



Instrumentação para o Estudo do Efeito Eletrocalórico e da Eletroestrição

Bolsista

João Pedro Valeriano Miranda
Estudante de Física
Universidade de Brasília

Orientador

Alexandre Magnus Gomes Carvalho / LNLS

Co-orientador

Lucas Soares de Oliveira Paixão / LNLS



CNPEM
Centro Nacional de Pesquisa
em Energia e Materiais

**28º Programa de Bolsas de Verão do CNPEM - Centro Nacional de
Pesquisa em Energia e Materiais**

Relatório técnico-científico apresentado como requisito parcial exigido
aos bolsistas.

**Instrumentação para o Estudo do Efeito
Eletrocalórico e da Eletroestrição**

Bolsista

João Pedro Valeriano Miranda
Estudante de Física
Universidade de Brasília

Orientador

Alexandre Magnus Gomes Carvalho
LNLS / XDR1

Co-orientador

Lucas Soares de Oliveira Paixão
LNLS / XRD1

Campinas, SP, 2019

Agradecimentos

Primeiramente, preciso agradecer a meus pais, Rogério e Renata, e meu irmão, Paulo, pelo constante apoio para que eu me dedicasse a meus estudos e seguisse até onde estes me levassem.

Agradeço a meus orientadores, Alexandre e Lucas, pela paciência, pelas sugestões, ideias, e constantes discussões. Agradeço, também, à Vanessa, da XRD1, por todo o trabalho com a instrumentação do meu projeto para as medidas de eletroestrição, e por todas as explicações, dicas e sugestões. De modo geral, agradeço a toda a equipe da XRD1 pelo acolhimento, pela simpatia, e pelas constantes risadas. Agradeço também à Flávia, pelas sugestões quando não sabia o que fazer, e também pela doação da amostra utilizada para experimentos. Preciso fazer um agradecimento muito especial ao Maurício, do GAE, pelas incríveis habilidade, paciência e dedicação, ele foi de imensa ajuda com a parte eletrônica do projeto.

Não poderia deixar de agradecer aos outros bolsistas. Conheci pessoas incríveis, de quem lembrei para sempre, cuja companhia foi de extrema importância em tornar o programa muito mais especial.

Agradeço também à Mari, minha namorada e, mais importante, melhor amiga, com quem conversei todos os dias. Obrigado pelo carinho e pelo apoio constante.

Agradeço também a meus orientadores na UnB, Ivan e Olavo, por todas as oportunidades, pelo apoio, pela confiança, por me inspirarem a fazer o melhor possível.

Por último, mas de modo algum menos importante, lembro de meus amigos em Brasília, muito especiais, que estão sempre comigo.

Resumo

O presente relatório apresenta o início do desenvolvimento de instrumentação para estudo dos efeitos eletrocalórico e de eletroestrição em amostras de PVDF e PMN–10PT, por parte dos grupos de pesquisa da linha XRD1 e Laboratório de Materiais i-Calóricos (LMic), do LNLS, no CNPEM. Foram realizadas tentativas de medidas diretas do efeito eletrocalórico, com um termopar diretamente acoplado às amostras, porém não foi observada nenhuma variação de temperatura com a aplicação dos campos elétricos. Foi desenvolvido o protótipo de um circuito de Sawyer–Tower modificado para medição de polarização, que precisa ser melhorado para operar com as amostras de baixa capacitância, mas que permitirá medidas indiretas de variações de temperatura e entropia relacionadas ao efeito eletrocalórico. Foram também realizadas medidas de eletroestrição via difração de raios X com variação do campo elétrico, utilizando a linha de luz XRD1, obtendo pequenos valores de deformação relativa para o PVDF.

Palavras-Chave: *Efeito Eletrocalórico, Eletroestrição, Difração de Raios X, Luz Síncrotron.*

Abstract

This report presents the beginning of instrumentation development for the study the electrocaloric effect and the electrostriction of samples of PVDF and PMN–10PT, by the research groups of the XRD1 beamline and the i-Caloric Materials Lab (LMiC), at LNLS, at CNPEM. Attempts were made to measure electrocaloric effect directly, with a thermocouple directly attached to the samples, but no temperature variation was observed with the electric fields application. The prototype of a modified Sawyer–Tower circuit was developed to measure electric polarization, that still needs improvements to operate with the low capacitance samples, and will allow indirect measurements of temperature and entropy variations related to the electrocaloric effect. Electrostriction measurements were made through X ray diffraction with changing electric fields, and small strain results were obtained for the PVDF.

Keywords: *Electrocaloric Effect, Electrostriction, Synchrotron X-Ray Diffraction.*

Índice

Agradecimentos	1
Resumo	2
Abstract	3
1 Introdução	8
1.1 O Efeito Eletrocalórico	9
1.1.1 Breve História do Efeito Eletrocalórico	11
1.1.2 Formulação Teórica	12
1.2 A Eletroestrição	13
2 Efeito Eletrocalórico	16
2.1 Métodos e Materiais	18
2.2 Possível Influência do Campo Elétrico Sobre o Termopar	20
2.3 Resultados e Discussões	24
2.4 Medidas de polarização: Circuito de Sawyer–Tower Modificado	26
3 Eletroestrição	30
3.1 Métodos e Materiais	31
3.2 Refinamento de Dados de Difração de Raios X	33
3.3 Cálculo do Parâmetro de Rede a Partir da Indexação dos Picos de Difração	39
3.4 Distribuição do Campo Elétrico Sobre a Amostra	41
3.5 Resultados e Discussões	44
3.5.1 Transição de Fase Induzida por Campo Elétrico	50

4 Conclusão **52**

Referências **53**

Lista de Figuras

1	Ciclo de refrigeração eletrocalórico.	10
2	Esquema da difração de Bragg.	15
3	Difração de Raios X do PVDF, para diferentes temperaturas, durante aquecimento e resfriamento.	17
4	(a) Porta amostras, usinado em teflon. (b) Montagem com termopar para medida do efeito eletrocalórico. . .	19
5	Cabines de segurança e equipamentos para medidas de efeito eletrocalórico.	19
6	Campo elétrico sobre dielétrico para um capacitor de placas paralelas.	22
7	Variação da Temperatura e do Campo Elétrico ao longo do tempo. Campo com variações de (a) 0.17 kV/mm, (b) 0.33 kV/mm, (c) 0.83 kV/mm, (d) 1.6 kV/mm. . .	23
8	Circuito de Sawyer–Tower modificado, para medida de polarização.	27
9	Polarização do PMN–10PT em função do campo elétrico aplicado.	30
10	Montagem na linha de luz XDR1 para medidas de electroestrição.	32
11	Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.	37
12	Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.	38
13	Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.	40

14	Simulação de distribuição do campo elétrico sobre amostra de PVDF.	43
15	Simulação de distribuição do campo elétrico sobre amostra de PMN–10PT.	43
16	Parâmetros de rede a , b e c do PVDF, em função do campo elétrico aplicado.	45
17	Parâmetros de rede a , b e c do PVDF após tratamento térmico, em função do campo elétrico aplicado.	46
18	Parâmetro de rede PMN–10PT, em função do campo elétrico aplicado, calculado a partir do refinamento dos dados pelo método de Rietveld.	48
19	Parâmetro de rede PMN–10PT, em função do campo elétrico aplicado, calculado a partir da indexação dos picos de difração.	50
20	Variação dos picos de difração do PMN–10PT com a influência do campo elétrico.	51

Lista de Tabelas

1	Correlações entre flutuações nas medidas do termopar e o campo elétrico aplicado.	22
2	Diminuição do fator R_{wp} e do χ^2 com o refinamento dos dados de difração de raios X o PVDF, sob 1500 V. . . .	36
3	Fator R_{wp} e χ^2 para os refinamentos dos dados de difração do PVDF.	47
4	Fator R_{wp} e χ^2 para os refinamentos dos dados de difração do PVDF após tratamento térmico.	47

1 Introdução

Atualmente, a grande maioria dos dispositivos de refrigeração opera através de ciclos de compressão/descompressão de gases relacionados à destruição da camada de ozônio e ao efeito estufa, consequentemente contribuindo para o aquecimento global. Pensando em alternativas ecológicamente sustentáveis, investigam-se, hoje, opções baseadas em tecnologias de estado sólido, estudando efeitos que podem ser chamados i-calóricos [1], relacionados a variações de temperatura e entropia de um material, dada a aplicação de um campo externo, denotado genericamente pelo “i-”. Este “i-” está relacionado às variáveis termodinâmicas intensivas, os campos externos aplicados, podendo estes serem mecânicos, magnéticos, ou elétricos, associados, respectivamente, aos efeitos chamados mecanocalórico, magnetocalórico, e eletrocalórico.

O presente trabalho, realizado durante o 28º Programa de Bolsas de Verão do CNPEM, tem como objetivo iniciar o desenvolvimento da instrumentação para o estudo de efeitos relacionados à aplicação de fortes campos elétricos, como o efeito eletrocalórico, que apresenta a possibilidade de desenvolvimento de novas tecnologias de refrigeração, dados a relativa facilidade e o baixo custo de se gerar campos elétricos intensos, especialmente se tratando de ambientes pequenos o suficiente.

O estudo do efeito eletrocalórico tem o intuito de complementar as atividades do Laboratório de Materiais i-Calóricos¹ (LMiC), localizado no CNPEM, que já trabalha com os efeitos magnetocalórico e mecanocalórico. Este Laboratório está associado à linha de luz síncrotron XRD1² (Difração de Raios X em Policristais), do Laboratório Nacional

¹<http://i-cmlab.blogspot.com/>

²<https://www.lnls.cnpm.br/linhas-de-luz/xrd1/overview/>

de luz Síncrotron (LNLS), também localizado no CNPEM.

A XRD1 será utilizada para o estudo de outro efeito associado à interação de materiais em estado sólido com fortes campos elétricos, a eletroestrição. Esta se trata da deformação de um material, dado o movimento dos íons na estrutura de um material, forçado pelo campo elétrico, esticando ou comprimindo o material na direção do campo aplicado. É um efeito especialmente interessante para o desenvolvimento de pequenos atuadores para sistemas elétricos [2, 3], que poderá ser estudado com boa precisão, dada a possibilidade de se utilizar luz síncrotron.

O estabelecimento da instrumentação para facilitação de medidas de eletroestrição é interessante, também, porque permite que seja estudada, no futuro, a possível relação da eletroestrição de um material com sua resposta eletrocalórica, talvez sugerindo mecanismos para uma modelagem teórica completa do efeito eletrocalórico em termos do comportamento dos íons na estrutura interna do material.

1.1 O Efeito Eletrocalórico

O efeito eletrocalórico, esperado em materiais dielétricos, é definido pela variação isotérmica da entropia, ou pela variação adiabática da temperatura do material, dada a aplicação ou retirada de campo elétrico [4]. Para aplicações em tecnologias de refrigeração, é interessante a variação de temperatura do material, obtida a partir da aplicação/retirada de campo elétrico (e a consequente variação na direção contrária, dada a retirada do campo) de modo idealmente adiabático, ou seja, na prática, variando o campo elétrico aplicado o mais rápido possível, de modo que o material não troque calor com o ambiente durante a variação do

campo.

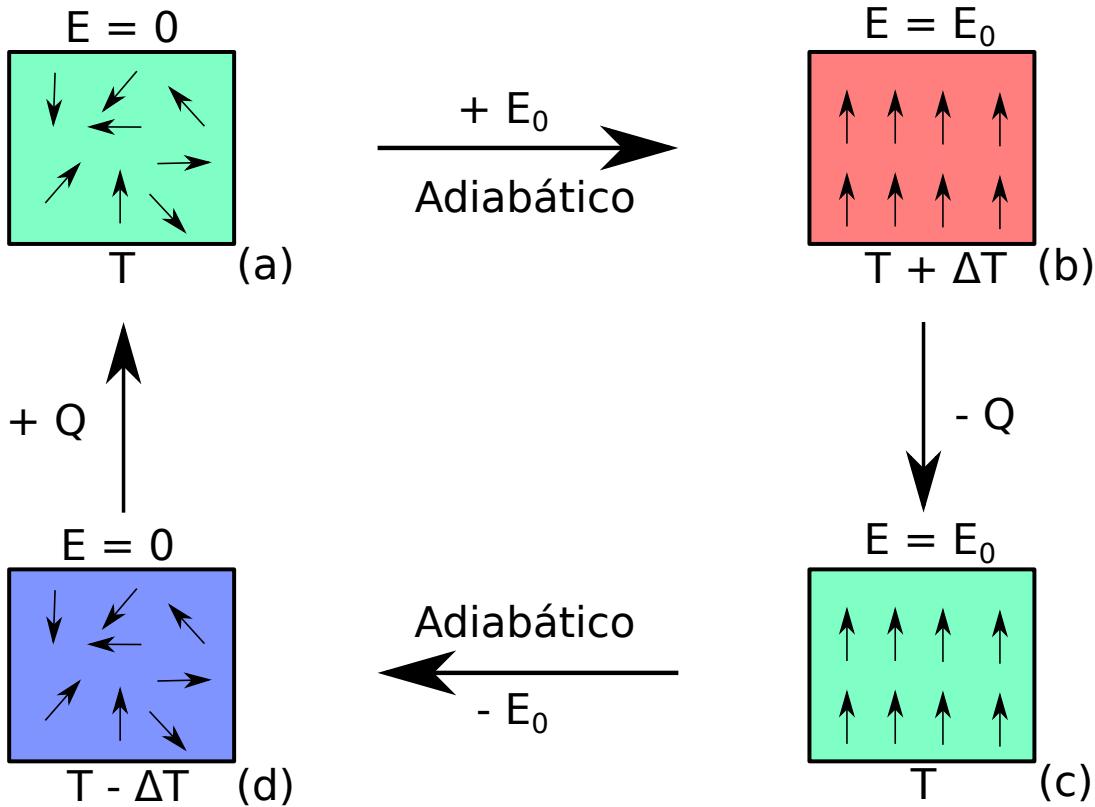


Figura 1: Ciclo de refrigeração eletrocalórico.

Intercalando a aplicação e a retirada do campo com a termalização isoelétrica (com campo elétrico aplicado constante) do material, ora com a fonte quente (ambiente externo), ora com a fonte fria (ambiente a ser resfriado), temos o ciclo de um refrigerador eletrocalórico, como apresentado na Figura 1, onde, de início (a), temos o material a temperatura ambiente. Aplica-se o campo elétrico, e temos o aquecimento do material em (b), e sua polarização dada pelo campo. O material termaliza com o ambiente e retorna a sua temperatura inicial em (c). Retirando, então, o campo elétrico, observamos o resfriamento do material, com sua despolarização em (d). Interagindo com outro ambiente,

o material aquece até sua temperatura inicial, resfriando este ambiente, e assim o ciclo continua.

1.1.1 Breve História do Efeito Eletrocalórico

Há uma certa dificuldade em definir a ordem dos fatos na história do efeito eletrocalórico, como é explicado em [5], que aponta Kobeko e Kurchatov como primeiros a apresentar resultados de efeito eletrocalórico, em 1930, após experimentos com sal de La Rochelle. Porém, como se pode ver na análise do mesmo material, feita por Wiseman [6], mais de 30 anos depois, a máxima variação de temperatura obtida, com a aplicação um campo elétrico de cerca de 100 kV/m, foi da ordem de 10^{-3} K. Dada a baixíssima intensidade do efeito, este não recebeu muita atenção por muitos anos.

