

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

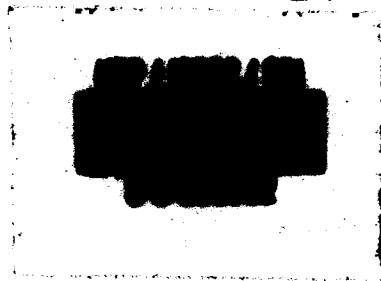
"INTERPRETAÇÃO TEÓRICA DA SUBIDA  
DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE EM  
POLÍMEROS FERROELÉTRICOS CARRE  
GADOS COM CORRENTE CONSTANTE"

Gerson Minami

Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
e Química de São Carlos, para a obtenção do  
Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador

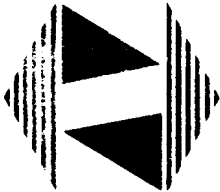
Prof. Dr. José Alberto Giacometti



São Carlos

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQ89  
FÍSICA

117



**IFSC UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**  
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222  
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465  
Caixa Postal 369  
CEP 13560.970 - São Carlos - SP

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Gerson Minami APRESENTADA AO INSTITUTO  
DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29/09/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Profa. Dra. Mariangela Tassinari de Figueiredo

Prof. Dr. Makoto Yoshida

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr José Alberto Giacometti - meu orientador, não só pelo apoio científico, mas também pelo sua inestimável ajuda na minha formação como ser humano.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mariângela T. Figueiredo pela amizade, pela ajuda nos métodos numéricos e pelas valiosas discussões e sugestões.

A João S. C. Campos pela amizade e em especial pela ajuda nos primeiros modelos. A Neri Alves e Mauro M. Costa pela amizade e pelas incansáveis discussões sobre resultados e modelos.

Aos professores Guilherme F. L. Ferreira, Roberto M. Faria, Osvaldo N. Oliveira Júnior e René A. Moreno pelas discussões científicas que foram tão enriquecedoras.

Aos amigos Dante L. Chinaglia, José S. Nogueira, Haroldo Nagashima, Edinilton M. Cavalcante, Maria Zanin, Nilton G. Silva, Helder N. Cunha, José A. Malmonge, Marta Moraes, Ismael F. Dantas, Alfredo Jorge, Cássio R. Maule, Agnieszka Pawlicka e Carlos Pintão pela amizade, pela colaboração e pela convivência tão gratificante.

Aos funcionários Ademir Soares, José Roberto Bertho, Níbio Mangerona e Yvone B. Lopes pelos inúmeros serviços prestados e pelo empenho, eficiência e rapidez em realizar as tarefas.

A Paulo Ribeiro pelas medidas no PVDF- $\beta$  realizadas em atmosfera controlada.

A todos os colegas do Departamento de Física pelo excelente clima de trabalho.

A Vladerez e Sandra por resolverem os problemas na seção de alunos.

Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do CNPq.

Aos meus pais Shoichi e Lilia

Aos meus irmãos

A Maria do Carmo

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS . . . . .	i
RESUMO . . . . .	viii
ABSTRACT . . . . .	ix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO . . . . .	1
CAPÍTULO II - MÉTODO DE CARGA COM CORRENTE CONSTANTE . . . . .	4
2.1 - Introdução . . . . .	4
2.2 - Triodo de Corona com corrente constante. . . . .	5
2.3 - Método de carga com corrente constante. . . . .	6
2.4 - Equivalência entre as curvas de potencial de superfície e o ciclo de histerese. . . . .	8
2.5 - Comparação entre medidas de chaveamento e medidas com corrente constante. . . . .	10
CAPÍTULO III - AMOSTRAS COM CONDUÇÃO . . . . .	12
3.1 - Introdução . . . . .	12
3.2 - Conceitos básicos sobre condução . . . . .	13
3.3 - Modelos para corrente constante . . . . .	15
3.3.1. Condução ôhmica . . . . .	16
3.3.2 - Condução por corrente limitada por carga espacial (CLICE) . . . . .	18
CAPÍTULO IV - AMOSTRAS COM POLARIZAÇÃO . . . . .	22
4.1. Introdução . . . . .	22
4.2 - Conceitos sobre polarização . . . . .	23
4.2.1 - O modelo biestável e a polarização	



