dissimilares sobre a amostra.

As frações relativas da fase β , $F(\beta)$, presentes nas amostras, foram determinadas utilizando as bandas de absorção no infravermelho em 766 e 840 cm^{-1} , características das fases α e β , respectivamente, e a equação 2.17. Os valores obtidos por FTIR-ATR são apresentados na Figura 5.3, onde observa-se que os valores de $F(\beta)$ mudam de 38% (Medida 2) para 46% (Medida 5). Esses resultados revelam que, para a determinação do $F(\beta)$ as amostras de PVDF, o FTIR-ATR não é uma técnica precisa, pois o valor médio de resultados obtidos é de 42% com a dispersão entre os valores de $F(\beta)$ de aproximadamente 15%. Huang *et al.* [90] e Martins *et al.* [91] também calcularam as frações relativas da fase β , obtidas via FTIR-ATR. Eles consideraram $F(\beta)$ apenas a parte de uma medida e compararam esses valores com diferentes amostras. Nessa situação, a dispersão entre os valores de $F(\beta)$ é aproximadamente 15%, o que dificulta a confirmação das variações de $F(\beta)$ até 7,5%. De modo geral, a dispersão em FTIR-ATR é imprevisível porque depende de diferentes fatores, como já mencionados, tais como: pressão reprodutível, contato entre a amostra e o ERI. Outrossim dá-se pela possibilidade de afetar a homogeneidade química e microestrutural. Brunengo *et al.* [92] estipulou, para cada amostra, pelo menos oito medidas em diferentes posições utilizando valores médios de $F(\beta)$ para comparar a quantidade de fase β entre diferentes amostras, pode-se analisar que os resultados demonstram maior precisão em comparação a uma medida, mas isso não evita a dispersão criada pela incapacidade de obter uma pressão reprodutível, o contato entre a amostra e o ERI e até mesmo a homogeneidade das superfícies das amostras.

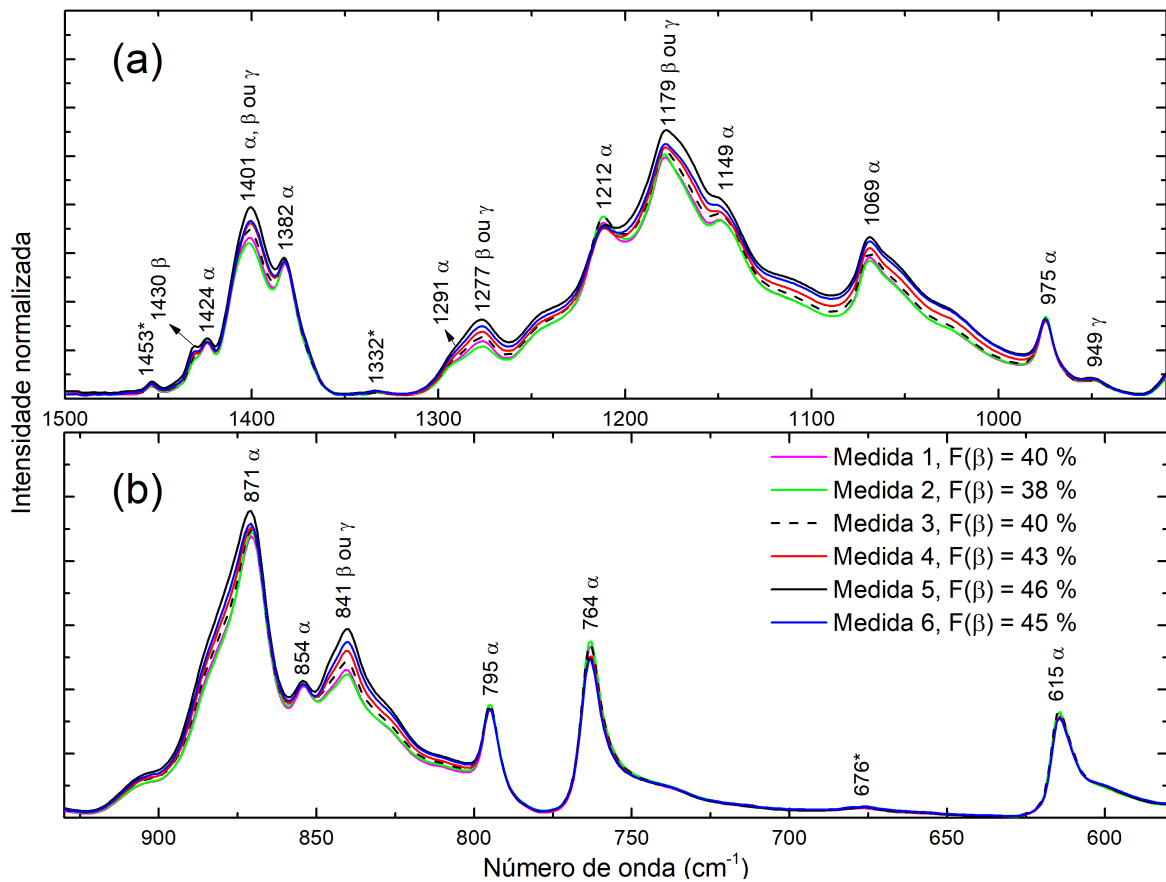


Figura 5.3: Espectros de FTIR-ATR da pastilha do PVDF para seis medidas na faixa de número de onda: (a) 1500-910 cm^{-1} e (b) 930-580 cm^{-1} .

5.1.4 Espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR-PAS)

A Figura 5.4 apresenta o espectro obtido por espectroscopia fotoacústica. Comparado com o espectro de FTIR-ATR (Figura 5.2), a intensidade relativa das bandas diferem ligeiramente devido aos processos de medida e detecção. Sendo assim, como mencionado anteriormente, as medidas por espectroscopia fotoacústica dependem das propriedades ópticas e térmicas das amostras, além do que, o FTIR-PAS mede a área inteira da amostra. Por essa razão, para números de onda baixos, a profundidade de penetração de IR é alta e a intensidade do sinal de FTIR-PAS é maior em comparação com o sinal de FTIR-ATR.

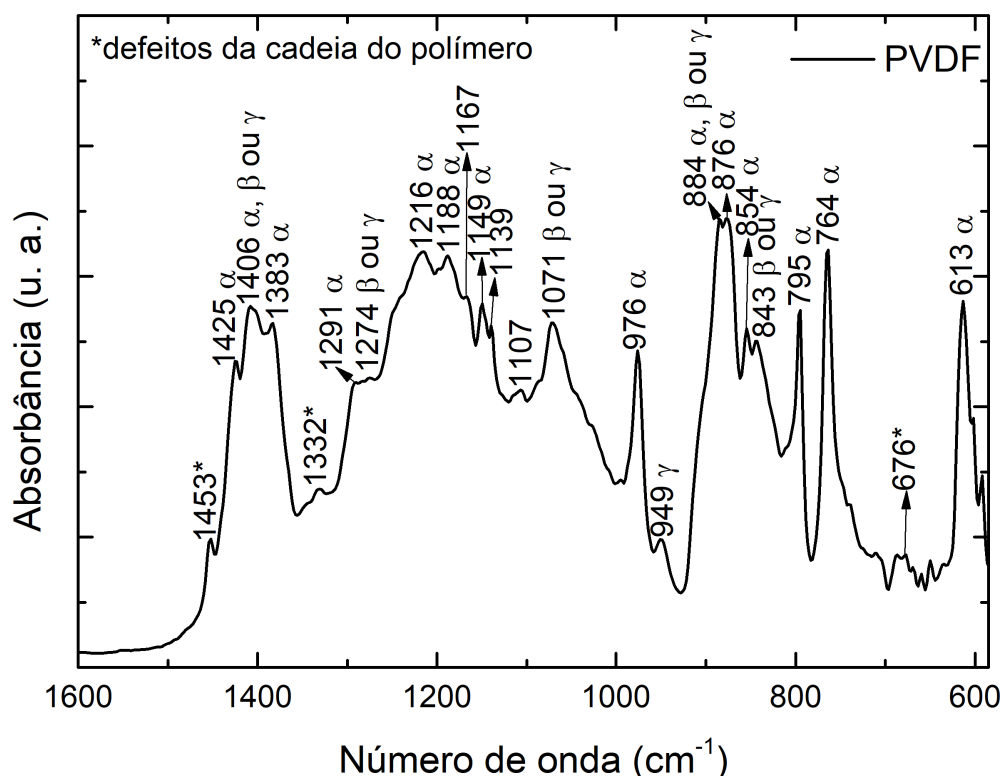


Figura 5.4: Espectro de FTIR-PAS da pastilha do PVDF.

Apesar da diferença de intensidade, as bandas observadas devem ser as mesmas, pois seguem as mesmas regras de seleção para espectroscopia no IR. Aliás, mais bandas foram obtidas por FTIR-PAS. Por isso, essas bandas são comparadas com as análises de FTIR-ATR, conforme mostrado na Figura 5.5. Na região espectral de 602 a 592 cm⁻¹ duas bandas são observadas por FTIR-PAS (ombro no espectro de ATR, Figura 5.5(a)). Na faixa de 950-810 cm⁻¹ (Figura 5.5 (b)), a diferença na intensidade da banda em 871 cm⁻¹ pode ser explicada por 2 fatores: o índice de refração da amostra nesta região é semelhante ao índice do cristal de diamante usado em FTIR-ATR, ou a saturação fotoacústica, melhor dizendo, as bandas apresentam intensidades semelhantes. A banda em 884 cm⁻¹ no espectro de PAS é equivalente a um ombro no ATR, assim como a banda

em 1107 cm^{-1} (Figura 5.5(c)). As bandas em 1139 (Figura 5.5) e 1188 cm^{-1} (Figura 5.5(d)) observadas por FTIR-PAS são dificilmente observadas por FTIR-ATR. Por essa razão, faz-se necessário repetir várias medidas na mesma amostra por FTIR-PAS para verificar se existe ou não uma banda de IR. Por essa razão, a Figura 5.6 apresenta várias medidas obtidas por FTIR-PAS. As bandas em 602 e 592 cm^{-1} podem ser vistas nas várias medidas como dois ombros (Figura 5.6 (a)). A banda em torno de 600 cm^{-1} previamente atribuída à fase β não deve ser utilizada para caracterizar o PVDF devido à outra banda intensa em torno de 613 cm^{-1} [87]. A existência das bandas em 884 e 874 cm^{-1} confirma-se em cada medida (Figura 5.6 (b)), confirmando também a existência das bandas em 1107 (Figura 5.6 (c)) e 1188 cm^{-1} (Figura 5.6 (d)), em sequência a medida 4 não confirma a existência da banda em 1139 cm^{-1} (Figura 5.6 (c)), portanto essa banda pode ser tratada como ruído.

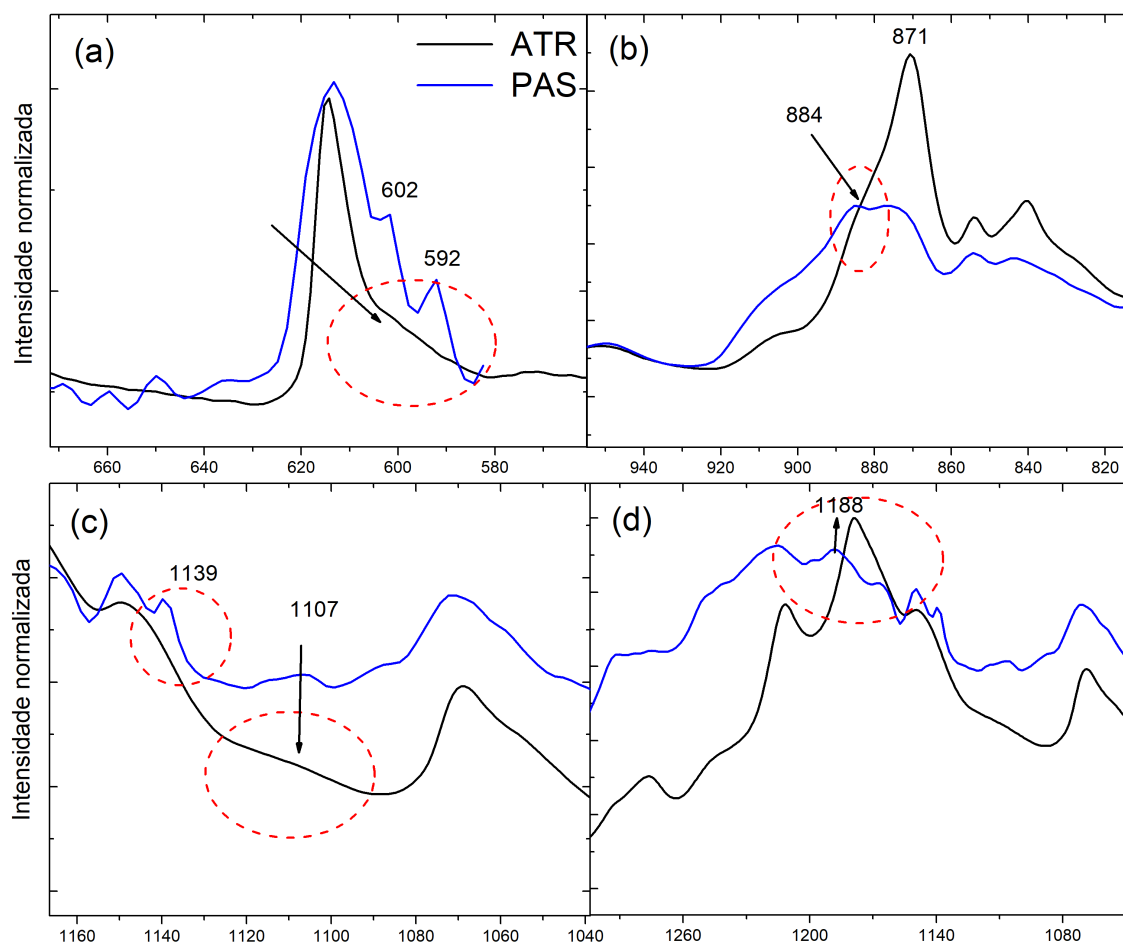


Figura 5.5: Espectro de FTIR-ATR e FTIR-PAS da pastilha do PVDF na faixa de número de onda em torno de: (a) $670\text{-}560\text{ cm}^{-1}$, (b) $950\text{-}810\text{ cm}^{-1}$, (c) $1160\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ e (d) $1300\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$.