Em 2006, no entanto, Mischenko apresentou a medida de um chamado efeito eletrocalórico *gigante* [7], com uma variação de temperatura de cerca de 12 K. Este resultado, impressionante comparado ao histórico de efeitos eletrocalóricos diminutos, foi de grande incentivo para o desenvolvimento da área de pesquisa, estimulando especialmente o estudo de efeito eletrocalórico em filmes finos, uma vez que ele usou uma amostra deste tipo, que, dada sua espessura, permite a aplicação de campos elétricos de alta intensidade, utilizando voltagens consideravelmente baixas, facilitando a realização desse tipo de medida. O impacto do trabalho de Mischenko é facilmente percebido. Com uma rápida busca no *Google Scholar* por “electrocaloric effect”, vemos a quantidade de artigos publicados no tema saltar de 611, antes de 2006, para 2920, de 2006 até hoje, um número quase cinco vezes maior.

1.1.2 Formulação Teórica

Como mencionado em [8], ainda não temos uma formulação microscópica bem consolidada do efeito eletrocalórico, apesar de existirem formulações quânticas para a polarização que permitem a modelagem de sistemas cristalinos, dielétricos ou ferroelétricos [9]. Porém, o efeito é bem descrito macroscopicamente, do ponto de vista termodinâmico.

Como pode ser visto em [1], partindo de relações entre a energia interna e a energia livre de Gibbs de um sistema, é possível deduzir expressões para a variação isotérmica da entropia, e para a variação adiabática da temperatura do sistema, dados diferentes pares generalizados de variáveis, uma delas relacionada ao campo aplicado, e a outra sendo a chamada grandeza conjugada. No caso do efeito eletrocalórico, estas variáveis são o campo elétrico e a polarização elétrica, e as variações de temperatura e entropia, neste caso, são dadas pelas Equações (1) e (2), que podem ser inferidas de [1], e são deduzidas explicitamente para o caso eletrocalórico em [8].

$$\Delta T_{EC} = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

$$\Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

O subíndice EC em ΔT_{EC} indica que a variação de temperatura está relacionada ao Efeito Eletrocalórico, e T em ΔS_T indica a constância da temperatura T durante a variação da entropia. ρ é a densidade do material, C_E é a capacidade térmica, P é a polarização elétrica e E é o campo elétrico, e portanto E_1 e E_2 são os valores inicial e final do

campo elétrico aplicado. O subíndice E fora dos parênteses indicam que a derivada parcial deve ser aplicada num ponto de campo elétrico constante.

Note que a Equação (1) exibe a possibilidade de uma medida indireta do efeito eletrocalórico, permitindo o cálculo da variação de temperatura através de medidas de polarização do material. No presente trabalho, a ideia inicial era trabalhar somente com medidas diretas da variação de temperatura, dada sua simplicidade, não dependendo de medidas de polarização. Porém, tivemos a chance de desenvolver um protótipo de circuito para medida de polarização. A princípio, esperamos resultados próximos para medidas diretas e indiretas da variação de temperatura, com exceção do caso especial dos materiais chamados ferroelétricos relaxores [10] (uma adaptação de *relaxor ferroelectrics*, do inglês). Relaxores são ferroelétricos que apresentam grande resposta de eletroestrição, e medidas indiretas de efeito eletrocalórico nestes materiais tendem a subestimar a variação de temperatura. A discrepância no caso de materiais relaxores está associada ao estado de não-equilíbrio desses materiais [4], o que implica na invalidez das Equações (1) e (2).

1.2 A Eletroestrição

A eletroestrição é um fenômeno eletromecânico esperado em qualquer material dielétrico, referindo-se à geração de uma deformação mecânica na estrutura de um material, dada a aplicação de um campo elétrico, que induz uma polarização, literalmente deslocando os íons e, consequentemente, deformando o material. Matematicamente, a deformação relativa gerada – definida como

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d}, \quad (3)$$

sendo d uma distância característica da estrutura do material, e então Δd a variação dessa distância – é proporcional ao quadrado da polarização, e pode ser paralela à direção do campo aplicado, mas pode ser descrita, de forma mais geral, através de tensores:

$$\epsilon_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l, \quad (4)$$

sendo ϵ_{ij} a deformação induzida, P_i a polarização, e Q_{ijkl} o coeficiente de eletroestrição, ou, simplesmente, a eletroestrição, representada por um tensor de quarta ordem, de modo que, contraído com os vetores de polarização, gera um tensor de segunda ordem, com forma semelhante à de um tensor de estresse (pressão e cisalhamento).

Há diferentes maneiras de medir os termos da eletroestrição Q_{ijkl} , como aquelas descritas em [11]. Um exemplo, utilizado em [12], obtendo bons resultados, é através da razão entre a deformação e o quadrado da polarização, calculando a deformação a partir dos parâmetros de rede do material, obtidos via difração de raios X, comparando os padrões de difração, para o material em condições normais, e sobre estresse externo, nesse caso dado pela aplicação de um campo elétrico.

Os parâmetros de rede de um material, dados pelas distâncias interratômicas na estrutura cristalina, podem ser calculados, de acordo com a simetria do material, a partir das distâncias d entre os diferentes planos de reflexão na estrutura do material, definidos por seus respectivos índices de Miller, que nos dão a inclinação dos planos com relação à rede. As distâncias interplanares d podem ser obtidas a partir da Lei de Bragg, que nos diz as condições para a ocorrência de interferências

construtivas do feixe de raios X difratado pelo material.

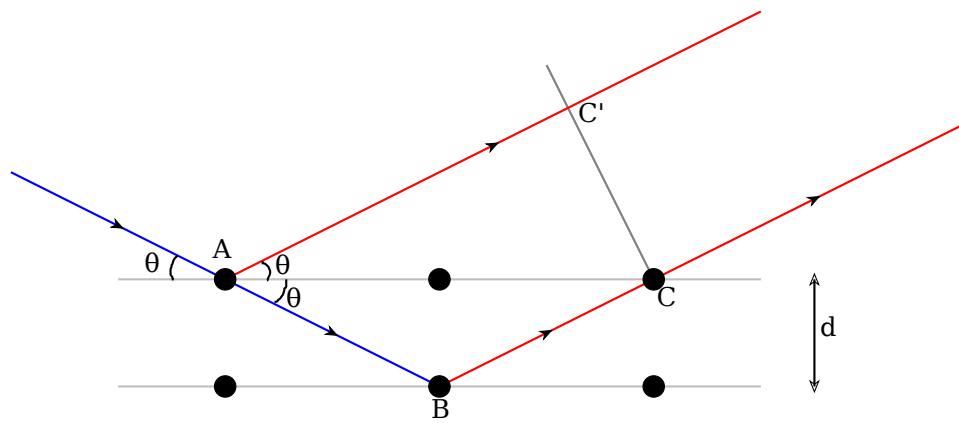


Figura 2: Esquema da difração de Bragg.³

As interferências construtivas implicam nos picos visualizados no padrão de difração de raios X de um material. A Lei de Bragg é dada por

$$n\lambda = 2d \sin(\theta), \quad (5)$$

onde θ , o chamado ângulo de Bragg, é o ângulo de incidência do feixe de raios X com relação ao plano cristalino, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, e n é um número inteiro. De modo intuitivo, para que haja interferência construtiva, dada pela interferência de ondas eletromagnéticas em fase, a diferença no comprimento do caminho percorrido por ondas refletidas por diferentes planos cristalinos de uma mesma família (mesma inclinação com relação à rede) ($ABC - AC'$, na

³M. Hadjiantonis [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]. Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0a/Bragg%27s_law.svg

Figura 2), deve ser múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, e é trigonometricamente fácil ver que o comprimento de ABC é dado por $2d \sin(\theta)$, obtendo assim a Equação (5).

2 Efeito Eletrocalórico

A princípio, desejávamos medir o efeito eletrocalórico diretamente, utilizando amostras de fluoreto de polivinilideno (PVDF) – pequenas amostras cilíndricas, com diâmetro em torno de 4.4 mm e altura em torno de 3.3 mm. O PVDF é um polímero conhecido por apresentar boas respostas tanto eletrocalóricas quanto eletroestrítivas, especialmente caso misturado com polímeros como TrFE e/ou CTFE [13]. Porém, como será apresentado, tivemos algumas dificuldades com o material uma vez que este não estava devidamente caracterizado.

Esperava-se que o PVDF, conhecido por apresentar diversas fases cristalinas, estivesse na chamada fase β , mais utilizada no estudo de efeitos elétricos devido a seu caráter ferroelétrico [14], caracterizado pela presença de dipolos elétricos naturais em sua estrutura interna. Porém, quando fizemos a caracterização do material, via difração de raios X, vimos que o PVDF estava, na verdade, na fase α , que não é eletricamente ativa como a β , e portanto não é a ideal para a medição dos efeitos que aqui nos interessam. Mesmo assim, foi tentada a medida do efeito eletrocalórico com esta amostra.

Em busca da temperatura de transição de fase do PVDF, fizemos várias medidas de difração de raios X, a 12 keV, utilizando a linha de luz XRD1, variando a temperatura da amostra, utilizando o *Oxford Instruments CryojetHT*. O resultado pode ser visto na Figura 3, onde, dada

a quantidade de curvas, foi aplicado um filtro passa baixa, mantendo apenas os termos com as 10% menores frequências, para melhor visualização. Para realização das medidas, cortamos uma amostra de PVDF em pequenos pedaços e colocamos num capilar de 1.5 mm de diâmetro, que é posicionado frente ao feixe de luz síncrotron, e gira durante a medida do padrão de difração, para melhor definição dos picos de difração do material em questão.

Posteriormente, conseguimos também uma única amostra de 0.9[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]–0.1[PbTiO₃] (PMN–10PT, niobato de magnésio e chumbo – titanato de chumbo), uma cerâmica, também conhecida por apresentar os efeitos desejados [15, 16]. A amostra era um bloco de dimensões 5.5 × 5.3 × 2.0 mm, que foi cortado paralelamente ao seu lado mais longo, formando fatias mais finas. Utilizando então as fatias mais finas, tentamos medir efeito eletrocalórico também para este material.

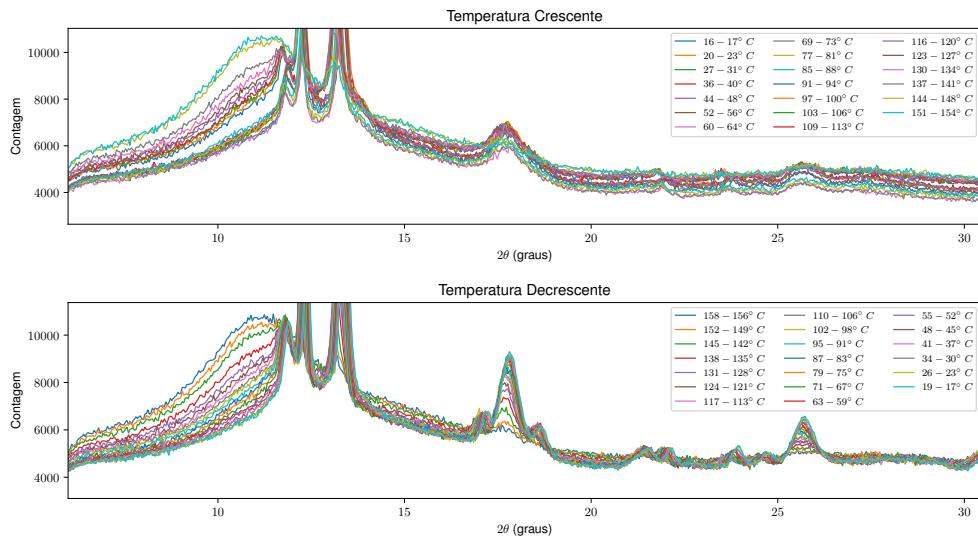


Figura 3: Difração de Raios X do PVDF, para diferentes temperaturas, durante aquecimento e resfriamento.

2.1 Métodos e Materiais

Para a medição do efeito eletrocalórico, foi primeiramente desenvolvido um porta amostras que facilitasse a aplicação do campo elétrico ao material a ser estudado.

Foi então usinado, em teflon, um porta amostras como o da Figura 4 (a), pensado de modo simples, com um vinco para posicionamento da amostra, e entradas para dois parafusos. Aos parafusos, seriam presos eletrodos para a aplicação da tensão e consequente geração do campo elétrico necessário para geração dos efeitos eletrocalórico e electroestritivo.

As medidas de efeito eletrocalórico, que não foram realizadas dentro da cabine experimental da linha de luz, precisaram ser feitas dentro de uma cabine metálica de segurança, com um sistema de intertravamento implementado pelo Grupo de Apoio em Eletrônica (GAE) do CNPEM. Deste modo, a fonte de alta tensão podia apenas ser acionada caso a cabine estivesse fechada, e que a fonte desligava automaticamente caso a cabine fosse aberta, uma vez que estávamos operando com tensões de até 5000 V.

As medidas foram feitas com a montagem da Figura 4 (b), dentro da cabine de segurança, utilizando um termopar tipo K (cromel–alumel), conectado a um controlador de temperatura *Lake Shore Cryotronics Model 335 Cryogenic Temperature Controller*⁴, para aquisição das medidas de temperatura. O controlador de temperatura ficava conectado a um computador através de um cabo de aquisição de dados, e com um *software* desenvolvido na XRD1, era possível a visualização gráfica da

⁴<https://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-controllers/model-335/Pages/Overview.aspx>

variação de temperatura no termopar em tempo real.

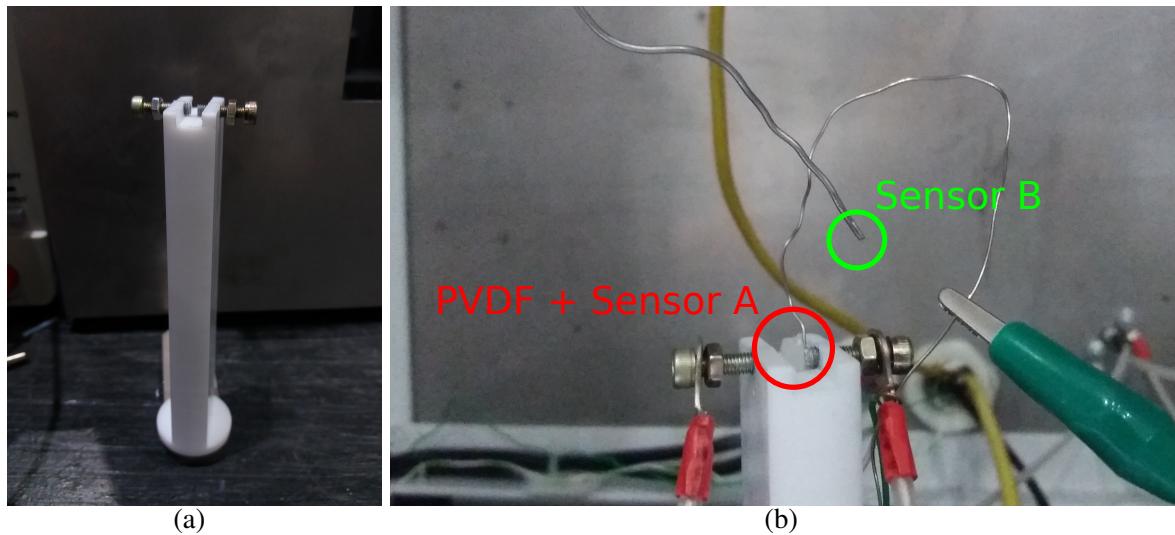


Figura 4: (a) Porta amostras, usinado em teflon. (b) Montagem com termopar para medida do efeito eletrocalórico.

