INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIAS DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"MEDIDAS DE CORRENTES TERMOESTIMULADAS E ISOTERMAS NO AR EM FILMES DE POLIVINILIDENO DE FLUOR (PVF_2)"

Alfredo Jorge

Dissertação apresentada ao Instituto de Fisica e Quimica de São Carlos, para a obtenção do Titulo de Mestre em Fisica Aplicada

Orientador
Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

[redacted]

SÃO CARLOS
1987

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

ALFREDO JORGE APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31 DE março DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Guilherme F.L. Ferreira - Orientador

Dr. Sergio Carlos Zilio

Dr. Rinaldo Gregório Filho

Dedico esta Dissertação

A minha esposa e filhos
Schirlei, Anderson e Adriano,

A meus pais e Irmãos,

Pessoas a quem tanto devo e tenho
toda a minha gratitidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Roberto Mendonça Faria, pela orientação, apoio, sugestões, paciência nas discussões dos resultados e correção desta dissertação, assim como pela sua amizade, meu profundo agradecimento.

A minha esposa, filhos, pais e irmãos, que sempre incentivaram e apoiaram os meus passos

Aos Professores Bernhard Gross e Guilherme Fontes Leal Ferreira, incríveis e incansáveis seres humanos na ajuda e orientação dos alunos.

A todos os Professores do Grupo de Eletretos Prof. Bernhard Gross, pela amizade e colaboração.

Ao Professor José Roberto Drugowich de Felicio, a quem devo por estar aqui e pelo apoio quando da minha chegada a esta cidade.

Ao Dante Chinaglia, Marcos José Semenzato, Nibio e Samuel, não só pelo apoio técnico, como também pela amizade.

Ao "Trio J" - José Antonio Malmonge, José Marques Póvoa e João Sinézio C. Campos, insubstituíveis amigos.

A todos os colegas do grupo pela convivência e harmonia.

A Yvone, pelo eficiente apoio na secretaria do grupo.

Ao "irmão" Umbelino Freitas Neto, pela convivência e amizade.

A todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuiram para que este trabalho fosse realizado.

Aos "amigos" do D.F. da UFMT pelo apoio e incentivo para a realização e continuidade deste trabalho.

A UFMT e CAPES pelas bolsas, durante o desenvolvimento deste trabalho.

INDICE

Lista de Ilustrações..... I

Lista de Tabelas..... II

Resumo..... III

Abstract..... IV

CAPITULO I - INTRODUÇÃO..... 01

CAPITULO II - SISTEMA DE MEDIDAS..... 06

2.1 - Sistema de Aquecimento..... 07

2.1.1 - Estufa..... 07

2.1.2 - Controlador Programador..... 08

2.2 - Fonte de Tensão..... 08

2.3 - Medidor e Registrador..... 09

2.4 - Suporte de Amostras..... 09

2.5 - Preparo de Amostras..... 11

CAPITULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS..... 13

3.1 - Medidas Isotèrmicas de Correntes..... 14

3.1.1 - Com campo elètrico inverso..... 14

3.2 - Medidas de TSC em Circuito fechado..... 20

3.2.1 - Medidas de TSC com amostras Alfa..... 21

3.2.2 - Medidas de TSC com amostras Beta..... 24

3.2.2a - Sèrie de medidas mantendo o campo elètrico aplicado..... 24

3.2.2b - Sèrie de medidas nem sempre mantendo o campo elètrico aplicado..... 25

3.2.3 - Medidas de TSC com inversão de campo..... 30

3.2.3a- Medidas com amostras Alfa..... 30

3.2.3b- Medidas com amostras Beta, com e sem "annealing"..... 31

3.3 - Verificação da injeção de portadores..... 40

3.4 - TSC - com amostra Alfa tratada por irradiação..... 41

CAPITULO IV - MEDIDAS AUXILIARES..... 45

4.1 - Medida do Coeficiente Piezoelètrico..... 45

4.2 - Medida de Pulso de Tensão..... 46

4.3 - Medida da Constante dielétrica..... 46

CAPITULO V - CORRENTES GERADAS PELA METALIZAÇÃO DA AMOSTRA. 47

5.1 - Efeitos de Correntes devido aos eletródios metalizados..... 47

CAPITULO VI - ASPECTOS TEÓRICOS..... 49

CAPITULO VII - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES..... 54

7.1 - Medidas isotermas..... 54

7.2 - TSC em amostras Alfa-PVF_2..... 55

7.3 - TSC em amostras Beta-PVF_2..... 58

7.4 - Ajuste da "Glow Curve"..... 60

Sugestões para trabalhos futuros..... 62

Referências..... 63

LISTA DE ILUSTRAÇOES

Figura 1 - Forma Alfa do PVF_2..... 2

Figura 2 - Forma Beta do PVF_2..... 2

Figura 3 - Suporte de Amostras..... 10

Figura 4 - Bastidor e amostra com duas faces metalizadas..... 10

Figura 5 - Suporte de Amostras..... 11

Figura 6 - Esquema Elètrico do Sistema..... 12

Figura 7 - Esquema do Sistema..... 12

Figura 8 - Espectro de Difração de Raio-x do PVF_2..... 13

Figura 9 - Corrente de Carga em amostras Alfa..... 14

Figura 10 - Segunda Medida de Corrente de carga após a anterior..... 15

Figura 11 - Correntes de Descarga de duas medidas..... 15

Figura 12 - Corrente de carga com silica-gel..... 16

Figura 13 - Corrente de carga ainda com silica-gel..... 16

Figura 14 - Corrente de carga após retirar a silica-gel..... 17

Figura 15 - Corrente de carga com 139°C..... 17

Figura 16 - Corrente de carga em vàcuo..... 18

Figura 17 - Corrente de carga à pressão ambiente, após medida anterior..... 19

Figura 18 - Corrente de carga utilizando anel de guarda..... 20

Figura 19 - Corrente de Aquecimento e resfriamento com campo aplicado..... 22

Figura 20 - Corrente de Aquecimento e resfriamento com campo aplicado..... 22

Figura 21 - Corrente de TSC com resfriamento em curto..... 23

Figura 22 - Vàrios TSCs, resfriando com campo..... 24

Figura 23 - Vàrios TSCs, resfriando com e sem campo..... 28

Figura 24 - Vàrios TSCs, resfriando com e sem campo..... 29

Figura 25 - Corrente de TSC com campo aplicado..... 31

Figura 26 - TSCs, em amostra tratada tèrmicamente, com reversao de campo elètrico..... 32

Figura 27 - TSCs, em amostra não tratada tèrmicamente, com reversão de campo elètrico..... 34

Figura 28 - TSCs, em amostra tratada têrmicamente, com reversão de campo elêtrico..... 38

Figura 29 - Log I x Log V, para isotêrmica..... 41

Figura 30 - TSCs em amostra Alfa com descanso entre eles 42

Figura 31 - TSCs, após irradiação da amostra..... 43

Figura 32 - TSCs, em amostra Alfa com descanso entre eles..... 43

Figura 33 - TSCs, após irradiação da amostra..... 44

Figura 34 - Disposição de amostras para TSC em curto..... 47

Figura 35 - Correntes expontâneas de Amostras Alfa..... 48

Figura 36 - "Glow Curve" obtida da Figura 19..... 56

Figura 37 - "Glow Curve" obtida da Figura 20..... 56

Figura 38 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3})..... 57

Figura 39 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3})..... 58

Figura 40 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3})..... 60

Figura 41 - Ajuste da "Glow Curve" obtida da figura 23..... 61

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Resultados experimentais de amostras Beta..... 25

TABELA II - Resultados experimentais de amostras Beta..... 26

TABELA III - Resultados experimentais de amostras Beta..... 27

TABELA IV - Valores do Coeficiente Piezoelêtrico e da Constante Dielêtrica para amostras Beta..... 36

TABELA V - Comparação das medidas de duas amostras Beta..... 37

TABELA VI - Valores do Coeficiente Piezoelêtrico e da Constante Dielêtrica para amostras Beta..... 38

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

RESUMO

Um elenco bastante diverso de medidas experimentais isotermas e têrmicamente estimuladas, com o intuito de estudar efeitos em processos de polarização em filmes de PVF_2 foi realizado. A análise dos resultados conduziu a levantar as seguintes hipóteses. Nas amostras Fase Alfa, os processos de polarização existentes em medidas de TSC no ar, estão ligados à orientações dipolares no interior do material; enquanto que para as amostras na Fase Beta, esses processos estão ligados à cargas espaciais que não "abandonam" o material. No segundo caso ajustou-se aos resultados experimentais, um modelo de cinètica de primeira ordem, obtendo vários parâmetros elètricos importantes desse material

ABSTRACT

A great number of TSC and isotermal decays were carried out in ambient air, aimed to investigate the polarization processes in thin PVF_2 foils. The analysis of the results seems to indicate the following: For Alfa-samples, the polarization process is connected with dipole orientation in the bulk of the material, while, for Beta-samples, these processes are partially due to motion of carriers inside the material. For this case a fitting assuming a first order kinectic process was successful, allowing to derive several parameters.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Muitos estudos vêem sendo realizados com o polimero Polivinilideno de Fluor (PVF_2 ou PVDF), embora sejam poucos aqueles realizados com o PVF_2 da Bemberg-Folien (Alemã). O interesse em torno deste material está vinculado às suas extraordinárias propriedades piezoelétricas[1] e piroelétrioas[2].

O PVF_2 é um polimero semicristalino ($\simeq$ 50% amorfo) cuja unidade monomérica é CH_2 - CF_2[3]'. Ele pode ser encontrado em quatro fases cristalinas sendo que duas delas tem atraido maior interesse cientifico.

As fases cristalinas que despertam maior interesse cientifico são: a) Fase Alfa[4], mais comumente citada na literatura como Forma II, é o mais comum polimorfo de PVF_2 e é normalmente obtido pela cristalização de uma solução, possuindo uma cadeia de forma cristalina helicoidal. A figura 1 a) mostra a cela unitária do PVF_2 na sua fase Alfa e b) sua cadeia molecular.

b) Fase Beta[4], mais comumente citada na literatura como Forma I, é a mais importante delas, do ponto de vista tecnológico, sendo usada extensivamente em aplicações piezoelétricas e piroelétricas, tais como transdutores mecânicos, dispositivos eletroacústicos etc. Possui uma cadeia de forma cristalina planar zig-zag e uma conformação polar. A figura 2 a) mostra a cela unitária do PVF_2 fase Beta e b) sua cadeia molecular.

c) Fase Gama[4]

d) Fase Delta[4], também conhecida como Alfa Polar.

A passagem da Fase Alfa (Forma II) para a Fase Beta (Forma I), ocorre com o estiramento uni ou biaxial do filme originalmente fornecido na sua Fase Alfa (Forma II). Este estiramento, embora possa ser feito à temperatura ambiente, torna-se

mais fácil quando realizado a temperatura elevada (70°C. a 90°C), visto que o filme torna-se, com o aquecimento, menos viscoso, facilitando o estiramento.

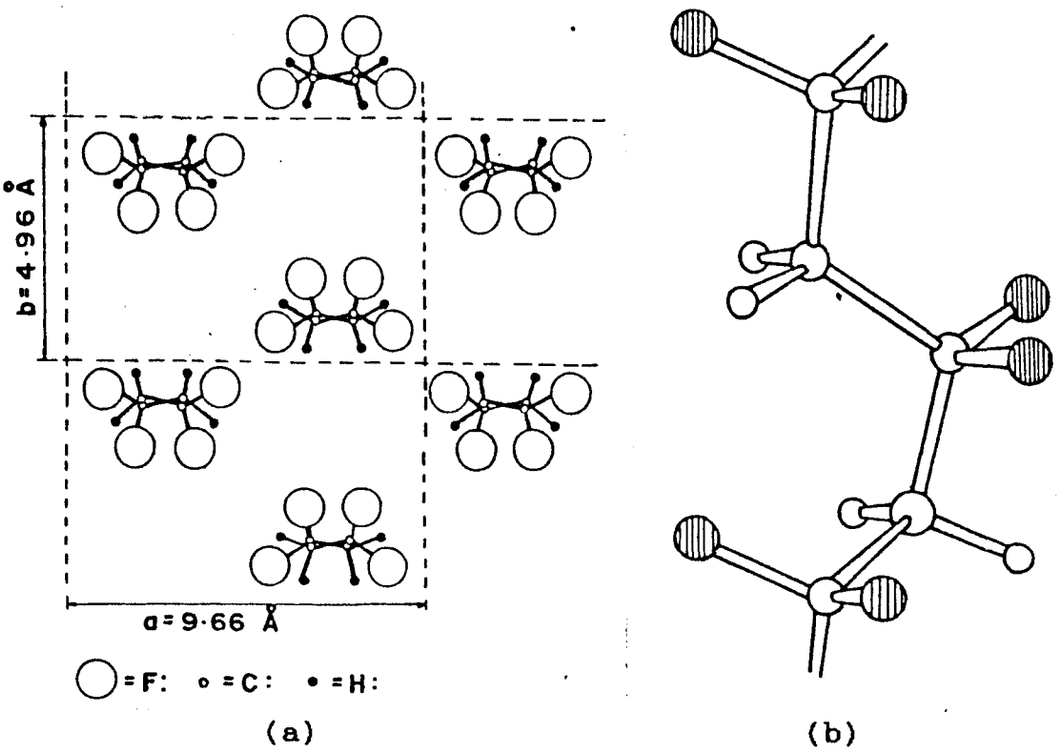

Fig 1 - Forma alfa do PVF_2 - a) Celula Unitária
b) Cadeia Molecular

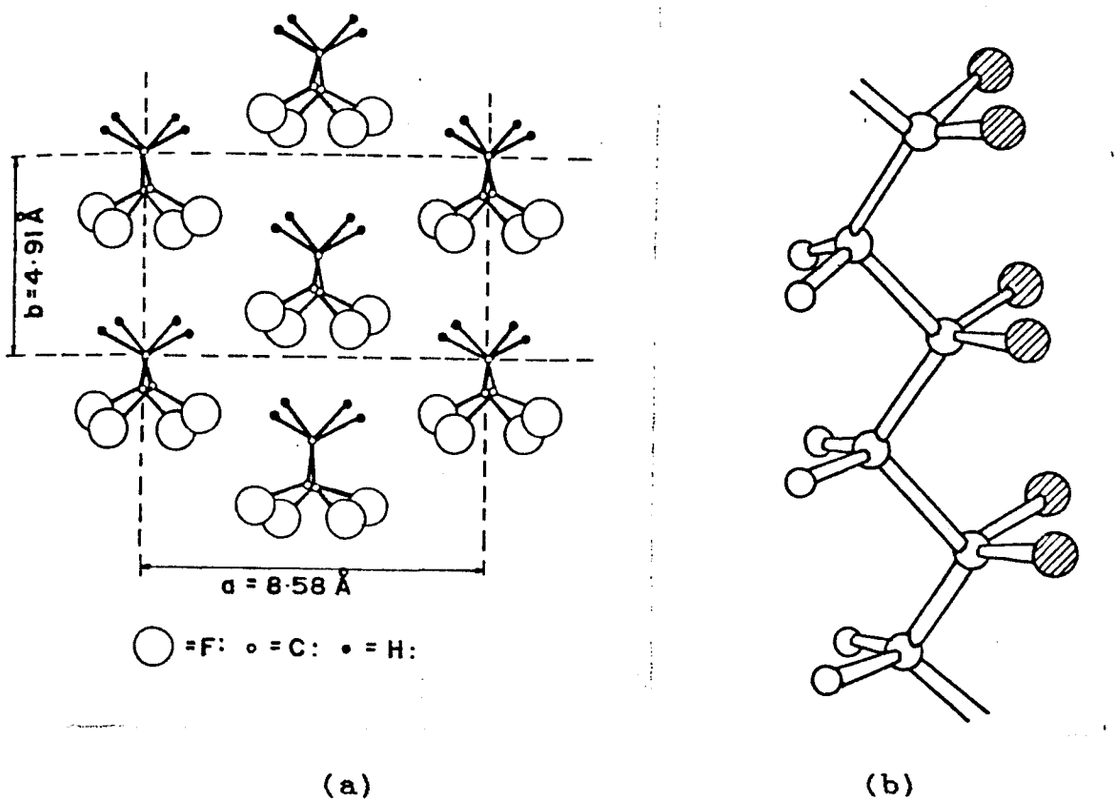

Fig 2 - Forma beta do PVF_2 - a) Celula Unitária
b) Cadeia Molecular

O presente trabalho tem por objetivo separar as diferentes polarizações em filmes de PVF_2 na conformação Beta, e correlacioná-los com a atividade piezoelétrica transversal d_{31}[5], apresentada pelo material. A principal técnica experimental usada foi a de correntes termo-estimuladas (TSC) em circuito fechado. Sequências de medidas de TSC com uma mesma amostra, foram diversas vezes realizadas, com o intuito de acompanhar processos de polarização evanescentes e não evanescentes. Para isso realizamos medidas com campo aplicado, medidas em curto-circuito, e medidas com inversão de campo elétrico.

Medidas com o material na fase Alfa foram realizadas a título de comparação.

Algumas medidas de transiente de corrente devido a um campo DC aplicado à temperatura constante foram feitas em amostras tipo Alfa para avaliar a existência de processos de condução superficiais.

No capítulo II descrevemos em detalhe os sistemas de medidas usados em nosso trabalho. No capítulo III apresentamos os resultados experimentais, acompanhados de uma prévia discussão dos efeitos físicos envolvidos. No capítulo IV apresentamos uma descrição das Medidas Auxiliares realizadas neste trabalho. No capítulo V apresentamos as correntes elétricas geradas pela metalização das amostras. No capítulo VI apresentamos os aspectos teóricos relevantes ao nosso trabalho. E, finalmente, no último capítulo apresentamos uma discussão acompanhada das conclusões finais e sugerimos novos experimentos para a continuidade do trabalho.

Processos de Polarização

Em processos térmicamente estimulados (TSP)[6] a amostra é aquecida de maneira controlada e propriedades físicas como correntes elétricas, carga elétrica, luminescência etc. são con-

tinuamente monitoradas.

A Polarização elètrica em materiais dielètricos è causada pela aplicação de um campo elètrico estático. Esta polarização pode ser devida a vários processos microscòpicos diferentes:

1) O deslocamento de elètrons dentro dos átomos (ou íons) e pequenos deslocamentos de íons dentro das moléculas ou celas unitárias (polarização de dipòlos induzidos)

2) Alinhamento de dipòlos (polarização dipolar)

3) Migração de íons ou vacâncias iônicas sobre distâncias macroscòpicas, que causam o acúmulo de carga iônica nas vizinhanças dos eletròdios (polarização de carga iônica espacial).

4) Movimento de elètrons ou buracos em direção aos eletròdios, podendo ficar presos em armadilhas superficiais.

5) Injeção de excesso de cargas (elètrons ou buracos) pelos eletròdios para o volume da amostra[6].

6) Acúmulo de cargas elètricas nas interfaces entre as regiões cristalinas e amorfas no volume do material.

A tècnica de correntes tèrmicamente estimuladas (TSC)[6] consiste em aquecer controladamente as amostras, registrando as correntes durante este processo. Esta tècnica pode ser realizada com ou sem campo aplicado, sendo que no primeiro caso, temos, alèm da polarização, uma forte variação da condutividade do material com a temperatura(TSP), e no segundo caso temos apenas o processo de despolarização estimulada pela temperatura (TSD)[6].

Nas medidas isotèrmicas que realizamos, as amostras foram submetidas a um campo elètrico, a temperatura sendo a ambiente ou não, e dependendo do caso estudado, o campo pode ser invertido ou a amostra simplesmente colocada em curto-circuito para analizar o processo de descarga. Nas situações com campo aplicado, a corrente registrada com relação ao tempo è dada por:

$$I(t) = i_c + i(t) \qquad (1)$$

Aqui i_c é a corrente de condução, atribuida á condutividade do material dielétrico, e i(t) a corrente de absorção dielétrica, comumente chamada de corrente de carga. Se a amostra é colocada em curto-circuito, após a aplicação do campo elétrico, obteremos apenas a corrente de absorção $I_D(t,t_p)$ ou mais conhecida como corrente de descarga, onde t_p é o tempo em que o campo elétrico permaneceu aplicado durante a medida de carga. Caso o tempo de carga tenha sido suficiente para carregar completamente o dielétrico, a corrente I_D será a imagem da corrente de carga I(t), descontada a corrente de condução i_c.