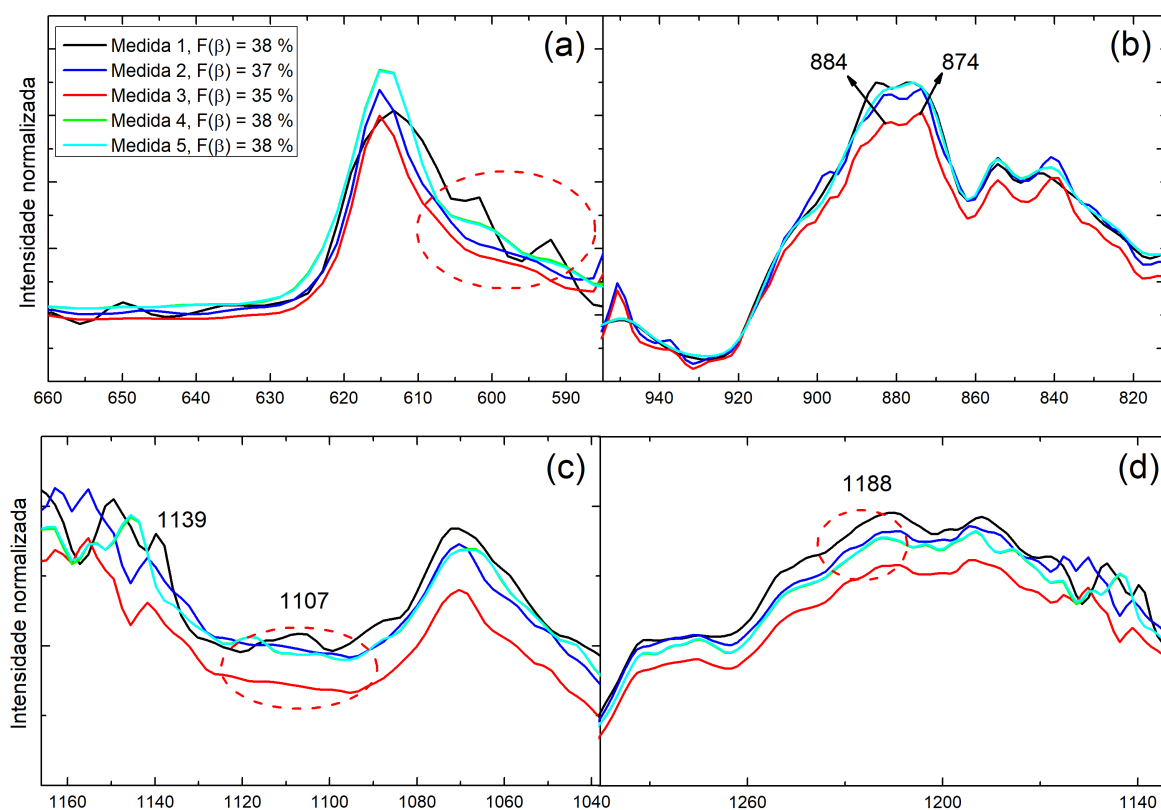


Figura 5.6: Espectro de FTIR-PAS da pastilha do PVDF para várias medidas na faixa de número de onda em torno de: (a) $660\text{--}580\text{ cm}^{-1}$, (b) $950\text{--}810\text{ cm}^{-1}$, (c) $1160\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ e (d) $1300\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$.

Os valores das frações relativas da fase β obtidos por FTIR-PAS são mostrados na Figura 5.6. Pode-se observar que os valores de $F(\beta)$ para a pastilha de PVDF mudam de 35% (Medida 3) para 38% (Medidas 1, 4 e 5). O valor médio dos resultados obtidos é de 37,2% com a dispersão entre os valores de $F(\beta)$ de aproximadamente 7%. O método de detecção FTIR-PAS é o menos utilizado no PVDF e não tem sido utilizado para a determinação de valores de $F(\beta)$. Para o FTIR-PAS, a dispersão entre os resultados é aproximadamente duas vezes menor em comparação com o FTIR-ATR devido à ausência de contato entre a amostra e o detector de PAS e devido à medida de área inteira da amostra. Assim, os resultados obtidos por PAS são mais confiáveis do que os resultados obtidos por FTIR-ATR.

5.2 BiFeO₃

5.2.1 Espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros, obtidos por espectroscopia de transmissão no infravermelho que foram normalizados seguindo o procedimento apresentado no capítulo 4, seção 4.2 das amostras BiFeO₃ puro e Bi_{0,95}R_{0,05}FeO₃ (R = La, Nd, Er e Sc) substituídas, em que R representa o íon substituinte, estão ilustrados na Figura 5.7, na faixa de número de onda entre 370 e 660 cm⁻¹. Nesta região, apenas três bandas de absorção óptica transversais (TO) ativas no IR são observadas e listadas na Tabela 5.2. As bandas de absorção são largas devido às vibrações Bi-O correspondentes à unidade estrutural dodecaédrica BiO₁₂, que são sobrepostas às vibrações Fe-O [93]. A banda E(TO₇) é atribuída aos cátions Fe³⁺ e está relacionada à vibração interna do octaedro FeO₆ [19]. As bandas de absorção E(TO₈) e E(TO₉) correspondem às vibrações de flexão O-Fe-O e estiramento Fe-O, respectivamente [94].

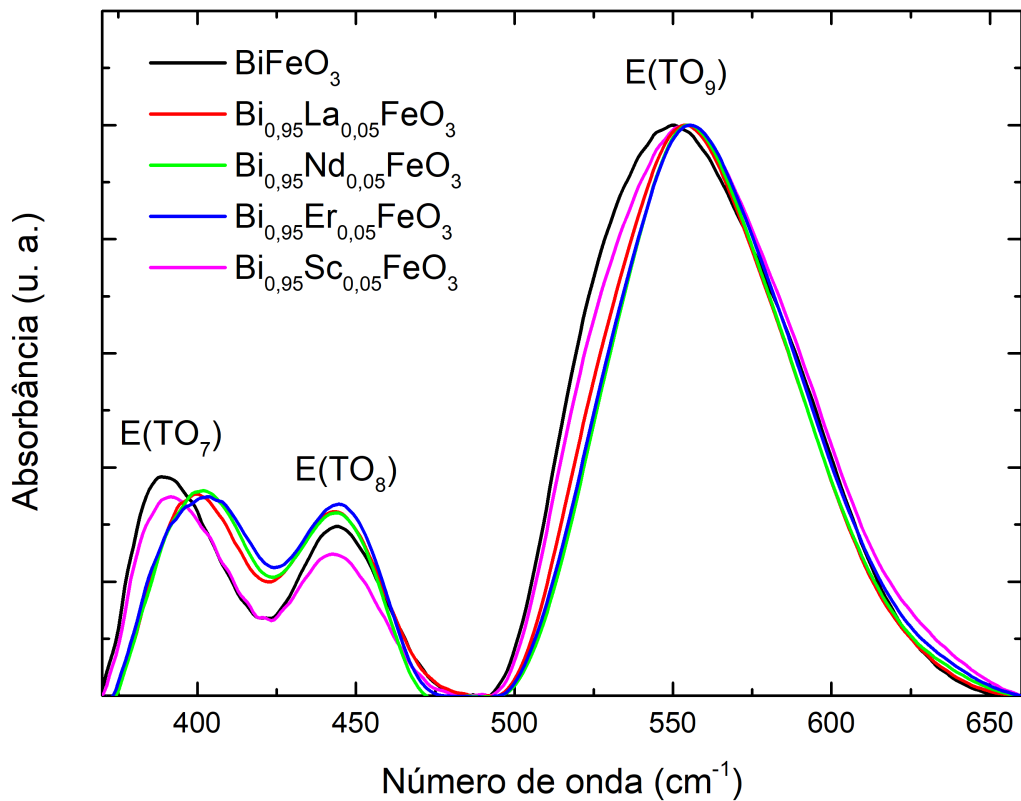


Figura 5.7: Espectros de FTIR das amostras BiFeO₃ puro e Bi_{0,95}R_{0,05}FeO₃ (R = La, Nd, Er e Sc) substituídas, em que R representa o íon substituinte no sítio A.

Tabela 5.2: Número de onda (ν), o correspondente modo vibracional e assinalamento do BiFeO_3 .

ν (cm^{-1})	Modo vibracional	Assinalado por
390	$E(\text{TO}_7)$	vibração interna do octaedro FeO_6 [19]
445	$E(\text{TO}_8)$	flexão O-Fe-O [94]
552	$E(\text{TO}_9)$	estiramento Fe-O [94]

A Figura 5.8 apresenta os espectros de FTIR das amostras BiFeO_3 puro e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc). Para cada amostra é apresentado o espectro após o processo da criomoagem. A Figura 5.8 (a) apresenta o espectro do BFO puro em comparação com o espectro depois da criomoagem. Observou-se que após o processo da criomoagem as posições das bandas de absorção $E(\text{TO}_7)$, $E(\text{TO}_8)$ e $E(\text{TO}_9)$ mudaram para números de onda maiores, e as intensidades das bandas $E(\text{TO}_7)$ e $E(\text{TO}_8)$ também mudaram, aumentando. Essas mudanças em posições e intensidades das bandas de absorção indicam que após o processo da criomoagem foram introduzidas mudanças estruturais que podem influenciar a resposta magnética das amostras criomoídas. Nesse sentido, observa-se também que em amostra criomoída há uma diminuição de vale (entre as bandas $E(\text{TO}_7)$ e $E(\text{TO}_8)$). Para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc), após o processo da criomoagem (Figura 5.8 (b)-(e)), foi observado um comportamento semelhante ao observado na Figura 5.8 (a).

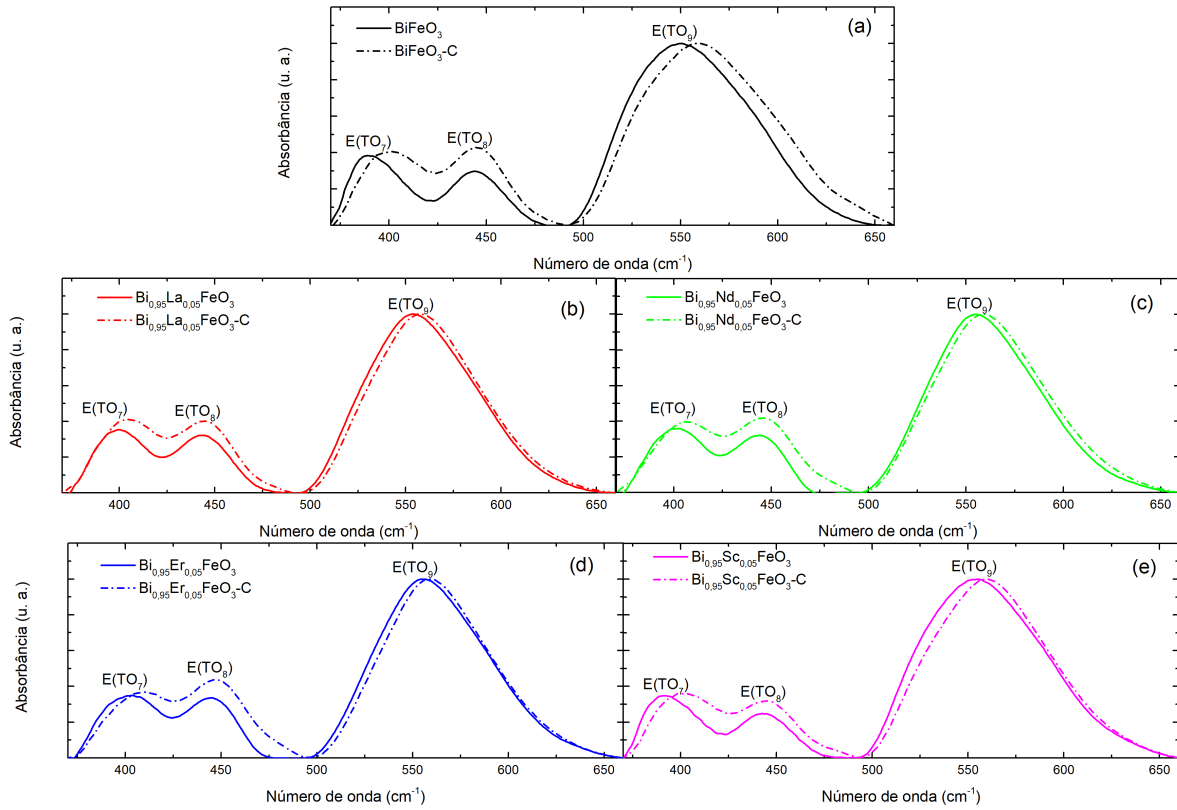


Figura 5.8: Espectros de FTIR das amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ e (e) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$. Para cada amostra é apresentado também o espectro após o processo da criomoagem (linhas tracejadas).

A Figura 5.9 apresenta as posições das bandas de absorção $E(\text{TO}_7)$ e $E(\text{TO}_8)$ em função do raio iônico do átomo substituindo o Bi (sítio A) no BFO. A Figura 5.9 (a) apresenta as posições da banda $E(\text{TO}_7)$ em função do raio iônico. Percebe-se que as posições das bandas mudaram para números de onda maiores depois das substituições iônicas e depois da criomoagem. Para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{e Er}$) essas mudanças foram muito parecidas, mas para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$, a posição de banda ficou bem parecida com a do BFO puro. Isso pode-se explicar porque o Sc é um metal de transição, ou seja, a configuração eletrônica do Sc é diferente comparada à dos elementos terras raras (Er, Nd e La) que apresentam a contração lantanídica e a configuração eletrônica termina com o orbital $6s^2$. De acordo com Dutta *et al.* [95], o substituinte Sc^{3+} possui uma configuração eletrônica estável que termina em $4s^2$. Por outro lado, as posições das bandas $E(\text{TO}_8)$, ilustradas na Figura 5.9 (b), mudaram ligeiramente com a substituição iônica e a criomoagem. Contudo, esses deslocamentos estão dentro da incerteza do equipamento.