reversível . . . . .	23
4.2.2 - Modelo de Von Seggern e Wang . . . . .	26
4.2.3 - Modelo de Furukawa e Johnson . . . . .	28
4.3 - Modelos de carregamento com corrente constante de amostras com polarização . . . . .	30
4.3.1 - Polarização de Debye. . . . .	30
4.3.2- Polarização de von Seggern e Wang . . . . .	33
4.3.3- Polarização Ferroelétrica . . . . .	36
CAPÍTULO V - DISSOCIAÇÃO IÔNICA . . . . .	41
5.1 - Introdução . . . . .	41
5.2 - Conceitos sobre dissociação iônica . . . . .	42
5.3 - Modelo de amostras com dissociação iônica de moléculas pré-existentes no volume sob carregamento com corrente constante. . . . .	44
5.3.1 - Etapa 1 - Modelo para $\mu_1 = 0$ e sem recombinação ( $\alpha = 0$ ). . . . .	45
5.3.2 - Etapa 2 - Modelo sem recombinação ( $\alpha = 0$ ). . . . .	50
5.3.3 - Etapa 3 - Modelo completo . . . . .	52
5.4 - Difusão de moléculas de água pela superfície da amostra no método de carregamento com corrente constante . . . . .	55
5.5 - Comentários sobre os modelos de dissociação . . . . .	59
CAPÍTULO VI - POLARIZAÇÃO E CONDUÇÃO . . . . .	61
6.1. Introdução . . . . .	61
6.2 - Condução ôhmica e polarização de ferroelétrica . . . . .	62
6.3 - Condução CLICE e polarização ferroelétrica . . . . .	65
CAPÍTULO VII - APLICAÇÃO DOS MODELOS . . . . .	71

7.1. Introdução . . . . .	71
7.2 - Medidas e discussão dos resultados em polímeros ferroelétricos (PVDF- $\beta$ e P(VDF-TrFE)). . . . .	72
7.2.1 - Medidas em amostras PVDF- $\beta$ . . . . .	72
7.2.2 - Copolímeros P(VDF-TrFE) . . . . .	76
7.2.3. Análise dos resultados . . . . .	77
7.3. Resultados e Discussão para amostras de PVDF- $\alpha$ .	83
CAPITULO VIII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES . . . . .	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	88
APÊNDICE 1 - EQUAÇÃO DE DEBYE EM CAMPO ELÉTRICO VARIÁVEL .	90
APÊNDICE 2 - MÉTODOS DAS DIFERENÇAS FINITAS . . . . .	91



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema básico do triodo de corona com corrente constante .....	5
Figura 2.2 - Destaque da região entre a grade e a amostra.....	5
Figura 2.3 - Método de carga com corrente constante.....	6
Figura 2.4 - Evolução do potencial de superfície. Curva I -sem polarização e sem condução. Curva II - com condução e curva III -com polarização.....	8
Figura 2.5 - Ciclo de histerese para uma amostra sem condução e com campo coercivo único.....	8
Figura 2.6 - Medida com corrente constante para amostra sem condução e sem polarização.....	9
Figura 2.7 - Curva de histerese obtida com corrente constante.....	9
Figura 2.8 - Esboço esquemático do circuito elétrico usado em medidas de chaveamento.....	10
Figura 3.1 - Circuito elétrico para ilustrar os aspectos básicos da condução.....	13
Figura 3.2 - Representação esquemática da condução ôhmica.....	14
Figura 3.3 - Representação esquemática da condução limitada por cargas espaciais.....	15
Figura 3.4 - Potencial de superfície versus tempo com $\sigma$ como parâmetro ( $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ ) para o modelo com condução	