CAPITULO II

SISTEMA DE MEDIDAS

O sistema utilizado para as medidas, que serão descritas nos próximos capitulos, foi construido para as medidas isotérmicas e/ou com temperatura controlada de correntes elétricas. As rampas de aumento da temperatura podem ser obtidas desde 0,5°C/min até ≃ 8°C/min.

Este sistema também possui a vantagem de poder realizar medidas tanto em circuito aberto como em circuito fechado. Para as medidas em circuito aberto, mede-se a corrente que flui no circuito externo, através da variação do potencial da amostra, assim como sua carga. Nas medidas de circuito fechado, registramos a corrente total que circula através da amostra, sendo estas de condução, de polarização, de deslocamento etc. Uma outra vantagem do sistema é que podemos realizar medidas de corrente elétrica, com ou sem anel de guarda. Nas medidas com anel de guarda, evitamos os efeitos de correntes superficiais que interfere na corrente de volume do polimero. Podemos ainda medir, caso seja necessário, as correntes superficiais conectando devidamente o anel de guarda ao instrumento de medida, que será descrito posteriormente.

Como as correntes medidas possuem uma ordem de grandeza bastante pequena (10^{-11} - 10^{-6} A), devemos ter o cuidado para que o sistema esteja bem protegido elétricamente (blindado), evitando assim fugas, efeitos externos tais como correntes espúrias, ruidos de rede, efeitos de campos induzidos (muito comum em laboratórios), e outros. Devemos também utilizar cabos coaxiais, tomando o cuidado para que sua malha esteja sempre ligada á terra. No inicio do nosso trabalho, começamos a utilizar um sistema de aquecimento que fora anteriormente utilizado por vários mestrandos e doutorandos que passaram pelo Grupo de Eletretos "Prof.

Bernhard Gross". Este sistema fornecia-nos taxas de no máximo $1^{o}C/min$.[7]

Adquirimos então uma mufla, que devidamente adaptada, pode nos fornecer taxas de até $8^{o}C/min$. Este valor é limitado pelos tempos de resposta do equipamento de programação e controle. Com o decorrer de alguns experimentos, verificamos que a mufla passou a não corresponder às taxas prèviamente fixadas e anteriormente conseguidas. Após várias tentativas a mesma foi desmontada, e foi verificado que sua cerâmica de isolação estava completamente rachada devido aos resfriamentos ràpidos a que era submetida.

Passamos a utilizar então uma estufa já construida totalmente no Instituto de Fisica e Quimica de São Carlos. Esta foi capaz de nos fornecer rampas de até $5^{o}C/min$. e seu controle de temperatura era assistido por um micro computador da linha apple, através de uma interface de controle A/D.[8]

2.1 - Sistema de Aquecimento

O sistema de aquecimento é composto por:

2.1.1 - Estufa

Neste item voltamos a ressaltar que foram utilizadas três diferentes estufas, devido a problemas encontrados no decorrer do nosso trabalho.

2.1.1a - Estufa fabricada pela Fanem, que fornece 900 W e é alimentada por uma tensão de 220 V_{ac}. Seu volume útil é formado por 40 x 35 x 30 cm^3, e a temperatura máxima que pode atingir é de $300^{o}C$.

2.1.1b - Mufla fabricada pela EDG que fornece 2000 W e é alimentada por uma tensão de 220 V_{ac}. Seu volume útil é cilíndrico, medindo 9 cm de diâmetro por 14 cm de profundidade, e a temperatura máxima que pode atingir é de $1200^{o}C$.

2.1.1c - Estufa fabricada no Instituto de Física e Química de São Carlos, que fornece 900 W e é alimentada por uma tensão de 220 V_{ac}. Seu volume útil é de 12 cm de diâmetro por 17 cm de profundidade, e a temperatura máxima que pode atingir é de 700°C. Esta estufa foi projetada pelo Técnico Dante Chinaglia e pelo Mestrando José Antonio Malmonge.

2.1.2 - Controlador-Programador de Temperatura

Este conjunto, montado no Instituto de Física e Química de São Carlos, pode funcionar não somente como controlador de isotérmicas, como também gerar rampas, onde a temperatura cresce linearmente com o tempo.

A temperatura final desejada, tanto para o caso isotérmico como o não isotérmico, é obtida pela fixação de uma voltagem de referência, através de um potenciômetro de precisão, contido no controlador. A junção quente do termopar, fornece ao controlador uma certa diferença de potencial (mV) de acordo com a temperatura, e esta é amplificada e comparada com o potencial de referência pré estabelecido. Caso esta tensão seja menor que a da referência, o controlador fornece carga à estufa, e caso contrário, a carga será desligada. O sistema liga-desliga do controlador, está associado ao tempo de resposta do termopar, sendo este mais rápido, quanto menor o seu diâmetro, devido a inércia térmica. No nosso caso, foi utilizado termopar de Chromel-Alumel de 0,1 mm.

A escolha da utilização deste termopar está vinculada ao fato de o mesmo possuir uma relação praticamente linear entre temperatura e milivoltagem.

2.2 - Fonte de Tensão

Todas as nossas medidas foram realizadas utilizando uma fonte de tensão DC (model 246) fabricada pela Keithley Instru-

ments, que fornece tensões (+ e -) de 0 a 3100 Volts, com corrente máxima de 10 mA.

2.3 - Medidor e Registrador

Foi utilizado um eletrômetro 610C, fabricado pela Keithley Instruments, como medidor de corrente. Neste modo, devemos ter o cuidado para que a resistência do eletrômetro, associada à capacitância da amostra não proporcione um RC muito elevado. Procuramos, portanto, evitar que o tempo de resposta do sistema fosse lento. O eletrômetro permite medir correntes de 10 a 10^{-15} A. Este instrumento pode também ser utilizado como: medidor de Voltagens (10^{-3} - 100 V), medidor de carga elétrica (10^{-5} - 10^{-14} C) e medidor de resistência (10^{3} - 10^{14} Ohm).

Somente medidas de correntes são apresentadas e estas foram registradas em um registrador (X,t) fabricado pela Equipamentos Cientificos do Brasil Indústria e Comércio (ECB). O registrador utilizado possui dois canais, sendo que pode receber na entrada de cada um deles, tensões que variam de 1 mV a 2 V. Em um dos canais registrou-se a corrente enquanto que no outro registrou-se a temperatura da amostra. Este equipamento possui cerca de vinte velocidades, indo de 1 cm/seg até 1 cm/h.

2.4 - Suporte de Amostra

Para cada estufa utilizada havia um suporte de amostra diferente. O primeiro suporte utilizado era constituído por uma caixa metálica (latão) que servia como blindagem, sendo esta toda furada para permitir fluxo de calor por convexão para a amostra. Esta caixa possuia as dimensões de 10 x 17 x 17 cm^3, colocada no centro da estufa, onde fora encontrado, em trabalhos anteriores,[7] maior homogeneidade de temperatura, procurando assim minimizar os efeitos de gradiente de temperatura sobre a amostra (fig 3).

A amostra foi colocada em um sistema semelhante a um bastidor (fig 4), e o conjunto colocado sobre o tripé (item 5 da fig 3).

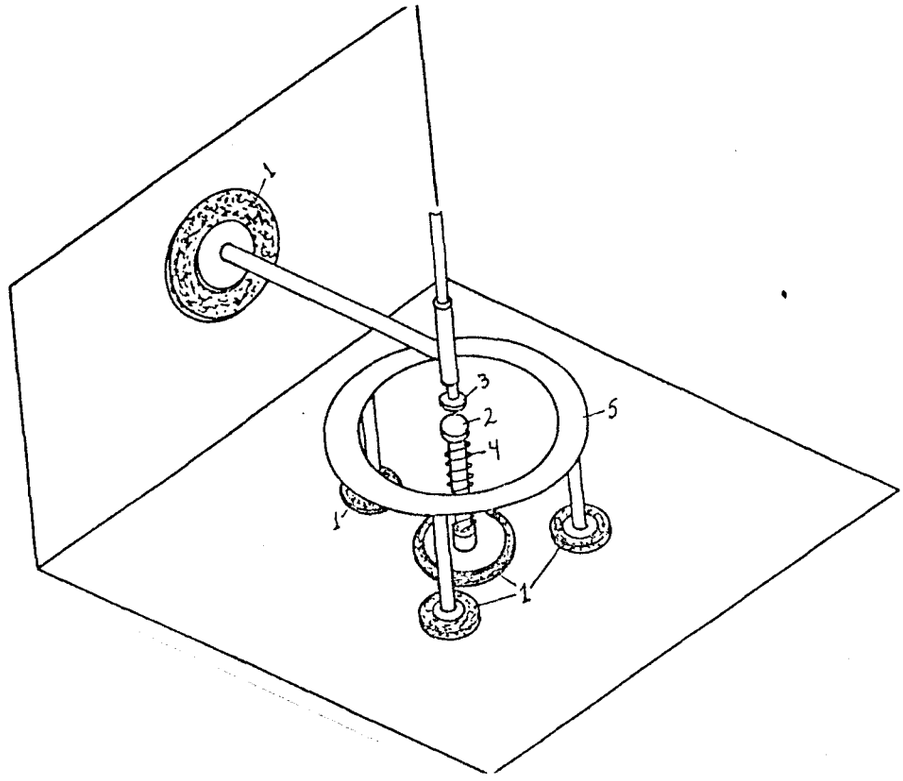

Fig 3 - Suporte de Amostra -(1)Isolação de Teflon-(2)Contato inferior-(3)Contato superior-(4)Mola (5)tripé

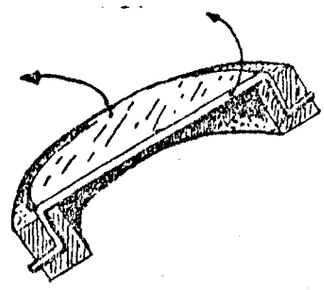

Fig 4 - Bastidor e Amostra com 2 faces metalizadas

Com a utilização da estufa de Fabricação EDG, foi utilizado um novo suporte de amostras, que nos permitiu apoiar o bastidor, sem o compromisso de que em altas temperaturas, a amostra ficasse distendida, devido ao peso do bastidor (fig 5a).

Um suporte idêntico ao anterior (fig 5a) foi utilizado também na estufa de fabricação do Instituto de Fisica e Quimica

de São Carlos. Usando o modelo do suporte anterior (fig 5a), foi construido um novo suporte de amostras, que nos permitiu realizar medidas de correntes elètricas exclusivamente através do volume do polimero, visto que um anel de guarda aterrado evitava os efeitos das correntes superficiais (fig 5b).

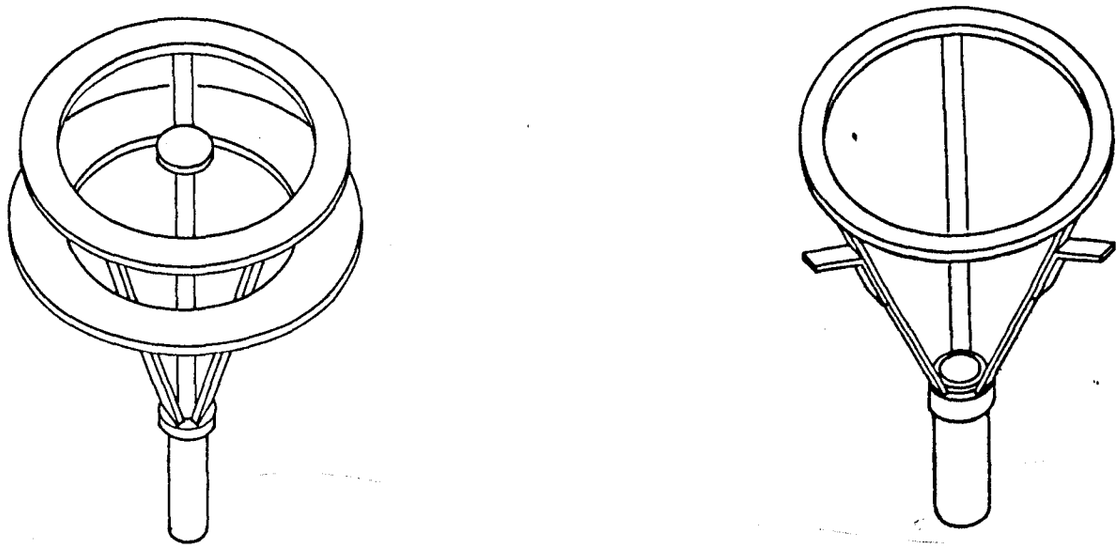

Fig. 5a Fig. 5b

Fig 5 - Suportes de Amostras - 5a)Suporte de amostra para medida geral de corrente. 5b)Suporte de amostra para medida de corrente de volume (o eletrôdo central não aparece na figura por ser removivel).

2.5 - Preparo das Amostras

Nas nossas medidas, foram utilizados filmes de PVF_2, fornecidos pela Bemberg-Folien (Alemã), de diversas espessuras. Foram utilizados filmes na Fase Alfa (Forma II) (não polar) e também filmes na Fase Beta (Forma I) (polar)[4]. Estes últimos, originalmente Alfa, foram submetidos a temperaturas compreendidas entre 60 e 90°C, e estirados uniaxialmente, passando então à conformação Beta (polar).

As amostras, tanto Alfa quanto Beta, foram recortadas em forma de discos de aproximadamente 5 cm de diâmetro e submetidos a uma limpeza com álcool etilico, que não danifica o material. Em seguida foram levados a uma evaporadora Metal-Lux modelo ML-468-78UF, onde se fez vàcuo da ordem de 10^{-4} Torr e evaporou-

se na amostra (PVF_2) uma pelicula de aluminio de aproximadamente 900 Å de espessura e área de aproximadamente 7 cm^2, em ambas as faces.

Após este preparo, as amostras são presas ao bastidor (fig 4), que as mantêm levemente tensionadas, facilitando assim os contatos elètricos. A maioria das medidas, com excessão de algumas isotèrmicas, foram realizadas á pressão ambiente.

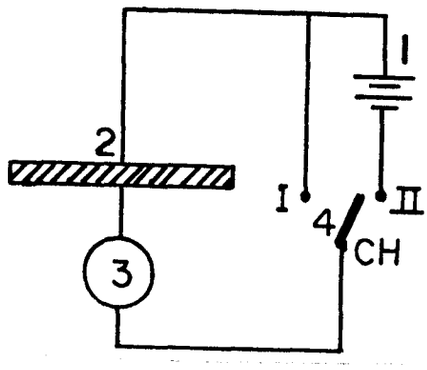

Fig 6 - Esquema elètrico -(1)Fonte de Tensão-(2)Amostra (3)Eletrômetro-(4)Chave tipo faca

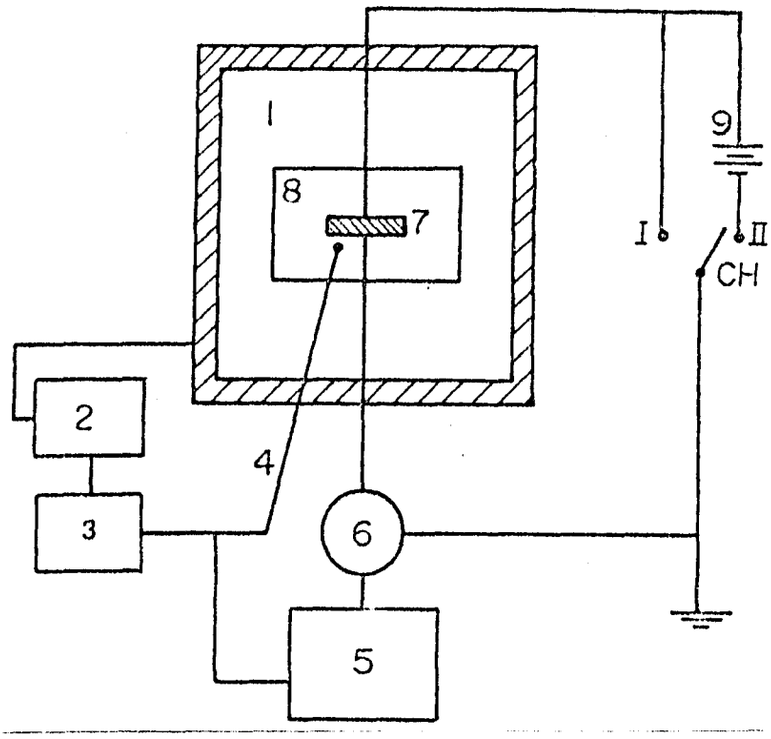

Fig 7 - Esquema do Sistema -(1)Estufa-(2,3)Controlador Programador-(4)Termopar-(5)Registrador-(6)Eletrômetro -(7)Dielètrico-(8)Caixa de latão-(9)Fonte de Tensão.

CAPITULO III

3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para todos os resultados que passamos a descrever neste capitulo, foram utilizadas amostras de PVF_2 fornecidos pela Bemberg-Folien (Alemã). Os filmes fornecidos por tal companhia encontram-se na fase Alfa (Forma II) e suas espessuras originais variam desde 15 até 50 μm. Nas nossas medidas, foram utilizados filmes de 20, 25 e 40 μm, fase Alfa, cujo espectro de raio-x encontra-se na figura 8. Os filmes de 40 um, fase Alfa, foram estirados uniaxialmente, á 70°C, passando á fase Beta. A figura 8, mostra também o espectro de raio-x de amostras estiradas 2, 3 e 4 vezes respectivamente.

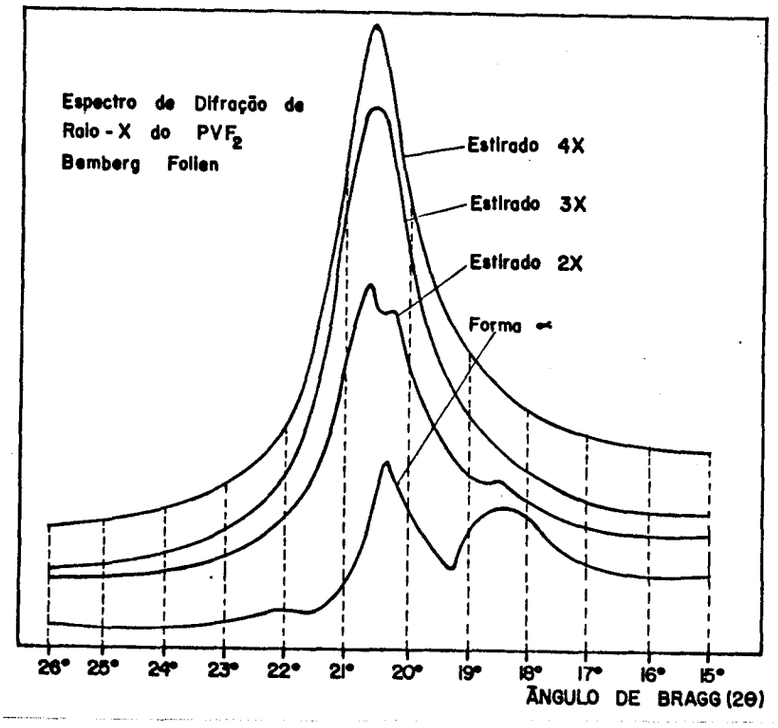

Fig 8 - Espectro de difração de Raio-x do PVF_2 Bemberg-Folien

Verificando os resultados apresentados pela figura 8, podemos observar o transicionamento de Alfa para Beta á medida que a amostra na fase Alfa, é estirada uniaxialmente.

Os picos em torno de 18,5° e 20,4° são caracteristicos Alfa, enquanto que o pico em torno de 20,7° é caracteristico Beta.

3.1 - Medidas Isotèrmicas de Corrente

3.1.1 - Com inversão de Campo Elètrico.