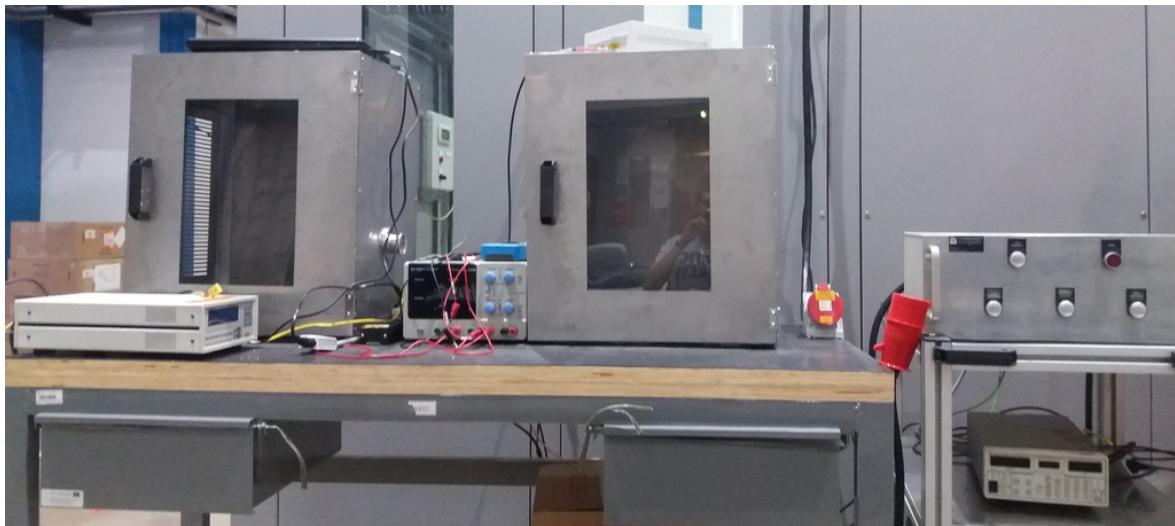


Figura 5: Cabines de segurança e equipamentos para medidas de efeito eletrocalórico.

Na Figura 5, podem ser vistas as cabines de segurança para reação de experimentos com alta tensão. Do lado esquerdo temos o controlador de temperatura; no meio, uma fonte de tensão Minipa MPL-3303M *DC POWER SUPPLY*, utilizada para medidas de polari-

zação – discutidas na Sessão 2.4 –; e do lado direito, temos, em baixo, uma fonte DC de alta tensão, *Stanford Research Systems (SRS) Model PS350/5000V-25W High Voltage Power Supply*; logo acima, temos a caixa responsável pelo intertravamento da cabine. Com a fonte DC, conseguimos variar a tensão de 0 a 5000 V em cerca de 2 segundos, rápido o suficiente para uma aproximação adiabática, de modo a observar o efeito eletrocalórico.

2.2 Possível Influência do Campo Elétrico Sobre o Termopar

Um possível problema para estas medidas diretas de variação de temperatura com termopar, como mencionado em [17, 18], é a possibilidade de o campo elétrico aplicado induzir variações de voltagens no termopar, interferindo nas medidas de temperatura. O termopar, como explicado em [19], funciona com base no efeito *Seebeck*, que trata da geração de uma diferença de potencial elétrico ao longo de um material condutor dada a presença de um gradiente de temperatura no material. No caso do termopar tipo K, a variação de 1 K corresponde a uma tensão de apenas $41 \mu\text{V}$, ou seja, a indução de uma tensão muito pequena no termopar pode ser capaz de influenciar drasticamente as medidas de temperatura, e precisamos ter certeza que a variação de temperatura após a rápida aplicação do campo seja devida ao efeito eletrocalórico em nossa amostra, e não uma influência do campo em nosso termopar.

Já pensando na possível influência do campo elétrico sobre o termopar, foi feita uma simulação simplificada do sistema eletrodos-amostra utilizando o método dos elementos finitos, através do software *FlexPDE 6.36s Student Version*, e o resultado da distribuição espacial de magnitude do campo é apresentado na Figura 6, onde no centro temos a amos-

tra, ou o meio dielétrico, com 4.4 mm de diâmetro e 3.25 mm de altura, e acima e abaixo temos a placas que seriam os eletrodos, a 5000 e 0 V, respectivamente, e estimando uma constante dielétrica da ordem de 10, para a amostra de PVDF⁵. No entanto, os valores utilizados não são importantes, uma vez que alteram apenas a escala do campo gerado na simulação, e o que nos importa é apenas o local de magnitude mínima do campo elétrico. Como se pode ver, o campo é mínimo logo atrás dos eletrodos. No caso real, então, o termopar deveria ir próximo ao eletrodo neutro, de modo que não ocorram descargas do eletrodo positivo para o termopar, que podem danificar o controlador de temperatura. Por segurança, ao fio do termopar, foi conectado um fio aterrado, para que uma possível descarga não atinja o controlador de temperatura.

Testamos diretamente a possível influência do campo elétrico, colocando apenas o termopar entre os parafusos, sem a amostra de PVDF no meio, com o termopar encostado no eletrodo neutro e uma distância de 3 mm entre os parafusos. O resultado é apresentado na Figura 7, onde se pode visualizar a evolução temporal do campo elétrico, feita com um cronômetro à medida que se gravava a variação de temperatura através do *software* mencionado que recebe os dados do controlador de temperatura. No caso, o sensor *A* é aquele que está entre os eletrodos, e o sensor *B* está próximo, mas não entre os eletrodos, para servir de referência.

⁵<http://www.goodfellow.com/E/Polyvinylidenefluoride.html>

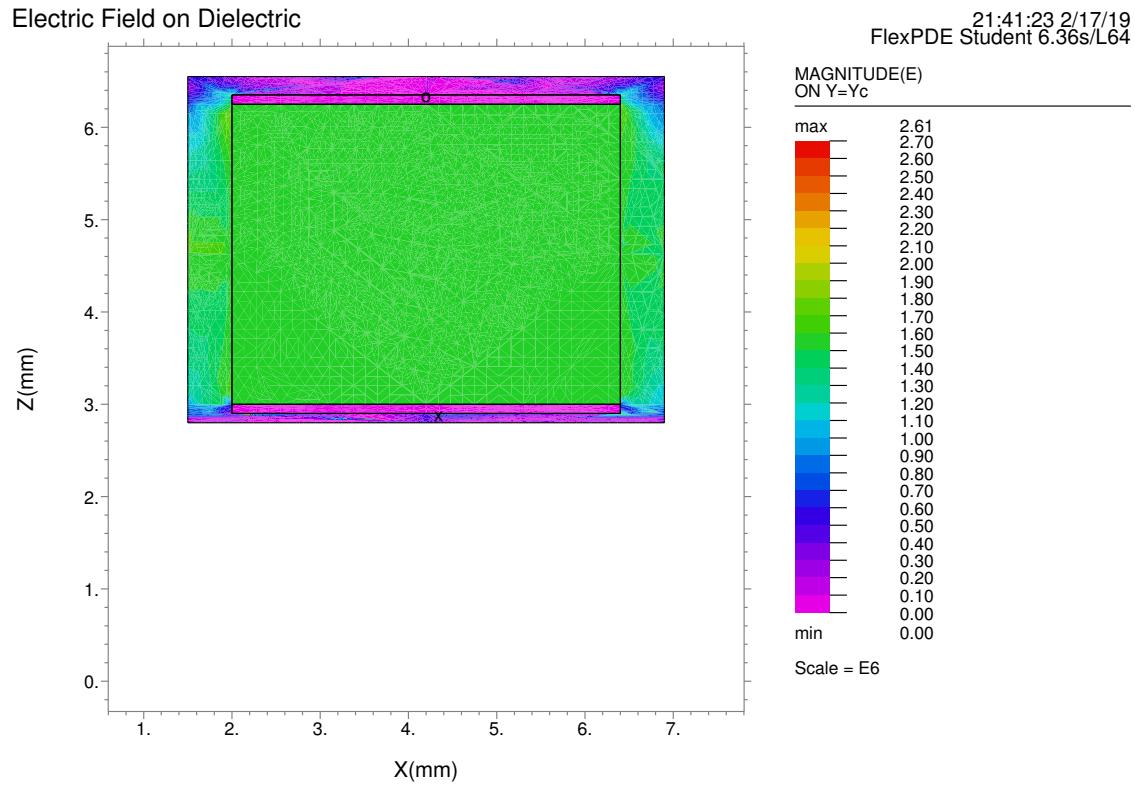


Figura 6: Campo elétrico sobre dielétrico para um capacitor de placas paralelas.

Apenas visualmente, é possível ver que não há relação da variação do campo elétrico com as flutuações nas medidas de temperatura e, na Tabela 1, pode-se observar o coeficiente de correlação de Pearson entre as diferentes curvas da Figura 7.

—	dE (kV/mm)			
—	0.17	0.33	0.83	1.6
$Corr(A, B)$	0.5539	-0.0083	-0.0753	0.1143
$Corr(A, E)$	-0.0755	-0.0066	-0.4055	-0.2087
$Corr(B, E)$	-0.3321	-0.5314	0.3394	-0.4436

Tabela 1: Correlações entre flutuações nas medidas do termopar e o campo elétrico aplicado.

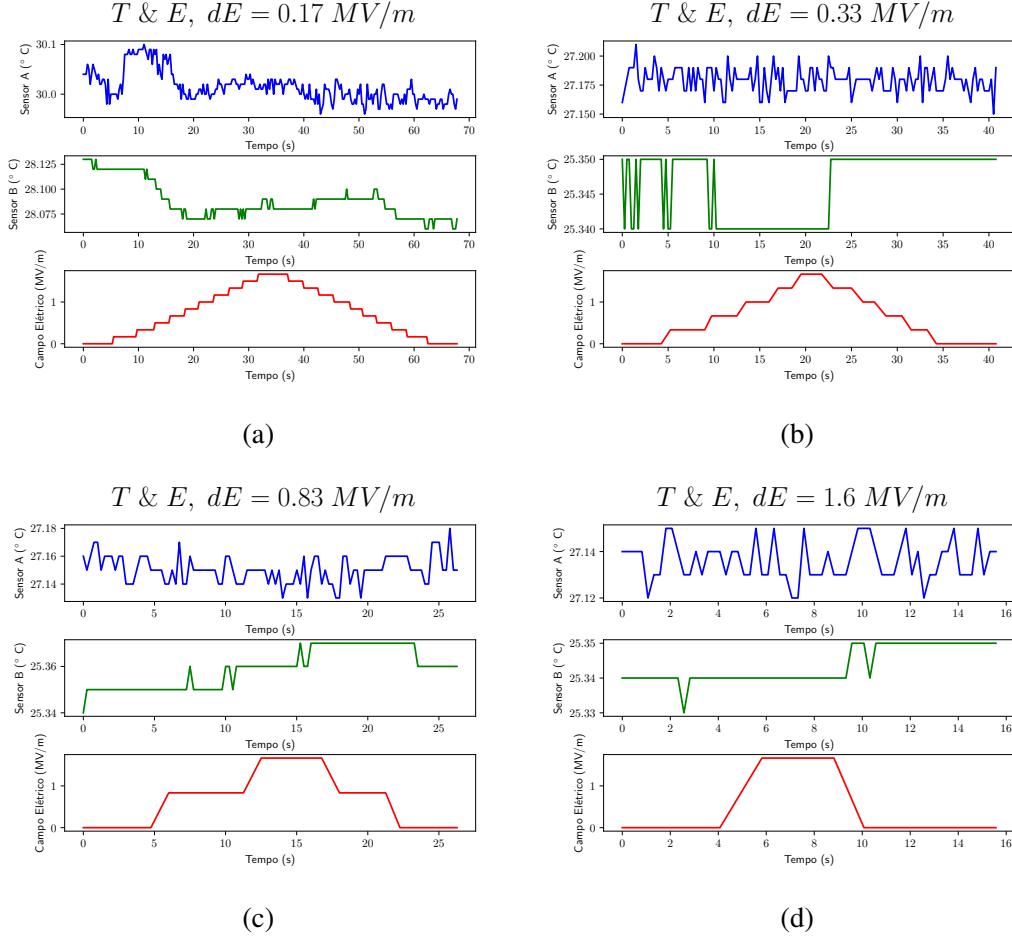


Figura 7: Variação da Temperatura e do Campo Elétrico ao longo do tempo. Campo com variações de (a) $0.17 \text{ kV}/\text{mm}$, (b) $0.33 \text{ kV}/\text{mm}$, (c) $0.83 \text{ kV}/\text{mm}$, (d) $1.6 \text{ kV}/\text{mm}$.

Note que na maior parte dos casos o módulo da correlação está mais próximo de 1.0 para o par (B, E) do que para (A, E) , sendo que B sofre uma influência muito menor do campo, ou seja, a maior correlação entre B e E deve se tratar de apenas coincidência, não sendo identificável qualquer influência do campo elétrico sobre as medidas do termopar. De qualquer modo, a maior flutuação na medida da temperatura foi de cerca 0.1 K, apenas para $dE = 0.17 \text{ kV}/\text{mm}$. Neste caso, tivemos essa maior flutuação porque a cabine de segurança é gradeada nas laterais, de modo que há circulação de ar, intensificando as flutuações de temperatura.

Após cobrirmos estas grades, e isolar melhor o ambiente interior da cabine, as flutuações foram ainda menores, de modo que não seriam problema para medidas de efeito eletrocalórico.

2.3 Resultados e Discussões

Foram feitas tentativas de medida do efeito eletrocalórico tanto com amostras de PVDF quanto de PMN–10PT, na montagem da Figura 4 (b), com o termopar preso ao entre a amostra e o eletrodo neutro. Foi testada uma amostra de PMN–10PT de 0.5 mm de espessura, com a qual não conseguimos observar nenhuma variação de temperatura ao aplicarmos campo elétrico.

Em torno de 1100 V, ou seja, com um campo elétrico de cerca de 2.2 kV/mm, começavamos a observar descargas elétrica entre os parafusos, que deixavam a marca de um trecho queimado na borda da amostra. Na tentativa de evitar estas descargas, foi utilizada um pasta térmica de silicone, que serviria para facilitar a transferência de calor entre a amostra e o termopar e também como isolante elétrica, que foi espalhada sobre o sistema de modo a evitar as descargas. Com isso, conseguiu-se aumentar a tensão de ruptura para 2000 V, porém ainda não foi suficiente para a observação do efeito eletrocalórico no material.

Também foram feitos testes com o PVDF, utilizando amostras de cerca de 3 mm de espessura, à qual era possível aplicar os 5000 V, mas chegando a um campo de cerca de 1.6 kV/mm, devido à grande espessura da amostra. Foi testada, também, uma amostra que foi lichada até ficar com apenas 0.4 mm de espessura, à qual conseguimos aplicar até 3500 V, obtendo um campo elétrico de 8.75 kV/mm. Também foi utilizada uma fita de alumínio, cortada no formato da amostra para as super-

fície que tocam os parafusos, para uma melhor distribuição do campo elétrico. Mesmo assim, não conseguimos detectar nenhuma variação de temperatura.