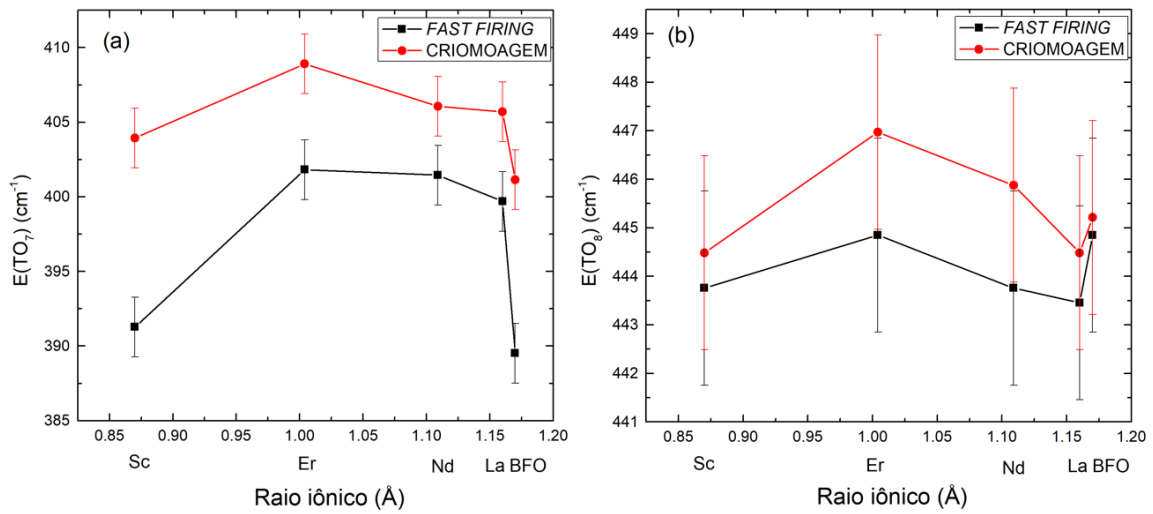


Figura 5.9: Posição das bandas (a) $E(\text{TO}_7)$ e (b) $E(\text{TO}_8)$, obtidas por FTIR, em função do raio iônico do íon substituinte do Bi no BiFeO_3 .

Para determinar as possíveis mudanças nas posições dos modos de vibração Bi–O e Fe–O, induzidas pelas substituições iônicas e criomogem, as regiões espectrais entre 475 e 660 cm^{-1} foram ajustadas usando funções Gaussianas. A literatura oferece alguns trabalhos com esses ajustes, porém em vários casos os ajustes das curvas são duvidosos. Fki *et al.* [96], por exemplo, fizeram os ajustes Gaussianos em amostras de BFO puro e substituído (sítio A) com Y. Desses ajustes verificaram que as posições das bandas de absorção $E(\text{TO}_9)$ mudaram para números de onda maiores com a menor concentração de substituições do que com uma maior. Neste contexto, Singh *et al.* [59] realizaram os ajustes Gaussianos nas amostras com as substituições iônicas de Sm. No entanto, esses autores não estabeleceram critérios claros para os ajustes, havendo uma mudança significativa da área e da largura à meia altura dos picos, para cada concentração da substituição. No nosso caso, para evitar problemas relacionados a gerar ajustes diferentes para cada amostra, foram feitos ajustes Gaussianos para as amostras seguindo o procedimento apresentado no capítulo 4, seção 4.2. Para a amostra BFO pura (Figura 5.10 (a)), a região espectral entre 475 e 660 cm^{-1} é resolvida com três bandas em: 524 cm^{-1} , correspondendo à ligação Bi–O na coordenação dodecaédrica BiO_{12} ; 552 cm^{-1} , correspondendo à

vibração de estiramento Fe-O da unidade octaédrica FeO_6 ; e 588 cm^{-1} , correspondendo às vibrações fora de fase de átomos da base no plano de oxigênios dentro da célula unitária normal à direção $[111]$ da célula unitária ($R3c$) do BFO [97]. A Figura 5.10 (b) ilustra essa região para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. De acordo com as Figuras 5.11 (a) e (b), as posições não apresentaram grandes mudanças depois do processo da criomoagem. As Figuras 5.11 (c) e (d) apresentam os ajustes Gaussianos após o processo da criomoagem. Os ajustes para todas as amostras são apresentados no Apêndice A.

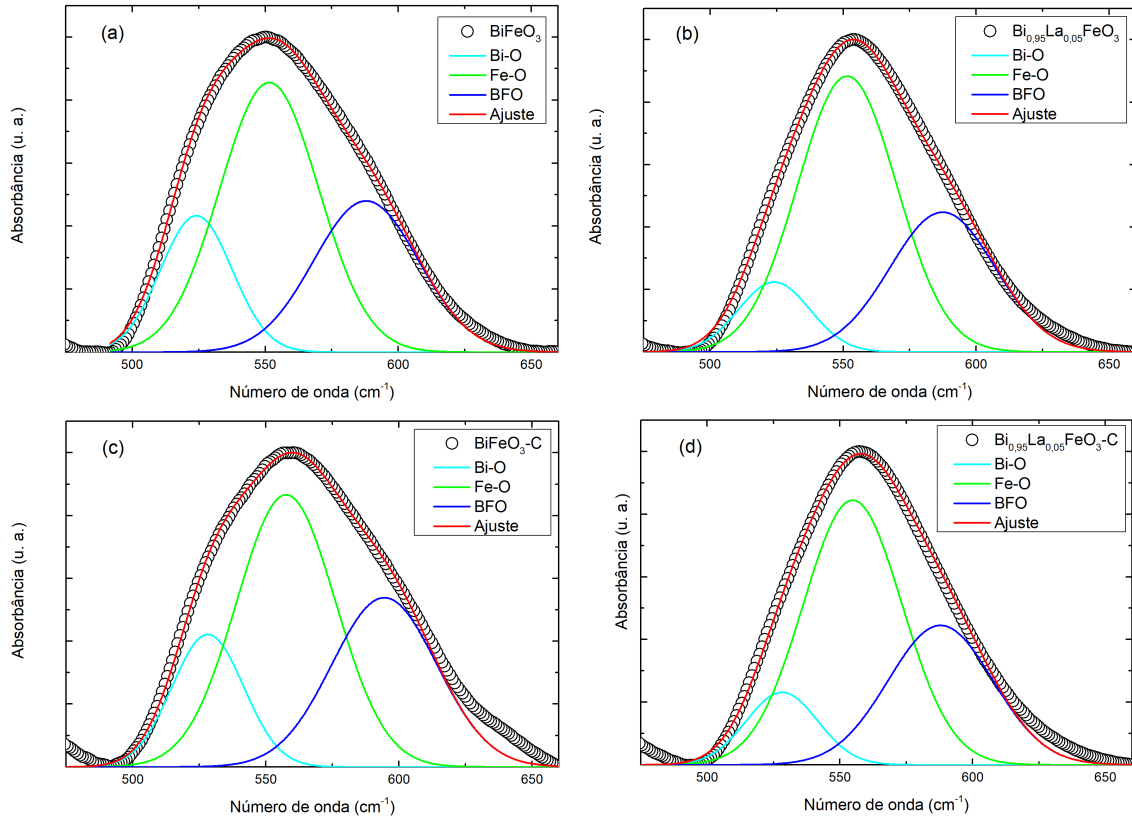


Figura 5.10: Ajustes Gaussianos dos espectros FTIR para as amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) BiFeO_3 puro criomoído e (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ criomoído.

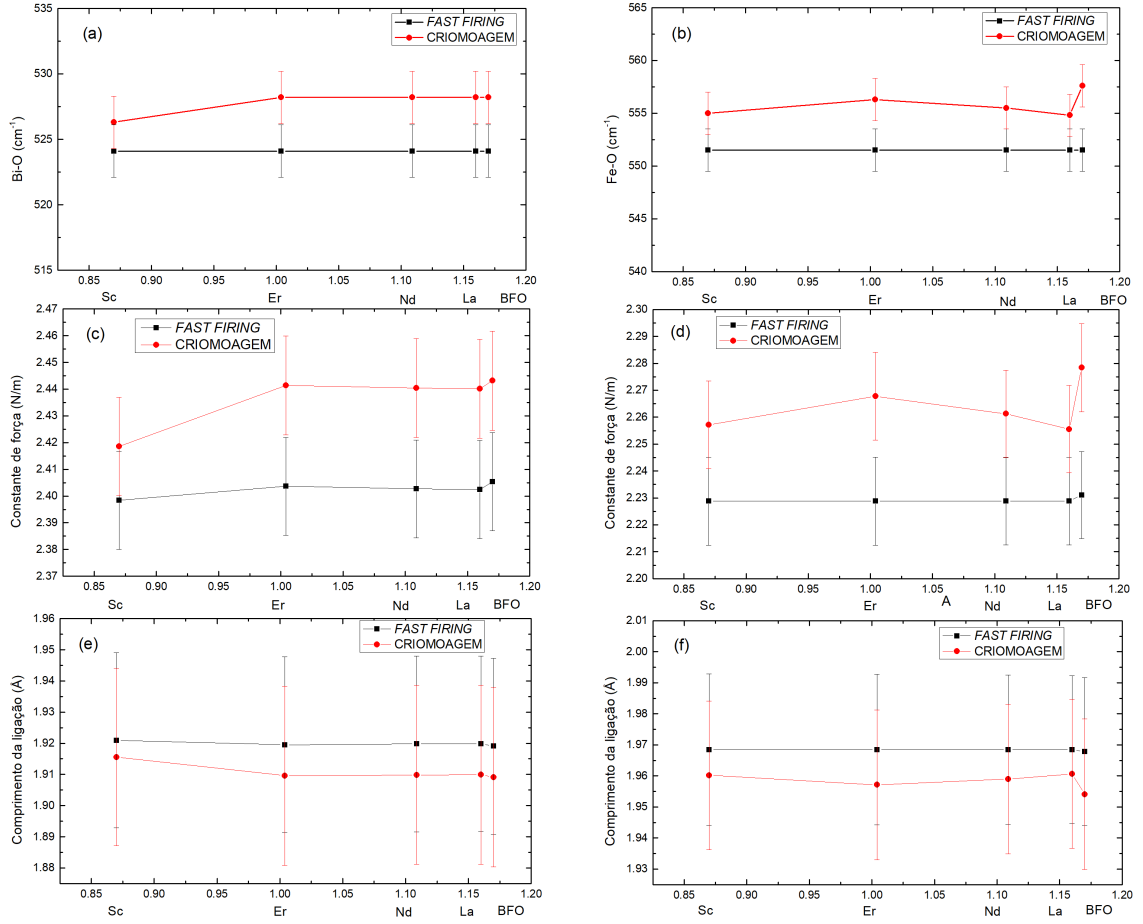


Figura 5.11: Posições dos modos vibracionais $E(\text{TO}_9)$, (a) Bi-O e (b) Fe-O em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO_3 . Constante de força entre as ligações (c) Bi-O e (d) Fe-O em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO_3 . Comprimento das ligações (e) Bi-O e (f) Fe-O em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO_3 .

As Figuras 5.11 (a) e (b) revelam que, depois do processo da criomoagem, as posições de bandas mudaram para números de onda maiores. Esse comportamento provavelmente é causado por um aumento da constante de força como consequência da diminuição da distância Fe-O (BFO-C – 2,10572(0) Å [55], por exemplo) após a criomoagem, em comparação com a distância Fe-O (BFO pura – 2,15(16) Å [55]) [98]. Desses ajustes, a constante de força e as incertezas foram calculadas usando o procedimento apresentado na seção 4.2. Das Figuras 5.11 (c) e (d) observa-se que a constante de força, depois das substituições iônicas, não muda muito, mas que depois do processo da criomoagem muda significativamente. Além disso, os comprimentos de ligação e as incertezas para o comprimento de ligação foram calculados seguindo o procedimento da seção 4.2. Os comprimentos de ligação Bi-O e Fe-O são apresentados nas Figuras 5.11 (e) e (f). Nota-se que, novamente, os comprimentos de ligação Bi-O e Fe-O mudam significativamente após o processo da criomoagem. Os comprimentos de ligações Bi-O devem alterar as propriedades elétricas das amostras, uma vez que a ferroeletricidade no BFO está ligada com o sítio A. Por esse motivo, as mudanças de comprimentos de ligações Fe-O podem alterar as propriedades magnéticas. De fato, Volnistem *et al.* [55] verificaram essas alterações nas propriedades magnéticas depois do processo da criomoagem. Contudo, os comprimentos de ligações

Bi-O e Fe-O estão dentro da incerteza da medida ($\approx 0,03 \text{ \AA}$). Por esse motivo, esses resultados nos deram só uma tendência do comportamento de comprimentos de ligações obtidos. Como exemplo, podemos citar os comprimentos de ligações obtidos por refinamento Rietveld, que têm maior precisão (BFO-C – $2,10572(0) \text{ \AA}$ [55], por exemplo) e por isso são mais utilizados na literatura.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram normalizados seguindo o procedimento apresentado no capítulo 4, seção 4.2 das amostras BiFeO_3 (BFO) puro e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La, Nd, Er e Sc}$) substituídas, em que R representa o íon substituinte no sítio A, são apresentados na Figura 5.12, na faixa entre 60 e 650 cm^{-1} . Nesta região, para a simetria $R3c$, são Raman ativos os 13 modos ópticos longitudinais (LO) ou ópticos transversais (TO). Como apresenta a Figura 5.12, todos os 13 modos esperados e listados na Tabela 5.3 são observados e bem resolvidos, indicando que as substituições iônicas não alteraram a estrutura cristalina romboédrica do BFO.

Tabela 5.3: Número de onda (ν), o correspondente modo vibracional e assinalamento do BiFeO_3 .