Para estas medidas, foram utilizados filmes de PVF_2 - Bemberg-Folien de fabricação alemã, forma Alfa, com as duas faces metalizadas à vàcuo (10^{-4} Torr), com aluminio, sendo de aproximadamente 7 cm^2 a àrea do eletròdio de medida e espessura de 20 μm.

3.1.1 a - Sem Anel de Guarda.

Tomamos uma amostra virgem e aplicamos na mesma uma tensão de 400 Volts ($E = 2 \times 10^5$ V/cm), e quando a corrente tornou-se da ordem de 40 vezes menor que a corrente inicial, ou seja, quando estava pròxima do estado estacionàrio, fizemos a inversão do campo elètrico e percebemos que a corrente apresentou um pico em torno de 500 seg. apòs a inversão(Fig 9). A corrente continuou decaindo atè 1578 seg. quando então submetemos a amostra à um curto-circuito e acompanhamos sua corrente de descarga (Fig 11). Nota-se claramente que na 1ª medida a corrente de carga è superior à da 2ª medida (campo invertido). Este efeito não è objeto de estudo neste trabalho, porèm tem sido estudado detalhadamente em nosso laboratòrio[9].

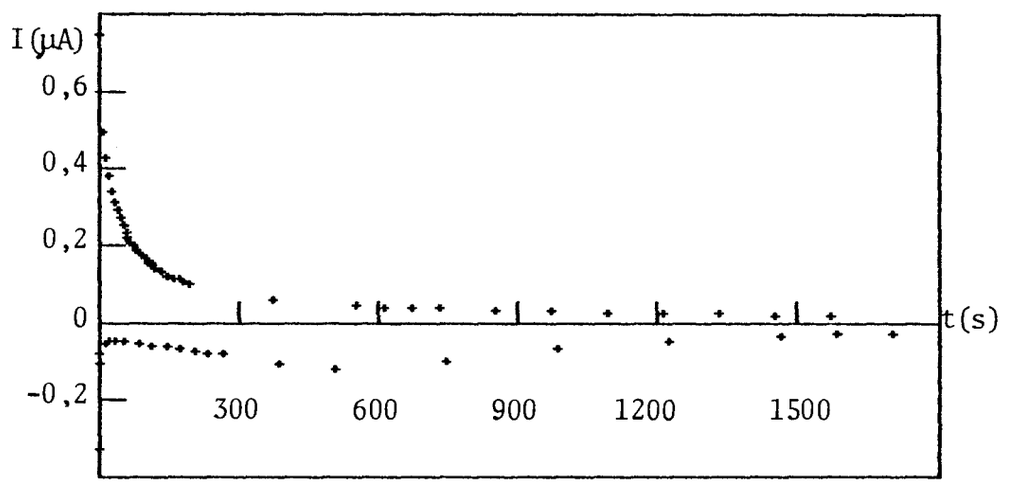

Fig 9 - Corrente de Carga com campo de 2×10^5 V/cm e Corrente com campo invertido, ou seja, $E = -2 \times 10^5$ V/cm

Aplicamos novamente a tensão de 400 Volts, e voltamos a observar um pico na corrente, sendo este, apresentado em torno de 440 seg., a corrente após este pico, decai, e é acompanhada até 1762 seg.(Fig 10), quando então invertemos o campo elétrico e o pico se mostrou presente em torno dos 770 seg.(Fig 10). Com 1760 seg. de medida, colocamos a amostra em curto e observamos a corrente de descarga durante 540 seg. (Fig 11).

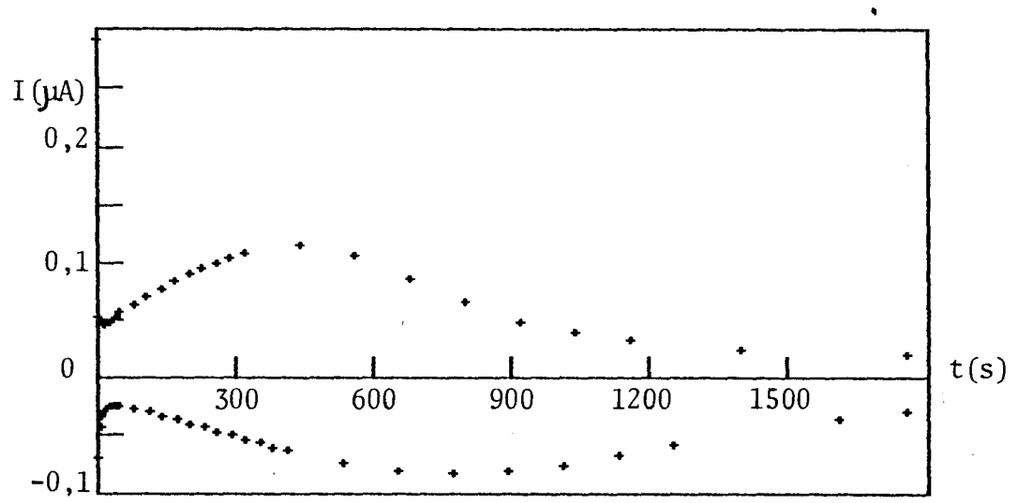

Fig 10 - Segunda medida da Corrente de carga, com campos + e - 2 x 10^5 V/cm, após um curto circuito na amostra

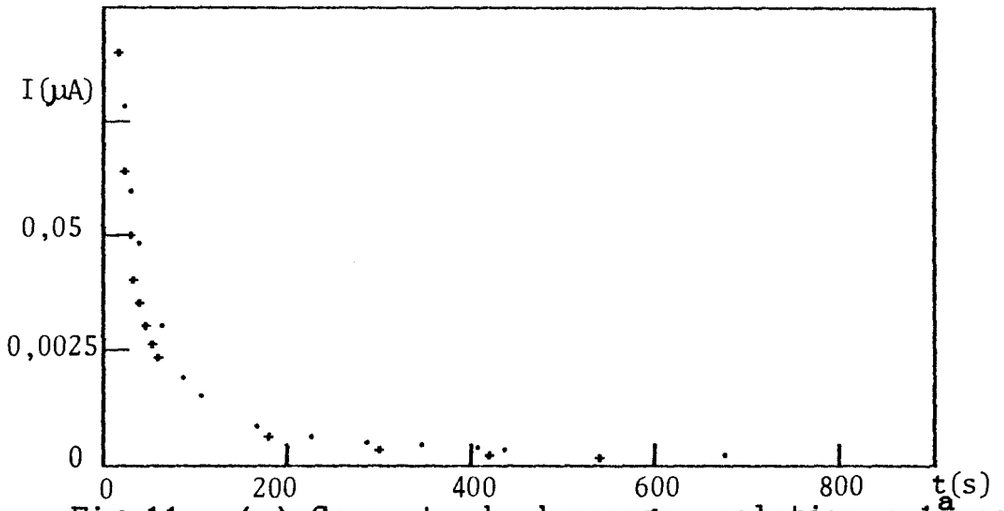

Fig 11 - (.) Corrente de descarga, relativa a 1ª carga
(+) Corrente de descarga, relativa a 2ª carga

O sistema foi então aberto e nele, introduzimos silica-gel. Como esta se encontrava ainda quente e portanto pouco eficiente na absorção da umidade, ao aplicarmos o campo na amostra,

observamos ainda um pico de corrente em torno de 470 seg. (Fig 12). Entretanto, em medidas posteriores de inversão, o pico na corrente não mais se fez presente (Fig 12). Após a última medida, submetemos a amostra a um curto-circuito e repetimos a sequência anterior. As correntes nesta sequência não apresentaram a presença de qualquer pico.(Fig 13).

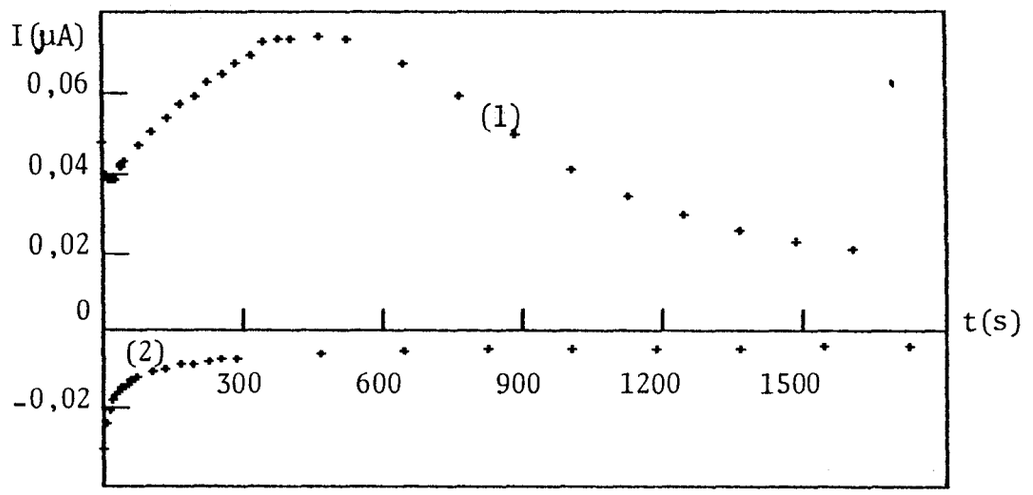

Fig 12 - (1) Corrente de carga, após colocar slica-gel no sistema
(2) Corrente de carga com campo invertido

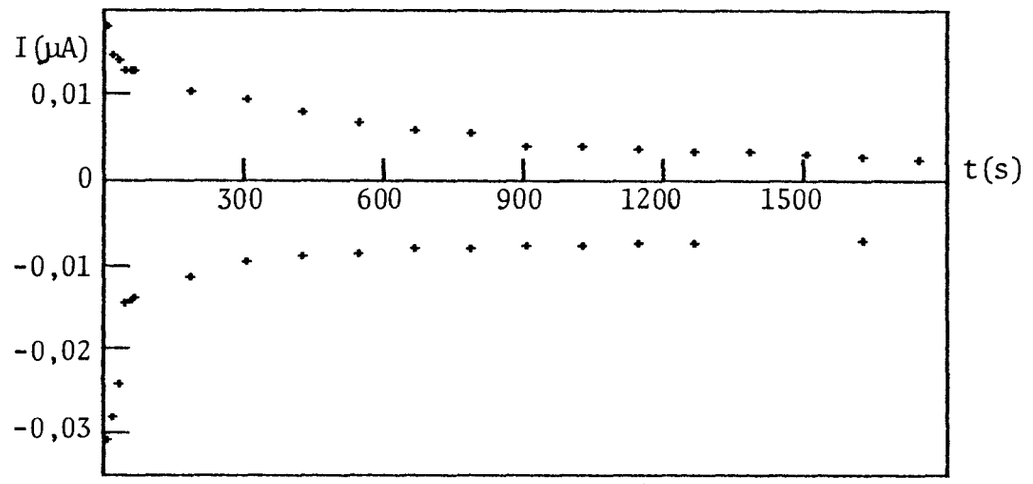

Fig 13 - Corrente de carga com campos (+) e (-), após curto-circuito do 1º ciclo, ainda com silica-gel

Retiramos a silica-gel do sistema e deixamos que a amostra permanecesse em curto, por 12 horas, sujeita á atmosfera ambiente, quando então voltamos a aplicar o campo elétrico e novamente pudemos a observar a presença de um pico na corrente em

torno de 90 seg (Fig 14). A corrente foi monitorada até aproximadamente 3200 seg, quando invertemos o campo elétrico e o pico de corrente se fez novamente presente em torno de 950 seg(Fig 14). A amostra foi submetida a um curto circuito e esta corrente também registrada.

A partir daí, aquecemos a amostra até 139°C e repetimos os processos de medidas de inversão de campo. Nesta condição não mais observamos o pico na corrente (Fig 15).

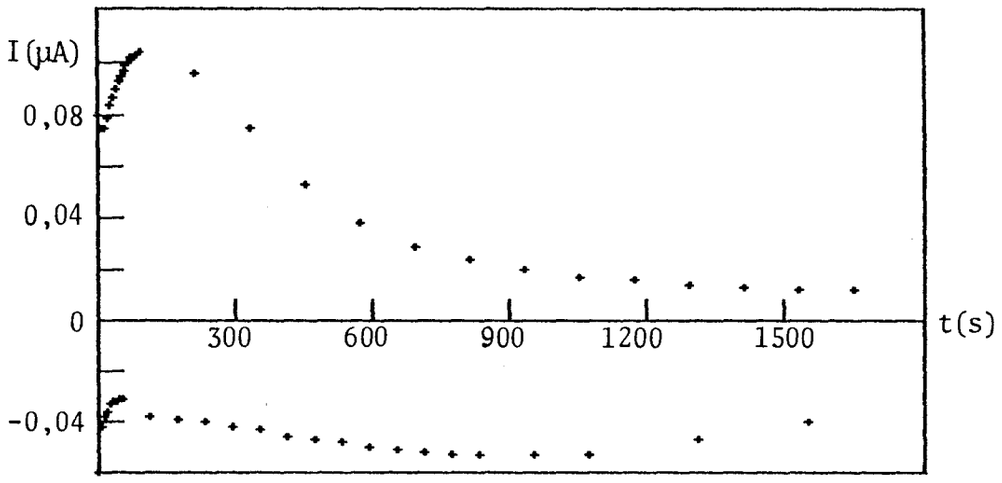

Fig 14 - Corrente de carga com campos (+) e (-), 12 horas após retirar a silica-gel do sistema, mantendo a amostra em curto neste periodo

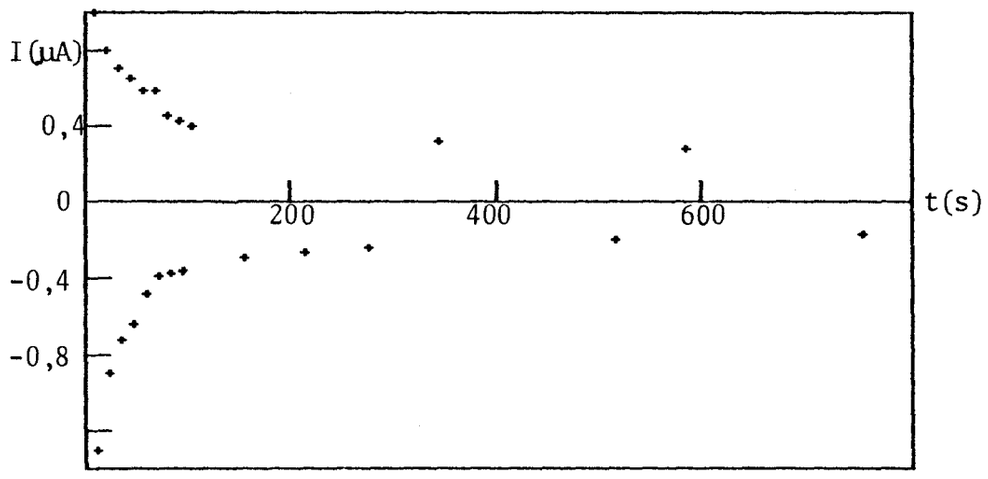

Fig 15 - Corrente de carga com campos (+) e (-) á 139°C.

Concluimos, com esta sequência de medidas, que o pico de corrente apresentado nas medidas isotérmicas, nas condições

ambientais, é devido à umidade contida nas amostras, pois com silica gel ou em alta temperatura, este não se fez presente.

Dando continuidade a esta comprovação, tomamos uma nova amostra de 20 μm Alfa (forma II) de PVF_2 e a submetemos à um vácuo de aproximadamente 10^{-3} Torr e aplicamos um campo elétrico de 2×10^5 V/cm., durante 1700 seg.(Fig 16). Quando invertemos este campo não foi observada a presença do pico de corrente. Esta corrente, com campo invertido, foi observada por 1700 seg (Fig 16). Elevamos a pressão sobre a amostra, injetando ar no sistema, até a pressão ambiente e aplicamos novamente o campo elétrico por 1180 seg., e nesta medida o pico de corrente voltou a aparecer em torno de 310 seg.. Após o tempo de aplicação do campo, fizemos sua inversão e novamente observamos o pico de corrente em torno de 30 seg.(Fig 17).

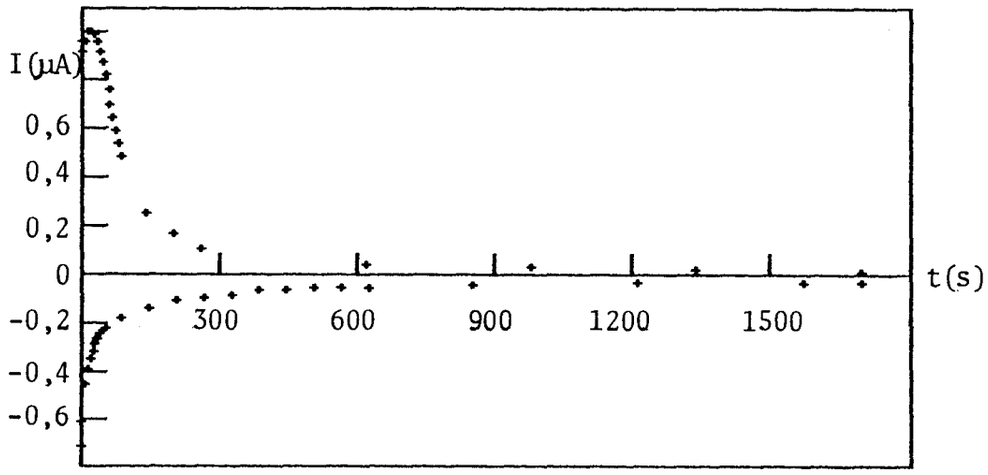

Fig 16 - Corrente de carga com campos (+) e (-), em vácuo $\cong 10^{-3}$ Torr.

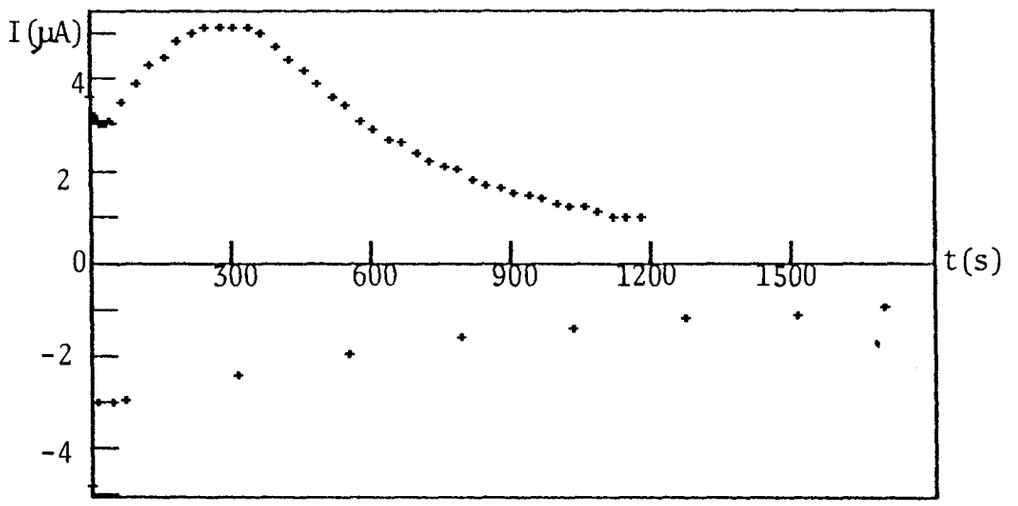

Fig 17 - Corrente de carga com campos (+) e (-), após elevar a pressão sobre a amostra para a ambi ente, injetando ar no sistema.

3.1.1 b - Com anel de guarda

Nestas medidas, idênticas às anteriores, as amostras possuiam um anel de guarda, usado com o objetivo de eliminar a contribuição de eventuais correntes superficiais. Aplicamos então um campo elétrico (2×10^5 V/cm) na amostra e observamos o comportamento da corrente elétrica por 2100 seg., quando então fizemos a inversão do campo elétrico e a corrente foi novamente observada por 2208 seg.. Durante a primeira aplicação do campo, assim como do campo invertido, não foi observada a presença de pico na corrente (Fig 18). Concluimos assim que, os picos de correntes que aparecem nas medidas de inversão do campo elétrico, são devidos a algum processo de condução na superficie da amostra, gerados pela umidade do ambiente. Quer dizer, moléculas de água aderem á superficie da amostra, gerando corrente elétrica entre os eletródios sob um campo aplicado.