No caso do PVDF, provavelmente, a não detecção do efeito eletrocalórico está associada ao fato de que nossas amostras estão na fase α , que não é ferroelétrica, e não encontramos uma transição para a fase β variando a temperatura da amostra, como mostrado na Figura 3. Como se pode ver em [20], a temperatura em que se realiza a medida pode ter grande influência sobre os resultados, que tendem a ser maiores em temperaturas próximas àquela da transição entre fases ferroelétrica e paraletrica. Para contornar o possível problema da temperatura da amostra durante a medida, pensamos na elaboração de uma pequena cabine, que está sendo desenhada, onde poderemos inserir o porta amostras, que permita variação do ambiente de realização do experimento, podendo preencher a cabine com óleo de silicone por exemplo, de modo a evitar descargas elétricas. A cabine também facilitaria o aquecimento da amostra, seja através do aquecimento das paredes da cabine, que serão de metal, ou inserindo resistências diretamente no óleo de silicone dentro da cabine.

No caso do PMN–10PT, conseguimos aplicar variações de campo elétrico altas e rápidas o suficiente para medir o efeito eletrocalórico, de acordo com referências [15], que realizou medidas a 10°C , diferente de nós que realizamos a temperatura ambiente. Como foi dito, a temperatura a que se realiza o experimento pode ser um fator de grande influência sobre a resposta eletrocalórica do material. É possível, também, que a geometria de nosso experimento não fosse a ideal para a medida, e talvez os parafusos (além das fitas de alumínio) não fossem

suficientes para uma boa distribuição de campo elétrico sobre as amostras. Com o desenvolvimento da cabine citada, será possível fazer novos testes.

Seria interessante, também, se conseguíssemos outras amostras, como filmes finos, que permitiriam a aplicação de campos elétricos muito mais intensos que aqueles alcançados por nós. Como se pode ver em [5], para se observar variações de temperatura da ordem de unidades até poucas dezenas de Kelvins, foram aplicados campos elétricos de cerca de 10 até mais de 100 vezes mais intensos do que conseguimos aplicar em nossos experimentos. Diminuindo a dimensão de nossas amostras, conseguíramos campos de ordens maiores, provavelmente conseguindo, assim, observar variações razoáveis de temperatura para quantificação do efeito eletrocalórico. Com a cabine, que está em desenvolvimento, poderemos estudar claramente a dependência do efeito eletrocalórico com relação à temperatura do sistema.

2.4 Medidas de polarização: Circuito de Sawyer–Tower Modificado

Através das Equações (1) e (2), utilizando medidas de polarização, é possível estimar indiretamente as variações de temperatura e de entropia de um material relacionadas ao efeito eletrocalórico. Na maioria dos casos, para se obter os termos $(\partial P / \partial T)_E$, utiliza-se de equipamentos comerciais para a realização de medidas de histerese elétrica, variando o campo elétrico e medindo a polarização do material. Isto é feito para o material em diferentes temperaturas e, posteriormente, calcula-se numericamente tanto as derivadas dos dados obtidos quanto as integrais das Equações (1) e (2).

Como não dispomos de tal equipamento capaz de realizar medidas de histerese elétrica, pensamos no desenvolvimento de uma instrumentação inicial simplificada para medidas de polarização de um material, baseada no circuito de Sawyer–Tower [21], com algumas modificações. Inicialmente, utilizamos um circuito como o diagrama da Figura 8 e, para medir a polarização, utilizamos algumas equações conhecidas.

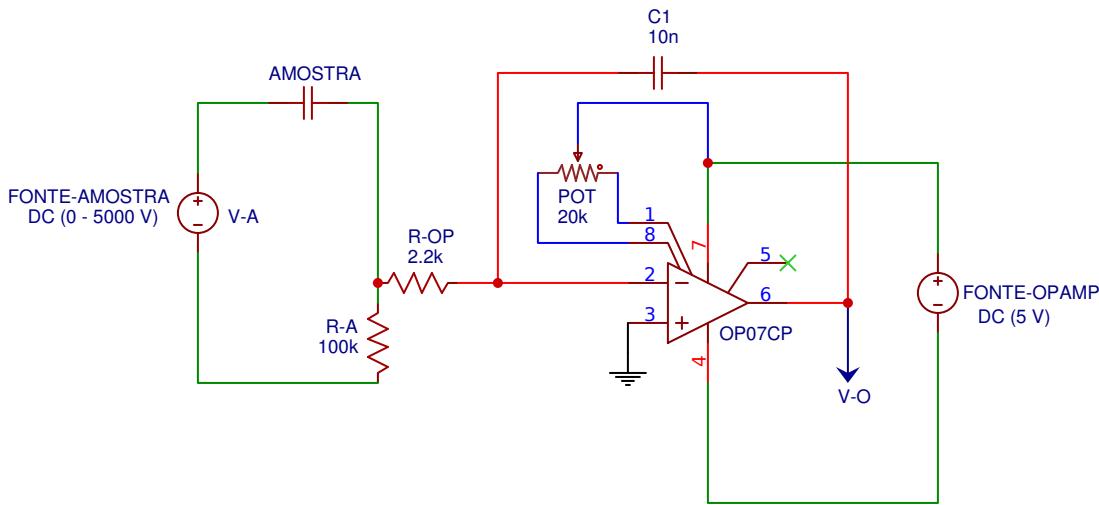


Figura 8: Circuito de Sawyer–Tower modificado, para medida de polarização.

Sabemos que a polarização \vec{P} é dada por:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}, \quad (6)$$

onde \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, \vec{E} é o campo elétrico, e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

Pela Lei de Gauss, sabemos que o módulo do vetor deslocamento, D , para uma amostra aproximada por um capacitor de placas paralelas, será dado pela carga de polarização na amostra, dividido pela área da seção transversal do capacitor (amostra), $D = Q_A/A$, e o módulo do campo elétrico será $E = V/d$, sendo V a diferença de potencial elétrico

aplicado ao capacitor (amostra) e d a distância entre as placas do capacitor, ou a espessura da amostra. Percebe-se que a maior complicação para o cálculo da polarização se resume na medida da carga na amostra.

A montagem inicial, apresentada no circuito da Figura 8, é consideravelmente simples, utilizando um amplificador operacional (OP07CP, TI - Texas Instruments⁶) com um capacitor em paralelo com sua entrada inversora e sua saída, ou seja, temos um circuito integrador. Considerando $R_A \gg R_{OP}$, temos que a corrente i_{OP} , passando por R_{OP} , e então pelo capacitor C_1 (devido à alta impedância das entradas do amplificador operacional), é aproximadamente a mesma que passa pela amostra, i_A . Portanto,

$$i_A = \frac{V_A}{R_{OP}} = -C_1 \frac{dV_O}{dt}, \quad (7)$$

ou seja,

$$V_O = -\frac{1}{C_1} \int_{t_0}^t i_A(t') dt' = -\frac{Q_A}{C_1}. \quad (8)$$

Podemos então calcular a carga em nossa amostra como $Q_A = -C_1 V_O$, e caso queiramos testar o circuito com um capacitor conhecido no lugar da amostra, sabemos que sua carga deverá ser dada em termos de sua capacitância e da tensão aplicada sobre tal, de modo que, caso o circuito esteja funcionando apropriadamente, esperamos que $C_1 V_O = -C_A V_A$, lembrando que neste caso o subíndice A indica um capacitor teste. Às portas 1 e 8 do amplificador operacional, conectamos um potenciômetro, também conectado à alimentação do amplificador, para regulação do offset na entrada do amplificador.

⁶Datasheet: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/op07c.pdf>

A montagem inicial do nosso circuito para medida de polarização foi elaborada de modo muito simples com uma protoboard. Utilizando a fonte de alta tensão para carregar a amostra, e a outra fonte para alimentação do amplificador operacional. As medidas da tensão de saída foram realizadas com um osciloscópio Agilent Technologies DSO1014A. Esta montagem inicial apresenta uma grande perda de corrente, considerando as baixas capacitâncias envolvidas.

De acordo com [16], a constante dielétrica do PMN–10PT é de cerca de 22000, e então, lembrando que a capacitância de um capacitor plano é dada por $C = k\epsilon_0 A/d$, sendo k a constante dielétrica do material, e A e d a área da seção transversal e a espessura do material, respectivamente, calculamos a capacitância da nossa amostra em torno de 2.8 nF. Há perdas na placa da protoboard, assim como nas entradas do amplificador operacional. Pela equação (8), vemos que o capacitor C_1 deve ter uma capacitância baixa para que tenhamos um sinal observável, e como Q_A é proporcional à capacitância da amostra, devemos ter C_1 muito pequeno. Porém, capacitâncias muito baixas implicam em cargas e descargas muito rápidas, dificultando as medidas.

O circuito foi testado com capacitores conhecidos, obtendo resultados coerentes para $C_1 VO = -C_A V_A$, mostrando que o circuito funciona como deveria.

Foram feitas, utilizando este circuito, medidas de polarização do PMN–10PT, e os resultados estão apresentados na Figura 9. Porém, comparando com outros resultados [22], vemos que nossas medidas estão uma ordem de grandeza menores do que deveriam. Isto provavelmente está relacionado à grande quantidade de perdas ao longo do circuito, e provavelmente é possível melhorar estes resultados utilizando

montagens com os componentes do circuito soldados, e utilizando um amplificador operacional específico para circuitos de baixas perdas.

Outra possibilidade, para se tentar futuramente, é medir, a uma alta taxa, e com grande sensibilidade, a corrente que passa pelo capacitor, e realizar a integração numericamente para calcular a carga da amostra. Utilizamos primeiramente o circuito com o amplificador operacional pela sua maior simplicidade.

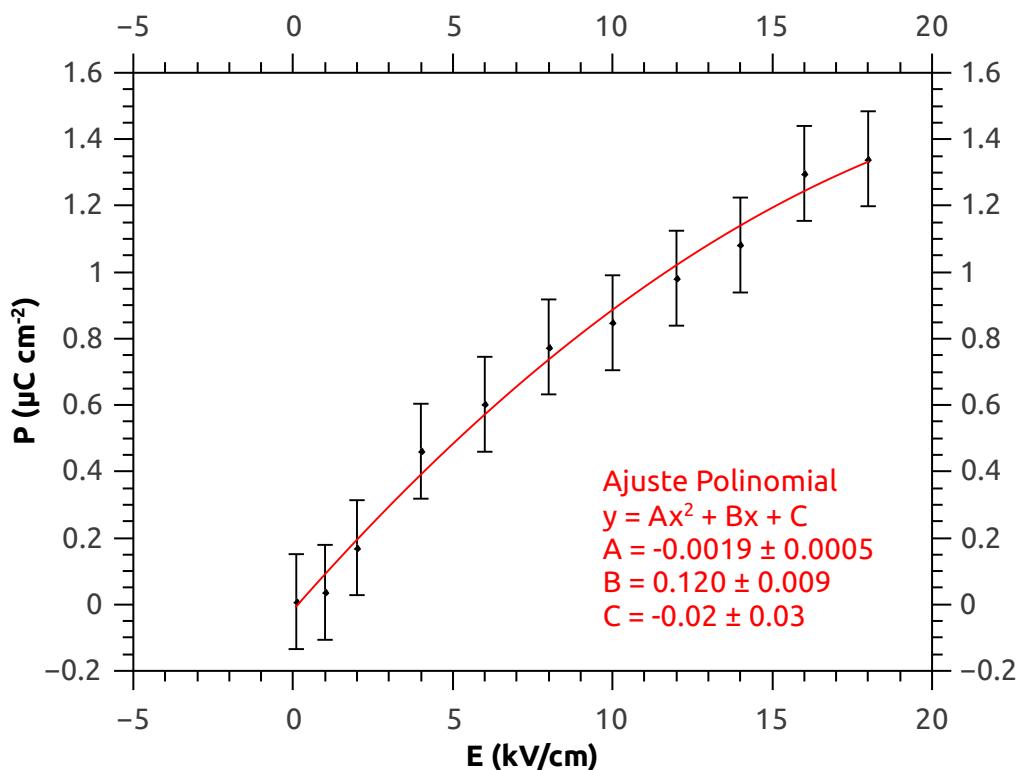


Figura 9: Polarização do PMN–10PT em função do campo elétrico aplicado.

3 Eletroestrição

Para medida da eletroestrição, como será detalhado a seguir, medimos a deformação dos materiais a partir do deslocamento de picos no padrão de difração de cada material, a medida que aumentamos o campo

elétrico aplicado ao material, que se traduz na variação do parâmetro de rede do material, ou seja, na deformação das células da estrutura cristalina.

3.1 Métodos e Materiais

Primeiramente, para a realização do experimento de eletroestrição, para que não fosse necessário desenvolver mais de um porta amostras, foi pensado um porta amostras que já servisse tanto para as medidas do efeito eletrocalórico dentro da cabine de segurança quanto para montagem do experimento na linha de luz. Inicialmente, o porta amostras foi feito com um encaixe para a cabeça goniométrica da linha, e uma altura ideal para o posicionamento da amostra frente ao feixe de raios X para medidas com um detector de área. Porém, por questões de conveniência, decidimos utilizar o difratômetro convencional da XRD1, operando em geometria Debye-Scherrer, e precisamos fazer um porta amostras semelhante ao primeiro, com menor comprimento.

A XRD1, voltada para difração de raios X em policristais, trabalha na faixa de raios X duros, com energia de 5,5 a 14 keV, tendo um feixe de dimensões de $2,0 \times 0,7 \text{ mm}^2$. É utilizado um difratômetro de 3 círculos da Newport, associado a um sistema de detectores MYTHEN 24K, da Dectris, que consiste de um conjunto de 24 detectores lineares MYTHEN, dispostos em volta da posição da amostra, a uma distância de 760 mm. Tendo esses vários detectores dispostos, ao invés de apenas um detector com ângulo variante, é possível fazer medidas com uma alta contagem de fôtons e com resolução de 0.0037° , em muito pouco tempo. Todas as nossas medidas foram feitas em 30 ou 60 s. Mais detalhes sobre a linha de luz podem ser encontrados em [23].

Para aplicação do campo elétrico, dentro da cabine experimental da linha de luz, utilizamos o porta amostras da Figura 10, muito semelhante àquele da Figura 4 (a), mas feito de plástico, com uma impressora 3D, e de menor comprimento, para que se ajustasse frente ao feixe de luz da XRD1.