	ôhmica. Eixos em unidades arbitrárias.....	17
Figura 3.5	- Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro para o modelo com condução ôhmica.....	17
Figura 3.6	- Evolução do potencial de superfície para o modelo CLICE.....	20
Figura 3.7	- Evolução da configuração espacial de (a) campo elétrico b) densidade de cargas no modelo com CLICE.	20
Figura 3.8	- Potencial de superfície versus tempo com $\mu$ como parâmetro para o modelo com CLICE.....	21
Figura 3.9	- Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro para o modelo CLICE.....	21
Figura 4.1	- Esboço do modelo biestável.....	24
Figura 4.2	- Esquema do circuito utilizado por von Seggern e Wang (Referência 10).....	27
Figura 4.3	- Resultado obtido por von Seggern e Wang (referência 10).....	27
Figura 4.4	- Resultados obtido por Furukawa e Johnson (referência 11).....	28
Figura 4.5	- Dependência da polarização revertida com o campo elétrico aplicado.....	29
Figura 4.6	- Potencial de superfície em função do tempo para o modelo de Debye.....	31
Figura 4.7	- Potencial de superfície versus tempo com $\tau$ como parâmetro para o modelo de Debye.....	31
Figura 4.8	- Potencial de superfície versus tempo com $\chi$ como parâmetro para o modelo de Debye .....	32

Figura 4.9 - Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro no modelo de Debye .....	32
Figura 4.10 - Potencial de superfície em função da carga depositada para o modelo de von Seggern e Wang.....	34
Figura 4.11 - Potencial de superfície versus tempo com $P_s$ como parâmetro no modelo de von Seggern e Wang.....	34
Figura 4.12 - Potencial de superfície versus tempo com $E_C$ como parâmetro para o modelo de von Seggern e Wang .....	35
Figura 4.13 - Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro no modelo de von Seggern e Wang.....	35
Figura 4.14 - Potencial de superfície versus $J_0t$ com os parâmetros: a) $P_s$ e b) $J_0$ no modelo com a equação de Furukawa e Johnson.....	37
Figura 4.15 - Potencial de superfície versus $J_0t$ com $P_s$ como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica....	39
Figura 4.16 - Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica ...	39
Figura 4.17 - Potencial de superfície versus tempo com $E_C$ como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica.....	40
Figura 4.18 - Potencial de superfície versus tempo com $n$ como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica ...	40
Figura 5.1 - Evolução do potencial de superfície para a etapa 1..	46
Figura 5.2 - Configuração espacial de (a) $N_+$ , (b) $N_-$ , (c) $N_{mol}$ e (d) $E$ para a etapa 1.....	47
Figura 5.3 - Potencial de superfície versus tempo com $\mu_+$ como	

	parâmetro na etapa 1.....	48
Figura 5.4 -	Potencial de superfície versus tempo com K como parâmetro na etapa 1.....	49
Figura 5.5 -	Potencial de superfície versus tempo com $N_0$ como parâmetro na etapa 1.....	49
Figura 5.6 -	Evolução do potencial de superfície para a etapa 2..	50
Figura 5.7 -	Configuração espacial de a) $N_+$ , b) $N_-$ , c) $N_{mol}$ , d) E para a etapa 2.....	51
Figura 5.8 -	Potencial de superfície versus tempo com $\mu$ como parâmetro.....	52
Figura 5.9 -	Evolução do potencial de superfície para a etapa 3..	53
Figura 5.10 -	Configuração espacial de a) $N_+$ , b) $N_-$ , c) $N_{mol}$ d) E para a etapa 3.....	54
Figura 5.11 -	Potencial de superfície versus tempo com $\alpha$ como parâmetro para a etapa 3.....	55
Figura 5.12 -	Potencial de superfície versus $J_0t$ com $J_0$ como parâmetro para a etapa 3.....	55
Figura 5.13 -	Evolução do potencial de superfície no modelo com dissociação com moléculas pré-existente e injeção pela superfície.....	57
Figura 5.14 -	Potencial de superfície versus tempo no modelo com dissociação com moléculas pré-existentes e injeção pela superfície com $+J_0$ e $-J_0$ .....	58
Figura 5.15 -	Potencial de superfície versus tempo com n como parâmetro no modelo com dissociação com moléculas pré- existentes e injeção pela superfície.....	58