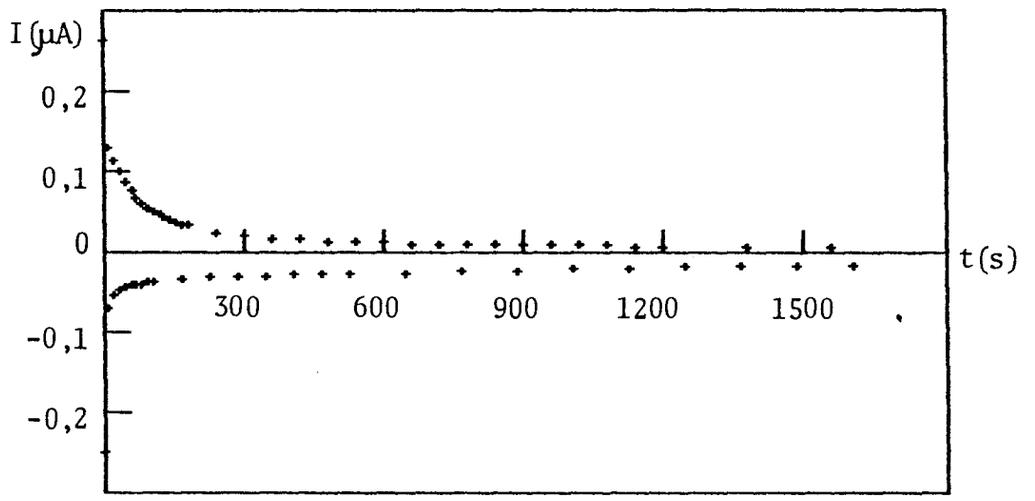

Fig 18 - Corrente de carga com campos (+) e (-), utilizando anel de guarda na amostra.

3.2 - Medidas de TSC em circuito fechado

Esta técnica consiste em aquecer a amostra, provocando com isso, um aumento da corrente elétrica medida num circuito externo. Há um aumento na condutividade intrinsica do material, acompanhado de: 1) rotações dipolares com energia de ativação não atingidas á temperaturas inferiores; 2) liberação de portadores presos em armadilhas; 3) correntes devido á transições de fases no material; e outros efeitos.

A variação da temperatura é feita de uma forma linear no tempo. As amostras são colocadas entre dois eletródios de aluminio evaporados a vácuo e suas medidas de correntes realizadas com um circuito modo de corrente como mostra a figura 6. Mais detalhes sobre esta técnica, pode ser encontrada na literatura[10,11].

Todas as medidas que aqui apresentaremos, foram realizadas em amostras sem anel de guarda, tendo em vista que, os resultados apresentados no item 3.1 assim como nos seus subitens, são obtidos entre 90 seg. e 900 seg. após a primeira

inversão do campo elétrico; e nas medidas que seguem, tomamos o cuidado de aguardar um tempo não menor que aproximadamente 3600 seg. antes de começar a aquecer a amostra além do fato de não submetermos as amostras á uma inversão de campo elétrico, exceto uma delas.

3.2.1 - Medidas de TSC com amostras Alfa

A figura 19 mostra uma medida tipica de TSC, aquecimento e resfriamento, com uma amostra de PVF_2-Alfa de 25 μm de espessura. Inicialmente aplicamos um campo de 10^5 V/cm, e esperamos que a corrente de absorção dielétrica decaisse a valores próximos do estacionário. Iniciamos em seguida o aquecimento linear, a partir de 25°C com uma taxa de 1,2°C/min. Como vemos na figura, a corrente começou a aumentar rapidamente a partir de 40°C, e apareceu um pico de corrente em torno de 65°C com o valor de $9x10^{-8}$ A. A partir de então a corrente continuou a subir, atingindo $8,7x10^{-7}$ A. em 150°C. Como o ponto de fusão do material é em torno de 160°C, as temperaturas nunca ultrapassaram 150°C. Em seguida registramos a corrente devido ao resfriamento. Como veremos no capitulo posterior, este decaimento foi exponencial com a temperatura. A carga medida pela área dada na diferença entre as correntes de subida e descida da temperatura é de $1,04x10^{-3}$ C., dando uma densidade de carga superfifial de $1,47x10^{-4}$ C/cm^2.

Uma segunda medida com uma amostra de PVF_2-Alfa de 40 μm e campo de 10^5 V/cm é mostrada na figura 20. Neste gráfico mostramos um TSC com aquecimento e seu respectivo resfriamento, sendo que este resfriamento se deu com campo aplicado. Observa-se na primeira medida um pico de corrente (~$1,25x10^{-7}$ A., T = 78°C) similar ao apresentado na figura 19. Nun segundo TSC este pico não está mais presente. Isto quer dizer que a carga ligada ao aparecimento do pico se esvai após a primeira medida.

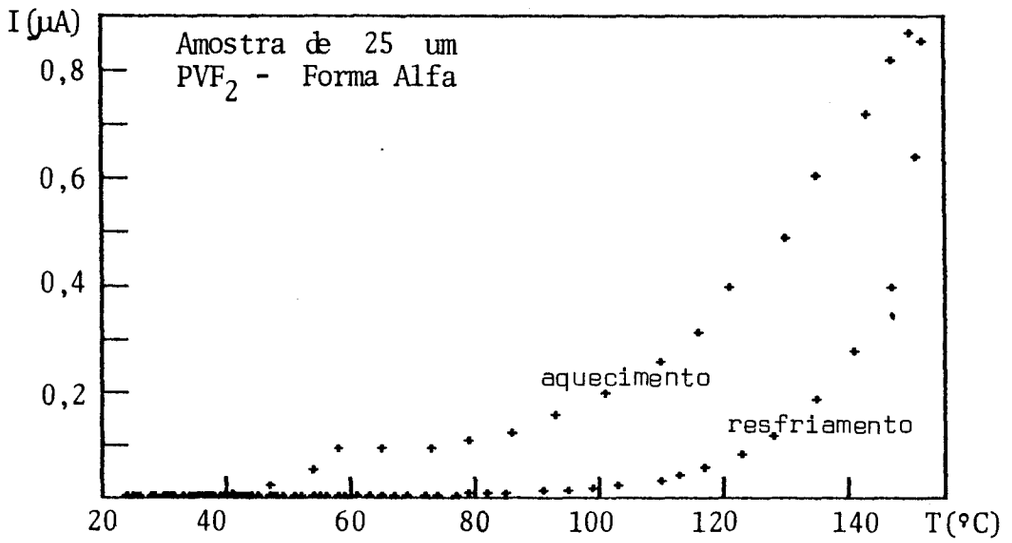

Fig 19 - Corrente de TSC com campo aplicado durante o aquecimento, assim como durante o resfriamento.

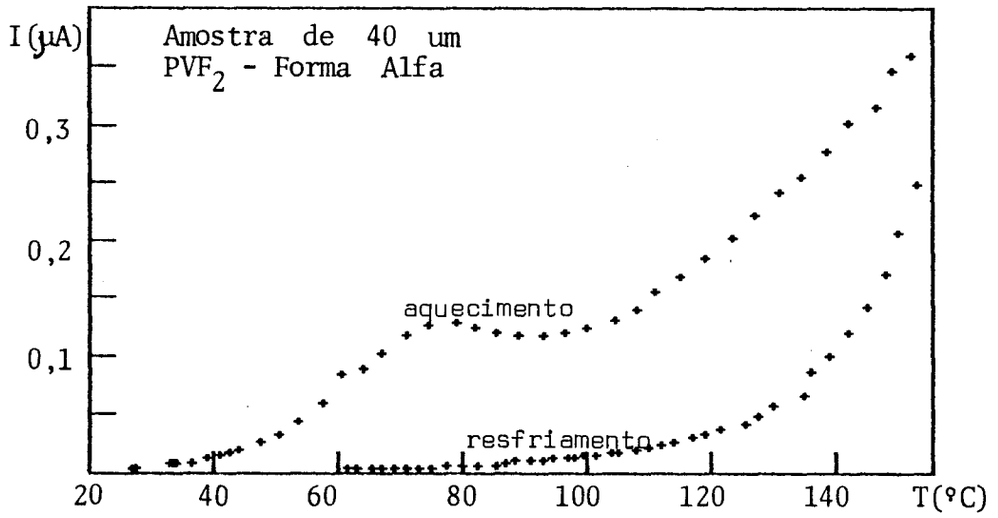

Fig 20 - Corrente de TSC com campo aplicado durante o aquecimento, assim como durante o resfriamento.

Numa terceira série de medidas de TSC, realizadas com amostra de 20 μm e com o mesmo campo da medida anterior, os passos foram os mesmos, com a diferença que no caso atual, o resfriamento foi feito com a amostra curto-circuitada (Fig 21). Neste caso, à semelhança dos anteiores, tambem apareceu um pico de corrente no primeiro TSC. Porém no segundo TSC, ele não foi totalmente eliminado como aconteceu na medida anterior.

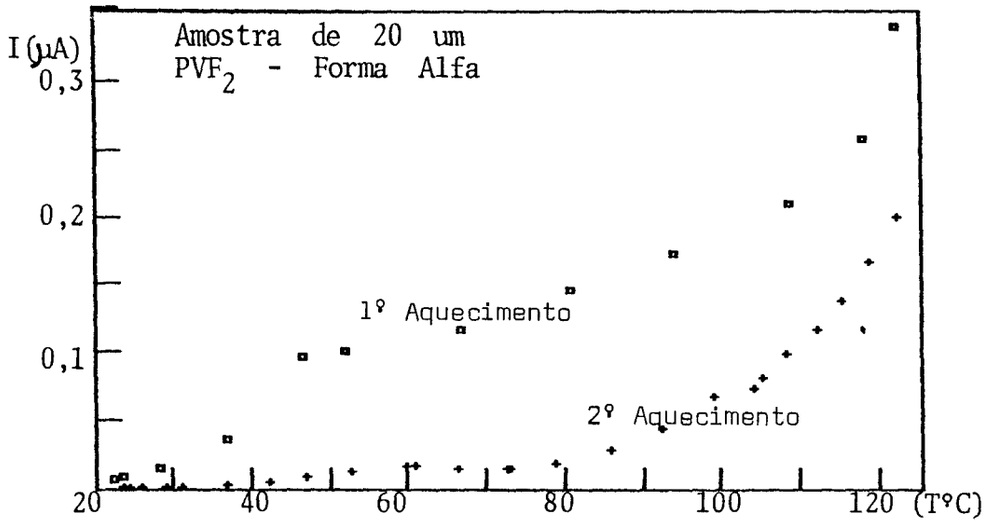

Fig 21 - Corrente de TSC com campo aplicado apenas no aquecimento. A amostra foi resfriada em curto-circuito.

3.2.2 - Medidas de TSC com amostra Beta.

3.2.2 a) - Sèrie de medidas sempre mantendo campo aplicado durante o resfriamento.

Com uma amostra de 13 μm e um campo de 10^5 V/cm relizamos uma sequencia de medidas da que constam os seguintes passos:

1) Aplicamos o campo elètrico na amostra e aguardamos que a corrente de absorção dielètrica atingisse o estado estacionàrio.

2) Aquecemos então a amostra, com uma taxa de $1,1^{o}$ C/min, atè 145°C.

3) Resfriamos a amostra com o campo elètrico aplicado e, quando esta atingiu a temperatura ambiente, foi colocada para descansar por um periodo de 4 a 5 dias, com os eletròdios em aberto.

O ciclo de medidas descrito acima foi realizado quatro vezes e observamos a reprodução das curvas de corrente nos três últimos ciclos, conforme mostra a figura 22. Na tabela I apresentamos uma posição das medidas, iniciais e estacionària, da corrente de absorção dielètrica, assim como a temperatura em que ocorreram os picos de corrente e suas intensidades.

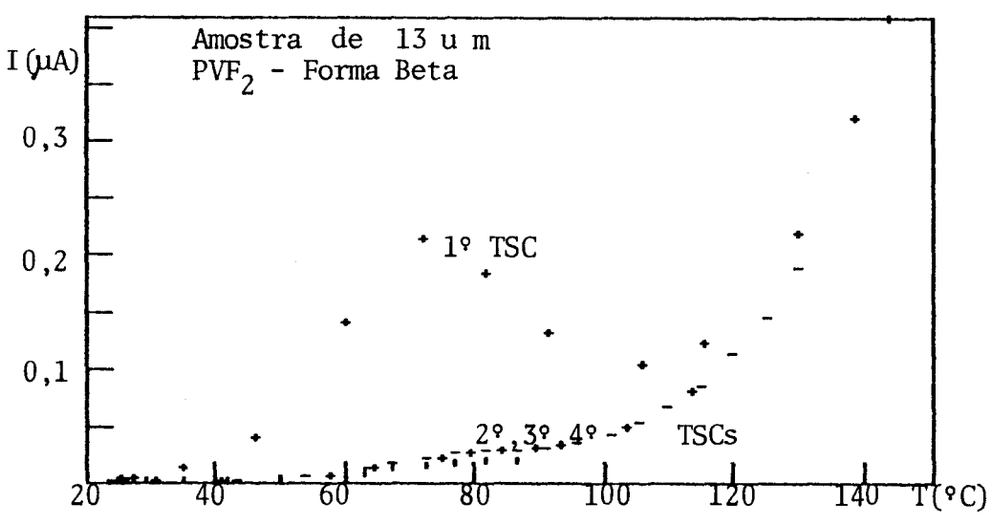

Fig 22 - (+) 1° TSC, (+) 2° TSC, (_) 3° TSC, (ı) 4° TSC
Após cada medida, resfriou-se a amostra com campo aplicado

TABELA I

Resultados obtidos das medidas realizadas na amostra de 13 um com campo de 100 KV/cm.

	Aplicação do campo á temp. ambiente		Aparecimento do pico de corrente	
	Corrente (A)		Temperatura (^{o}C)	Intensidade (A)
	Inicial	Estacionária		
Primeira Medida	$3,0 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-9}$	72	$2,11 \times 10^{-7}$
Segunda Medida	$3,7 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-10}$	82	$2,75 \times 10^{-8}$
Terceira Medida	$2,9 \times 10^{-8}$	$1,69 \times 10^{-10}$	82	$2,91 X 10^{-8}$
Quarta Mediada	$3,98 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^{-10}$	82	$1,98 X 10^{-8}$

3.2.2 b) Série de medidas nem sempre mantendo campo aplicado durante o resfriamento

Para esta sequência de medidas, utilizamos uma amostra Beta de 12 um, tratada térmicamente a 130°C em curto-circuito por duas horas. Aplicamos na mesma, um campo elétrico de 1×10^{5} V/cm e quando a corrente elétrica atingiu o estado estacionário, começamos o seu aquecimento a uma taxa de 1,1^{o}C/min. e observamos em 82°C, um pico de corrente com intensidade de $9,7 \times 10^{-8}$ A (Fig 23) e quando a temperatura atingiu 142°C, começamos o seu resfriamento com campo elétrico aplicado; quando a temperatura da amostra ficou igual á ambiente, colocamos a amostra para descansar por aproximadamente 24 horas em circuito aberto, quando a submetemos novamente a um campo elétrico de mesma intensidade e mesmo sentido que o anteriormente aplicado. Com a corrente no estado estacionário, voltamos a aquece-la com a mesma taxa anterior, e durante este aquecimento, foi observada a ausência de

pico na corrente.(Fig 23). Nesta medida, observamos que a energia de ativação, utilizando o mètodo "initial rise"[6,12], do pico foi da ordem de 0,85 eV para o 1° aquecimento e de 1 eV para o 2° aquecimento. Podemos tambèm observar que a diferença entre as curvas 1 e 2 da figura 23, nos forneceu uma densidade de carga da ordem de 2,17 x 10^{-5} C/cm^2.

Após este aquecimento atè 142°C, a amostra foi resfriada sem campo elètrico e colocada para descansar em circuito aberto por mais 24 horas, e após isto, novamente aplicamos o campo elètrico, aguardamos que a corrente chegasse ao regime estacionàrio e então aquecemos a amostra e observamos que houve uma pequena recuperação da amostra, pois observamos durante este aquecimento, a presença de um pequeno pico de corrente da ordem 1,5 x 10^{-8} A, em torno de 75°C, o que não havia ocorrido no aquecimento anterior. (tabela II).

TABELA II

Resultados obtidos das medidas realizadas na amostra de 12 um com campo de 100 KV/cm.

	Aplicação do campo à temp. ambiente		Aparecimento do pico de corrente	
	Corrente (A)		Temperatura (°C)	Intensidade (A)
	Inicial	Estacionária		
Primeira Medida	2,48x10^{-8}	5,4x10^{-10}	82	9,80x10^{-8}
Segunda Medida	1,58x10^{-8}	4,20x10^{-11}	--	- - -
Terceira Medida	1,00x10^{-8}	2,88x10^{-10}	75	1,5 x10^{-8}

Uma outra amostra, tambèm Beta (13 μm), foi submetida à mesma sequência anterior, observando o fato de que esta não foi

submetida a nenhum tratamento térmico prévio. Aplicamos na mesma um campo elétrico de 1×10^5 V/cm e quando a corrente atingiu o estado estacionário, começamos seu aquecimento com uma taxa de $1^oC/m$, até 147^oC, e observamos em torno de 60^oC, um pico na corrente, da ordem de $1,2 \times 10^{-7}$ A (Fig 24). Ao atingir 147^oC, começamos o seu resfriamento ainda com campo aplicado e a colocamos para descansar em circuito aberto. Após este, voltamos a repetir o ciclo e não observamos a presença de pico na corrente durante o aquecimento. Colocamos a amostra para resfriar, desta vez em curto-circuito e novamente a mesma foi colocada para descansar. Novamente repetimos o ciclo de medidas e observamos uma pequena recuperação da amostra pois, durante este último aquecimento, observamos a presença de um pequeno pico na corrente, em torno de 70^oC e de intensidade igual a 6×10^{-8} A. (TABELA III)

TABELA III

Resultados obtidos das medidas realizadas na amostra de 13 um com campo de 100 KV/cm.

	Aplicação do campo à temp. ambiente		Aparecimento do pico de corrente	
	Corrente (A) Inicial	Corrente (A) Estacionária	Temperatura (^oC)	Intensidade (A)
Primeira Medida	$1,2 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-9}$	65	$1,10 \times 10^{-7}$
Segunda Medida	$1,14 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-10}$	--	- - -
Terceira Medida	$1,16 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-10}$	70	$6,0 \times 10^{-8}$

Nas medidas apresentadas nos itens 3.2.2 a e b, pudemos observar a diferença existente entre o comportamento da corrente

elètrica, quando o resfriamento da amostra se da com ou sem presença do campo elètrico, podemos observar ainda na figura 22 que as medidas 2,3 e 4 são idênticas, pois antes de cada uma delas, a amostra foi resfriada com campo elètrico aplicado e o pequeno pico em torno de 82°C sugere que possa ter havido, uma relaxação dipolar ou ainda uma relaxação de dipolos induzidos no interior do material, durante o tempo em que as amostras ficam descansando (4-5 dias). Sugerimos esta conclusão, baseando-nos em dados experimentais obtidos, mostrando que nas primeiras horas apòs uma polarização, existe uma perda do rendimento piezoelètrico entre 15 e 20%, e apòs este tempo, os coeficientes piezoelètricos passam a ser estàveis em torno de 80%. Estas medidas vêem sendo realizadas por João Sinèzio de Carvalho Campos, desde 1985, no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross". (IFQSC-USP).