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Modo vibracional	Assinalado por
75	E-1	Bi-O [20]
135	A ₁ -1	Bi-O [20]
169	A ₁ -2	estiramento Bi-O [99]
225	A ₁ -3	inclinações (<i>tilts</i>) do FeO_6 [100]
258	E-2	inclinações (<i>tilts</i>) do FeO_6 [100]
279	E-3	inclinações (<i>tilts</i>) do FeO_6 [100]
292	E-4	flexão do FeO_6 [100]
345	E-5	flexão do FeO_6 [99]
368	E-6	Fe-O [20]
410	A ₁ -4	estiramento Fe-O [100]
473	E-7	Fe-O [20]
522	E-8	Fe-O [20]
608	E-9	estiramento Fe-O [100]
963	2A ₄	sobreton de modo Raman de primeira ordem
1098	2E ₈	sobreton de modo Raman de primeira ordem
1266	2E ₉	sobreton de modo Raman de primeira ordem

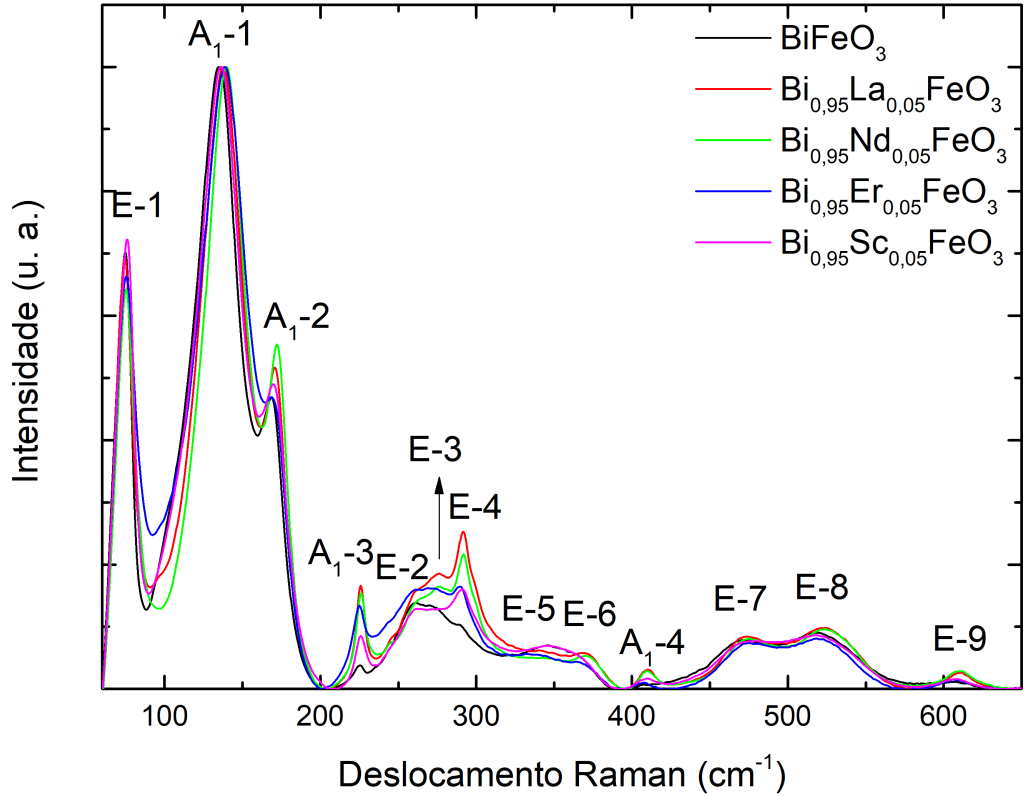


Figura 5.12: Espectros Raman das amostras BiFeO_3 puro e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc).

Em geral, os modos de baixa frequência $A_1\text{-i}$ e E-j ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) são atribuídos a ligações Bi-O, enquanto os modos de alta frequência são atribuídos a ligações Fe-O [20]. No entanto, autores recentemente atribuíram o modo E-2 (260 cm^{-1}) aos movimentos dos átomos de Fe [58]. Apesar das atribuições reais dessas bandas permanecerem controversas, os resultados atuais sugerem que os modos E-1, $A_1\text{-1}$, $A_1\text{-2}$ estão relacionados ao deslocamento de átomos de Bi, e o modo $A_1\text{-3}$ corresponde ao modo de oxigênio de baixa frequência [20].

A Figura 5.13 apresenta os espectros Raman das amostras BiFeO_3 puro e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc). Para cada amostra é apresentado seu espectro após o processo da criomoagem (linhas tracejadas). A Figura 5.13 (a) apresenta o espectro do BFO puro em comparação com o espectro depois do processo da criomoagem. Observa-se que após o processo da criomoagem, os modos E-1, $A_1\text{-1}$ e $A_1\text{-2}$ mudaram significativamente para deslocamentos de Raman menores. Esse comportamento será melhor discutido na análise dos ajustes Gaussianos apresentados nos próximos parágrafos. Também os modos da frequência média mudaram suas intensidades e posições. Apesar disso, observa-se uma alteração muito grande do vale (entre as bandas E-1, $A_1\text{-1}$ e $A_1\text{-2}$). Para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc), e após o processo da criomoagem (Figura 5.13 (b)-(e)), foi observado um comportamento bem semelhante ao da 5.13 (a) para os primeiros três modos. Porém, os modos Raman $A_1\text{-3}$ a E-4 apresentaram um alargamento

substancial após a substituição no sítio A quando comparados com a amostra pura do BFO. Também pode ser observada a diminuição significativa das intensidades dos modos E-5 e E-6 nas amostras criomoídas. Essas mudanças estão relacionadas à vibração do octaedro FeO_6 . De fato, foi observado na literatura [58] [55]) um comportamento semelhante nos modos Raman A_1 -3, E-4, E-5 e E-6, que possivelmente está conectado com as propriedades magnéticas das amostras. Esses resultados obtidos por espectroscopia Raman concordam com as mudanças do octaedro FeO_6 observadas por espectroscopia de transmissão no infravermelho apresentados e discutidos na subseção 5.2.1.

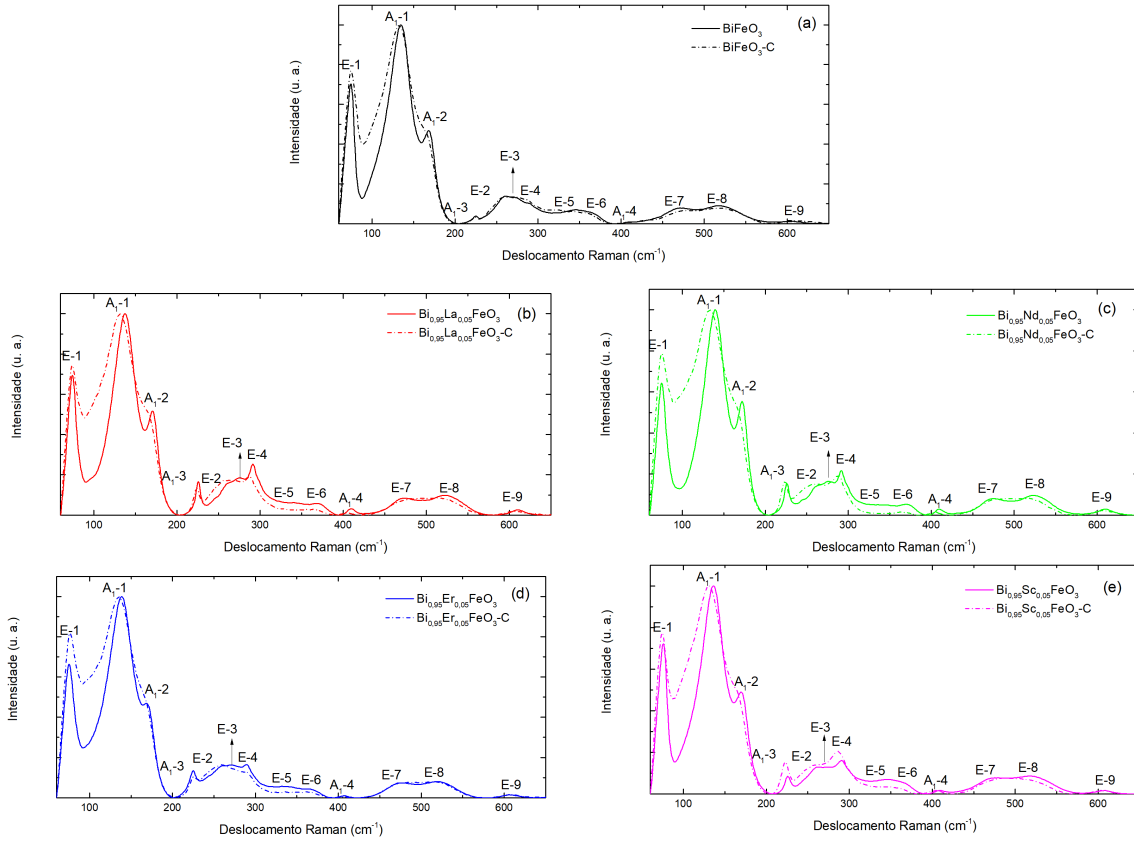


Figura 5.13: Espectros Raman das amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ e (e) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$. Para cada amostra é apresentado também o espectro após o processo da criomoagem (linhas tracejadas).

Para obter mais informações dos modos Raman Bi–O e Fe–O, induzidos pelas substituições iônicas e criomagem, a região espectral entre 60 e 650 cm^{-1} foi ajustada usando funções Gaussianas nas três regiões espectrais entre 80-210, 200-400 e $850\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. A literatura oferece diversos trabalhos com esses ajustes, porém vários autores apresentam ajustes pouco criteriosos. Eledath *et al.* [101], é um desses exemplos, pois fizeram ajustes Gaussianos que não seguem as mesmas áreas e larguras à meia altura para os modos Raman E-3 e E-4, resultando em um modo E-3 muito pequeno enquanto o modo é E-4 muito grande, ou vice-versa. Esse fato dificulta a interpretação dos resultados para um conjunto de amostras. Na tentativa de evitar os problemas dos ajustes diferentes, para cada amostra foram feitos os ajustes Gaussianos, analogamente como para os espectros FTIR da subseção 5.2.1, para amostras puras do BFO e a partir desses ajustes foram feitos

outros ajustes para todas as amostras. A título de exemplo, quando fizemos ajustes para as amostras com substituições iônicas, manualmente, em um primeiro momento usamos os ajustes da amostra do BFO pura e depois ajustamos as posições, áreas e larguras à meia altura. Para fazer os ajustes das amostras criomoídas, partimos dos ajustes das amostras não submetidas à criomoagem. Os ajustes para todas as amostras são apresentados no Apêndice B.

A Figura 5.14 apresenta os modos Raman de baixa frequência A_1-1 e A_1-2 ajustados usando funções Gaussianas. Os ajustes Gaussianos revelam que as posições dos modos Raman A_1-1 e A_1-2 , inicialmente localizados em 135 e 169 cm^{-1} apresentaram um deslocamento depois da substituição iônica com Er, para 139 e 170 cm^{-1} , respectivamente. Um comportamento interessante foi observado depois do processo da criomoagem. O modo Raman A_1-2 (Figuras 5.14 (c) e (d)) diminuiu sua intensidade, tornando-se um ombro para as amostras criomoídas. Volnistem *et al.* [55] estudaram as amostras do BFO criomoídas e observaram que na amostra criomoída por 150 min o tamanho das partículas foi reduzido drasticamente, e introduziu-se uma quantidade expressiva (1,2%) de *microstrain* na estrutura do BiFeO_3 . Isso deve estar associado às alterações estruturais nessas amostras devido à redução do tamanho das partículas e à introdução de *microstrain*.

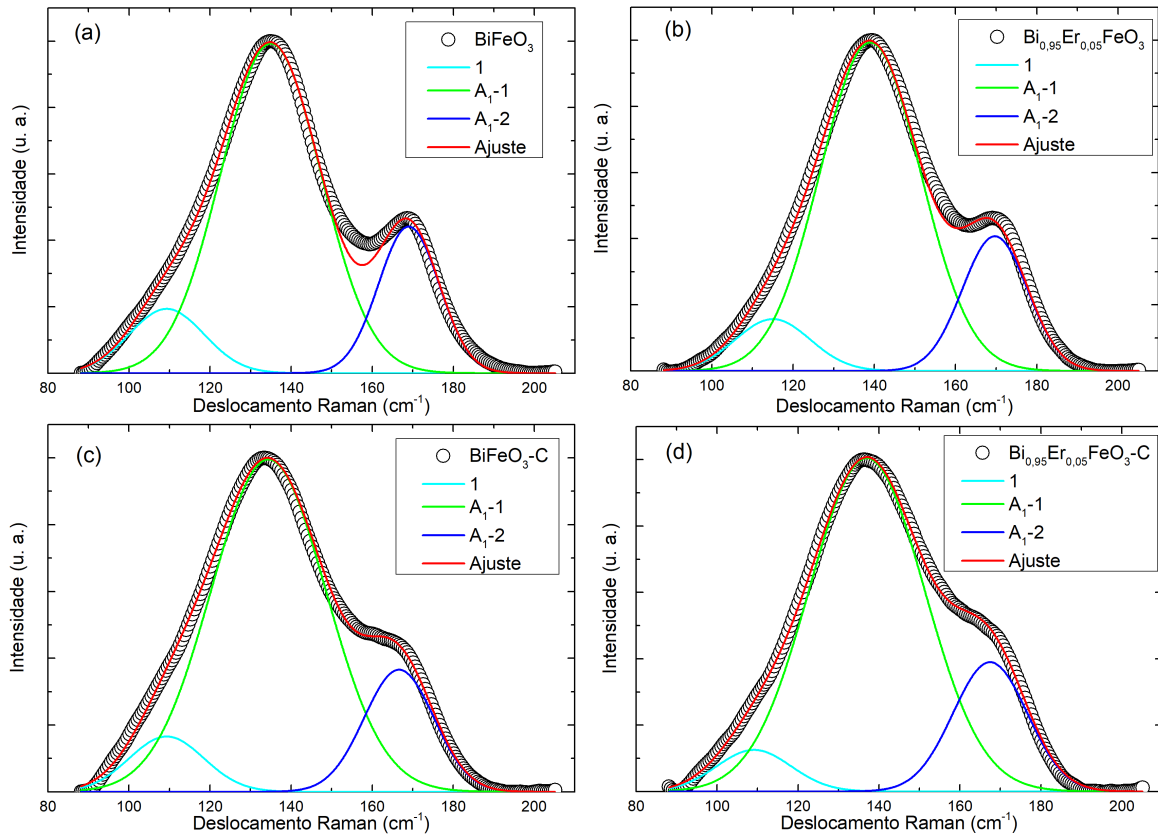


Figura 5.14: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman na região espectral entre 80-210 cm^{-1} para as amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) BiFeO_3 puro criomoído e (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ criomoído.

As Figuras 5.15 (a) e (c) apresentam as posições de modos Raman A_1-1 e A_1-2 em função do raio iônico dos átomos utilizados como substituintes ao Bi neste estudo. As posições dos modos mudaram tanto para as amostras com as substituições iônicas quanto para as amostras criomoídas. Com esse deslocamento dentro do erro do equipamento,

podemos dizer que observamos uma tendência de deslocamento dos modos Raman. As Figuras 5.15 (b) e (d) revelam a largura à meia altura (FWHM) em função do raio iônico do substituinte. Observa-se que a largura à meia altura aumentou depois do processo da criomoagem. Este comportamento pode ser atribuído à anarmonicidade da rede, e à desordem causada por flutuações nas ocupações do sítio Bi devido ao aumento da microdeformação (*microstrain*) causado pela criomoagem [20]. Isso está de acordo com os resultados obtidos no refinamento Rietveld, no qual as ligações Bi-O são modificadas com as substituições iônicas [59] e também com o processo da criomoagem [55].