- Figura 6.1 - Potencial de superfície em função do tempo com  $\sigma$  como parâmetro.....63
- Figura 6.2 - Potencial de superfície versus  $J_0t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo com polarização e condução ôhmica.....64
- Figura 6.3 - Potencial de superfície em função do tempo para o modelo com condução ôhmica e polarização ferroelétrica.....65
- Figura 6.4a - Evolução temporal da configuração da densidade de cargas livres no modelo com polarização ferroelétrica e condução CLICE.....66
- Figura 6.4b - Evolução temporal da configuração do campo elétrico no modelo com polarização e condução CLICE.....66
- Figura 6.4c - Evolução temporal da configuração da polarização no modelo com polarização e condução CLICE.....67
- Figura 6.5 - Potencial de superfície versus tempo com  $\mu$  como parâmetro no modelo com polarização e condução CLICE.....68
- Figura 6.6 - Potencial de superfície versus tempo quando a mobilidade é muito alta.....68
- Figura 6.7 -  $V(t)$  versus  $J_0t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo com polarização e condução CLICE.....69
- Figura 7.1 - Potencial de superfície típico para amostras de PVDF- $\beta$ .....73
- Figura 7.2 - Procedimento para a determinação de  $t_p$  e  $E_c$ .....75
- Figura 7.3 - Evolução do potencial de superfície para amostra

	carregada com corona negativa em diferentes condições de umidade.....	75
Figura 7.4	- Potencial de superfície com vários $J_0$ na corona negativa para o copolímero P(VDF-TrFE).....	76
Figura 7.5	- Normalização das curvas de $V(t)$ carregada com corona negativa.....	76
Figura 7.6	- Ajuste de $V(t)$ para o PVDF- $\beta$ usando o modelo de de condução CLICE e polarização ferroelétrica.....	78
Figura 7.7	- Ajuste de $V(t)$ para o copolímero P(VDF-TrFE), carregado com $J_0 = -40\text{nA/cm}^2$ , com o modelo da polarização ferroelétrica.....	79
Figura 7.8	- Ajuste de $V(t)$ para o copolímero P(VDF-TrFE) com o modelo da polarização ferroelétrica e polarização de Debye.....	79
Figura 7.9	- Ajuste de $V(t)$ para o copolímero P(VDF-TrFE) com o modelo de dissociação iônica e polarização ferroelétrica.....	80
Figura 7.10	- Normalização das curvas de $V(t)$ de amostra PVDF- $\beta$ carregada com corona negativa em ar seco.....	81
Figura 7.11	- Ajuste de $V(t)$ para o PVDF- $\beta$ , carregado com $J_0 = -16.6\text{nA/cm}^2$ , com o modelo da polarização ferroelétrica.....	81
Figura 7.12	- Ajuste de $V(t)$ do PVDF- $\beta$ com o modelo com polarização de Debye e polarização ferroelétrica.....	82
Figura 7.13	- Ajuste de $V(t)$ para o PVDF- $\beta$ com o modelo com polarização ferroelétrica e dissociação iônica.....	82

Figura 7.14 - Comportamento geral dos potenciais de superfície  
para as amostras de PVDF- $\alpha$ .....83

## RESUMO

A evolução do potencial de superfície de amostras dielétricas é calculada através da resolução de modelos teóricos pelo método numérico de diferenças finitas. São considerados os fenômenos de polarização elétrica, condutividade intrínseca, injeção de carga espacial, dissociação iônica no volume da amostra e difusão de moléculas, através da superfície da amostra, as quais podem se dissociar no volume. A subida do potencial de superfície é calculada para cada caso e também são discutidas as situações nas quais se consideram a ocorrência de dois fenômenos. Procura-se, com a ajuda dos modelos desenvolvidos, interpretar o comportamento geral da subida do potencial em função do tempo para amostras ferroelétricas (polímero PVDF- $\beta$  e copolímero P(VDF-TrFE)) e amostras não ferroelétricas (polímero PVDF- $\alpha$ ).