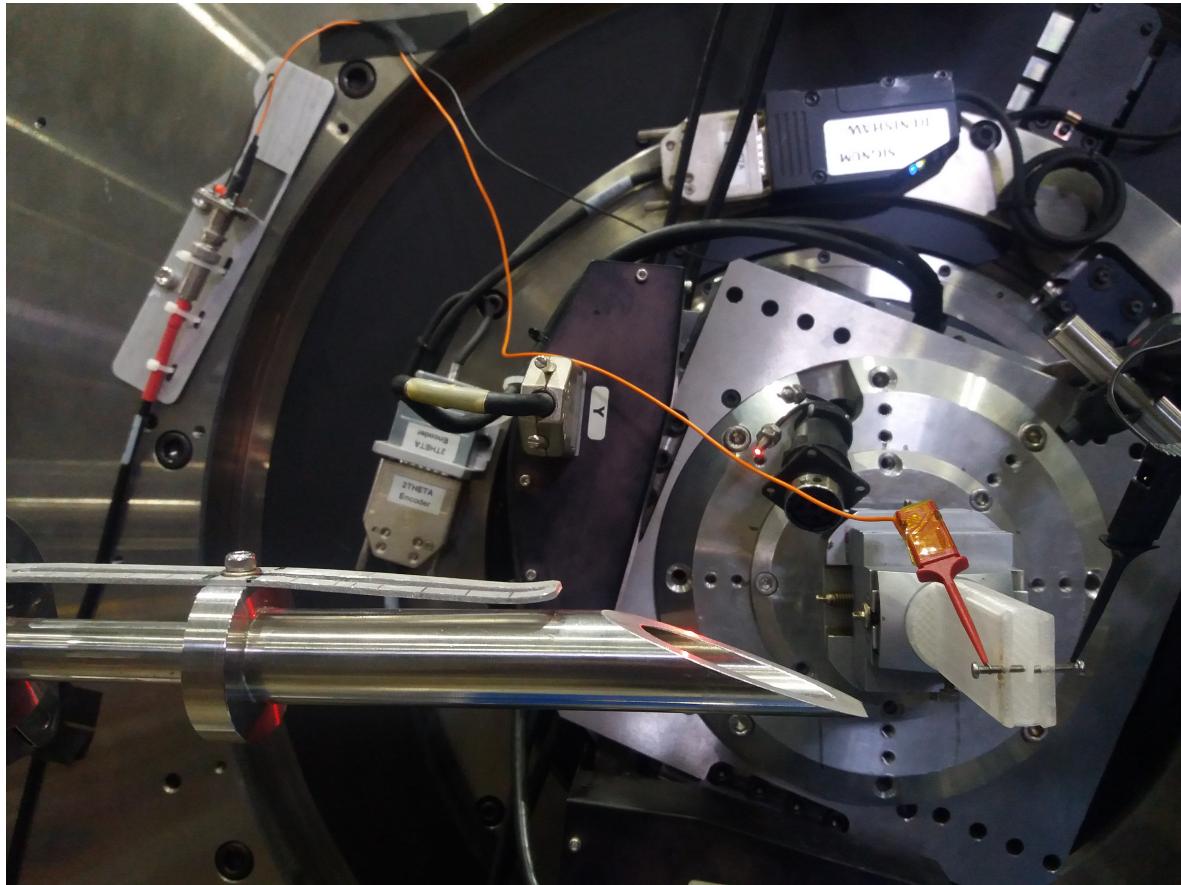


Figura 10: Montagem na linha de luz XDR1 para medidas de eletroestrição.

Para aplicação do campo elétrico, contamos com o apoio do GAE para a montagem de um suporte preso ao difratômetro – canto esquerdo superior da Figura 10 –, próximo à posição do porta amostras, para conexão dos eletrodos aos parafusos utilizados para aplicar o campo elétrico à amostra, e também para a configuração do intertravamento da cabana experimental com a fonte de alta tensão, a mesma que foi

utilizada para medidas de efeito eletrocalórico. Contamos também com auxílio do Grupo de Software de Operação das Linhas de Luz (SOL), que configurou a fonte de alta tensão com um computador, para que esta pudesse ser controlada remotamente, de fora da cabana experimental, facilitando a realização do experimento.

3.2 Refinamento de Dados de Difração de Raios X

Utilizando, então, uma amostra de PMN–10PT, com 1 mm de espessura, e também uma amostra de PVDF, de 0.4 mm de espessura, à medida que variamos o campo elétrico aplicado, realizamos medidas de difração de raios X. As medidas com o PVDF foram realizadas por transmissão, enquanto, para o PMN–10PT, foram realizadas por reflexão, devido à alta absorção do chumbo presente na amostra, que implicava numa baixa da intensidade dos picos no caso da medida realizada por transmissão. Utilizando o *software* GSAS-II, realizamos um refinamento dos dados de difração obtidos, pelo método de Rietveld, para cálculo dos parâmetros de rede. O refinamento dos dados será descrito a seguir, exemplificado com o refinamento de dados de difração de raios X do PVDF, sob uma tensão elétrica de 1500 V.

Primeiramente, para a realização do refinamento dos nossos dados, utilizando o GSAS-II, é necessário o conhecimento de alguns parâmetros do equipamento utilizado. É possível determinar estes parâmetros através da medida de uma amostra padrão, com o equipamento em questão⁷, para gerar um arquivo de parâmetros do equipamento, que será

⁷ <https://subversion.xray.aps.anl.gov/pyGSAS/Tutorials/CWInstDemo/FindProfParamCW.htm>. Além deste, o site do GSAS apresenta uma grande variedade de tutoriais, que servem como boa fonte inicial para entendimento processo de refinamento de dados de difração de raios X.

utilizado no refinamento.

Então, para o refinamento dos dados através do GSAS-II, primeiramente, ao abrir o programa, clicamos em *Import/Powder Data* e escolhemos o arquivo com o padrão de difração de raios X do material a ser analisado, e em seguida escolhemos o arquivo de parâmetros do instrumento utilizado, que será solicitado pelo programa. Então, é possível ver o padrão de difração, em azul escuro, como na Figura 11 (a).

Clicamos então na aba *Limits*, e definimos os limites de 2θ que envolvem os picos do padrão de difração interessantes (Figura 11 (b)). Depois, é necessário que se importe um arquivo de fase, que servirá com estimativas iniciais para cálculo dos parâmetros de rede. Em nosso caso, utilizamos um arquivo *CIF (Crystallographic Information File)*, ou Arquivo de Informação Cristalográfica. Estes arquivos podem ser encontrados em diversas bases de dados cristalográficos. Então, clicamos em *Import/Phase*, e escolhemos o arquivo CIF desejado, lembrando de marcar o arquivo de dados da amostra para o qual utilizaremos esta fase.

Agora, iniciamos efetivamente o refinamento dos dados. Primeiramente, na aba “*Controls*”, mudamos “*Max cycles*” para 5; na aba “*Sample Parameters*”, desmarcamos a caixa “*Histogram scale factor*”, e confirmamos que o tipo correto de difratômetro foi selecionado (em nosso caso, Debye-Scherrer); e na aba do arquivo de fase importado, dentro da aba “*Data*”, marcamos a caixa “*Phase fraction*”. O primeiro refinamento consiste em realizar um ajuste do *background*, ou seja, qualquer ruído que não seja um sinal relevante para análise. O background será subtraído dos dados para melhor ajuste dos picos. Basta clicar na aba *Background*, e confirmar que a caixa “*Refine?*” está mar-

cada. Agora, no menu, clicamos em “*Calculate/Refine*”. Como resultado, pode se ver, na Figura 11 (c), uma curva vermelha, o ajuste do *background*, além de uma curva verde escura, que representa o ajuste inicial dos dados, e a curva azul clara, que indica a diferença entre os dados e o ajuste.

Em seguida, refinamos o parâmetro de rede, marcando a caixa “*Refine unit cell*”, na aba “*Phase/(arquivo de fase)*”, e também realizaremos correções sobre o posicionamento da amostra com relação ao feixe. Em nosso caso, que utilizamos um difratômetro em Debye-Scherrer, marcamos a caixa “*Sample Y displ. || to beam (μm)*”, na aba “*Sample Parameters*”, para correção da posição da amostra na direção paralela ao feixe (a calibração da posição da amostra nas direções perpendiculares ao feixe é realizada previamente à medida). Novamente, clicamos em *Calculate/Refine*, e obtemos a Figura 11 (d), onde não se vê grande diferença com relação à etapa anterior de refinamento, mas é importante para que o parâmetro de rede seja refinado nas próximas etapas.

O próximo passo do refinamento é marcar as caixas “X” e “Y”, na aba “*Instrument Parameters*”. Estes parâmetros estão associados à forma das curvas lorentzianas utilizadas para ajuste dos picos. Após marcar as caixas e novamente clicar em “*Calculate/Refine*”, obtemos a Figura 11 (e), onde pode-se ver um ajuste muito melhor aos dados. Percebe-se também que o ajuste do *background* melhora com o refinamento dos parâmetros “X” e “Y”.

O último refinamento trata de parâmetros associados a deslocamentos atômicos na estrutura do material. Na aba “*Phase/(arquivo de fase)*”, abrimos a aba “*Atoms*”, clicamos duas vezes na coluna “*refine*”, e marcamos os parâmetros “*X - coordinates*” e “*U - thermal pa-*

rameters”. Clicando em “*Calculate/Refine*” pela última vez, obtemos a Figura 11 (f), com o refinamento dos dados finalizado, onde vemos um ajuste razoável dos dados de difração. Agora, seguindo para a aba do arquivo de fase, é possível ver os valores refinados para os parâmetros de rede da amostra, e maiores detalhes podem ser encontrados num arquivo de extensão *.lst*, gerado pelo GSAS.

Na Tabela 2, temos o fator R_{wp} e o χ^2 obtidos após cada etapa do refinamento, indexados pelas letras da Figura 11, associadas às etapas do refinamento. O fator R_{wp} é um fator de mérito associado à qualidade do ajuste numérico aos dados, cujo valor ideal é 1, mas como é discutido em [24], não há um valor padrão, a partir do qual o refinamento pode ser considerado bom ou ruim, sendo necessário levar em consideração diferentes aspectos para julgar a qualidade do refinamento, como a pura consideração visual da comparação do ajuste numérico com os dados.

Etapa do Refinamento	R_{wp} (%)	χ^2
(c)	32.33	890525
(d)	32.21	883851
(e)	13.84	163248
(f)	6.66	37775.9

Tabela 2: Diminuição do fator R_{wp} e do χ^2 com o refinamento dos dados de difração de raios X o PVDF, sob 1500 V.

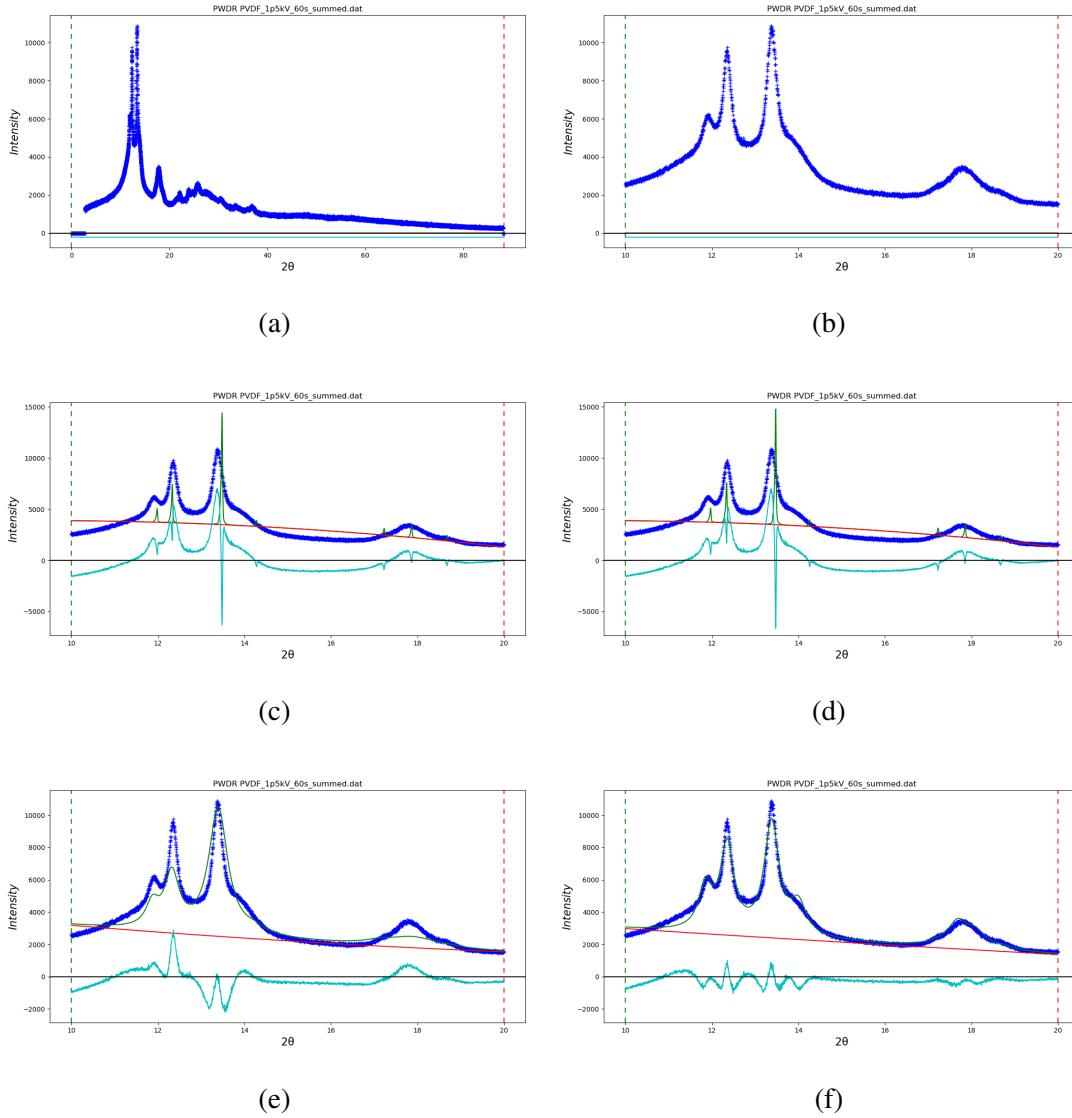


Figura 11: Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.

No caso da amostra de PMN–10PT, foi necessário um passo a mais no refinamento, devido ao aparecimento de alguns picos não condizentes com o arquivo de fase utilizado. Após o primeiro refinamento, em que geramos a curva de ajuste do *background*, em vermelho, e o ajuste inicial dos picos, em verde, devemos procurar por picos nos dados que não têm correspondência no ajuste, como aquele observado na Figura

[12](#) (a), por exemplo, encontrado nos dados do PMN–10PT.

Encontrando um pico como o da Figura, devemos ir à aba “*Background*”, e mudar para 1 (ou para a quantidade de picos encontrados não correspondentes ao arquivo de fase utilizado) o valor de “*Peaks in background: Number of Peaks*”. Surgirá então uma tabela com uma lista de picos a serem ajustados ao *background*. Em cada linha da tabela, colocamos então nossa estimativa do pico. No caso da Figura [12](#) (a), estimamos a posição em $2\theta = 27.94$ ($^{\circ}$) e a intensidade em 35000. Marcamos então a caixa da intensidade para refinamento, e refinamos novamente (“*Calculate/Refine*”).