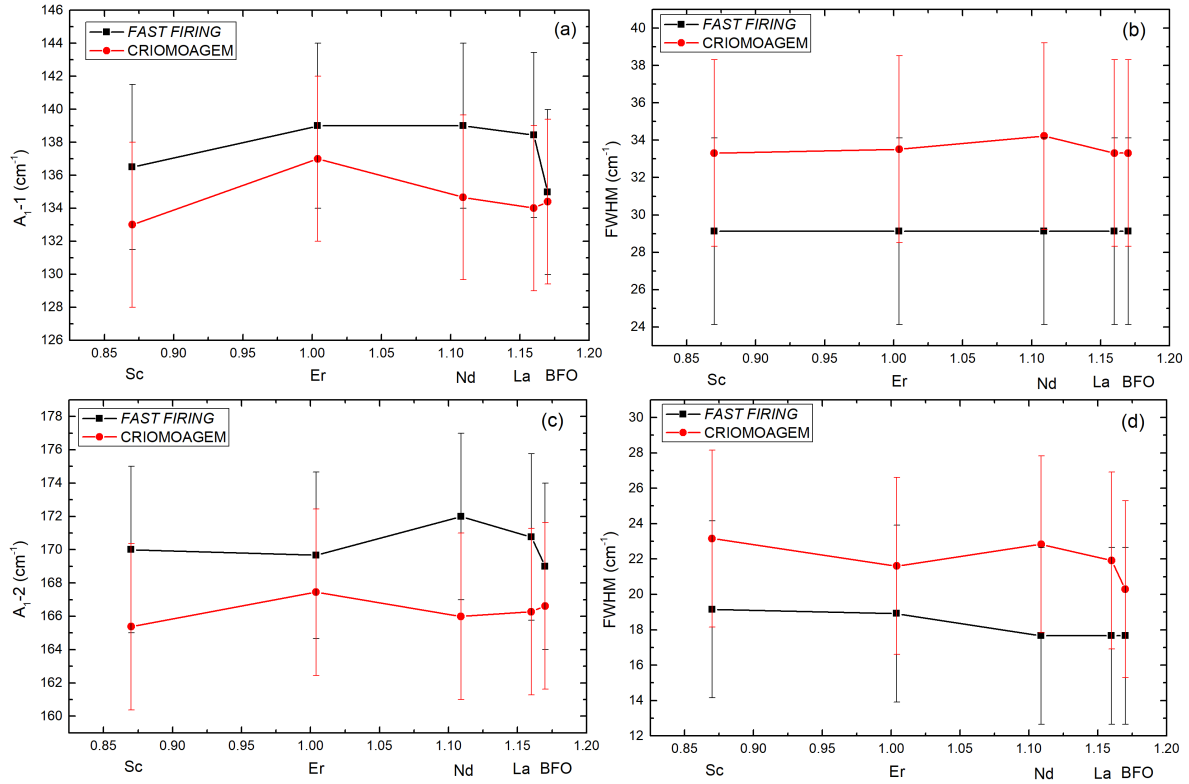


Figura 5.15: O modo Raman A_1-1 :(a) posição e (b) largura à meia altura (FWHM) em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO_3 . O modo Raman A_1-2 :(a) posição e (b) largura à meia altura (FWHM) em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO_3 .

A Figura 5.16 apresenta os modos Raman de frequência média A_1-3 , E-2, E-3, E-4, E-5 e E-6, ajustados usando funções Gaussianas. Os modos A_1-3 , E-2 e E-3 são atribuídos à inclinações (*tilts*) ou distorções do octaedro FeO_6 [100]. Em comparação a amostra BFO pura (Figura 5.16 (a)), para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ (Figura 5.16 (b)) os modos E-2 e E-3 declinam, enquanto o modo E-4 apresenta um aumento significativo de intensidade. Depois do processo da criomoagem, Figura (5.16 (d)), os modos E-2 e E-3 diminuíram de intensidade, enquanto o modo E-4 apresentou um alargamento substancial. Segundo Yang *et al.* [102] a modificação e *redshifts* abruptos de frequência dos modos E-3 e E-4 foram observados como efeito das altas pressões hidrostáticas próximas a 3 GPa, devido

à mudanças das inclinações (*tilts*) octaédricas de FeO_6 . De fato, os refinamentos Rietveld revelaram que o ângulo de inclinação do octaedro FeO_6 aumentou nas amostras com as substituições iônicas [58] e criomóidas [55].

Para a amostra BFO pura (Figura 5.16 (a)), os modos E-5 e E-6, em 345 e 368 cm^{-1} , são muito intensos e definidos. Depois do processo da criomoagem (Figura 5.16 (c)), esses dois modos se sobrepõem tornando-se uma única banda larga. Para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ (Figura 5.16 (b)), observa-se um comportamento semelhante. Porém, para a amostra criomóida (Figura 5.16 (d)) observa-se uma diminuição significativa na intensidade. Yang *et al.* [102] observaram que o pico Raman próximo a 370 cm^{-1} (modo E-6) começa a diminuir em 3 GPa e desaparece em 7 GPa, em função do reordenamento estrutural local em BiFeO_3 . Por isso, essa diminuição significativa na intensidade dos modos Raman E-5 e E-6 (Figura 5.16 (d)) deve ser por causa da modulação estrutural no BiFeO_3 . Como esses modos não desaparecem, não observamos a mudança de fase esperada.

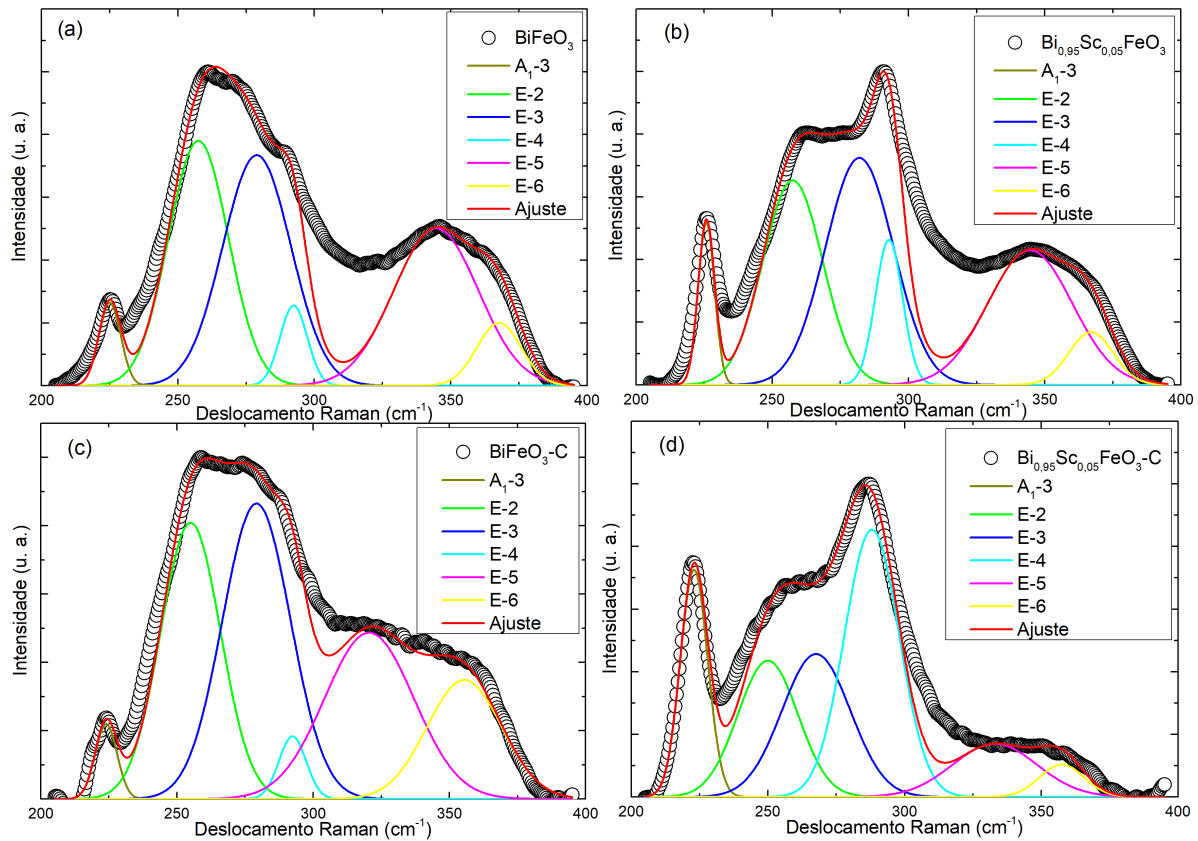


Figura 5.16: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman na região espectral entre $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ para as amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) BiFeO_3 puro criomóido e (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ criomóido.

A Figura 5.17 apresenta os sobretons de modos Raman de primeira ordem $2A_4$, $2E_8$ e $2E_9$, ajustados usando funções Gaussianas. Os modos $2E_8$ e $2E_9$ são associados às ligações Fe-O_1 e Fe-O_2 , respectivamente [21]. Nesse sentido, mudanças nesses modos também indicam algum nível de rotação do FeO_6 . De fato, observa-se uma mudança significativa nesses modos após o processo da criomoagem em comparação a amostra pura (Figuras 5.17 (a) e (c)): o modo $2A_4$ em 963 cm^{-1} desaparece, o modo $2E_8$ muda de 1098 para 1140 cm^{-1} , tornando-se um ombro do modo $2E_9$ que também aumentou de 1266 para

1275 cm^{-1} . Para a amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ observa-se um comportamento semelhante à pura (Figuras 5.17 (b) e (d)). A Figura 5.18 apresenta as mudanças na frequência para os modos $2A_4$ e $2E_9$ em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi. Comparados com os outros gráficos anteriores, essas mudanças são significantes. Essas mudanças na frequência e largura de banda estão relacionadas às fracas interações ferromagnéticas entre íons Fe^{3+} causadas pela modulação de deslocamentos iônicos [21]. As mudanças observadas também corroboram as mudanças observadas nas propriedades magnéticas de amostras de BiFeO_3 com substituições no sítio A [58] e submetidas à criomoagem [55]. De fato, as substituições e a criomoagem levaram a um aumento da magnetização devido à redução do tamanho de cristalito e aumento de *microstrain*. Isso resulta em distorção do octaedro FeO_6 e alta densidade de discordâncias em partículas que são responsáveis pela resposta ferromagnética fraca [55].

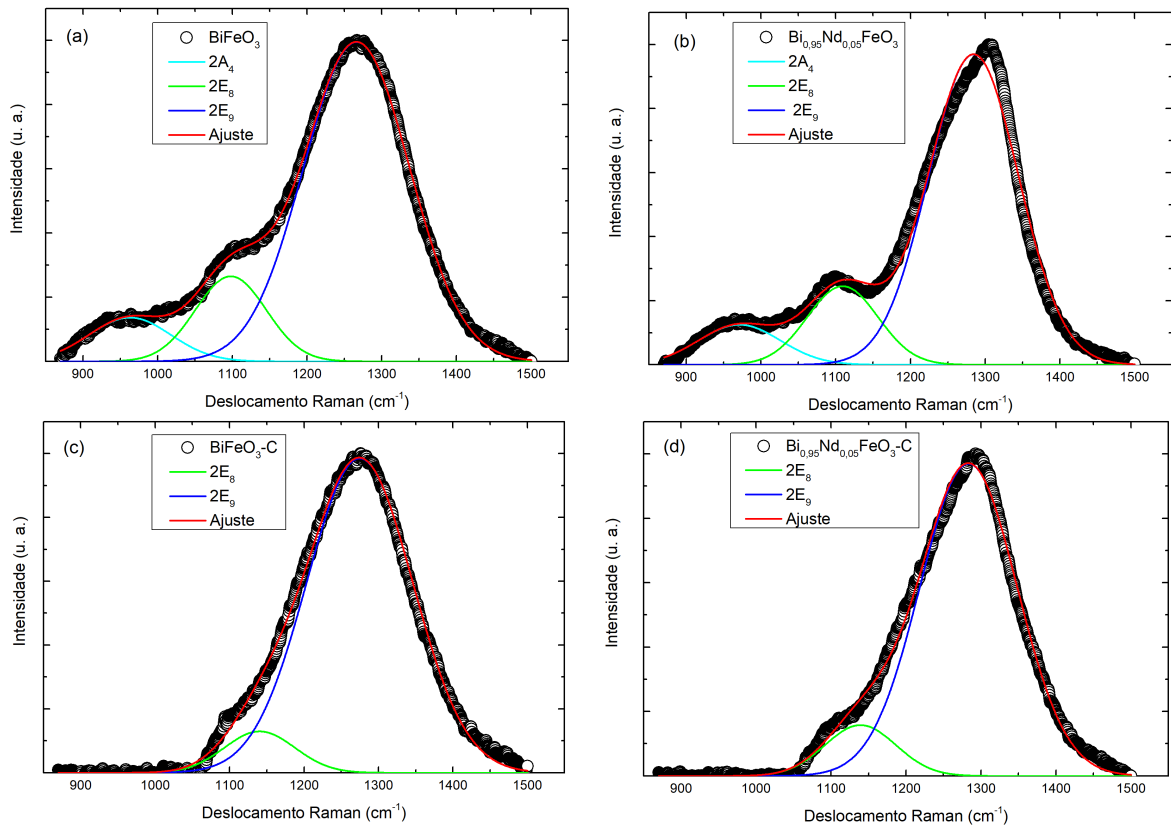


Figura 5.17: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman na região espectral entre $850\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ para as amostras: (a) BiFeO_3 puro, (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) BiFeO_3 puro criomoído e (d) $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ criomoído.