## ABSTRACT

The finite-difference method has been employed for the determination of the surface potential buildup of dielectric samples. In the models several processes have been considered such as the electric polarization, intrinsic conductivity, space charge injection, ionic dissociation and diffusion of molecules which dissociates in the sample bulk. The surface potential has been determined for each case considering two different phenomena. The models developed throughout the work are used for interpreting surface potential buildup curves of ferroelectric materials (PVDF- $\beta$  and P(VDF-TrFE) copolymers) and also of non-ferroelectric PVDF- $\alpha$  samples.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de materiais que apresentem propriedades químicas, físicas e elétricas para aplicações tecnológicas específicas tem estimulado os estudos dos materiais poliméricos. Na área de propriedades elétricas o Poli(fluoreto de Vinilideno), comumente abreviado por PVDF ou PVF<sub>2</sub>, é um dos polímeros que mais tem recebido atenção. Desde que Kawai<sup>(1)</sup>, em 1969, descobriu a intensa atividade piezoelétrica no PVDF, pesquisadores no mundo inteiro passaram a pesquisá-lo. Assim descobriu-se que ele também é piroelétrico<sup>(2-3)</sup> e ferroelétrico e, que alguns de seus copolímeros, como o P(VDF-TrFE), apresentam as mesmas propriedades.

O estudo de propriedades elétricas de polímeros usando descarga corona como meio de carregamento elétrico das amostras, há muito tempo vem sendo objeto de pesquisa no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross". Inicialmente, as amostras do material eram carregadas com um pulso corona e então analisado o decaimento do potencial de superfície. Moreno<sup>(4)</sup> desenvolveu um Triodo de Corona com o qual pela primeira vez pode ser estudado o processo de carregamento da amostra. Posteriormente, Giacometti<sup>(5)</sup> aperfeiçoou o método introduzindo o controle da corrente de carga, conseguindo que a amostra fosse carregada com corrente constante. O melhoramento introduzido por Giacometti tornou a técnica muito mais poderosa uma vez que a corrente sendo constante facilita a interpretação dos resultados experimentais e ainda permite obter,

em alguns casos, a solução analítica de modelos.

Nos últimos seis anos o triodo de corona com corrente constante foi usado no estudo das propriedades do PVDF. João S. C. Campos<sup>(6)</sup> estudou as propriedades do PVDF- $\beta$ , Mauro M. Costa o PVDF- $\alpha$ <sup>(7)</sup> e Neri Alves o copolímero Poli(fluoreto de vinilideno com trifluoretileno), P(VDF-TrFE)<sup>(8)</sup>. No decorrer destes trabalhos diversas melhorias no triodo de corona com corrente constante foram introduzidas, como por exemplo: ampliação do intervalo de corrente de carga constante, melhor uniformidade na deposição de cargas na superfície da amostra, grande confiabilidade, facilidade de operação e controle de umidade.

Os trabalhos acima mostraram que as curvas de evolução do potencial de superfície  $V(t)$ , obtidas pelo triodo de corona com corrente constante, podem dar diversas informações sobre os fenômenos elétricos que ocorrem nos materiais estudados. Porém, em alguns casos, a evolução de  $V(t)$  é resultado de processos complexos ou de diversos processos ocorrendo simultaneamente. Assim a interpretação intuitiva de  $V(t)$  pode levar a resultados errôneos.