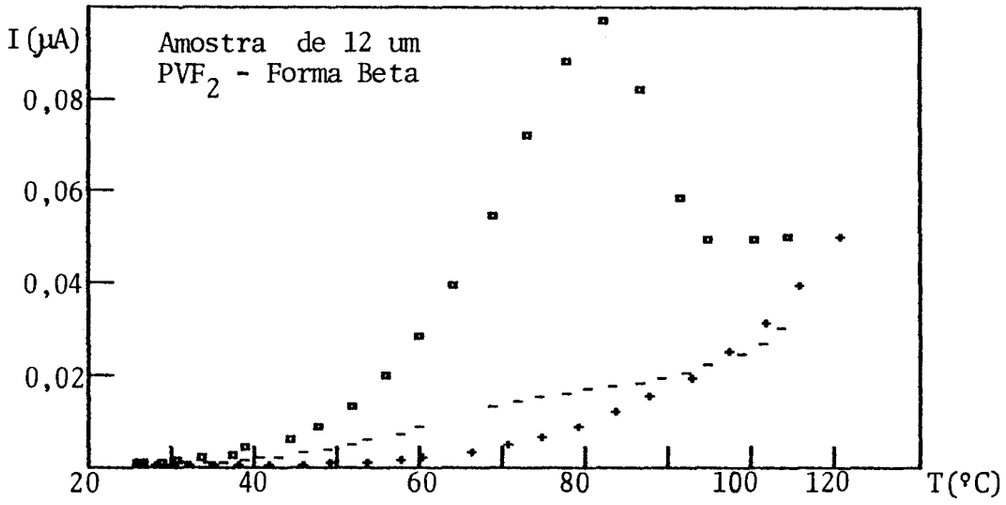

Fig 23 - (▫) 1° TSC, o resfriamento deste se deu com campo elètrico aplicado.
(+) 2° TSC, o resfriamento deste se deu sem campo elètrico aplicado.
(▬) 3° TSC, o resfriamento deste se deu sem campo elètrico aplicado.

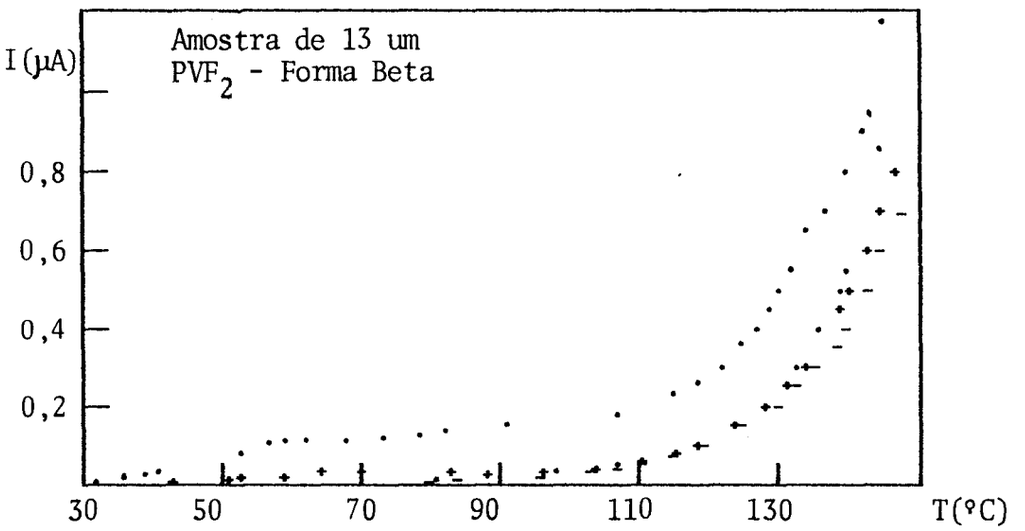

Fig 24 - (.) 1º TSC, o resfriamento deste se deu com campo elètrico aplicado.
(-) 2º TSC, o resfriamento deste se deu sem campo elètrico aplicado.
(+) 3º TSC, o resfriamento deste se deu sem campo elètrico aplicado.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

3.2.3 - Medidas de TSC com inversão do campo

Utilizando esta técnica, aplicamos uma tensão nas amostras de PVF_2 - BF, de tal forma a obter um campo elétrico de 10^4 ou 10^5 Volts/cm. Quando a corrente se tornou estacionária, começamos o aquecimento da amostra, estimulando com isso um aumento da corrente elétrica, através de um aumento de sua condutividade. As amostras são aquecidas a uma razão de 1^oC/min., até 145^oC. Em algumas medidas, quando a amostra se encontrava à temperatura ambiente, foi realizada uma inversão do campo elétrico e novamente esperando que a corrente atingisse o estado estacionário começamos então o aquecimento da amostra. A corrente é monitorada tanto no aquecimento como no resfriamento, quando então colocamos a amostra em curto circuito. Foram realizadas medidas da constante dielétrica, utilizando uma frequência de 1 KHz, do coeficiente piezoelétrico, utilizando uma frequência no transdutor de 20 Hz, assim como medidas de pulso de tensão, utilizando campos da ordem dos utilizados nos TSCs (1×10^5 V/cm.). Estas medidas encontram-se descritas no CAPITULO IV - MEDIDAS AUXILIARES e os resultados obtidos, foram transcritos em cadas uma das medidas que segue.

3.2.3 a) Medidas com amostra Alfa

Para esta amostra, a corrente estacionária, sob um campo de 10^5 V/cm, era de $9x10^{-10}$ A. quando começamos o seu aquecimento. No primeiro aquecimento foi observado um pico de corrente, em torno de 67^oC e com intensidade de $1,5x10^{-8}$A.(Fig 25). Já no segundo aquecimento com campo invertido, este pico de corrente se fez presente à uma temperatura em torno de 63^oC e sua intensidade foi de $4x10^{-8}$A, entretanto a densidade de carga elétrica, fornecida pelas integrais entre as curvas de corrente no aquecimento e resfriamento foi a mesma para os dois ciclos, e igual a $6,2x10^{-5}$ C/cm^2 (Fig 25). Esta amostra apresentou, quando virgem, ou seja antes do primeiro aquecimento, uma constante

dielétrica de 10,35 e um coeficiente piezoelétrico de $2,145 \times 10^{-14}$ C/N e após este, uma constante dielétrica de 9,97 e um coeficiente piezoelétrico de $5,6 \times 10^{-13}$ C/N. Após a inversão do campo elétrico e o respectivo TSC, a amostra apresentou uma constante dielétrica de 9,6 e um coeficiente piezielétrico de $6,3 \times 10^{-14}$ C/N, sendo que estes coeficientes piezoelétricos apresentaram-se sempre com o mesmo sinal.

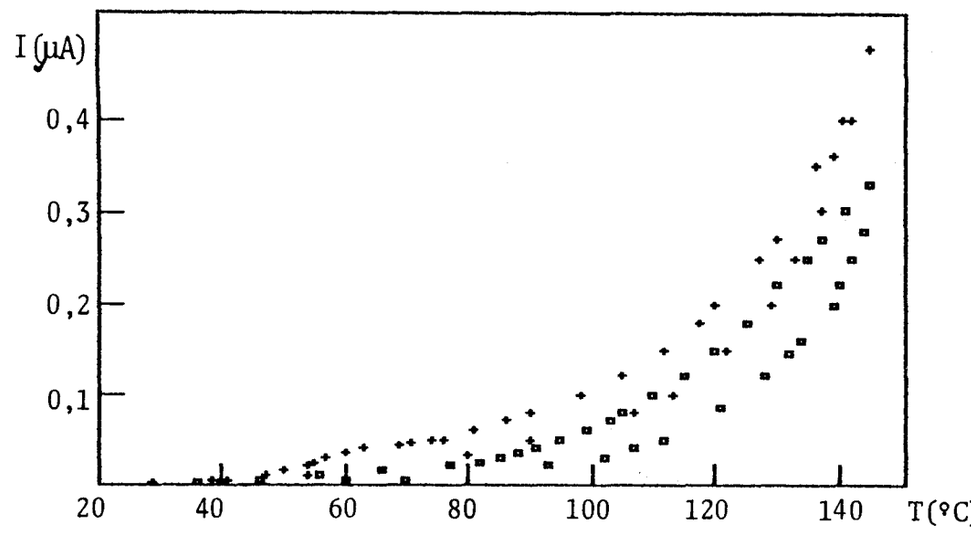

Fig 25 - (▫) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo (+)
(+) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo invertido

3.2.3 b - Medidas com amostras Beta, com e sem "annealing"

Para este caso, foram utilizadas amostras que, originalmente Alfa (Forma II) de 40 µm, foram estiradas à 70°C, 4 vezes, passando assim a conformação Beta (Forma I). As inversões de campo elétrico sempre foram feitas após um ciclo completo de aquecimento e resfriamento, quando as amostras se encontravam à temperatura ambiente. Com o campo invertido, a amostra foi então novamente aquecida e observado um pico de corrente algumas vezes maior que no primeiro ciclo de aquecimento, dando-nos a impressão de que havia uma inversão de dipólos. Por este motivo, fizemos as medidas auxiliares da constante dielétrica, coeficiente piezo-

elètrico e pulso de tensão, medidas estas que estão descritas no CAPITULO IV, para observar o comportamento do material (amostras) após cada ciclo de medida.

Para estas medidas, aplicamos campos elètricos de 10^4V/cm e de 10^5V/cm. Para as medidas realizadas com campo de 10^4 V/cm., sendo que em uma delas, que chamaremos de amostra 1, foi realizado um tratamento tèrmico ("annealing") em curto-circuito, por duas horas á 130°C e, observamos que no primeiro ciclo de aquecimeto não houve a aparição de pico na corrente. Este ciclo se deu atè 150°C, quando então começamos o resfriamento da amostra, ainda com o campo elètrico aplicado. Ao atingir a temperatura ambiente, o campo elètrico foi invertido e novamente aguardamos que sua corrente atingisse o estado estacionàrio que se deu com uma intensidade de $3x10^{-11}$ A, quando então começamos o seu reaquecimento com a mesma taxa anterior, ou seja, 1°C/min, e então observamos um pico na corrente, á temperatura de 128°C, com intensidade de $3,9x10^{-7}$ A. Nesta sequência, tanto a constante dielètrica como o coeficiente piezoelètrico, não foram monitorados (Fig 26).

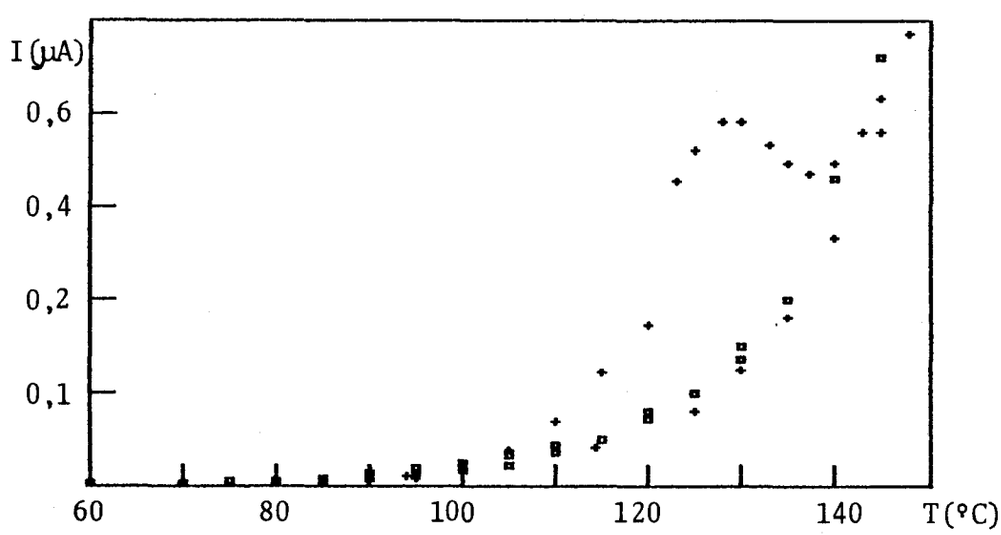

Fig 26 - (▫) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo aplicado, em uma amostra tratada tèrmicamente
(+) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo invertido, na mesma amostra

Em uma nova amostra, sem nenhum tratamento térmico prévio ("annealing"), que apresentou quando virgem uma constante dielétrica de 12,34 e um coeficiente piezoelétrico de 0,015 pC/N, e que chamaremos de amostra 2, aplicamos um campo elétrico de 10^4 V/cm e, quando sua corrente se apresentou na ordem de 10^{-11} A. começamos o seu aquecimento e observamos que esta, já no primeiro aquecimento, apresentou um pico da corrente em torno de 111^oC, com uma intensidade de aproximadamente 7,'4 x 10^{-8} A. (Fig 27). Após o resfriamento da amostra, com campo ainda aplicado, esta foi mantida em curto circuito, á temperatura ambiente por aproximadamente 15 horas, quando então realizamos as mediadas da constante dielétrica e do coeficiente piezoelétrico que acusaram valores de 12,09 e 0,415 pC/N respectivamente. O campo foi então aplicado, á temperatura ambiente, porem invertido em relação ao anterior. Quando a corrente de absorção dielétrica atingiu seu estado estacionário, ~ $3x10^{-12}$ A., começamos então o aquecimento da amostra com a mesma taxa anterior (1^oC/min) e observamos que o pico de corrente, agora com intensidade de $1,83x10^{-7}$ A. (Fig 27) se mostrou presente á temperatura de 117^oC. O resfriamento da amostra se deu com campo elétrico aplicado e quando a temperatura atingiu á ambiente, colocamos novamente a amostra em curto circuito por 15 horas para dai, medir sua constante dielétrica e seu coeficiente piezoelétrico que acusaram respectivamente 11,59 e 0,1 pC/N. Aplicamos então o campo elétrico, com a mesma intensidade e sentido anterior e, aguardamos novamente a corrente estacionária que atingiu desta forma um valor da ordem de 10^{-12} A. Começamos então seu aquecimento e neste ciclo, foi observado a ausencia do pico de corrente na subida de temperatura, pico este que até então se mostrava presente. Resfriamos a amostra ainda com o campo elétrico aplicado e quando a sua temperatura atingiu á ambiente, colocamos a mesma em curto e a mantivemos nesta condição novamente por 15 horas para a realização das medidas da

constante dielétrica e do coeficiente piezoelétrico. Os valores encontrados foram de 11,31 para a constante dielétrica e 0,03 pC/N para o coeficiente piezoelétrico. Aplicamos então na amostra, o mesmo valor do campo elétrico, anteriormente usado, porém, com sinal invertido e quando a corrente atingiu o estado estacionário, começamos o aquecimento com a mesma taxa usada anteriormente, ou seja, ($1^{o}C/min$) e novamente observamos o pico de corrente, com a mesma intensidade e na mesma posição em temperatura, ou seja, $117^{o}C$. e os valores obtidos da constante dielétrica e do coeficiente piezoelétrico foram respectivamente iguais a 10,92 e 0,28 pC/N. Para finalizar a sequência de medidas com esta amostra, aplicamos novamente o mesmo campo usado no último ciclo e não foi observado a presença de pico na corrente, porém houve alteração na constante dielétrica e coeficiente piezoelétrico que foram obtidos com os valores 10,89 e 0,41 pC/N respectivamente.

No ciclo descrito acima, foi também observado que, com exceção do sinal da primeira medida do coeficiente piezoelétrico (amostra virgem) que se mostrou (+), em todas as outras medidas verificou-se um sinal (-).

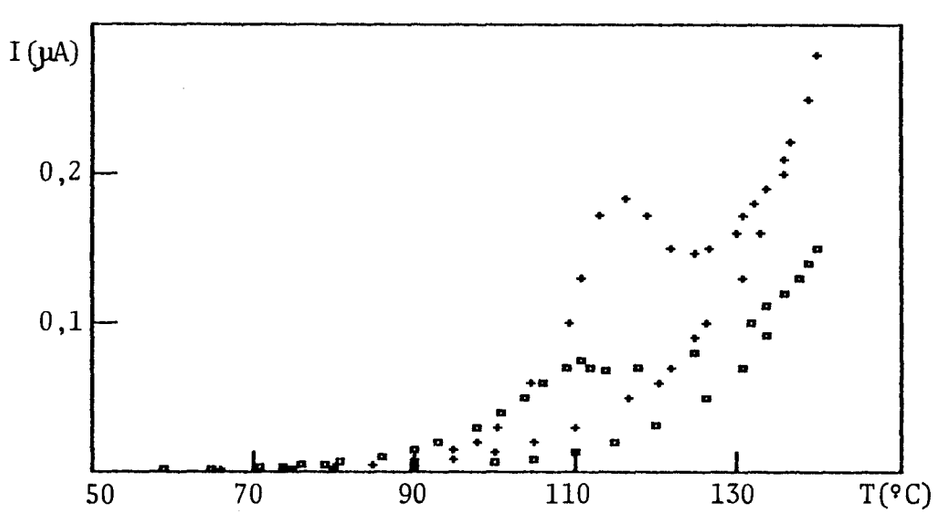

Fig 27 - (▪) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo aplicado, em uma amostra não tratada térmicamente
(+) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo invertido, na mesma amostra

Em busca de uma comprovação maior a respeito dos efeitos surgidos com as medidas das duas últimas amostra, preparamos então uma nova amostra e com esta, realizamos um ciclo de medidas um pouco mais simples que o anterior. Para esta nova amostra, que chamaremos de 3, realizamos apenas três ciclos de aquecimentos, porém em todos eles, ocorreu o resfriamento da amostra, com campo elétrico aplicado e sempre este foi aplicado invertido no inicio de cada medida, quando a amostra se encontrava à temperatura ambiente. Também neste ciclo, após cada resfriamento, a amostra foi colocada em curto por 15 horas e tanto sua constante dielétrica como o seu coeficiente piezoelétrico foram medidos. Esta amostra também sem nenhum tratamento térmico ("annealing") prévio, apresentou, quando virgem, uma constante dielétrica de 14,82 enquanto que um coeficiente piezoelétrico de 0,004 pC/N, sendo este último com sinal positivo. Durante o primeiro ciclo de aquecimento, observamos um pico de corrente da ordem de $7,5x10^{-8}$ A a uma temperatura de $109^{o}C$. e após este ciclo, uma constante dielétrica de 15,07 e um coeficiente piezoelétrico de 0,6 pC/N. No segundo ciclo de aquecimento, com campo invertido, o pico de corrente se fez presente com uma intensidade de $7,6x10^{-8}$ A. a uma temperatura de $112^{o}C$ e os valores da constante dielétrica, assim como do coeficiente piezoelétrico foram de 14,73 e 0,12 pC/N, e finalmente no terceiro ciclo, com campo invertido em relação ao segundo, o pico de corrente foi observado com uma intensidade de aproximadamente $1,1x10^{-7}$ A. a uma temperatura de $113^{o}C$. e os valores da constante dielétrica assim como do coeficiente piezoelétrico foram de 14,38 e 0,57 pC/N respectivamente. Na sequência de medidas com a amostra 3, excetuando o primeiro, todos os coeficientes piezoelétricos medidos foram de sinal negativo. Apesar de apresentarem valores coerentes entre si em módulo, os sinais destes coeficientes podem estar ligados ao fato de se começar um ciclo de medidas com campo elétrico negativo ou

positivo, tendo em vista que na primeira medida realizada com a amostra 2, foi aplicado um campo negativo, enquanto que na amostra 3 um campo elétrico positivo.

TABELA IV

Valores do Coeficiente Piezoelétrico e da Constante dielétrica, obtidos das medidas de duas amostras Beta que sofreram aquecimentos e resfriamentos com campos elétricos aplicados.

	Amostra 2		Amostra 3	
Resultado Medida	Coef.Piezoel. pC/N	Cte diel.	Coef.Piezol. pC/N	Cte diel.
Amostra Virgem	(-)0,0152	12,34	(+)0,0039	14,82
Após o 1º ciclo	(+)0,415	12,09	(+)0,605	15,07
Após o 2º ciclo	(+)0,1	11,59	(-)0,124	14,73
Após o 3º ciclo	(+)0,276	10,92	(-)0,57	14,38

Algumas diferenças foram encontradas entre as medidas das amostras 2 e 3, por exemplo: As temperaturas em que ocorreram os picos de corrente em cada ciclo e a própria intensidade de corrente nestes picos.(TABELA V).

TABELA V

Comparação das intensidades de correntes e temperaturas em que ocorreram os picos para as duas amostras que foram submetidas a duas medidas idênticas.