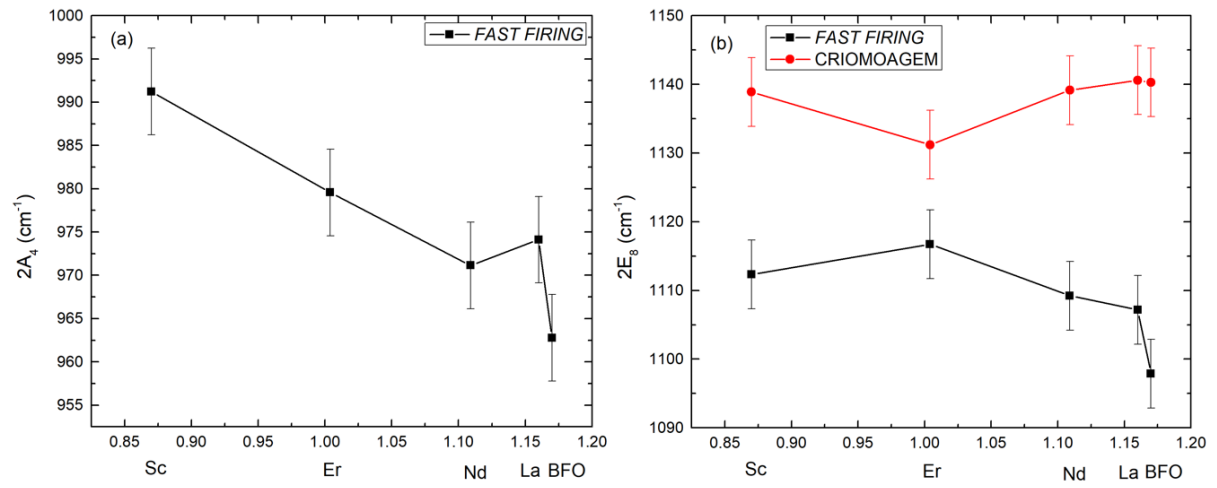


Figura 5.18: Posições dos modos Raman (a) $2A_4$ e (b) $2E_8$ em função do raio iônico dos átomos que substituem o Bi no BiFeO₃.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

Neste trabalho, foram testados e analisados alguns métodos de detecção que nos permitem estudar os espectros de IR de amostras de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Dos métodos de detecção testados nesta tese, as espectroscopias de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e fotoacústica (FTIR-PAS) por transformada de Fourier mostraram ser capazes de identificar as fases alotrópicas em amostras espessas de PVDF, o que indica que eles são úteis no estudo de dispositivos preparados a partir desse polímero. Observou-se nos espectros adquiridos por espectroscopia fotoacústica por transformada de Fourier (FTIR PAS), comparados com os espectros obtidos por FTIR-ATR, que as intensidades relativas dos picos diferem levemente devido aos processos de medida e detecção de ambas as técnicas. E, para completar nossos objetivos, foi quantificada a quantidade de fase β oriunda desses métodos de detecção. A dispersão entre os valores das frações relativas da fase β , $F(\beta)$, obtida por FTIR-ATR, aproximou-se de 15% porque os espectros FTIR-ATR são dependentes de vários fatores, tais como pressão reproduzível aplicada durante a medida, contato entre a amostra e o elemento de reflexão interna (ERI) e homogeneidade de amostras. Em contraponto, a dispersão entre os valores das frações relativas da fase β , $F(\beta)$, obtida por FTIR-PAS, foi em torno de 7%. Como não há contato entre a amostra e o detector PAS, a técnica FTIR-PAS mede toda a área da amostra, resultando em valores médios mais fidedignos. Dos resultados obtidos nessa tese, o método de detecção FTIR-PAS mostrou-se mais adequado para analisar os espectros de IR de amostras espessas de PVDF. Se por um lado fomos capazes de determinar qual é o método de detecção mais adequado ao estudo de polímeros piezelétricos, por outro lado não conseguimos induzir a formação da fase β do PVDF por laminação. Para induzir a formação da fase β do PVDF há a necessidade de aplicar diferentes valores de razão de laminação, de temperatura de laminação ou de campos elétricos. De fato, conseguimos fazer alguns testes sem variações de temperatura, mas, infelizmente, sem indução da fase β . Por esse motivo tentamos também a laminação a temperaturas acima de 80°C, porém nessas temperaturas encontramos várias dificuldades com a estabilização da temperatura e o funcionamento do equipamento. Deste modo, não se obteve a resposta esperada quando se submeteu o equipamento a temperatura acima de 80°C por um período de tempo maior, impossibilitando a indução da fase β no PVDF.

Atingiu-se o último objetivo, que visava caracterizar amostras BiFeO_3 (BFO) e $\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Sc) por espectroscopias vibracionais com propósito de obter informações estruturais sobre essas amostras. Os espectros FTIR e Raman confir-

maram a estrutura romboédrica (grupo espacial $R3c$) de todas as amostras analisadas. Dos espectros FTIR conseguiu-se obter as mudanças estruturais do octaedro FeO_6 das amostras após as substituições iônicas e criomoagem em relação à amostra pura do BFO. Além disso, dos ajustes Gaussianos, foram obtidas informações complementares como as constantes de força vibracional entre as ligações Fe-O e Bi-O e os comprimentos das ligações entre Fe-O e Bi-O. A espectroscopia Raman permitiu obter também informações sobre as mudanças estruturais do octaedro FeO_6 , mas em comparação com a espectroscopia de transmissão no IR, revelou mais informações sobre as mudanças estruturais do dodecaedro BiO_{12} das amostras após as substituições iônicas e criomoagem em relação à amostra pura do BFO. Como a espectroscopia Raman apresenta um acoplamento forte spin-fônon no BFO, dos ajustes Gaussianos foi possível obter as informações estruturais que são diretamente relacionadas às propriedades magnéticas desse material. A partir dos resultados obtidos e análises efetuadas no desenvolvimento desta tese, podemos concluir que as espectroscopias de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman, tomadas em conjunto, nos permitem estudar as alterações estruturais, em amostras modificadas quimicamente ou mecanicamente. A identificação dessas alterações estruturais traz um conhecimento a mais para entender as propriedades magnéticas e elétricas desse tipo de material.

6.2 Perspectivas

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, podemos destacar:

- Melhorar o funcionamento da laminadora para continuar testando protocolos mais elaborados de estimulação de formação da fase β do PVDF;
- Realizar os refinamentos Rietveld e obter as informações estruturais (parâmetros de rede, comprimentos das ligações entre Fe-O e Bi-O, ângulo Fe-O-Fe, etc.) para confrontá-los com os resultados obtidos por espectroscopias vibracionais. Dos dados de refinamento Rietveld é possível obter as distribuições das densidades eletrônicas e assim obter mais informações sobre propriedades elétricas das amostras analisadas;
- Realizar as medidas por espectroscopia Raman em função da temperatura para observar um comportamento de anomalia de fônon perto da temperatura de Néel que deve estar ligado à instabilidade estrutural devida à rotação do octaedro FeO_6 .

Capítulo 7

Apêndices

7.1 Apêndice A

Nesta seção são apresentados os espectros de FTIR, ajustados com as funções Gaussianas, das amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ que não foram incluídos no capítulo sobre resultados e discussão.

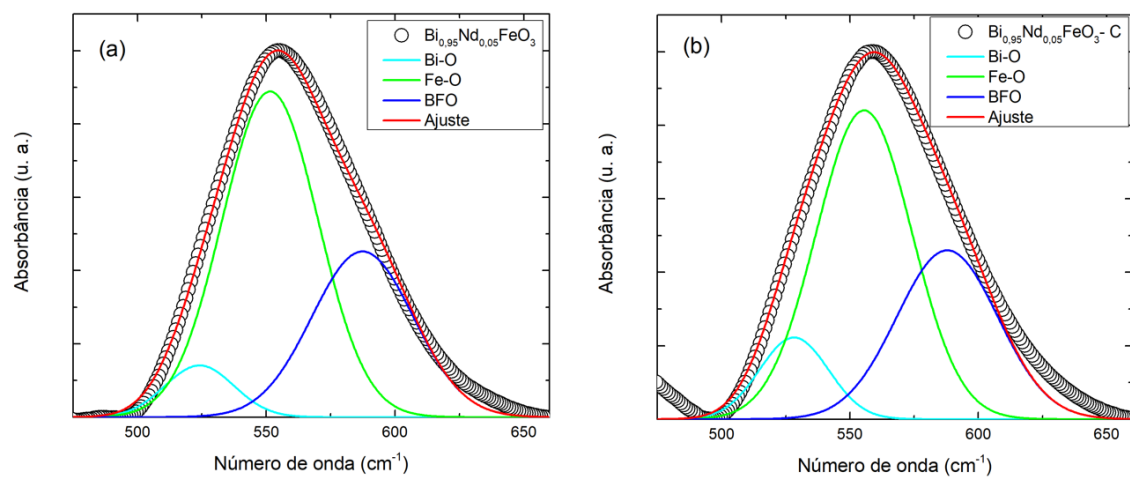


Figura 7.1: Ajustes Gaussianos dos espectros de FTIR da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

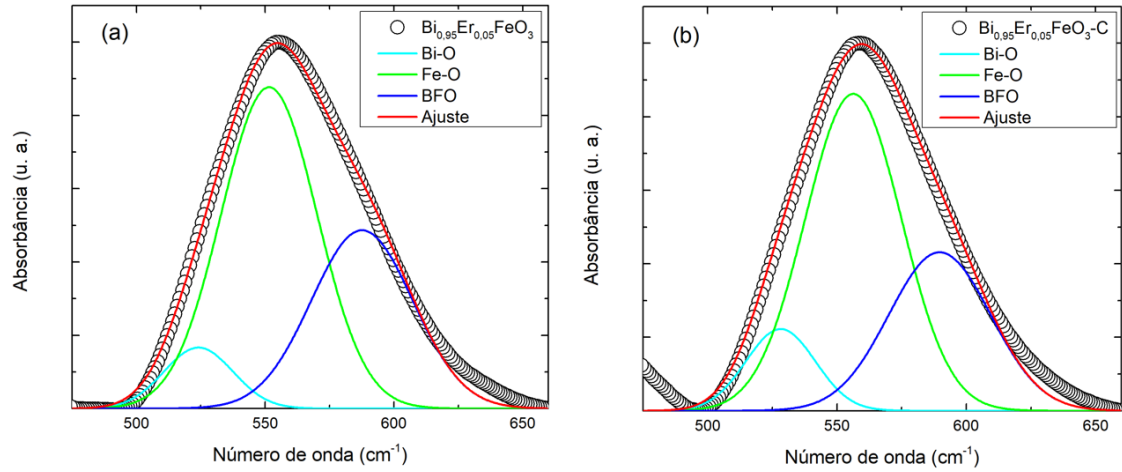


Figura 7.2: Ajustes Gaussianos dos espectros de FTIR da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

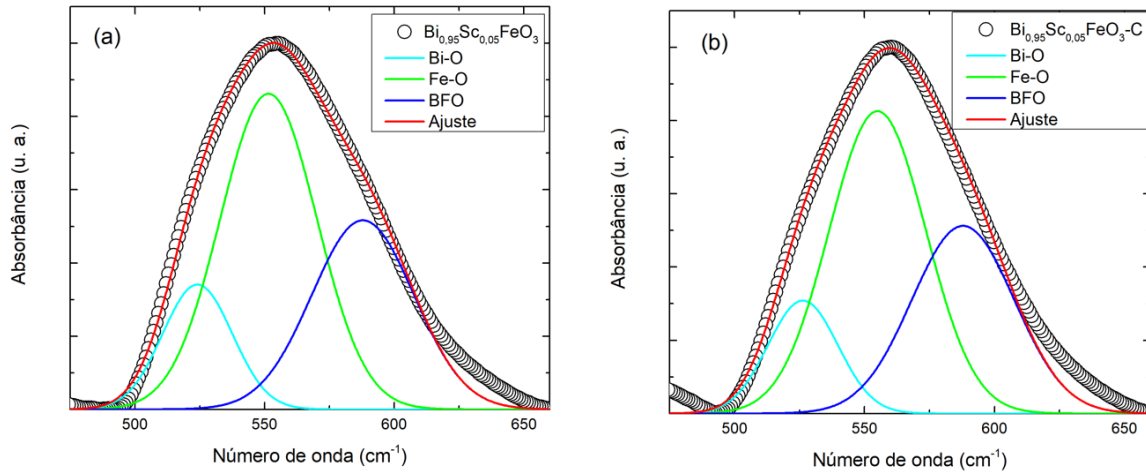


Figura 7.3: Ajustes Gaussianos dos espectros de FTIR da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

7.2 Apêndice B

Nesta seção são apresentados os espectros Raman, nas regiões espectrais entre 80-210, 200-400 e 850-1550 cm^{-1} , ajustados com as funções Gaussianas para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ que não foram incluídos no capítulo sobre resultados e discussão.