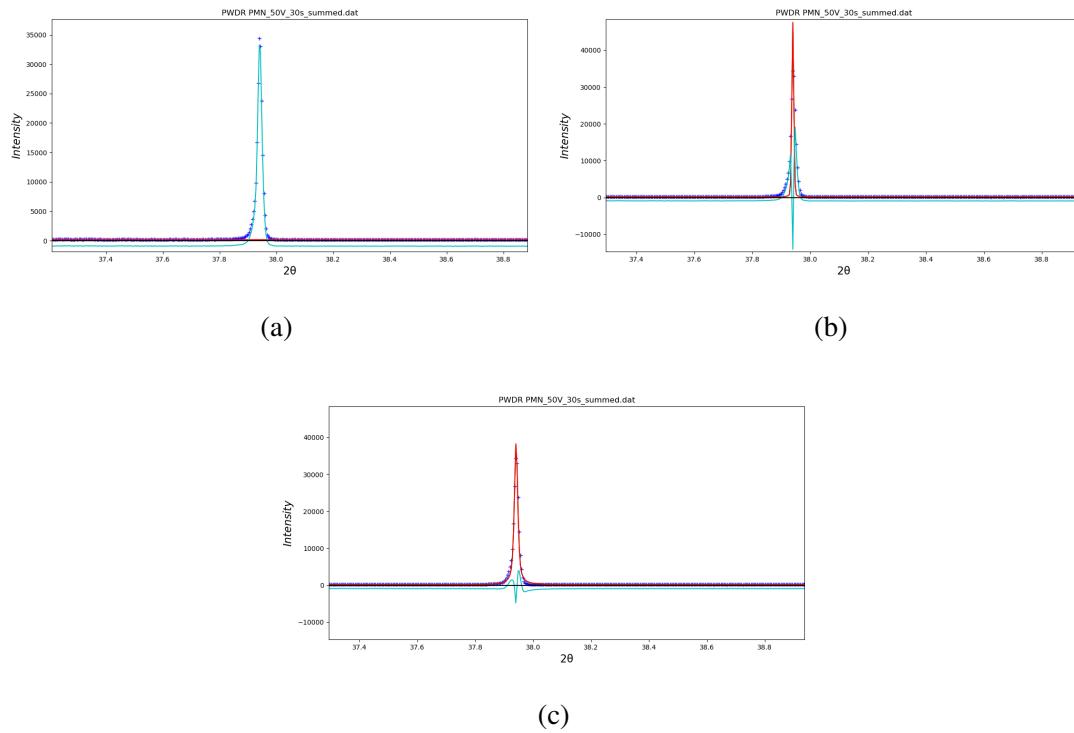


Figura 12: Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.

Como resultado, obtemos a Figura [12](#) (b), onde vemos um ajuste inicial do pico ao *background*, apesar de ainda extrapolar a intensidade

sugerida e não ter o formato correto. Em seguida, ainda na aba “*Background*” marcamos, para o pico em questão, as caixas da posição, e do fator *gamma*, associado ao formato do pico por um ajuste lorentziano. Refinando novamente, obtemos a Figura 12 (c), onde vemos um bom ajuste do pico ao *background*.

3.3 Cálculo do Parâmetro de Rede a Partir da Indexação dos Picos de Difração

No caso do PMN–10PT, que apresenta estrutura cúbica, é muito simples calcular o parâmetro de rede *a* diretamente a partir da distância interplanar *d* (Equação (9)), tendo os índices de Miller associados à cada distância, esta que é facilmente calculada a partir das posições dos picos, pela Lei de Bragg (Equação (5)).

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (9)$$

Portanto, utilizando o GSAS, e sabendo da simetria cúbica do PMN–10PT, indexamos os picos do padrão de difração de raios X da amostra. Para isto, primeiramente, importamos os dados de difração, e limitamos os dados, como foi feito para o refinamento pelo método de Rietveld, obtendo o que pode ser visto na Figura 13 (a). Em seguida, clicamos na aba “*Peak List*”, e vamos para o gráfico, então marcamos todos os picos encontrados no padrão de difração, resultando em algo semelhante à Figura 13 (b).

Voltando à aba “*Peak List*”, vemos então uma lista dos picos marcados, com as caixas de refinamento da intensidade marcadas. Então, clicando em “*Peak Fitting/Peakfit*”, refinamos as intensidade dos picos,

e na Figura 13 (c), é possível ver, de perto, o ajuste inicial de dois picos marcados. Em seguida, marcamos as caixas para refinamento das posições e dos fatores *gamma* dos picos, e clicamos novamente em “*Peak Fitting/Peakfit*”. Como resultado final, vemos a Figura 13 (d), onde vemos um melhor ajuste dos dois mesmos picos.

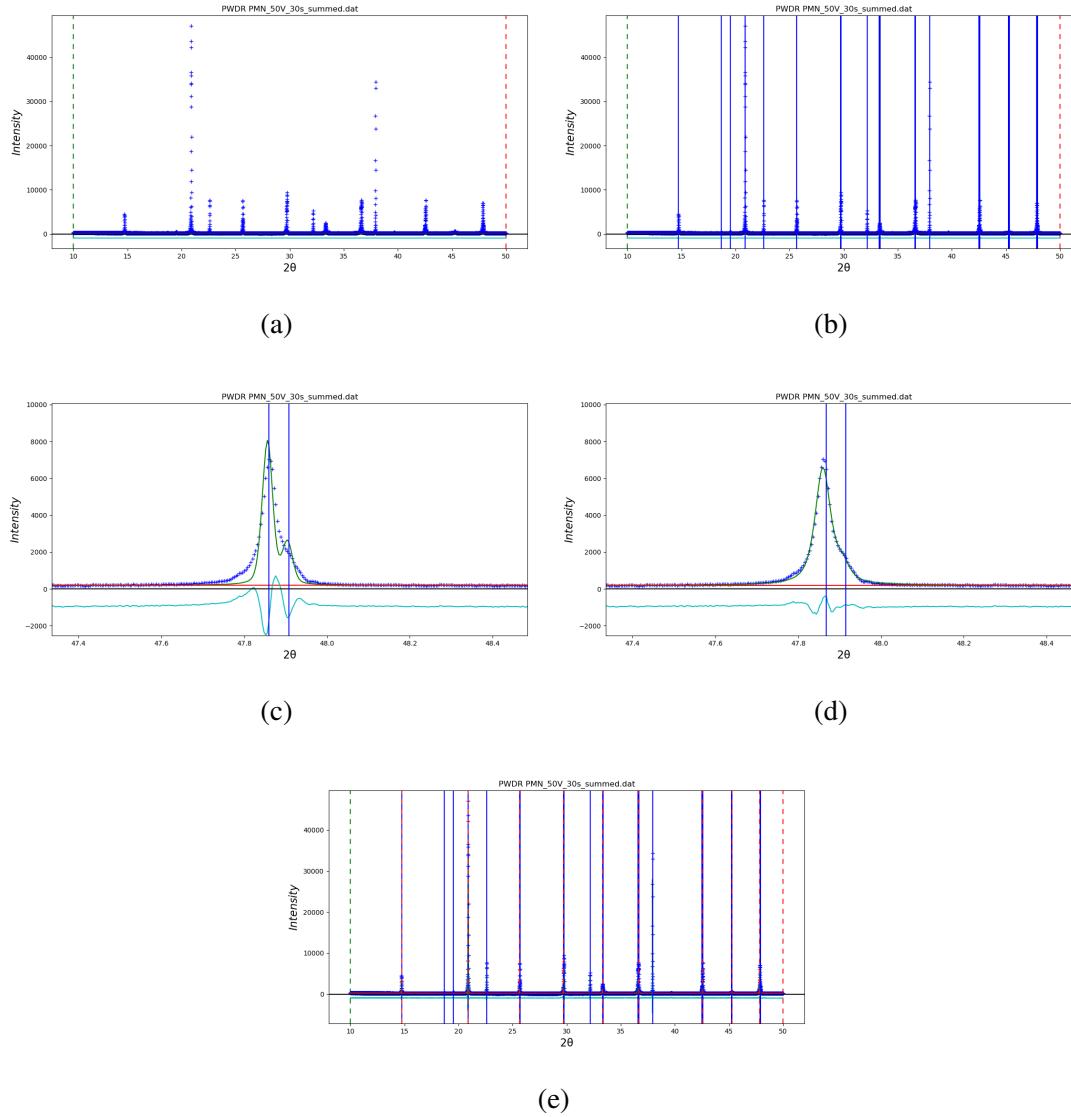


Figura 13: Passos do refinamento dos dados de difração do PVDF pelo método de Rietveld.

Em seguida, vamos à aba “*Index Peak List*”, e clicamos em “*Open*”

rations/Load/Reload”, e então aparecerão todos os picos marcados e refinados. Podemos então partir para a aba “*Unit Cell List*”, onde realizaremos a indexação dos picos. O que o *software* faz é buscar, dentre uma lista de possíveis simetrias da amostra, uma célula que corresponda de fato à amostra em questão.

Como sabemos que o PMN–10PT tem simetria cúbica, com grupo espacial $P2_1/c$, marcamos apenas a lista de estruturas “*Cubic-P*”, e clicamos em “*Cell Index/Refine/Index Cell*”, e o GSAS fará uma busca e apresentará uma tabela de possíveis células para a estrutura cristalina da amostra. Escolhemos uma célula que apresente uma similaridade de picos cristalinos com nossos dados, o que pode ser checado observando novamente o gráfico do padrão de difração, e notando as linhas vermelhas pontilhadas, que indicam os picos calculados a partir da célula sugerida pelo *software*.

Na Figura 13 (d), por exemplo, temos uma boa concordância, apesar de haver alguns picos nos dados que não são indexados pela célula escolhida. Retornando então à aba “*Index Peak List*”, notamos que alguns picos agora possuem índices de Miller definidos. Estes serão os picos utilizados para o cálculo do parâmetro de rede.

3.4 Distribuição do Campo Elétrico Sobre a Amostra

Na realização das medidas de eletroestrição, utilizamos os parafusos para aplicação do campo elétrico sobre a amostra, porém o feixe de raios X passa pela parte da amostra que fica para fora do porta amostras, uma vez que não queremos interferência do porta amostras ou dos parafusos sobre os dados de difração. Isto significa que o feixe passa pela amostra a uma certa distância de onde o campo elétrico está sendo

aplicado diretamente pelos parafusos. Sabemos que, entre os parafusos, o campo é dado, em boa precisão, por $E = V/d$, sendo V a tensão elétrica aplicada e d a distância entre os parafusos, ou seja, a espessura da amostra. No entanto, o campo não será o mesmo na região da amostra atravessada pelo feixe.

Para quantificar a distribuição do campo elétrico sobre a amostra, de modo a sabermos, com maior precisão, a intensidade do campo elétrico sendo aplicado sobre a região da amostra na qual são feitas as medidas de difração, realizamos uma simulação com o *software FlexPDE*, como aquela apresentada na Figura 6.

Na Figura 14 (a), temos a distribuição de campo elétrico sobre uma amostra, visualizando um corte transversal ao parafuso, no interior da amostra, no meio da distância entre os parafusos. No caso da simulação, supomos uma amostra de 0.4 mm de espessura, uma tensão elétrica de 1000 V entre os eletrodos, e um constante dielétrica de 10 para o PVDF. Portanto, como é de se esperar obtemos um campo de cerca de $2,5 \times 10^6$ V/m = 2,5 kV/mm entre os parafusos, que diminui de intensidade rapidamente à medida que nos distanciamos do parafuso.

Dada a baixa resolução do *software*, o campo elétrico aparenta ser quase nulo ao longo da maior parte da amostra. Podemos focar numa região específica, onde queremos uma maior resolução. Isto é apresentado na Figura 14 (b), onde vemos a distribuição do campo sobre a região da amostra em que passa o feixe de raios X. O próprio *software* já calcula a integral da magnitude do campo na região (129231,8 na região atravessada pelo feixe), que nos basta dividir pela área de 2.0×0.7 mm² para calcularmos o campo médio sobre a amostra frente ao feixe. Portanto, o campo médio na região da amostra de PVDF atravessada

pelo feixe é de cerca de $129231,8/(2,0 \times 0,7)/(2,5 \times 10^6) \approx 0,037$ vezes o campo entre os parafusos.

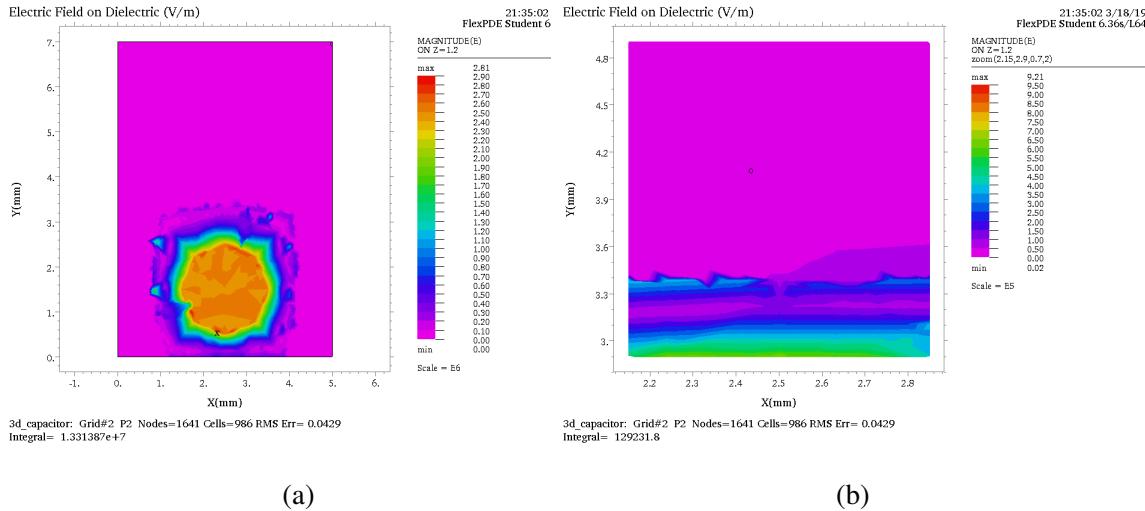


Figura 14: Simulação de distribuição do campo elétrico sobre amostra de PVDF.

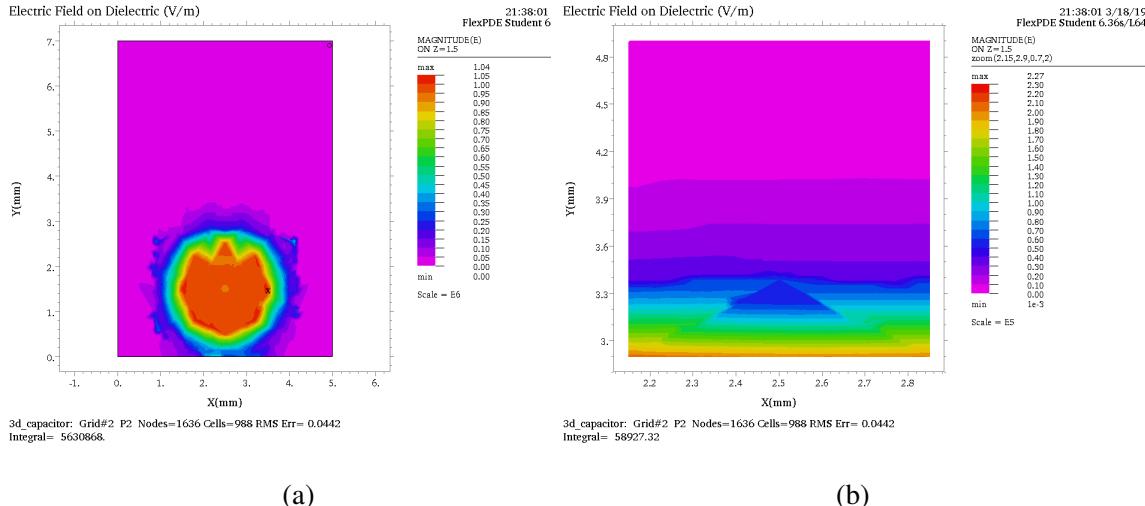


Figura 15: Simulação de distribuição do campo elétrico sobre amostra de PMN–10PT.