Campo 10^4 V/cm

	Amostra 2		Amostra 3	
	Temp.pico °C	Int. Cor. $x10^{-7}$ A	Temp.pico °C	Int. Cor. $x10^{-7}$ A
Primeiro Ciclo	111	0,74	109	0,75
Segundo Ciclo	117	1,83	112	0,76
Terceiro Ciclo	---	---	113	1,1
Quarto Ciclo	117	1,9	não realizado	

Para as medidas realizadas com campo elètrico de 10^5 V/cm, observamos que no primeiro ciclo de aquecimento, a corrente apresentou um pico em torno de 75°C, com uma intensidade de 4,5 x 10^{-8}A., após o resfriamento da amostra, invertemos o campo elètrico e, quando a corrente se tornou estacionária, aquecemos a amostra com a mesma taxa utilizada nas amostras com campo elètrico de 10^4 V/cm,(1°C/min.) e obervamos então, na temperatura de 95°C, um pico na corrente, com intensidade de 5,6 x 10^{-7} A. (Fig 28).

Todas as amostras acima citadas foram aquecidas atè 145°C e então resfriadas com o campo elètrico aplicado, e entre cada ciclo de aquecimento e resfriamento, foi realizada à temperatura ambiente, as medidas da constante dielètrica e do coeficiente piezoelètrico. Para a amostra, com campo de 10^5, obervamos os valores de: Constante dielètrica, Coeficiente piezoelètrico, intensidade dos picos de correntes e temperatura em que estes

ocorreram, como mostra a TABELA VI.

TABELA VI

Resultados obtidos das medidas da contante dielétrica e do coeficiente piezoelétrico da amostra com campo de 10^5.

	Amostra com campo de 10^5 V/cm			
Resultado Medida	Coef.Piezoel. pC/N	Cte diel.	Temp do pico °C	Intens. do pico
Amostra Virgem	(-)0,002	15,01	------	($x10^{-7}$)A -----
Após o 1° ciclo E(+)	(-)5,5	15,52	75	0,45
Após o 2° ciclo E(-)	(+)1,0	14,78	95	5,6
Após o 3° ciclo E(+)	(-)4,5	14,46	95	5,7

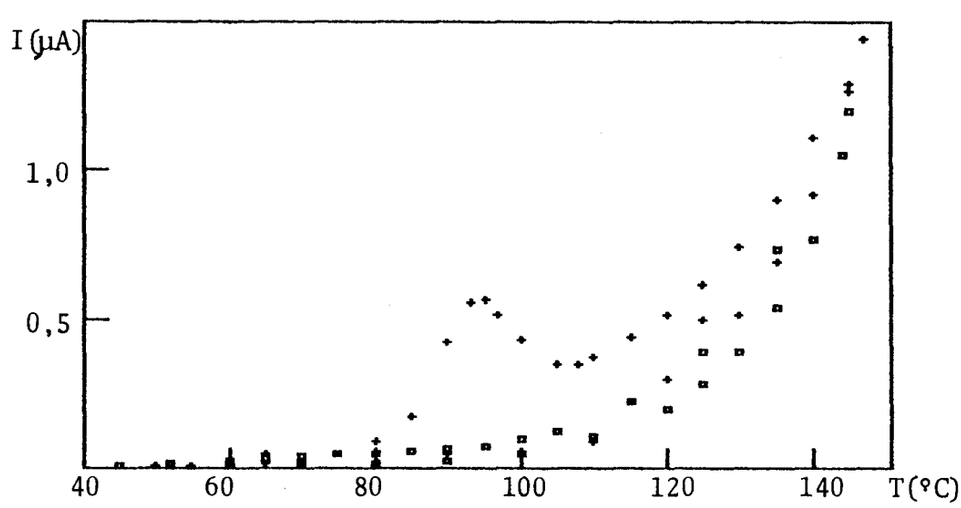

Fig 28 - (•) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo aplicado, em uma amostra tratada térmicamente
(+) Corrente de TSC durante o aquecimento e o resfriamento com campo invertido, na mesma amostra

Baseando-se nos resultados apresentados acima podemos chegar a algumas conclusões:

1 - A posição dos picos em temperatura depende do valor do campo aplicado, pois podemos verificar que no primeiro ciclo de aquecimento, estes aparecem tão cedo quanto maior o valor do campo aplicado na amostra.

2 - Estes picos estão presentes neste primeiro ciclo de aquecimento devido ou à cargas existentes no polimero, ou à formação da polarização dipolar ou por dipólos induzidos pelo campo elétrico. Podemos concluir este item desta forma, porque em alguns casos, que foram apresentados anteriormente, caso haja um segundo ciclo de aquecimento com o campo elétrico aplicado no mesmo sentido do primeiro ciclo, não se observa a presença de pico na corrente elétrica. Entretanto se após o primeiro ciclo de medida, o polimero for colocado para descansar por alguns dias, e após estes, aplicarmos o campo elétrico no mesmo sentido do anterior, durante o aquecimento do mesmo, observaremos a presença de um pico de corrente, menor que no primeiro caso.(Fig 22)

3 - Durante o aquecimento da amostra com campo invertido em relação ao inicial, o pico de corrente apresentado, conforme tabelas acima, apresenta uma intensidade maior que os picos do primeiro aquecimento, devido ao fato de encontrarmos ai, um indicio de chaveamento de dipólos[15], com uma intensidade pequena, provavelmente devido ao fato de, os campos elétricos serem de pouca intensidade, para que haja uma inversão completa, propriamente dita. Podemos ainda perceber que quanto maior o campo elétrico, estes picos de corrente com campo invertido, também surgem em presença de temperaturas mais baixas, mostrando com isso que quanto mais viscoso é o meio,(temperaturas baixas) maior será o campo elétrico necessário para que este picos ocorram.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS-USP
FÍSICA

3.3 - Verificação de injeção de portadores

Esta medida tem por finalidade verificar se ocorre injeção de portadores do eletródio para o interior da amostra.

Tomamos então uma amostra de PVF_2-BF - β (Forma I), de aproximadamente 12 μm e a submetemos à uma pressão de $5x10^{-6}$ Torr, e através de contatos quentes, esta foi aquecida até 135°C e mantida nesta temperatura. Aplicamos um campo elétrico de aproximadamente 160 KV/cm, o que corresponde a uma tensão de 200 Volts. Quando a corrente monitorada passou a um regime de estado estacionário, começamos a diminuir a tensão de 10 em 10 Volts, esperando um tempo suficiente para que a corrente atingisse novamente o estado estacionário para cada tensão (na verdade a corrente não atinge verdadeiramente um estado estacionário, pois mesmo depois de muito tempo do campo aplicado, a corrente continua caindo muito lentamente). Tomando o valor destas correntes no estado estacionário em função das tensões elétricas aplicada, num gráfico logI x log V, podemos, a partir da inclinação desta curva, verificar se estamos trabalhando com um material que apresenta comportamento ohmico ou não. Caso esta inclinação seja igual a 1, trata-se de um material ohmico, caso esta inclinação supere este valor temos um comprometimento com a injeção de portadores por parte do eletródio, para o volume do material.[13] A partir do resultado mostrado na figura 29, concluimos que mesmo a temperatura de 135°C. e campos da ordem das medidas aqui realizadas, não há injeção de portadores. A inclinação no gráfico log I x log V é próximo de 1.

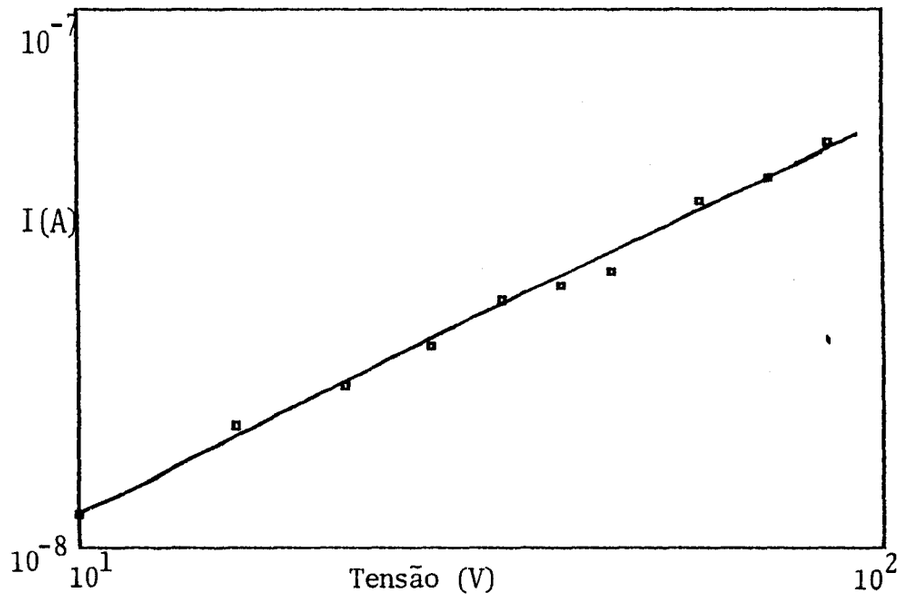

Fig 29 - Corrente x Tensão para amostra de 12 um com isotèrmica a 135°C - Log x Log

3.4 - TSC - COM AMOSTRA ALFA TRATADA POR IRRADIAÇÃO

Uma amostra de PVF_2 - Bemberg-Folien de 20 μm, foi submetida a uma tensão de 200 V (E = 10^5 V/cm), e sua corrente monitorada por aproximadamente 17 horas, quando então começamos o seu aquecimento, sob campo elètrico aplicado, com uma taxa de 1,1 °C/min atè 140°C, e verificamos que a corrente elètrica apresentou um pico com intensidade de aproximadamente 1 x 10^{-7} A., em torno de 55°C conforme figura (30). Esta foi então resfriada em curto-circuito e colocada para descansar por 24 horas. O descanso da amostra tem por objetivo verificar se a mesma recupera os efeitos eventualmente ocorridos durante a aplicação do campo elètrico e do primeiro aquecimento.

Apòs o descanso, repetimos o ciclo anterior, monitorando a corrente durante 16 horas e então aquecendo-a. Durante este aquecimento, verificamos a ocorrencia de um pequeno pico de corrente em torno de 50°C e de intensidade 1 x 10^{-8}A. (Fig 30). Apòs o resfriamento, a mesma foi irradiada por 1 hora, com 75 kV e 10 mA à 10 cm da fonte de Raio-x. Nesta distância, com esta tensão e

corrente, a dose de irradiação é de 250 Rad/s[16], logo, a energia recebida pela amostra durante o tempo de irradiação foi de $3,26 \times 10^6$ erg.

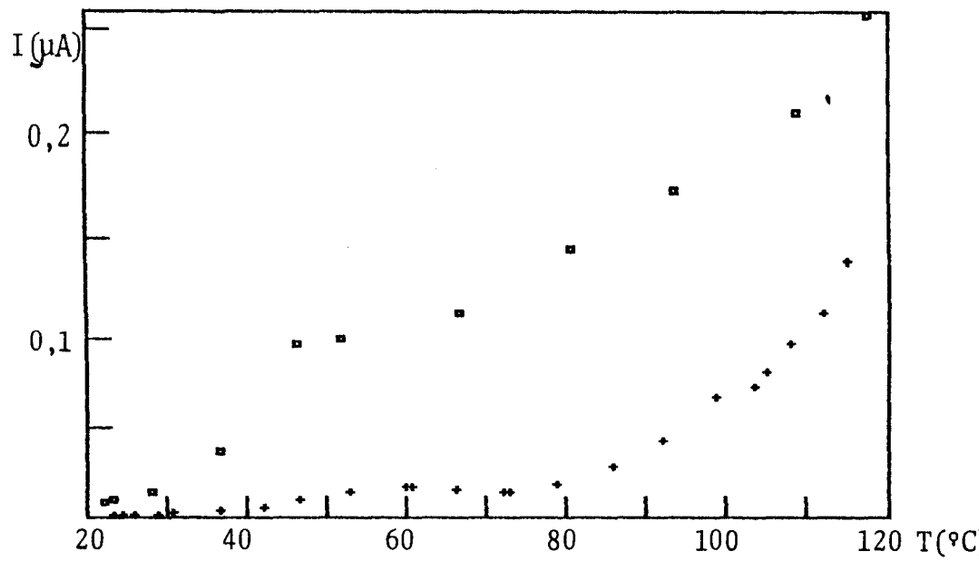

Fig 30 - (▫) Medida de TSC com campo de 10^5 V/cm em uma amostra Alfa virgem, resfriando-a em curto. (+) Medida de TSC, após 24 horas de descanso da medida anterior, resfriando-a em curto.

Após a irradiação, a amostra foi colocada para descansar por 24 horas para minimizar a contribuição da componente atrasada da condutividade induzida nas medidas de TSC. Após o descanso, aplicamos novamente o campo elétrico sobre a amostra e monitoramos sua corrente por 4 horas quando então começamos seu aquecimento com a mesma taxa usada anteriormente. Neste aquecimento, observamos em torno de 60°C, um pico de corrente da ordem de $5,28 \times 10^{-8}$ A. (Fig 31). Resfriamos a amostra em curto e a colocamos para descansar por 24 horas para então repetir o ciclo de carga e TSC. Neste último aquecimento, observamos em torno de 50°C, um pico na corrente da ordem de $1,5 \times 10^{-8}$ A.(Fig 31).

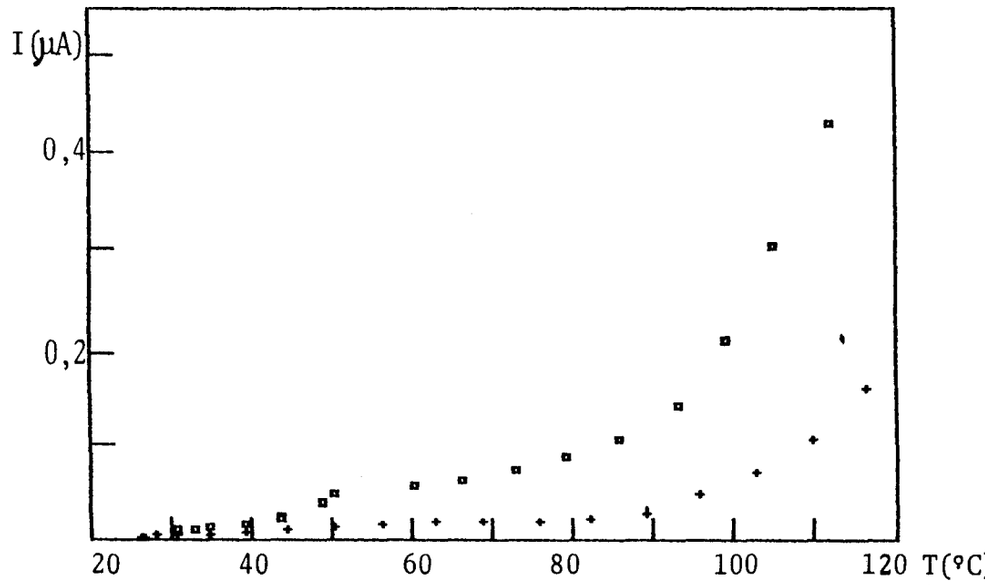

Fig 31 - (o) Medida de TSC com campo de 10^5 V/cm, 24 hs. após a irradiação.
(+) Medida de TSC, realizada 24 hs. após a medida anterior.
Ambas foram resfriadas em curto

Uma nova amostra foi então preparada e submetida à mesma sequência de medidas citadas anteriormente. Nas figuras 32 e 33, apresentamos os resultados obtidos com esta segunda amostra.

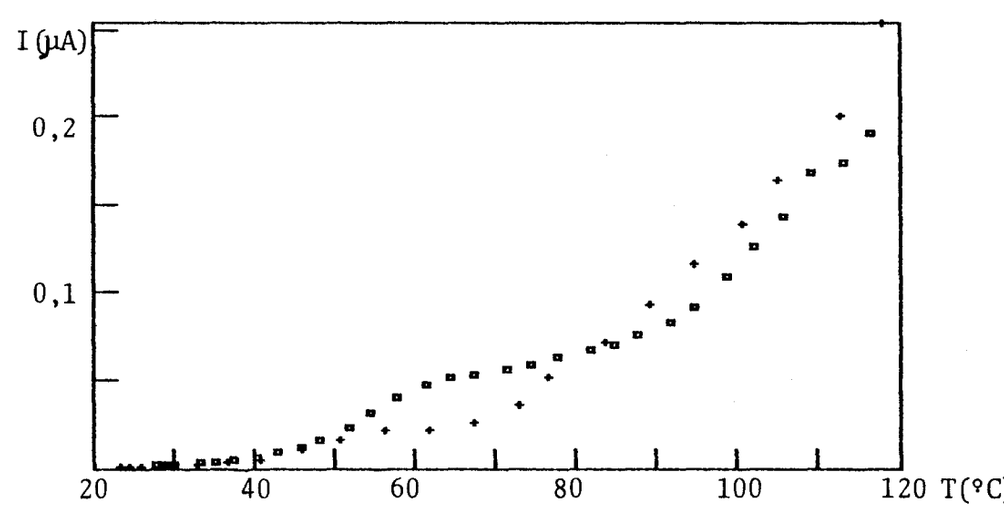

Fig 32 - (o) Medida de TSC com campo de 10^5 V/cm em uma amostra Alfa virgem, resfriando-a em curto.
(+) Medida de TSC, após 24 horas de descanso da medida anterior, resfriando-a em curto.

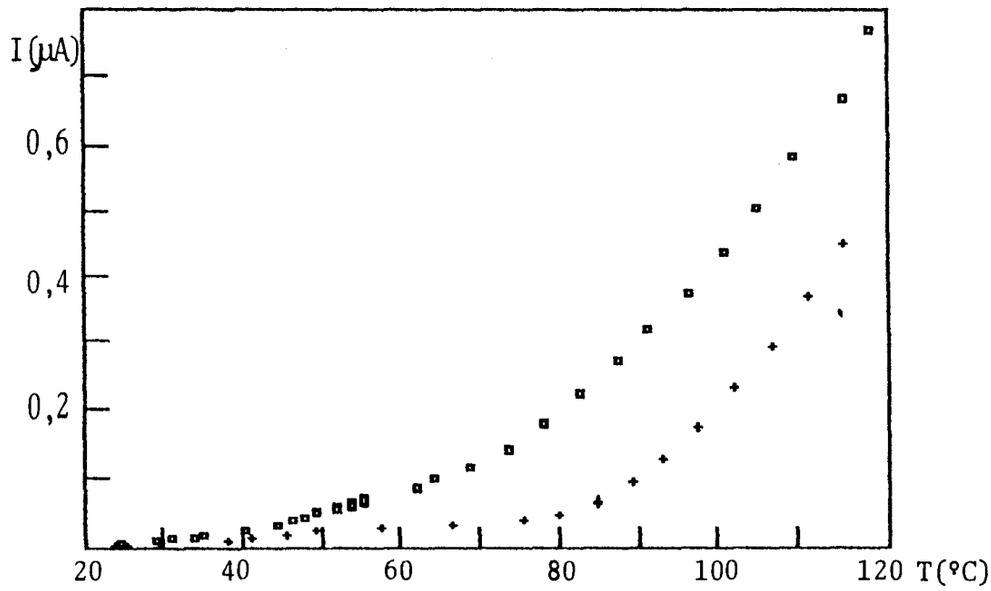

Fig 33 - (▫) Medida de TSC com campo de 10^5 V/cm, 24 hs. após a irradiação.
(+) Medida de TSC, realizada 24 hs. após a medida anterior.
Ambas foram resfriadas em curto

CAPITULO IV

4 - MEDIDAS AUXILIARES

4.1 - Medidas do Coeficiente Piezoelètrico

Para a realização destas medidas, as amostras são colocadas em um sistema capaz de provocar tensões mecânicas, com frequências previamente estabelecidas. Estas variações de tensão mecânica são causadas por um transdutor. A variação da tensão mecânica na amostra faz com que esta dê uma resposta em carga, que é anulada pelo sistema. A quantidade de carga necessária para anular àquela fornecida pela amostra, è dita carga de polarização. A medida fornecida pelo sistema è conhecida como θ' e θ" que são respectivamente os coeficiente em fase e fora de fase. Com estes coeficientes, podemos calcular o Coeficiente Piezoelètrico em fase e tambèm o fora de fase, atravès das equações abaixo:[14]

$$d' = \frac{\theta' . (A_1) . a . C}{(A_2)} \qquad (2)$$

$$d'' = \frac{\theta'' . (A_1) . a}{(A_2) \; 2PifR} \qquad (3)$$

$$d = \sqrt{d'^2 + d''^2} \qquad (4)$$

onde: A_1 = Area sujeita à força
A_2 = Area da Carga
a = Coeficiente do Transdutor
C = Capacitância utilizada na medida
R = Resistência utilizada na medida
f = Frequência do transdutor
Pi = 3,14159
d' = Coeficiente Piezoelètrico em fase
d" = Coeficiente Piezoelètrico fora de fase
d = Coeficiente Piezoelètrico total
θ' = Componente de Carga em fase
θ" = Componente de Carga fora de fase

OBS - Os resultados das medidas estão apresentados nas tabelas IV E VI

4.2 - Medidas de Pulso de Tensão

Para a realização destas medidas, nossas amostras foram aquecidas a uma temperatura em torno de 100, 120°C com um campo elètrico de aproximadamente 10^5 V/cm e nesta temperatura, aplicamos então um pulso de tensão, em sentido contràrio ao campo anteriormente aplicado, por duas vezes. A finalidade desta medida, era confirmar a existência ou não de um chaveamento de dipòlos "switching"[15], utilizando a mesma intensidade de campo elètrico usado nas medidas anteriores. Caso houvesse este chaveamento, seria observado um pico de corrente na primeira aplicação do pulso e ausência do mesmo na segunda aplicaçao, supondo que, jà na primeira aplicação do pulso, todos os dipòlos teriam sido virados. Este efeito entretanto não foi por nòs observado, provavelmente porque a intensidade do campo elètrico não era suficiente para causar este efeito. Para esta medida, foi utilizada uma fonte de pulso de tensão da HP. Não utilizamos campos elètricos maiores, porque a fonte sò fornecia as tensões comumente usadas nas nossas medidas (atè 10^2 V).