7.2.1 Região espectral entre 80 cm^{-1} e 210 cm^{-1}

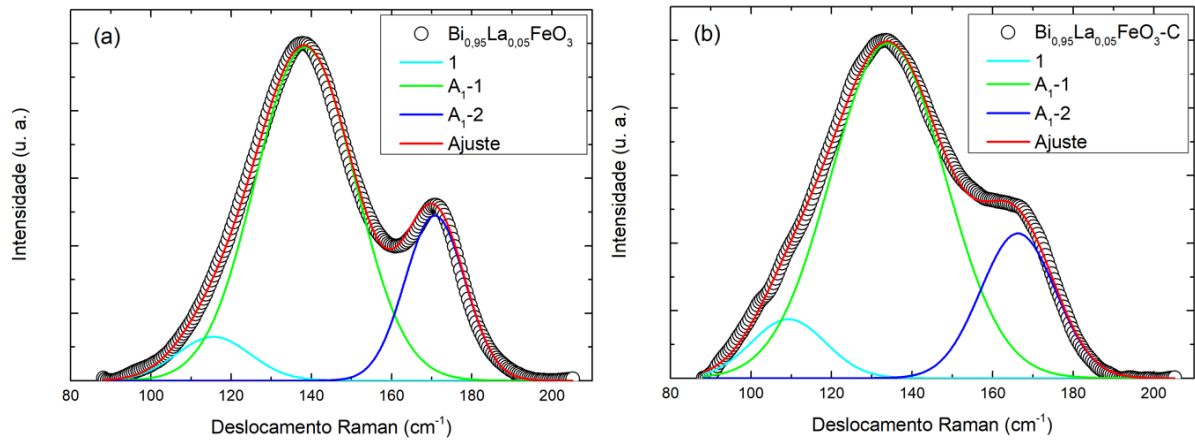


Figura 7.4: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

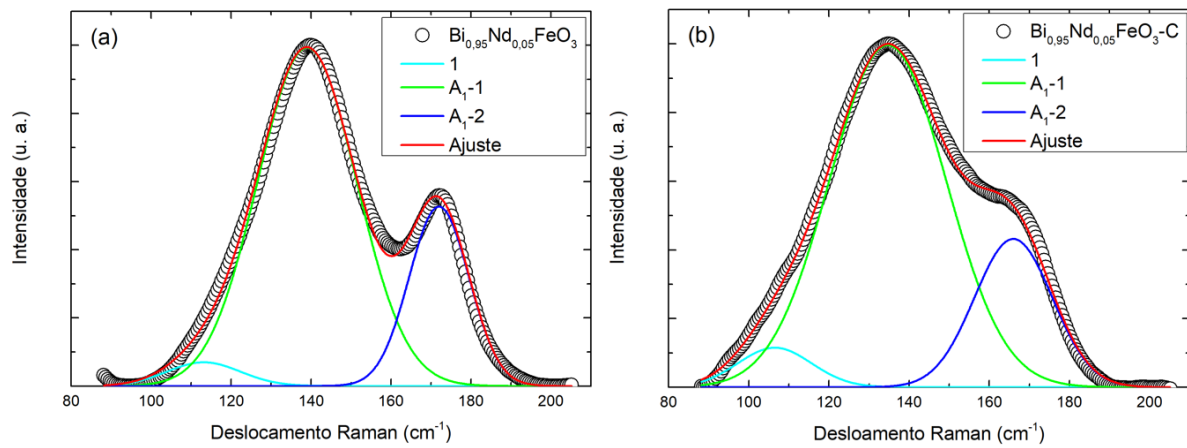


Figura 7.5: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

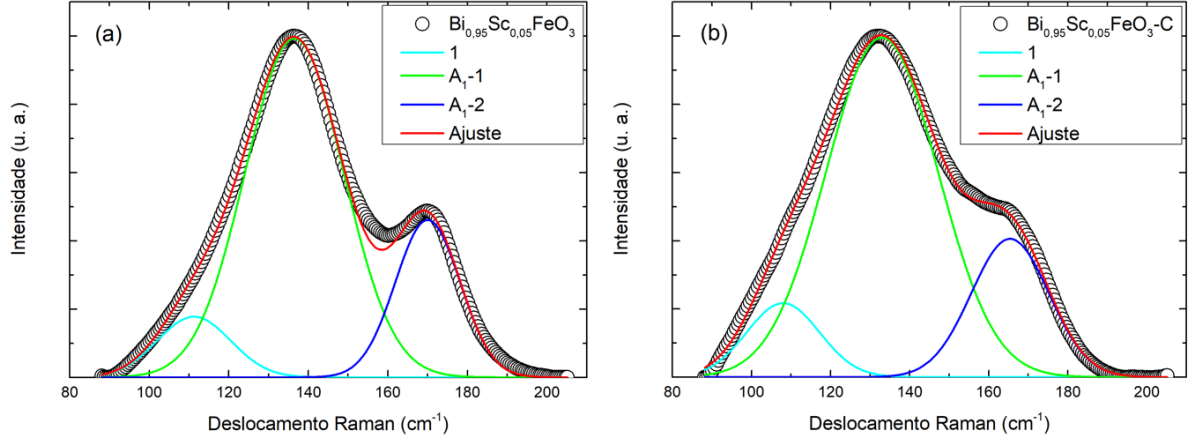


Figura 7.6: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

7.2.2 Região espectral entre 200 cm^{-1} e 400 cm^{-1}

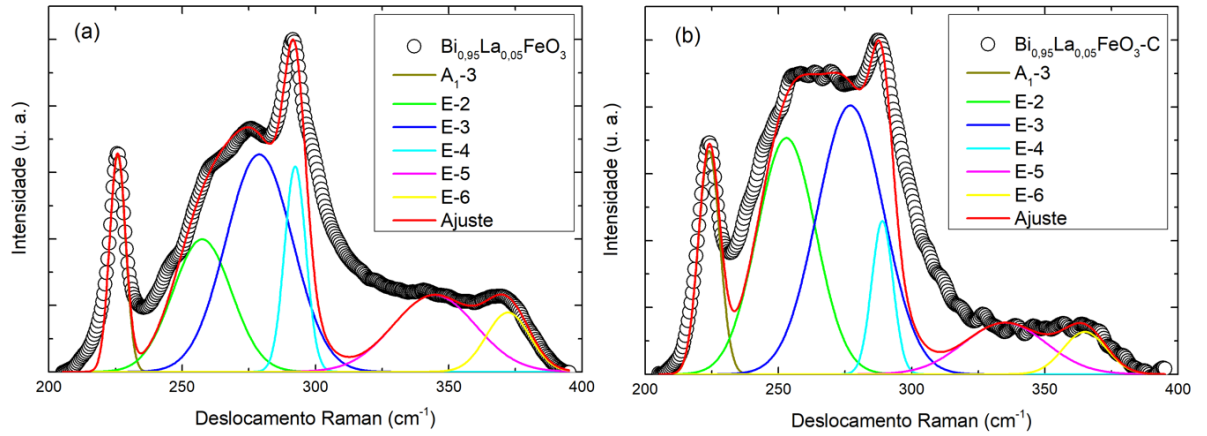


Figura 7.7: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

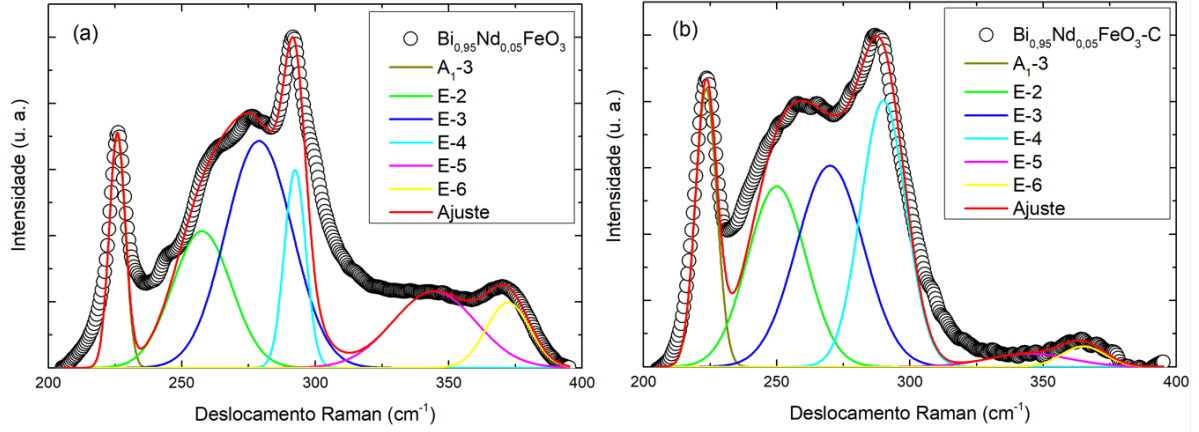


Figura 7.8: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

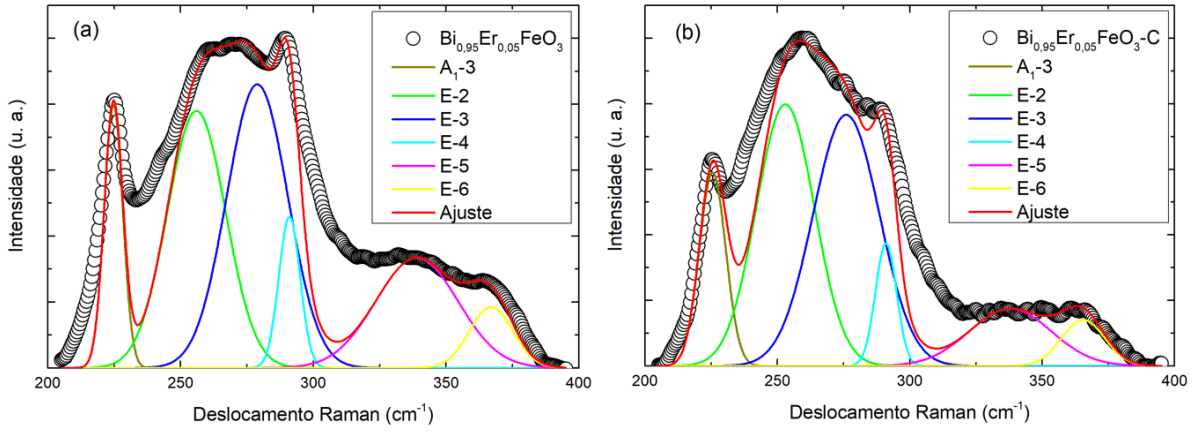


Figura 7.9: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

7.2.3 Região espectral entre 850 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}

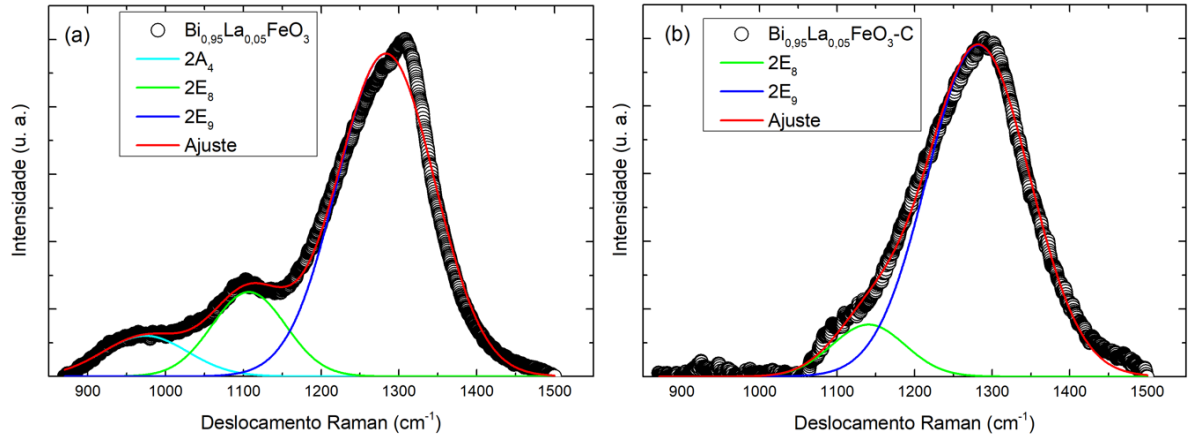


Figura 7.10: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

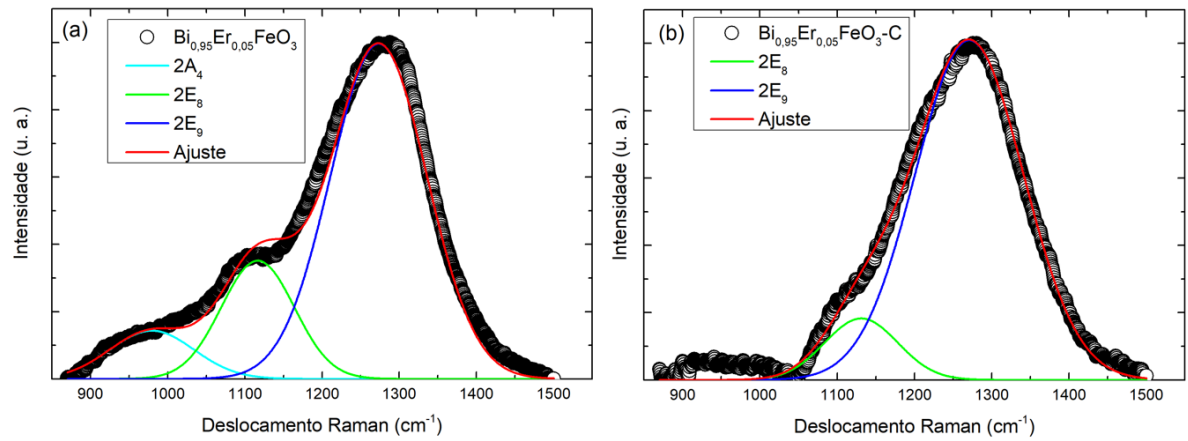


Figura 7.11: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

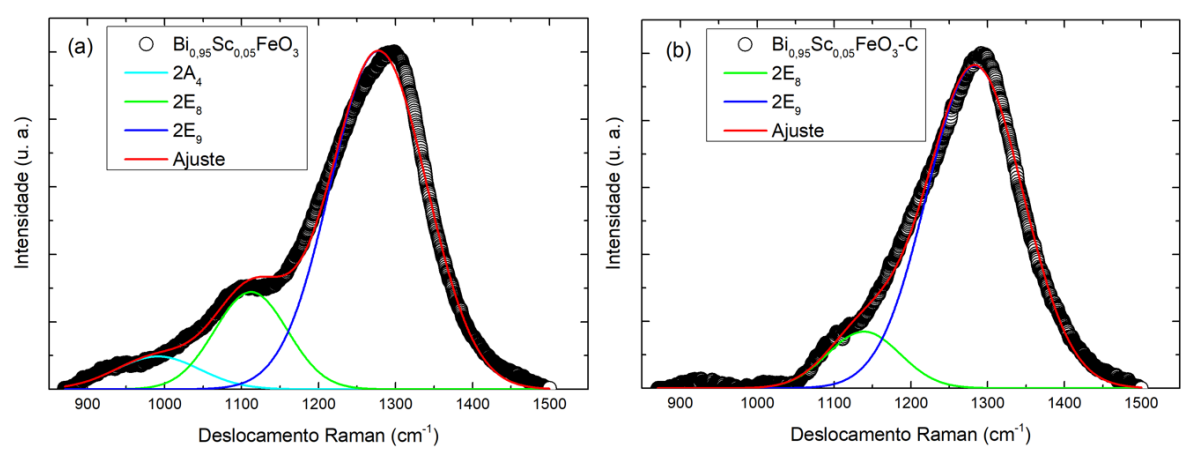


Figura 7.12: Ajustes Gaussianos dos espectros Raman da amostra $\text{Bi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{FeO}_3$ depois de: (a) *Fast Firing* e (b) criomoagem.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Li, M. Zhang, M. Rong, and W. Ruan, “Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 8, pp. 3938–3943, 2014.
- [2] H. S. Nalwa, *Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications*. CRC Press, 1995.
- [3] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, “Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride),” *Polymer Journal*, vol. 3, no. 5, pp. 600–610, 1972.
- [4] J. Lando, H. Olf, and A. Peterlin, “Nuclear magnetic resonance and x-ray determination of the structure of poly (vinylidene fluoride),” *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, vol. 4, no. 4, pp. 941–951, 1966.
- [5] P. Sajkiewicz, A. Wasiak, and Z. Gocłowski, “Phase transitions during stretching of poly (vinylidene fluoride),” *European polymer journal*, vol. 35, no. 3, pp. 423–429, 1999.
- [6] M. C. Branciforti, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, and R. Gregorio Jr, “New technique of processing highly oriented poly (vinylidene fluoride) films exclusively in the β phase,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, no. 19, pp. 2793–2801, 2007.
- [7] G. Davis, J. McKinney, M. Broadhurst, and S. Roth, “Electric-field-induced phase changes in poly (vinylidene fluoride),” *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 10, pp. 4998–5002, 1978.
- [8] D. Das Gupta and K. Doughty, “Changes in x-ray diffraction patterns of polyvinylidene fluoride due to corona charging,” *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 9, pp. 585–587, 1977.
- [9] M. Sharma, G. Madras, and S. Bose, “Process induced electroactive β -polymorph in pvdf: effect on dielectric and ferroelectric properties,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 28, pp. 14792–14799, 2014.
- [10] L. Yang, J. Qiu, K. Zhu, H. Ji, Q. Zhao, M. Shen, and S. Zeng, “Effect of rolling temperature on the microstructure and electric properties of β -polyvinylidene fluoride films,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 18, pp. 15957–15965, 2018.