Realizamos as mesmas simulações para o PMN–10PT, escolhendo a constante elétrica em torno de 22000, e a espessura da amostra de 1 mm. O resultado é apresentado na Figura 15, onde vemos um campo de

1 kV/mm entre os parafusos como esperado. Neste caso, temos que o campo médio é de cerca de $58927,32/(2,0 \times 0,7)/10^6 \approx 0,042$ vezes o campo elétrico entre os parafusos.

Portanto, de acordo com as simulações, os campos aplicados efetivamente sobre nossas amostras, para medidas de eletroestrição, são consideravelmente baixos, dificultando a observação do efeito.

3.5 Resultados e Discussões

Realizando o refinamento dos dados de difração de raios X, pelo método de Rietveld, obtemos, para uma amostra de 0,4 mm de espessura de PVDF, a variação dos parâmetros de rede observadas na Figura 16. Note que o ponto inicial está, relativamente, muito distante dos outros pontos. Imaginamos então que deve haver ocorrido algum problema com o refinamento dos dados para o PVDF sem campo elétrico aplicado. Note, na Tabela 3, que o fator R_{wp} para este ponto foi muito maior do que a média dos outros pontos.

De qualquer modo, é difícil dizer que há qualquer efeito de eletroestrição observável para o PVDF. Não há uma variação perceptível dos parâmetros de rede à medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada. Note que as barras de erros apresentadas nestes gráficos foram geradas pelo próprio GSAS, e considerando as flutuações observadas nos parâmetros de rede, é seguro dizer que estas barras de erro, especialmente no caso dos parâmetros b e c , foram subestimadas.

Na Tabela 3, são apresentados o fator R_{wp} e o χ^2 finais, obtidos para o refinamento dos dados de difração do PVDF para cada intensidade de campo elétrico aplicada.

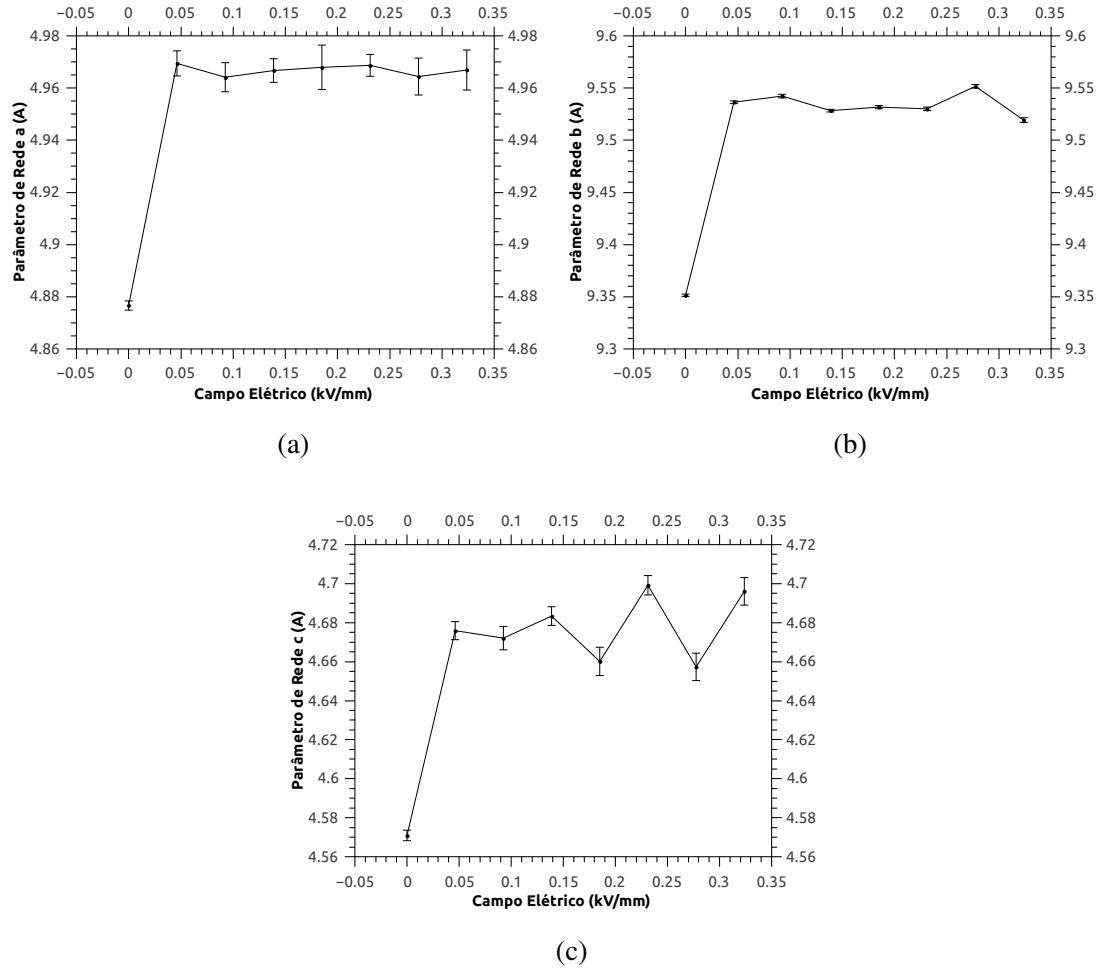


Figura 16: Parâmetros de rede a , b e c do PVDF, em função do campo elétrico aplicado.

Também foi analisada uma amostra de PVDF de 1 mm, esta submetida a um simples tratamento térmico, sendo aquecida a 180 °C, por 15 minutos e então resfriada naturalmente a temperatura ambiente. Esta não sofreu grande modificação estrutural com o aquecimento, tendo seu padrão de difração como aqueles da Figura 3 após o resfriamento da amostra.

Os resultados de variação de parâmetro de rede com a aplicação do campo elétrico, para a amostra de PVDF após o tratamento térmico,

são apresentados na Figura 17. Neste caso, é notável que as curvas para os três parâmetros de rede apresentam a mesma forma, o que pode ser um indício de que a variação dos parâmetros consiste apenas num artefato gerado durante o refinamento dos dados. Independente disto, dificilmente estes dados apresentam algum efeito real de electroestrição, uma vez que apresentam uma suposta compressão da célula cristalina seguida de um estiramento, o que não é esperado. Esperamos apenas que o parâmetro de rede varia monotonicamente, aumentando ou diminuindo.

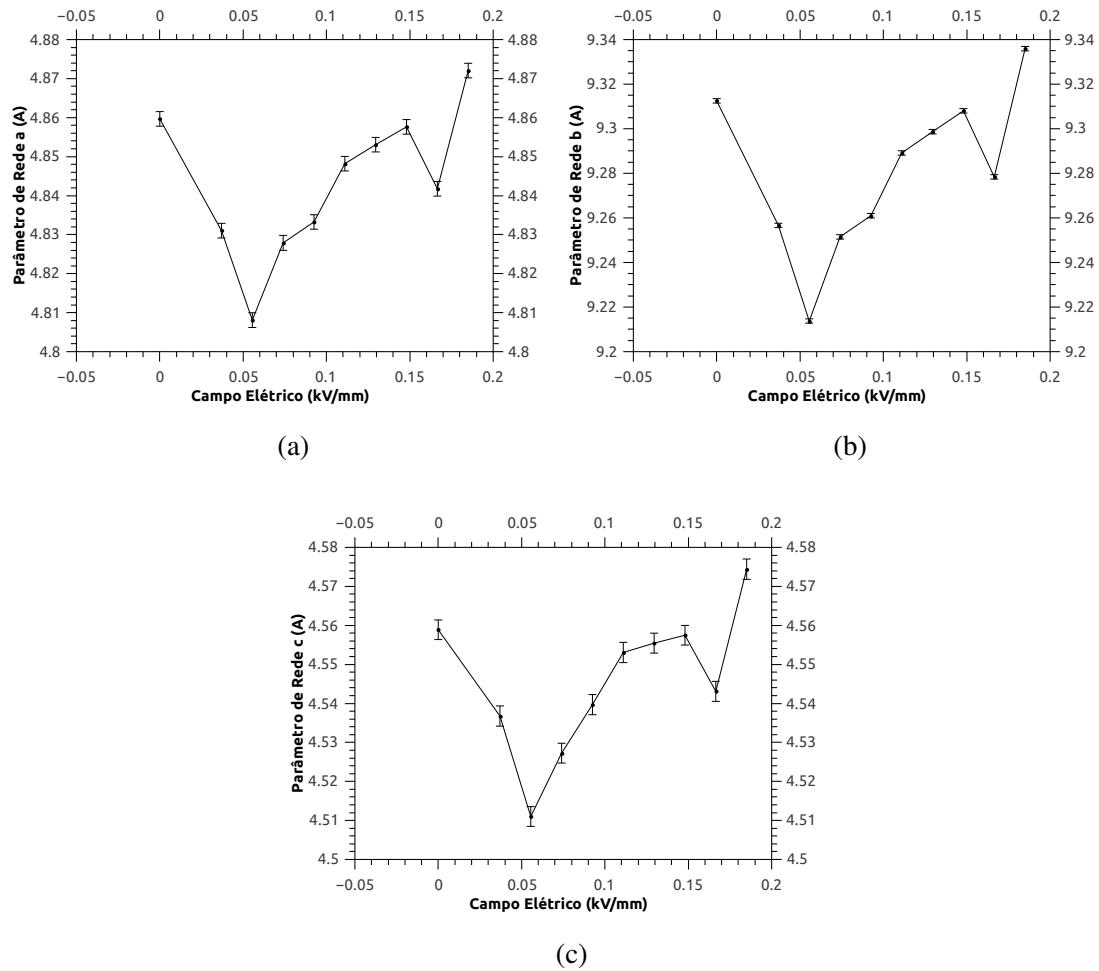


Figura 17: Parâmetros de rede a , b e c do PVDF após tratamento térmico, em função do campo elétrico aplicado.

Novamente, temos na Tabela 4, o fator R_{wp} e o χ^2 finais para cada intensidade de campo elétrico aplicada à amostra de PVDF que sofreu tratamento térmico.

Campo Elétrico (kV/mm)	R_{wp} (%)	χ^2
0,000	21,45	116890
0,046	6,63	37597
0,093	7,13	43533,7
0,139	6,50	35996,5
0,185	7,18	43725,1
0,231	7,09	42172,8
0,278	7,56	47590,9
0,324	9,07	68435

Tabela 3: Fator R_{wp} e χ^2 para os refinamentos dos dados de difração do PVDF.

Campo Elétrico (kV/mm)	R_{wp} (%)	χ^2
0,000	8,78	45307,7
0,037	8,74	44141,1
0,056	8,74	44077,3
0,074	8,71	43547,9
0,093	8,73	43535,9
0,111	8,68	43098,1
0,130	8,76	43599,9
0,138	8,71	43153,3
0,167	8,68	42810,8
0,185	8,74	43414,7

Tabela 4: Fator R_{wp} e χ^2 para os refinamentos dos dados de difração do PVDF após tratamento térmico.

Realizamos, também, o refinamento dos dados de difração de raios X para uma amostra de 1 mm de PMN–10PT, obtendo como resultado

a Figura 18, onde as barras de erro diminutas também foram fornecidas pelo GSAS, certamente subestimadas. Neste caso, também não há motivo para acreditar na ocorrência de eletroestrição da amostra, uma vez que temos oscilações no parâmetro de rede, e não um crescimento ou decrescimento constante.

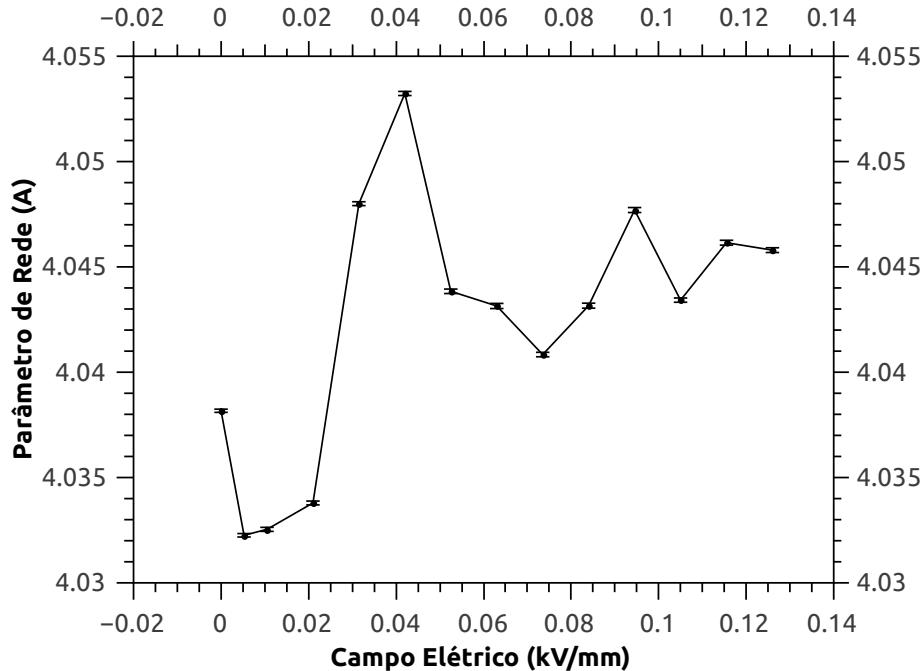


Figura 18: Parâmetro de rede PMN–10PT, em função do campo elétrico aplicado, calculado a partir do refinamento dos dados pelo método de Rietveld.

Também foi calculado o parâmetro de rede para diferentes intensidades de campo elétrico a partir da indexação dos picos de difração da amostra, como descrito na Sessão 3.3. Como é de se imaginar, para cada intensidade de campo elétrico, podemos calcular o parâmetro de rede a partir de cada pico indexado. No caso, foram indexados 9 picos, com posição 2θ e incerteza $\Delta(2\theta)$ definidos. A partir destes dados, utilizando a Lei de Bragg, calculam-se as distâncias interplanares associadas a cada pico, e então, utilizando a Equação (9), calcula-se o parâmetro de

rede, com a devida propagação de erros, e temos, ao final, 9 estimativas, com suas incertezas, para o parâmetro de rede, $a_i \pm \delta a_i$, $i = 1, \dots, 9$, para cada intensidade de campo elétrico. Então, como descrito em [25], no Capítulo 7, teremos que nossa estimativa final será dada por uma média ponderada (Equações (10) e (11)), onde os pesos são dados pelo inverso do quadrado da incerteza associada a cada estimativa do parâmetro de rede, de modo que as medidas de maior precisão tenham maior peso no resultado final.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i a_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i}, \quad \omega_i = (\delta a)^{-2} \quad (10)$$

$$\delta a = \left(\sum_{i=1}^N \omega_i \right)^{-1/2} \quad (11)$$

Calculando então os valores médios e suas respectivas incertezas para o parâmetro de rede do PMN–10PT para cada intensidade de campo elétrico aplicado, temos como resultado, a Figura 19, onde vemos grandes barras de erro, e uma variação diminuta do parâmetro de rede, com algumas oscilações, de modo que também não se observa eletroestrição da amostra.

A dificuldade em se observar eletroestrição, em todos os casos, provavelmente se deveu em grande parte à ineficácia na aplicação do campo elétrico sobre a amostra frente ao feixe de raios X, como foi discutido na Sessão 3.4. Portanto, é necessário que se pensem melhores geometrias para aplicação de campo elétrico sobre a amostra, para medida do efeito de eletroestrição.