4.3 - Medidas da Constante dielètrica

A medida da constante dielètrica è feita, indiretamente, medindo-se a capacitância da amostra em uma ponte de capacitância da General Radio Company. Com esta ponte podemos determinar a componente real da constante dielètrica, atravès da capacitância geomètrica, assim como a imaginària, atravès da perda dielètrica. Estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando uma freqência de 1 KHz.

CAPITULO V

5 - CORRENTES GERADAS PELA METALIZAÇÃO DA AMOSTRA

5.1 - Efeitos de correntes devido aos eletródios evaporados

Em medidas isotérmicas, à temperatura ambiente, detectamos uma corrente com a amostra curto-circuitada de valor da ordem de 10^{-11} A. e observamos que trocando o terra de um contato para outro, a corrente mantem o valor mas inverte o sinal. Foi observado que o sinal da corrente está ligado a ordem com que os eletródios foram evaporados. Durante o processo de metalização das amostras, seguimos os seguintes passos:

a) Metalizamos em primeiro lugar a face "A" da amostra 1 e a face "B" da amostra 2.

b) Metalizamos em seguida a face "B" da amostra 1 e a face "A" da amostra 2.

Após esta metalização, colocamos as amostras em curto-circuito (Fig 34) e observamos que a face A da amostra 1 e a face B da amostra 2, quando ligadas diretamente à terra forneciam correntes positivas da ordem de $6x10^{-11}$ A(Amostra 1) e $3x10^{-11}$ A (Amostra 2) respectivamente.

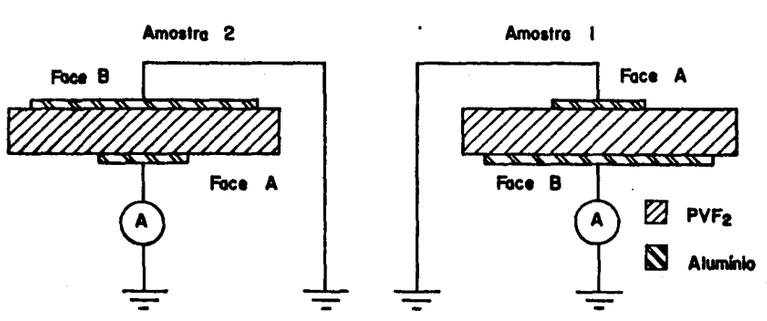

Fig 34 - Disposição das amostra 1 e 2, onde se observou a corrente expontânea.

Quando estas foram invertidas, forneceram correntes negativas da mesma ordem. Fizemos então uma ligação de tal forma que a amostra 1 ficou nos fornecendo correntes positivas enquanto a amostra 2, correntes negativas. Estas correntes foram monitoradas à temprattura ambiente durante 36 min quando começamos então a aquece-las com taxa de 1,4°C/min, até 150°C. Para a amostra 1, a corrente inicialmente subiu com a temperatura até um valor em torno de 6,0 x 10^{-10} A., para T ≅ 60°C. A partir dai a corrente quase não variou, apresentando dois picos bastante suaves nas temperaturas de T = 70°C e T = 130°C. Em seguida a amostra foi resfriada, e a corrente caiu ràpidamente, registrando uma corrente muito menor que 10^{-11} A à temperatura ambiente. A carga total sob a curva de TSC em curto è de aproximadamente 2,6 x 10^{-6} C. Para a amostra 2, o resultado foi semelhante. A figura 35 mostra ambos os resultados.

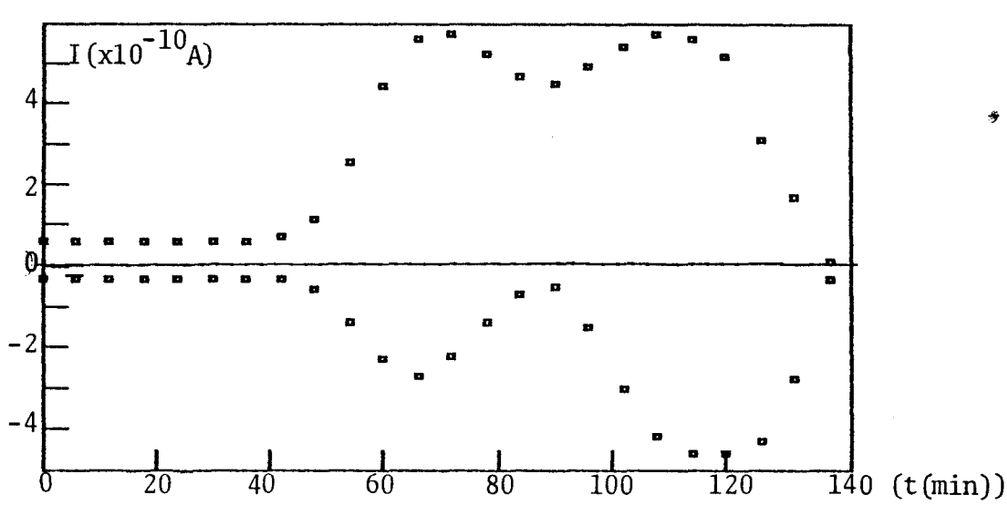

Fig 35 - Correntes expontâneas obtidas de amostras Alfa x tempo.

CAPITULO VI

ASPECTOS TEORICOS

Processos têrmicamente estimulados podem ser definidos como processos em que se monitora continuamente certas propriedades fisicas de uma substância, quando esta é aquecida. Vários são os processos têrmicamente estimulados, e entre os principais estão: Termoluminescência (TL), Condutividade Têrmicamente Estimulada (TSC), Emissão Eletrônica Têrmicamente Estimulada (TSEE) e Termogravimetria (TG).

O processo TSC consiste em aquecer uma amostra, a partir de uma temperatura inicial To, que está inserida num circuito fechado, sob uma diferença de potencial constante Vo. Em geral nos materiais dielétricos, ao se aplicar um campo constante, aparece um transiente de corrente conhecido por corrente de absorção dielétrica. O aquecimento da amostra só deve ocorrer quando este transiente desaparecer. Em verdade, devido aos longos processos de relaxações responsáveis pela absorção dielétrica, na prática começa-se o aquecimento da amostra quando a corrente apresenta-se quase estacionária. A condutividade dos isolantes cresce exponencialmente com a temperatura, porém superpostos á este crescimento exponencial, picos de correntes são medidos. Estes picos são devidos á diferentes processos de polarizações internas no material.

Cada processo se aproxima do equilibrio com um tempo de relaxação caracteristico τ, que depende fortemente da temperatura. Isto é, quanto maior a temperatura, menor o tempo de relaxação. Em termos práticos, o tempo é considerado rápido se $\tau \ll 1$ s., e é considerado de resposta lenta se $\tau \gg 1$ s.

- Orientação Dipolar

O material que estudamos, PVF_2, apresenta unidades de momento de dipólos em sua estrutura. O monômero CH_2 - CF_2, apresenta um momento dipolar de aproximadamente 2,27 Debye[16]. Assumimos por simplicidade que o material é homogêneo, e que seus dipólos não interagem entre si. A orientação dipolar pode se dar por um "salto" ativado têrmicamente de um dos ions que formam o dipólo. Tal "salto" pode ser caracterizado por um tempo de relaxação que é função da temperatura.

$$\tau(t) = \tau_o \quad e^{-U/kT} \tag{5}$$

onde τ^{-1} é a probabilidade de um salto por unidade de tempo. O fator pré-exponencial τ_o é assumido ser independente da temperatura. U é a energia de ativação para o giro de um dipólo, T a temperatura em gráus Kelvin e k a constante de Boltzmann.

Na ausência de um campo elétrico, os dipólos estão orientados caoticamente. Se um campo elétrico externo, Ep, é aplicado ao material á temperatura Tp, os dipólos se orientam. A polarização de saturação, Po, é dada pela função de Langevin que pode ser aproximada (quando $kTp >> \mu Ep$) por:

$$Po = \mu^2 . Ep . N . \alpha / kT \tag{6}$$

onde N é a concentração de dipólos, μ é o momento elétrico dipolar, de cada dipólo, e α é um fator adimensional que depende da estrutura do cristal. Para dipólos que giram livremente, $\alpha = 1/3$.

- Liberação de Cargas presas em armadilhas

Os polimeros em geral apresentam grandes concentrações de armadilhas para portadores elètricos no seu interior. Ao mesmo tempo, è comum o aparecimento de portadores que porventura foram criados durante o processo de fabricação. Naturalmente estes portadores são aprisionados pelas armadilhas e sò liberados quando alguma excitação energètica os atinge. Estas armadilhas são denominadas profundas, e a temperatura è um agente excitador.

Os tratamentos mais simples consideram um sò nivel de armadilhas. Os picos de correntes que aparecem numa medida de TSC podem estar associados à liberação desses portadores das armadilhas.

Vamos considerar o caso em que haja uma densidade n_{to} de portadores presos nas armadilhas. A amostra è aquecida a uma taxa uniforme β $^{o}C\ s^{-1}$, e a condutividade è monitorada. Assumimos que não haja novo aprisionamento dos portadores liberados ("no retrapping").

Para um tempo t qualquer depois de ter iniciado o aquecimento, a intensidade do pico de TSC è proporcional à taxa de liberação dos portadores aprisionados. A equação cinètica considerando que os portadores não são novamente aprisionados è dada por [18],

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{+n}{\tau} - \frac{n_t}{\tau_t} \qquad (7)$$

onde τ è o tempo de vida do portador livre, τ_t è o tempo de liberação que depende fortemente da temperatura, obedecendo a Lei de Arrhenius, $\tau_t = s^{-1}.e^{-U/kT}$ (s è o fator de freqência, U a energia de ativação e n_t è a concentração de portadores presos).

Considerando que a uma dada temperatura, $n_t/\tau_t >> n/\tau$

então a equação (7) pode ser escrita como

$$\frac{dn_t}{dt} = - s.n_t.e^{-U/kT} \qquad (8)$$

Considerando uma taxa de aquecimento constante $\beta(T=To+\beta t)$ e integrando a equação (8) (lado esquerdo em n_t e lado direito em T), encontramos que

$$n_t = n_{to} .\exp \left[(-s/\beta) \int_{To}^{T} \exp (-U/kT') \, dT' \right] \qquad (9)$$

substituindo (9) em (8), encontramos a chamada equação "cinética de primeira ordem" dada por:

$$\frac{dn_t}{dt} = n_{to} .s. \exp (-U/kT).\exp \left[(-s/\beta) \int_{To}^{T} \exp (-U/kT') \, dT'\right] \qquad (10)$$

A condutividade devido á taxa de liberação de portadores será dada por:

$$\sigma = e.\mu.\tau.I \qquad (11)$$

igualando as equações (11) e (10). teremos a corrente elètrica em função da temperatura dada por:

$$I(T)= \tau.\mu.e.E.A.n_{to}.s.\exp(-U/kT).\exp\left[(-s/\beta) \int_{To}^{T} \exp(-U/kT') \, dT'\right] \qquad (12)$$

Para o caso de uma forte probabilidade de um novo aprisionamento dos portadores liberados ("retrapping"), a equação sugerida [6] é

$$\frac{dn_t}{dt} = - s'.n_t^2.\exp (-U/kT) \qquad (13)$$

que é conhecida como equação "cinética de segunda ordem". A solução para esta equação diferencial, para uma taxa constante de

aquecimento $\beta(T = To + \beta t)$ é:

$$\frac{dn_t}{dt} = n_{to}^2 . s' . \exp(-U/kT) . [1 + n_{to} . s'/\beta \int_{T_0}^{T} \exp(-U/kT') \, dT']^{-2} \qquad (14)$$

Tanto neste caso como no anterior, a intensidade do TSC como função da temperatura apresenta um pico de máxima intensidade, cuja temperatura é denominada Tm. Tm cresce com a energia de ativação U. Igualando a zero a derivada em relação a temperatura da equação de "cinética de primeira ordem" (eq. 10), obtemos a condição para a temperatura do máximo, dada por:

$$\beta U/kTm^2 = s . \exp(-U/kTm) \qquad (15)$$

Esta equação pode ser usada para calcular U quando s é conhecido, ou vice-versa, encontrar s quando U é dado.

No caso de algumas das nossas curvas, temos os valores experimentais da temperatura do máximo de corrente (Tm), assim como da energia de ativação (U), logo, podemos calcular da equação (15) o fator de frequência (s), que levados á equação (12), juntamente com os outros valores experimentais como campo elétrico (E) e a área da amostra (A), podemos então ajustar os parâmetros $u\tau$ e n_{to}.

A figura abaixo[6] mostra duas curvas caracteristicas de TSC. A curva I que obedece a equação "cinética de primeira ordem" e a curva II á equação "cinética de segunda ordem.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Apresentamos nesta dissertação um trabalho experimental sobre medidas isotermas de polarização e correntes termoestimuladas em filmes de PVF_2, Fase Alfa e também Fase Beta uniaxialmente estirados. Neste capítulo analisaremos e discutiremos os resultados experimentais, e proporemos algumas idéias que possam explicá-los. Para as medidas de TSC, proporemos, no caso das amostras Beta-PVF_2, um modelo de cinética de primeira ordem para explicar a "glow curve" obtida.

7.1 - Medidas isotermas

No ítem 3.1 apresentamos uma série de medidas de carga e descarga da absorção dielétrica, e também de inversão de campo elétrico realizada no ar. Estas medidas foram realizadas com amostras sem anel de guarda. Observamos que numa primeira medida de carga, com uma dada amostra, não se observou nenhuma diferença dos padrões normais desse tipo de medida. Mas ao realizar uma segunda medida, com campo reverso, um pequeno máximo no valor da corrente foi detetado. Numa terceira medida, revertendo novamente o campo, o pico novamente foi detetado. E assim se repetia, quantas medidas fossem realizadas revertendo-se o campo elétrico. Este pico aconteceu em diferentes tempos de medida, variando entre 90 e 900 segundos. A carga total associada a este pico é da ordem de 3×10^{-6} C/cm^2. Com o intuito de investigar a origem desse pico, realizamos medidas em ambiente seco. Como mostram os resultados experimentais, nessa condição o pico não mais apareceu (Fig 13). Concluimos, a partir desse experimento, que este pico está ligado á água contida, de alguma maneira, na amostra.

Esta água poderia estar no volume do material sendo absorvida por ele, ou simplesmente aderida á superfície da amos-

tra. Realizamos então algumas medidas com amostras possuidoras de anel-de-guarda, e o pico não mais apareceu. Sem dúvida, fica provado que este pico é devido a uma corrente superficial devido a água existente na superfície do material. Esta água poderia simplesmente gerar uma corrente de polarização (giro dos dipólos permanentes devido ao campo aplicado) entre os dois eletródios através da superfície, ou então, gerar uma corrente de condução Semellhantes resultados foram observados em amostras de PVC[19]. Porém naquele caso os picos nas isotermas com reversão de campo foram explicados como sendo devido a condução iônica de íons que se dissociam no interior do material.

7.2 - TSC em amostras Alfa-PVF_2

Em todos os primeiros termogramas obtidos com uma amostra de PVF_2 tipo Alfa, observamos um pico de corrente bem repetitivo, que aparece em torno de 65°C. Ao se realizar uma segunda medida de TSC, o pico desaparece, ou quase desaparece. Se o resfriamento se realiza com a amostra sob campo aplicado, o pico desaparece totalmente. Porém se a amostra é resfriada em curto-circuito aparece uma ligeira recuperação do pico, conforme mostram as figuras 20 e 21. Foram realizadas medidas de TSC com a amostra irradiada por radiação-X, com uma dose total de aproximadamente 3×10^6 erg. Observa-se das figuras 32 e 33 que apesar de haver um crescimento no valor das correntes para cada temperatura, a recuperação não foi acentuada. O crescimento deve-se ao fato de que a condutividade devido a radiação foi fortemente aumentada, e o efeito retardado desse aumento não desapareceu totalmente mesmo depois de 24 h de finda a irradiação. Caso este pico de corrente tivesse origem em cargas espaciais armazenadas em armadilhas no interior do material, a enorme criação de portadores devido a intensa radiação, popularia muito essas armadilhas, fazendo com que uma nova medida de TSC apresentasse um pico

muito intenso. Esse resultado pode ser verificado na referência 16.

Ao se realizar a diferença entre um termograma obtido num TSC durante o aquecimento, com o respectivo registro de corrente devido ao resfriamento, obtêm-se uma "glow curve" que apresenta dois picos á $\simeq 75^{o}C$ e $135^{o}C$. As figuras 36 e 37 mostram estes picos para amostras de 25 μm e 40 μm respectivamente.