- [11] S. J. Parikh, K. W. Goyne, A. J. Margenot, F. N. Mukome, and F. J. Calderón, “Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy,” in *Advances in agronomy*, vol. 126, pp. 1–148, Elsevier, 2014.
- [12] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976.
- [13] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [14] J.-M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, “Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [15] L. Martin, S. Crane, Y. Chu, M. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, “Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434220, 2008.
- [16] D. C. Arnold, “Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO₃ ceramics: A review,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 62, no. 1, pp. 62–82, 2015.
- [17] G. Yuan, K. Baba-Kishi, J.-M. Liu, S. Wing Or, Y. Wang, and Z. Liu, “Multiferroic properties of single-phase Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ lead-free ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 10, pp. 3136–3139, 2006.
- [18] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K. Andersen, and I. Troyanchuk, “Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese,” *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1, pp. s1040–s1042, 2002.
- [19] V. Gaikwad and S. Acharya, “Investigation of spin phonon coupling in BiFeO₃ based system by Fourier transform infrared spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 19, p. 193901, 2013.
- [20] M. Kumar, M. Arora, S. Chauhan, and S. Joshi, “Raman spectroscopy probed spin-two phonon coupling and improved magnetic and optical properties in Dy and Zr substituted BiFeO₃ nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 236–242, 2017.
- [21] Y. Yang, J. Sun, K. Zhu, Y. Liu, J. Chen, and X. Xing, “Raman study of BiFeO₃ with different excitation wavelengths,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, no. 1, pp. 171–174, 2009.
- [22] P. S. Mocherla, C. Karthik, R. Ubic, M. Ramachandra Rao, and C. Sudakar, “Effect of microstrain on the magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 132409, 2014.
- [23] K. Uchino, “The development of piezoelectric materials and the new perspective,” in *Advanced Piezoelectric Materials*, pp. 1–92, Elsevier, 2017.
- [24] G. H. Haertling, “Ferroelectric ceramics: History and technology,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 1999.

- [25] S. R. Moheimani and A. J. Fleming, *Piezoelectric transducers for vibration control and damping*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [26] H. Kawai, “The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride),” *Japanese journal of applied physics*, vol. 8, no. 7, p. 975, 1969.
- [27] A. Lovinger *et al.*, “Developments in crystalline polymers,” *Applied Science, London*, vol. 1, pp. 195–273, 1982.
- [28] H. M. Correia and M. M. Ramos, “Quantum modelling of poly (vinylidene fluoride),” *Computational Materials Science*, vol. 33, no. 1-3, pp. 224–229, 2005.
- [29] R. Gregorio, Jr and M. Cestari, “Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride),” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 32, no. 5, pp. 859–870, 1994.
- [30] V. J. Gomes da Silva Sencadas, “Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE),” Master’s thesis, Universidade do Minho, 2005.
- [31] R. Whatmore, “Ferroelectric materials,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pp. 1–1, Springer, 2017.
- [32] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, “Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films,” *Polymer testing*, vol. 26, no. 1, pp. 42–50, 2007.
- [33] V. Sencadas, R. Gregorio Jr, and S. Lanceros-Méndez, “ α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch,” *Journal of Macromolecular Science®*, vol. 48, no. 3, pp. 514–525, 2009.
- [34] A. Salimi and A. Yousefi, “Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films,” *Polymer Testing*, vol. 22, no. 6, pp. 699–704, 2003.
- [35] J. Gomes, J. S. Nunes, V. Sencadas, and S. Lanceros-Méndez, “Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly (vinylidene fluoride),” *Smart Materials and Structures*, vol. 19, no. 6, p. 065010, 2010.
- [36] J. Humphreys, I. Ward, E. Nix, J. McGrath, and T. Emi, “A study of the drawing behavior of polyvinylidene fluoride,” *Journal of applied polymer science*, vol. 30, no. 10, pp. 4069–4079, 1985.
- [37] T. H. Kim, K. Y. Jee, and Y. T. Lee, “The improvement of water flux and mechanical strength of PVDF hollow fiber membranes by stretching and annealing conditions,” *Macromolecular Research*, vol. 23, no. 7, pp. 592–600, 2015.
- [38] A. Kaito, K. Nakayama, and H. Kanetsuna, “Hot rolling and quench rolling of ultrahigh molecular weight polyethylene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, no. 3, pp. 1207–1220, 1983.

- [39] I. Hay and A. Keller, “A study on orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture,” *Journal of Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 41–51, 1966.
- [40] A. Keller and D. Pope, “Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene,” *Journal of Materials Science*, vol. 6, no. 6, pp. 453–478, 1971.
- [41] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, and H. Musa, *Manufacturing Engineering and Technology Sixth Edition*. Prentice Hall, 2010.
- [42] R. de Souza Oliveira, “Análise da fabricação de fio retangular de cobre eletrolítico, com seção de 3, 5x8, 8 mm a partir de vergalhão cilíndrico de diâmetro 8 mm,” Master’s thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [43] P. R. Cetlin and H. Helman, *Fundamentos da conformação mecânica dos metais*. Artliber Editora, 2005.
- [44] F. A. Rego R, “Influências à conformação.” University Lecture.
- [45] E. Breciani Filho, I. Silva, G. Batalha, and S. Button, *Conformação plástica dos metais*. São Paulo: EPUSP, 2011.
- [46] L. Cótica, F. Estrada, V. Freitas, G. Dias, I. Santos, J. Eiras, and D. Garcia, “Ferroic states in la doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 11, p. 114105, 2012.
- [47] M. Bibes and A. Barthélémy, “Towards a magnetoelectric memory,” *Nature materials*, vol. 7, no. 6, pp. 425–426, 2008.
- [48] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics*, vol. 2, p. 20, 2009.
- [49] S. Banerjee and A. Tyagi, *Functional materials: preparation, processing and applications*. Elsevier, 2011.
- [50] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, 1990.
- [51] M. Čebela, D. Zagorac, K. Batalović, J. Radaković, B. Stojadinović, V. Spasojević, and R. Hercigonja, “BiFeO₃ perovskites: a multidisciplinary approach to multiferroics,” *Ceramics international*, vol. 43, no. 1, pp. 1256–1264, 2017.
- [52] E. A. Volnistem, J. M. Leonardo, V. S. Silva, D. M. Silva, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO₃ nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain,” *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.
- [53] E. Azzolini Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto BiFeO₃,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2017.

- [54] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. Tiwary, "Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials," *International Materials Reviews*, vol. 66, no. 7, pp. 493–532, 2021.
- [55] E. A. Volnistem, L. Macková, R. F. Muniz, F. R. Estrada, S. M. de Nóbrega, G. S. Dias, V. F. Freitas, L. F. Cótica, and I. A. dos Santos, "On the effects of dislocations on the magnetism of BiFeO₃ nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161421, 2021.
- [56] J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebu, S. Cai, S.-G. Eriksson, L. Börjesson, and C. S. Knee, "Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO₃: insights from raman spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 86, no. 18, p. 184422, 2012.
- [57] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [58] J. Wei, C. Wu, Y. Liu, Y. Guo, T. Yang, D. Wang, Z. Xu, and R. Haumont, "Structural distortion, spin-phonon coupling, interband electronic transition, and enhanced magnetization in rare-earth-substituted bismuth ferrite," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 15, pp. 8964–8974, 2017.
- [59] H. Singh and K. Yadav, "Structural, dielectric, vibrational and magnetic properties of Sm doped BiFeO₃ multiferroic ceramics prepared by a rapid liquid phase sintering method," *Ceramics International*, vol. 41, no. 8, pp. 9285–9295, 2015.
- [60] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [61] P. Atkins and J. PAULA, "Físico-química, 6ª edição," *Tradução: Macedo, H., LTC SA, Rio de Janeiro*, 1999.
- [62] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences (AnTs) *, Wiley, 2004.
- [63] G. M. de Oliveira, *Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional*. Bookman Editora, 2009.
- [64] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [65] T. P. Rodrigues, *Espectroscopia vibracional, técnicas fototérmicas e quimiométricas para caracterização físico-química de diesel e combustíveis alternativos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [66] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011.
- [67] J. Bates, "Fourier transform spectroscopy," *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 4, no. 2, pp. 73–84, 1978.

- [68] L. Macková, “Vibrational spectroscopy of the mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2018.
- [69] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons, 2013.
- [70] J. P. Kenney and A. Gorzsás, “Applications of Fourier-transform Infrared Spectroscopy in Geomicrobiology,” *Analytical Geomicrobiology*, p. 288, 2019.
- [71] A. G. Bell, “ART. XXXIV.—on the Production and Reproduction of Sound by Light,” *American Journal of Science (1880-1910)*, vol. 20, no. 118, p. 305, 1880.
- [72] M. Veingerov, “Eine Methode der Gasanalyse beruhend auf dem optisch-akustischen Tyndall- Röntgeneffekt,” in *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 19, p. 687, 1938.
- [73] J. Parker, “Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique,” *Applied optics*, vol. 12, no. 12, pp. 2974–2977, 1973.
- [74] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Photoacoustic effect with solids: a theoretical treatment,” *Sci*, vol. 190, no. 4214, pp. 556–557, 1975.
- [75] M. G. Rockley, “Fourier-transformed infrared photoacoustic spectroscopy of polystyrene film,” *Chemical Physics Letters*, vol. 68, no. 2-3, pp. 455–456, 1979.
- [76] M. L. Baesso, *Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica no estudo de vidros especiais e metafosfato de ferro*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [77] J. F. McClelland, “Photoacoustic spectroscopy,” *Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 89–105, 1983.
- [78] N. Cella, *Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [79] L. E. R. Nuglisch, “Espectroscopia fotoacústica para determinar a taxa de propagação e a distribuição de medicamentos na unha humana,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [80] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand, “Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals,” *Journal of applied physics*, vol. 54, no. 5, pp. 2383–2391, 1983.
- [81] F. A. McDonald and G. C. Wetsel Jr, “Generalized theory of the photoacoustic effect,” *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 4, pp. 2313–2322, 1978.
- [82] P. Poulet, D. Cahen, and S. Malkin, “Photoacoustic detection of photosynthetic oxygen evolution from leaves. Quantitative analysis by phase and amplitude measurements,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, vol. 724, no. 3, pp. 433–446, 1983.
- [83] C. Raman, “A new type of optical radiation,” *Indian J. Phys*, p. 387, 1928.

- [84] M. R. Jaciele, *Estudos de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas BaTiO₃-NaNbO₃*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [85] R. Carvalho Oliveira, “Estudo de cerâmicas de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ sintetizadas sob condições extremas,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2019.
- [86] M. H. Tabacniks *et al.*, “Conceitos básicos da teoria de erros,” *Instituto de Física da Universidade de São Paulo*, 2003.
- [87] X. Cai, T. Lei, D. Sun, and L. Lin, “A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR,” *RSC advances*, vol. 7, no. 25, pp. 15382–15389, 2017.
- [88] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio, “Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy,” *Journal of membrane science*, vol. 210, no. 2, pp. 315–329, 2002.
- [89] M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, “Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride),” *Macromolecules*, vol. 8, no. 2, pp. 158–171, 1975.
- [90] Z.-X. Huang, M.-M. Wang, Y.-H. Feng, and J.-P. Qu, “ β -phase formation of polyvinylidene fluoride via hot pressing under cyclic pulsating pressure,” *Macromolecules*, vol. 53, no. 19, pp. 8494–8501, 2020.
- [91] P. Martins, C. M. Costa, M. Benelmekki, G. Botelho, and S. Lanceros-Mendez, “On the origin of the electroactive poly (vinylidene fluoride) β -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 8, pp. 2807–2811, 2012.
- [92] E. Brunengo, G. Luciano, G. Canu, M. Canetti, L. Conzatti, M. Castellano, and P. Stagnaro, “Double-step moulding: An effective method to induce the formation of β -phase in PVDF,” *Polymer*, vol. 193, p. 122345, 2020.
- [93] P. Chandra Sati, M. Arora, S. Chauhan, S. Chhoker, and M. Kumar, “Structural, magnetic, and optical properties of Pr and Zr codoped BiFeO₃ multiferroic ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 9, p. 094102, 2012.
- [94] G. S. Rao, C. Rao, and J. Ferraro, “Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho-chromites,-manganites and-ferrites,” *Applied Spectroscopy*, vol. 24, no. 4, pp. 436–445, 1970.
- [95] D. P. Dutta, B. P. Mandal, R. Naik, G. Lawes, and A. K. Tyagi, “Magnetic, ferroelectric, and magnetocapacitive properties of sonochemically synthesized Sc-doped BiFeO₃ nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 5, pp. 2382–2389, 2013.
- [96] H. Fki, M. Koubaa, L. Sicard, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou, and S. Ammar-Merah, “Influence of Y doping on structural, vibrational, optical and magnetic properties of BiFeO₃ ceramics prepared by mechanical activation,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 5, pp. 4139–4150, 2017.

- [97] H. M. Tütüncü and G. Srivastava, “Electronic structure and lattice dynamical properties of different tetragonal phases of BiFeO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 23, p. 235209, 2008.
- [98] D. Voll, A. Beran, and H. Schneider, “Variation of infrared absorption spectra in the system $\text{Bi}_2\text{Al}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ($x=0-4$), structurally related to mullite,” *Physics and chemistry of minerals*, vol. 33, no. 8, pp. 623–628, 2006.
- [99] S. Gupta, R. Medwal, S. P. Pavunny, D. Sanchez, and R. S. Katiyar, “Temperature dependent raman scattering and electronic transitions in rare earth SmFeO_3 ,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 4, pp. 4198–4203, 2018.
- [100] M. Połomska, B. Hilczer, I. Szafraniak-Wiza, A. Pietraszko, and B. Andrzejewski, “Xrd, raman and magnetic studies of $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solution obtained by mechanochemical synthesis,” *Phase Transitions*, vol. 90, no. 1, pp. 24–33, 2017.
- [101] M. Eledath and M. Chandran, “Raman study of BiFeO_3 nanostructures using different excitation wavelengths: Effects of crystallite size on vibrational modes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p. 111060, 2022.
- [102] Y. Yang, L. Bai, K. Zhu, Y. Liu, S. Jiang, J. Liu, J. Chen, and X. Xing, “High pressure raman investigations of multiferroic BiFeO_3 ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 38, p. 385901, 2009.