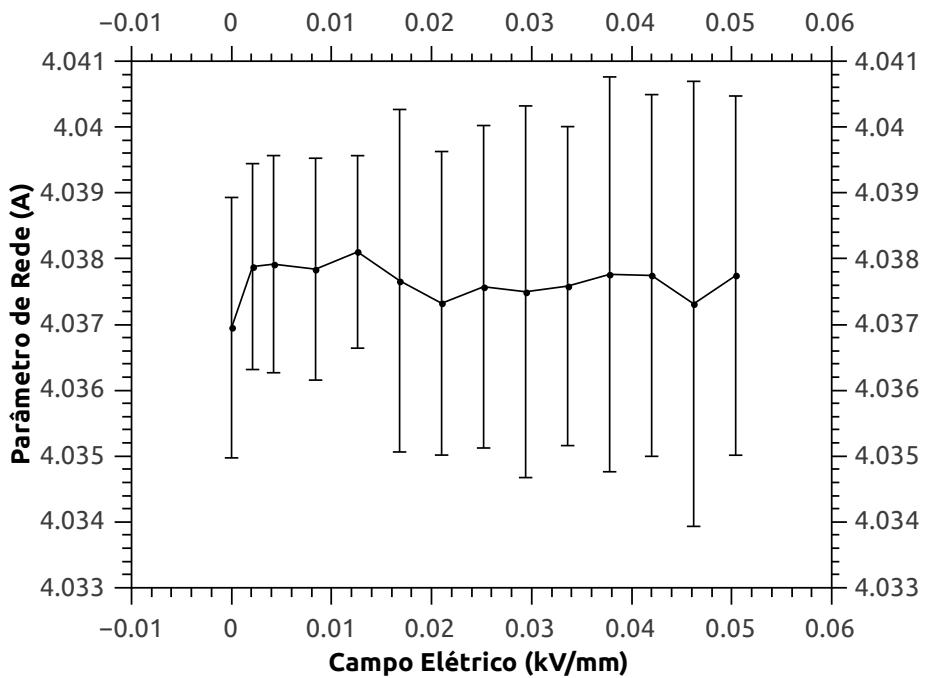


Figura 19: Parâmetro de rede PMN–10PT, em função do campo elétrico aplicado, calculado a partir da indexação dos picos de difração.

3.5.1 Transição de Fase Induzida por Campo Elétrico

Foi realizado, também, um conjunto de medidas de difração de raios X com a amostra de PMN–10PT, porém, desta vez, aquecida a cerca de 60 °C, variando o campo elétrico aplicado à amostra. Na Figura 20, é possível ver, muito claramente, o surgimento e o desaparecimento de picos, ou apenas a variação de suas intensidades, devido à mudança da proporção de domínios, de acordo com a atuação do campo elétrico. Este é um resultado muito interessante, que vale a pena ser explorado mais a fundo, uma vez que esta transição de fase induzida pelo campo elétrico na temperatura de 60 °C pode ser um indício de que nesta temperatura o PMN–10PT poderia apresentar uma boa resposta eletrocalórica.

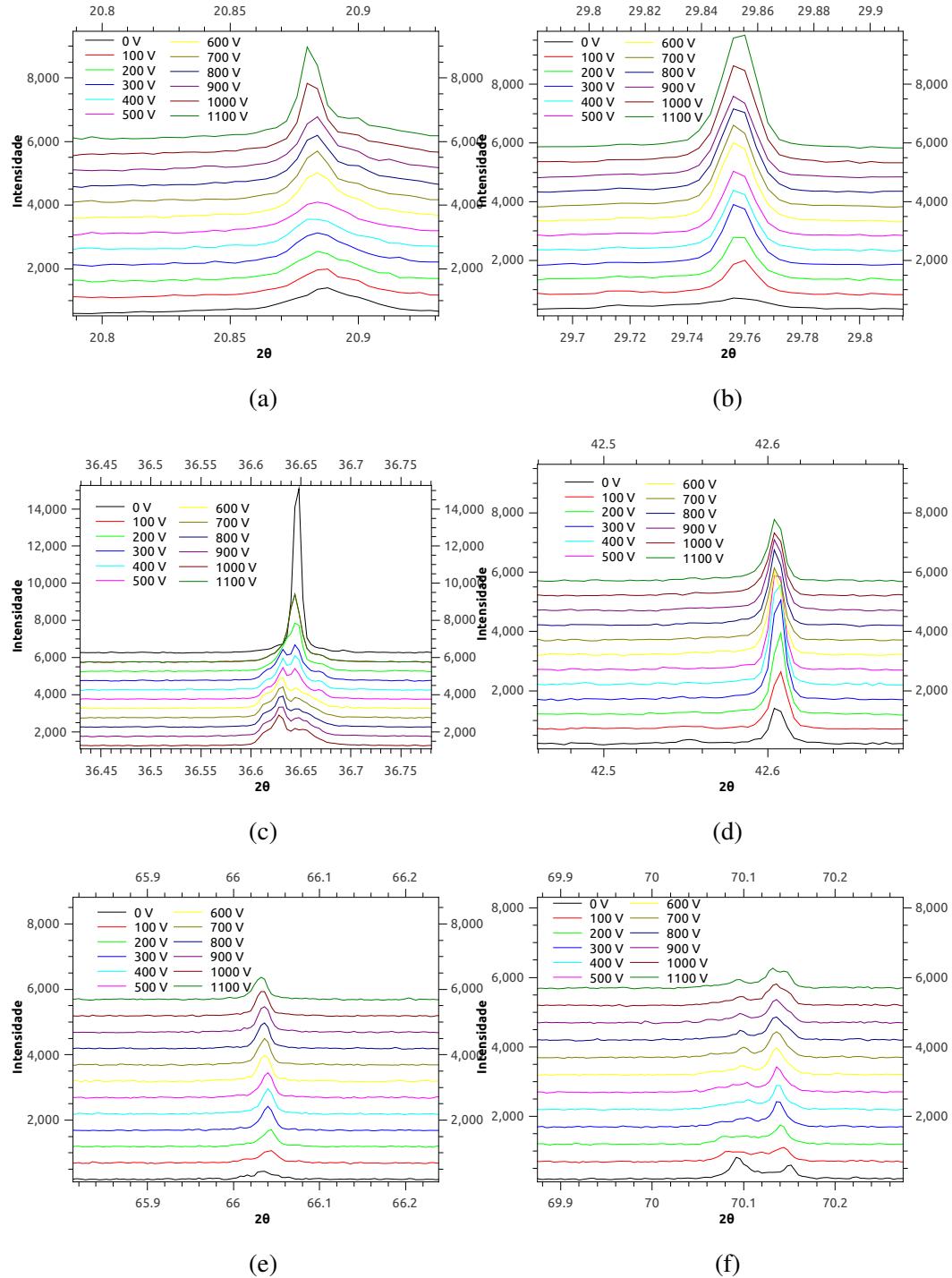


Figura 20: Variação dos picos de difração do PMN–10PT com a influência do campo elétrico.

Na Figura 20, as curvas estão legendadas pela tensão elétrica V apli-

cada aos parafusos, porém a conversão é muito simples, uma vez que sabemos que a amostra tem 1 mm de espessura. Portanto, o campo aplicado à amostra, em kV/mm, entre os parafusos, é de $V \times 10^{-3}$, e na região da amostra frente ao feixe de raios X, de acordo com a simulação feita na Sessão 3.4, é de $V \cdot 4,2 \times 10^{-5}$.

4 Conclusão

O presente trabalho apresenta as dificuldades encontradas no estabelecimento das técnicas para se estudar um fenômeno físico, encontradas no início de um novo projeto. Não conseguimos observar o efeito eletrocalórico, mas estão sendo desenvolvida a cabine para ambientação da amostra, que pode ajudar nas medidas.

O circuito para medidas de polarização ainda não funciona como deveria para baixas capacitâncias, mas isto deverá ser melhorado com a montagem de um circuito independente de uma protoboard, com os componentes adequados para uma configuração com baixas perdas. Com as medidas de polarização, poderão ser estimadas as variações de temperatura eletrocalóricas de materiais, para comparação com medidas diretas, assim medidas da variação de entropia dada pelo efeito eletrocalórico, e também poderão ser calculados os coeficientes de electroestrição em termos da polarização.

Não foi possível medir o efeito de electroestrição, muito provavelmente devido à baixa intensidade do campo na região da amostra atravessada pelo feixe de raios X. É necessário que se desenvolva um novo porta amostras que permita uma melhor distribuição do campo elétrico sobre a amostra. Então, deverão ser feitas mais medidas, com um menor

passo na intensidade do campo elétrico, para que se facilite a observação da eletroestrição, a despeito de alguma flutuação nos parâmetros de rede calculados.

Tendo observado a transição de fase do PMN–10PT induzida pelo campo elétrico, é interessante que se façam mais investigações sobre a relação da influência do campo elétrico sobre a amostra com a temperatura em que esta se encontra, uma vez que pode-se encontrar também uma relação da temperatura do PMN–10PT com sua resposta eletrocalórica. Isto será possível com a cabine para ambientação da amostra, que está sendo desenvolvida.

Referências

- [1] William Imamura, Lucas S. Paixão, Érik O. Usuda, Nicolau M. Bom, Sergio Gama, Éder S. N. Lopes, and Alexandre Magnus G. Carvalho. i-Caloric Effects: a proposal for normalization. 6 2018. URL <http://arxiv.org/abs/1806.07959>.
- [2] Ronald E. Peltzine, Roy D. Kornbluh, and Jose P. Joseph. Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 64(1): 77–85, 1 1998. ISSN 0924-4247. doi: 10.1016/S0924-4247(97)01657-9. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424797016579>.
- [3] Kenji Uchino. ELECTROSTRICTIVE ACTUATORS: MATERIALS AND APPLICATIONS. *Bulletin of the American Ceramic Society*, 65(4):647–652, 1986. URL <https://pennstate.pure.elsevier.com/en/publications/electrostrictive-actuators-materials-and-applications>.
- [4] Tatiana Correia, Qi Zhang, and Springer-Verlag GmbH. *Electrocaloric Materials New Generation of Coolers*. ISBN 9783662506509.
- [5] J.F. Scott. Electrocaloric Materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):229–240, 8 2011. ISSN 1531-7331. doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100341. URL <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-062910-100341>.
- [6] Gordon G. Wiseman and Juergen K. Kuebler. Electrocaloric Effect in Ferroelectric Rochelle Salt. *Physical Review*, 131(5):2023–2027, 9 1963. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.131.2023. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.131.2023>.

- [7] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃. *Science*, 2006. ISSN 00368075. doi: 10.1126/science.1123811.
- [8] Zdravko Kutnjak, Brigita Rožič, and Raša Pirc. Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications. In *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, pages 1–19. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 3 2015. doi: 10.1002/047134608X.W8244. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/047134608X.W8244>.
- [9] Raffaele Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Reviews of Modern Physics*, 66(3):899–915, 7 1994. ISSN 0034-6861. doi: 10.1103/RevModPhys.66.899. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.66.899>.
- [10] S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, Minren Lin, Xinyu Li, and Lee Gorny. Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers. *Applied Physics Letters*, 97(20):202901, 11 2010. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.3514255. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3514255>.
- [11] Fei Li, Li Jin, Zhuo Xu, and Shujun Zhang. Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011103, 3 2014. ISSN 1931-9401. doi: 10.1063/1.4861260. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4861260>.
- [12] Don Berlincourt and Hans Jaffe. Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate. *Physical Review*, 111(1):143–148, 7 1958. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.111.143. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.111.143>.
- [13] Sheng-Guo Lu, Hui Xiong, Aixiang Wei, Xinyu Li, and Qiming Zhang. Electrocaloric and electrostrictive effect of polar P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers. *Journal of Advanced Dielectrics*, 03(02):1350015, 4 2013. ISSN 2010-135X. doi: 10.1142/S2010135X1350015X. URL <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010135X1350015X>.
- [14] Liuxia Ruan, Xiannian Yao, Yufang Chang, Lianqun Zhou, Gaowu Qin, Xianmin Zhang, Liuxia Ruan, Xiannian Yao, Yufang Chang, Lianqun Zhou, Gaowu Qin, and Xianmin Zhang. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, 10(3):228, 2 2018. ISSN 2073-4360. doi: 10.3390/polym10030228. URL <http://www.mdpi.com/2073-4360/10/3/228>.
- [15] Saber Mohammadi, Akram Khodayari, and Arash Ahmadi. Electrocaloric response of ferroelectric material applicable as electrothermal transducer. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. ISSN 16878434. doi: 10.1155/2013/858656.

- [16] K. H. Yoon, Y. H. Hwang, E. S. Kim, and D. H. Kang. Dielectric and electrostrictive properties of 0.9PMN-0.1PT multilayer ceramics with ZnO additive. *Integrated Ferroelectrics*, 13 (1-3):17–24, 11 1996. ISSN 1058-4587. doi: 10.1080/10584589608013075. URL <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10584589608013075>.
- [17] A. Smalcerz and R. Przylucki. Impact of Electromagnetic Field upon Temperature Measurement of Induction Heated Charges. *International Journal of Thermophysics*, 34(4):667–679, 4 2013. ISSN 0195-928X. doi: 10.1007/s10765-013-1423-1. URL <http://link.springer.com/10.1007/s10765-013-1423-1>.
- [18] OMEGA: a spectris company. Technical Learning: Measuring Temperature in Electromagnetic Environments. URL <https://www.omega.com/technical-learning/temperature-measurement-in-electromagnetic-environments.html>.
- [19] Michele Scervini. Thermocouples Operating Principles. URL <https://www.msm.cam.ac.uk/utc/thermocouple/pages/ThermocouplesOperatingPrinciples.html>.
- [20] S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, and Bret Neese. Enhanced electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene-fluoride/ trifluoroethylene) 55/45 mol % copolymer at ferroelectric-paraelectric transition. *Applied Physics Letters*, 2011. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.3569953.
- [21] C. B. Sawyer and C. H. Tower. Rochelle Salt as a Dielectric. *Physical Review*, 35(3):269–273, 2 1930. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.35.269. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.269>.
- [22] T F Zhang, X G Tang, Q X Liu, Y P Jiang, X X Huang, and Q F Zhou. Energy-storage properties and high-temperature dielectric relaxation behaviors of relaxor ferroelectric Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ –PbTiO ₃ ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(9):095302, 3 2016. doi: 10.1088/0022-3727/49/9/095302. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=9/a=095302?key=crossref.1f23fcb2c025c75828ec9b456d3c3e86>.
- [23] A. M. G. Carvalho, D. H. C. Araújo, H. F. Canova, C. B. Rodella, D. H. Barrett, S. L. Cufini, R. N. Costa, R. S. Nunes, and IUCr. X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(6):1501–1506, 11 2016. ISSN 1600-5775. doi: 10.1107/S1600577516012686. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600577516012686>.
- [24] Brian H. Toby. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(01):67–70, 3 2006. ISSN 0885-7156. doi: 10.1154/1.2179804. URL http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600003250.

- [25] John R. (John Robert) Taylor. *An introduction to error analysis : the study of uncertainties in physical measurements.* University Science Books, 1982. ISBN 0198557078. URL https://books.google.com.br/books/about/An_Introduction_to_Error_Analysis.html?id=U0YoQQAACAAJ&source=kp_book_description&redir_esc=y.