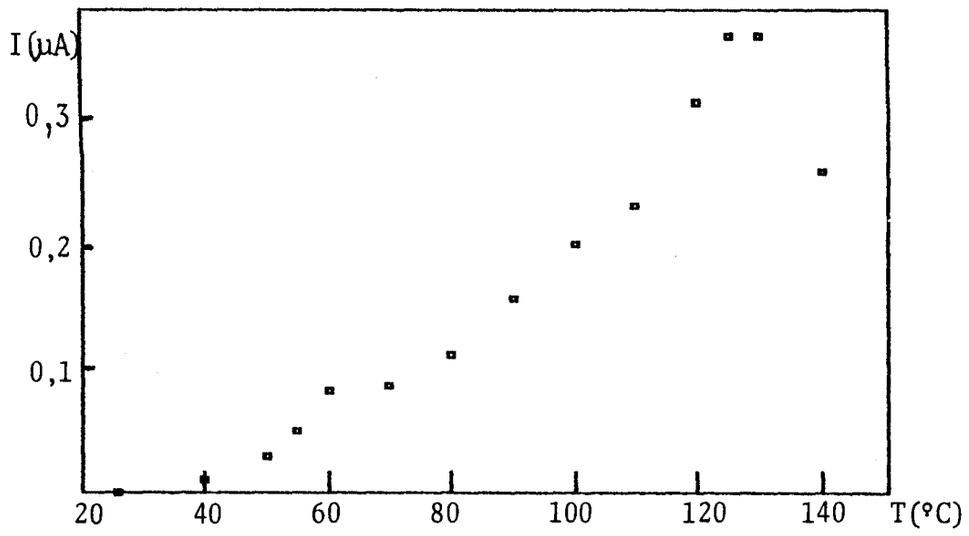

Fig 36 - "glow curve" obtida da figura 19

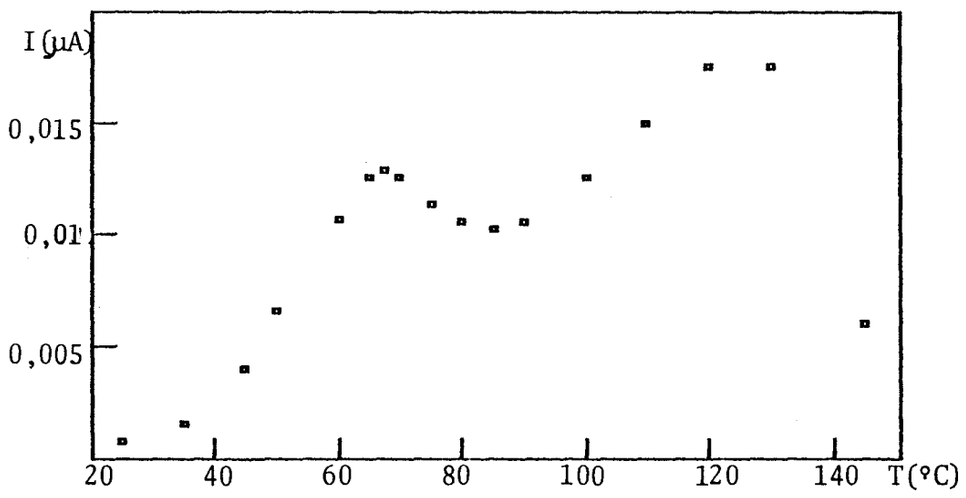

Fig 37 - "glow curve" obtida da figura 20

Podemos dizer então, que existem dois processos envolvidos com energias de ativação distintos. Os valores dessas energias obtidas pelo mètodo da subida inicial ("initial rise") dão os seguintes valores. Ver figura 38. Para o segundo pico, o "initial rise" é obtido através de pontos que foram extrapolados para temperaturas mais baixas, para assim completar a curva. Portanto os valores têm pouca precisão.

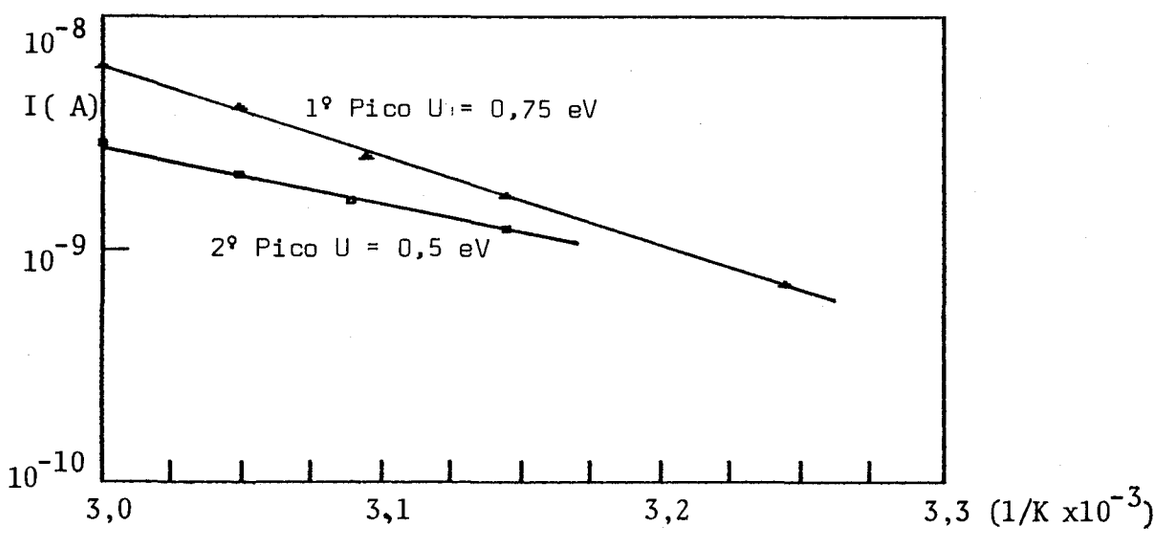

Fig 38 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3}) - obtido da Fig 37

As medidas de TSC realizadas com inversão de campo, que são seguidas a um primeiro TSC, mostram caracteristicas semelhantes às discutidas acima. As "glow curves" também apresentam dois picos, e ambos nas mesmas temperaturas.

Considerando que os picos apresentados num TSC desaparecem aos se realizar novo TSC em idênticas condições e que eles estão presentes quando de um TSC com campo invertido são indicios de que estes resultados estariam ligados à rotações de dipòlos efetivos e/ou de dipòlos induzidos. Porèm uma confirmação mais evidente deste fato ainda não foi concretizada. Tentamos, através de medidas de "switching", relatadas no item 4.2, observar este efeito, porèm nada foi confirmado.

A figura 39 apresenta uma curva de resfriamento da

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS - USP
FISICA

figura 19, em escala mono-log. Esta medida mostra a variação da condutividade com a temperatura. Obedece portanto o comportamento da equação de Arrhenius[20], onde a energia de ativação obtida vale 0,88 eV.

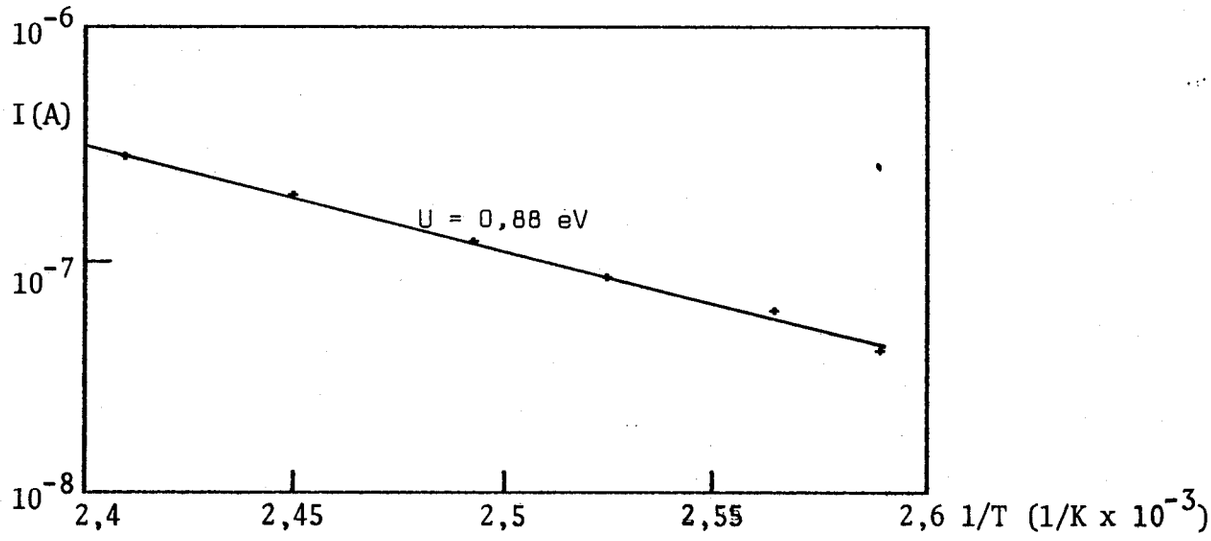

Fig 39 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3}) obtida da figura 19

7.3 - TSC em amostras Beta

Efeitos semelhantes aqueles surgidos nas medidas feitas com as amotras Alfa, apareceram nas amostras Beta. Entretanto, enquanto no anterior apareceram dois picos nas "glow curves", nos TSCs de amostras Beta somente um pico foi detetado.

Nas medidas de TSC com as amostras Beta, podemos observar que sempre houve a aparição de um pico bem nitido. Num primeiro TSC esse pico apareceu em torno de 70°C, e com um campo de 10^5 V/cm aplicado, a carga associada à ele foi de aproximadamente 4,0 x 10^{-5} C/cm^2. Ao se realizar um segundo TSC, em idênticas condições o pico desaparece, porém se o segundo TSC é realizado com campo inverido, o pico reaparece com maior intensidade, e numa temperatura em torno de 95°C. A cada inversão de campo, o TSC volta a repetir o pico de corrente com as mesmas caracteristicas. A exemplo da conclusão que tiramos das medidas com as

amostras Alfa, poderiamos sugerir que este pico aparecesse devido à orientação dipolar. Porém o fato de o primeiro TSC apresentar o pico de corrente numa temperatura inferior aos TSCs com campos reversos, enfraquece esta suposição.

Para explicar essas medidas, fazemos a hipótese de que a amostra tem no seu interior cargas armazenadas em volume. Ao se realizar o primiro TSC, os portadores são liberados de suas armadilhas, e varridos pelo campo elétrico até próximo de uma das superficies, ficando lá retidos. Ao se resfriar a amostra estes portadores caem em armadilhas superficiais, que provavelmente são mais profundos que as de volume. Ao se repetir um novo TSC, em mesmas condições, nada será observado já que os portadores não mais se moverão. Entretanto se o campo de um TSC posterior for invertido, os portadores, a uma dada temperatura, serão libertados dessas armadilhas superficiais, e novamente varridos até a outra superficie. Este movimento de um lado até o outro da amostra gerará uma corrente superior à anterior. Se a medida se repetir, repetir-se-á o resultado. Dizemos, portanto, que uma nuvem de portadores, passam a executar um "vai-e-vem" no interior da amostra, gerando os picos nos termogramas de TSC. Como foi observado na figura 22, o pico de TSC é lentamente recuperado, depois de uma primeira medida, se a amostra é deixada descansar por vários dias. Este resultado está de acordo com a nossa hipótese. Quer dizer, as cargas que estaria armazenadas numa das superficies, e que seriam térmicamente liberadas, seriam "empurradas" para o interior da amostra, devido ao campo da carga espacial, e lá seriam novamente capturadas pelas armadilhas de volume.

Observamos também, que o pico de corrente acontece à uma temperatura mais elevada, quando o campo é de 10^4 V/cm. Este resultado deve-se ao fato de que o campo elétrico passa a alterar o valor do potencial da armadilha. E muito comum nesses materiais

a contribuição do efeito Poole-Frenkel[21].

Na figura 40 traçamos em escala mono-log, a curva de corrente versus T^{-1}, onde obtemos o valor da eneria de ativação, considerando que a variação segue a lei de Arrhenius. Para as amostras Beta, obtêm-se o valor de aproximadamente 1 eV.

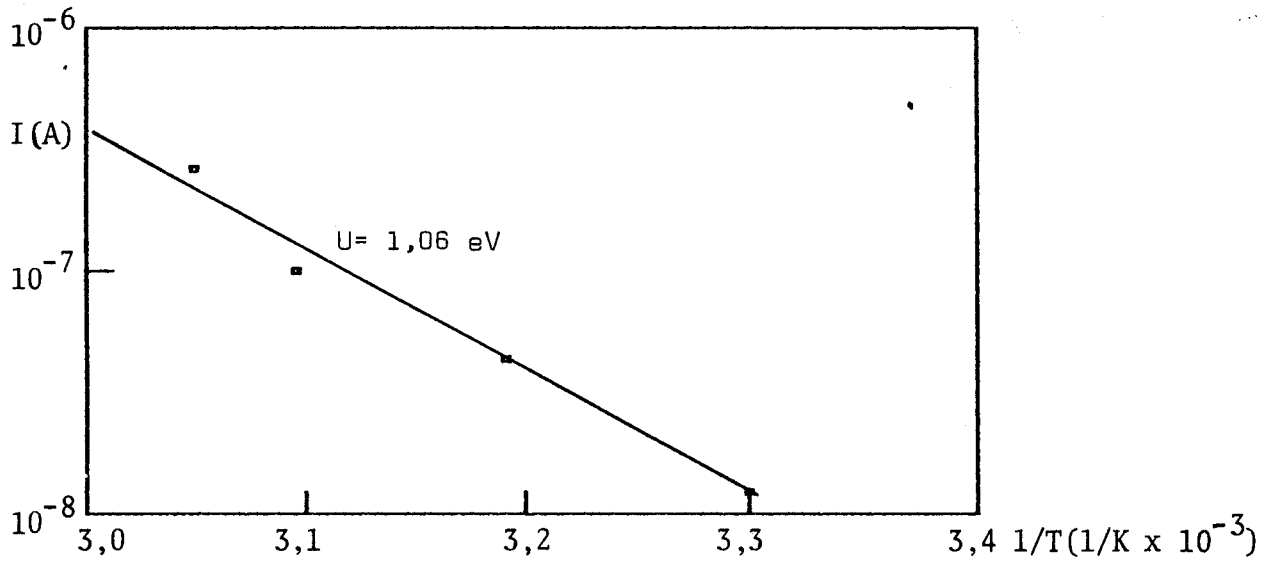

Fig 40 - I (A) x 1/T (1/K x 10^{-3}) para amosta Beta

Uma observação muito interessante, é que os coeficientes piezoelétricos dessas amostras, tomam valores relativamente elevados durante cada processo de TSC, e sempre respeitando a orientação indicada pelo campo elétrico. Apesar disso não conseguimos uma relação mais evidente entre os picos de TSC obtidos, com os valores dos coeficientes piezoelétricos medidos.

7.4 - Ajuste da "Glow Curve"

Uma "glow curve" é obtida da diferença entre um TSC registrado durante um aquecimento, e seu respectivo resfriamento. A figura 41 mostra uma dessas diferenças, obtidas das medidas mostradas na figura 23. A aparência desta curva é bem próxima de um padrão envolvendo cinética de primeira ordem[22], portanto tentamos um ajuste teórico-experimental a partir da equação dife-

rencial cinética (8). Para a obtenção do valor da energia de ativação das armadilhas associadas à este pico, usamos a equação fornecida $I(T) \quad e^{-U/kT}$ [22], e com valores marcados no gráfico mono-log da figura 40, obtém-se U = 1,06 eV. Em seguida, com a ajuda da equação (15) (derivada no máximo da corrente), calculamos o valor do fator de freqência $s = 2,41 \times 10^{12}\ s^{-1}$. Com estes valores calculados, resolvemos numericamente as equações (8) e (12) em função da temperatura, considerando que T varia linearmente com o tempo, e usando o método Runge-Kutta.

O ajuste é mostrado na figura 41. Deste ajuste obtivemos $n_{to} = 10^{16}\ cm^{-3}$, e considerando $u = 10^{-9}\ cm^2V^{-1}s^{-1}$[23] encontramos o valor de $\tau = 1,776$ s.

Como se vê na figura 41, a curva teórica não ajustou-se perfeitamente aos resultados experimentais para as temperaturas mais elevadas. Isto indica que deve haver uma recaptura dos portadores liberados, embora esta recaptura não seja tão intensa.

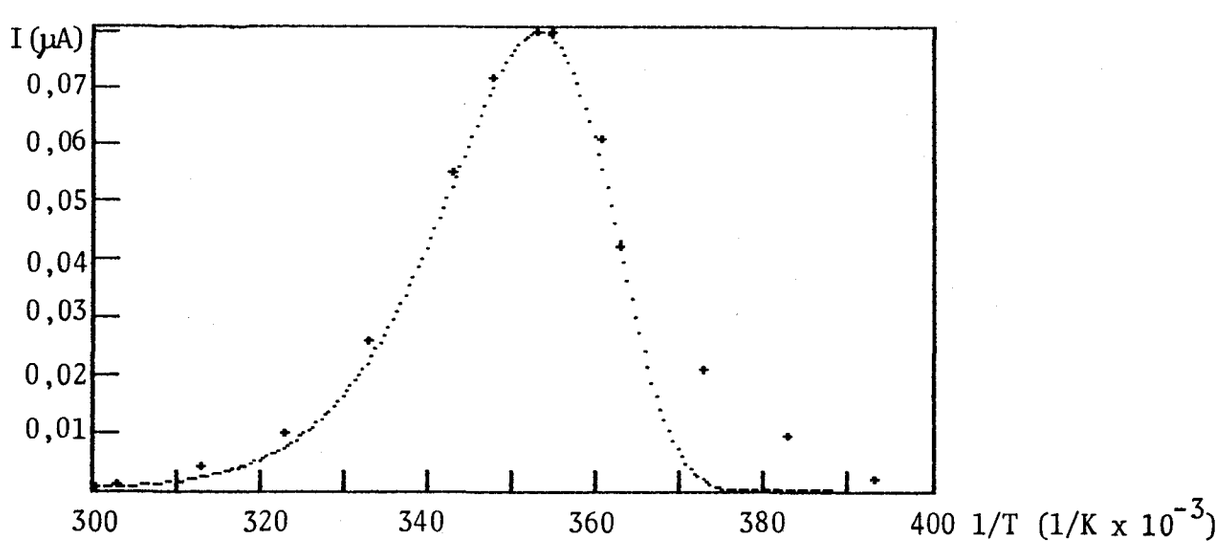

Fig 41 - Ajuste da "glow curve" obtida da figura 23
(+) - Experimental
(.) - Teórica

SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros com este material (PVF_2) ou mesmo com materiais diferentes, sugerimos aqui algumas medidas que podedão ser realizadas futuramente.

- Medidas de absorção dielètrica, com e sem anel de guarda, controlando a umidade do sistema de medidas.
- Medidas de inversão de campo elètrico para valores maiores e menores que os aqui utilizados.
- Investigar quantitativamente os dois picos encontrados aqui nas amostras Forma Alfa.
- Medidas de TSC para ambas amostras Alfa e Beta no Vàcuo.

REFERENCIAS

[1] - Kawai, H. - Jap.Appl.Phys. 8, 975 (1969)

[2] - Glass, A.M.; McFee, J.H.; Bergman Jr, J.G. - J.Appl.Phys. 42, 5219 (1971)

[3] - Broadhurst, M.G. & Davis, G.T. - Electrets, Topics in Appl. Phys. 33 - Spring-Verlag, Berlin, 285 - 379 (1980)

[4] - Lovinger,A.J. - Developments in crysalline Polymers - 1, Ed. Basset - Appl.Sci.Publishers Ltd. - 195 - 273 (1983)

[5] - Fukada,E. e Sakuri,T. - Polymer J. - V2 - 5 - 656-662 (1971)

[6] - Chen, R. and Kirsh, Y. - Analysis of Thermally Stimulated Processes - Oxford - Pergamon Press - 1 Ed. - (1981)

[7] - Aquino, H.A. - Tese de Mestrado (1983)

[8] - Jaime, M.N. - Relatório Fapesp - (1985)

[9] - Alves, N. - Tese de Mestrado (em andamento)

[10]- SESSLER. G.M. - Electrets - Topics in Appl. Phys. Spring-Verlag - Berlin - (1980)

[11]- Turnhout, J.van - Thermally Stimulated Discharge of Electrets - Ed. G.M.Sessler - Spring-Verlag, Berlin, V33 - 81 - 200 -(1980)

[12]- Garlick, G.F.J. and Gibson, A.F. - Proc.Phys.Soc. - 60 - 574 (1948)

[13]- K.Takahashi; H.Lee; R.E.Salomon; and M.M.Labes - J.Appl.Phys - 48 - 4694 (1977)

[14]- Zimmerman, R. L. - (Tese Livre Docência) (1976)

[15]- Seggern, H. von and Wang, T.T. - J.Appl.Phys. - 56 - 2448 (1984)

[16]- Faria, R.M. - Tese de Doutoramento (1984)

[17]- Sessler, G.M. - J.Acoust.Soc.Am. - 70 (6), 1596 (1981)

[18]- Randall,J.R. and Wilkins,M.H.F. - Proc.Roy.Soc. (London), A184, 366 (1945)