O objetivo deste trabalho é determinar teoricamente a evolução do potencial de superfície  $V(t)$  pela resolução de modelos teóricos, os quais levam em conta polarizações e efeitos de condução. Vários modelos serão discutidos procurando-se reunir informações teóricas para que se tenha subsídios para compreender os processos que ocorrem durante o carregamento de polímeros. Salienta-se que não é objetivo deste trabalho analisar em detalhes os resultados experimentais conhecidos para o PVDF e o copolímero P(VDF-TrFE) e procurar explicá-los de forma pormenorizada.

No capítulo II vamos fazer uma breve exposição do triodo

de corona com corrente constante. Também será feita uma comparação entre o método de carregamento com corrente constante e as medidas de histerese de Sawyer Tower<sup>(9)</sup> e as de corrente de chaveamento dipolar, que são as técnicas mais comuns no estudo das propriedades elétricas de materiais ferroelétricos. No capítulo III, para referência do leitor, mostra-se alguns modelos em que se considera processos de condução e se estuda o seu efeito na evolução de  $V(t)$ . No capítulo IV abordaremos os modelos nos quais se consideram alguns mecanismos da polarização elétrica e no capítulo V estuda-se os casos em que ocorre dissociação iônica no volume da amostra e injeção de moléculas de água (por difusão) pela superfície da amostra. No capítulo VI estudaremos modelos nos quais se combinam processos, isto é, analisaremos a evolução de  $V(t)$  quando a amostra possui mais de um dos processos descritos nos capítulos III e IV ocorrendo simultaneamente. O capítulo VII é dedicado à apresentação dos resultados experimentais mais significativos obtidos com amostras de PVDF e com o copolímero P(VDF-TrFE). Discute-se estes resultados usando-se os modelos teóricos apresentados nos capítulos anteriores. Finalmente, no capítulo VIII apresenta-se a conclusão dos resultados obtidos neste trabalho, bem como sugestões para futuros trabalhos.

## CAPÍTULO II

### MÉTODO DE CARGA COM CORRENTE CONSTANTE

#### 2.1 - Introdução

Os melhoramentos introduzidos por Giacometti<sup>(5)</sup> no triodo de corona, desenvolvido por Moreno e Gross<sup>(4)</sup>, permite o carregamento da amostra mantendo a corrente total constante. O fato da corrente ser constante facilita a interpretação física dos resultados e torna as equações teóricas mais fáceis de serem manipuladas matematicamente. Por exemplo, N. Alves<sup>(8)</sup> mostrou que a curva de subida do potencial de superfície de uma amostra ferroelétrica pode ser convertida de forma a se obter as curvas de histerese dielétrica.

O método de carregamento com corrente constante, por ter sido desenvolvido recentemente, encontra-se pouco difundido e ainda são poucos os trabalhos teóricos ou experimentais que versam sobre ele. No estudo de propriedades elétricas de materiais ferroelétricos duas outras técnicas têm sido amplamente utilizadas: a) medida de ciclo de histerese e b) medidas de chaveamento. Portanto, torna-se interessante analisar a relação que existe entre estas técnicas (aplicação de uma ddp) com a de corrente constante.

Na seção 2.2 mostra-se o esquema do circuito do triodo de corona com corrente constante e seu princípio de funcionamento; na seção 2.3 descreve-se as equações do método; na seção 2.4 é

discutida a equivalência entre as curvas de subida do potencial e as medidas de histerese e na seção 2.5 é feita uma comparação entre os métodos de carregamento com corrente constante e da medida de chaveamento dipolar.

## 2.2 - Triodo de Corona com corrente constante.

A figura 2.1 mostra um desenho esquemático do triodo de corona. O sistema experimental consiste basicamente de uma ponta metálica para a geração de íons por descarga corona, uma grade metálica G de controle e o suporte para a amostra. A fonte de alta tensão  $V_C$  é usada para gerar íons na ponta P e o eletrômetro E é usado para medir a corrente da amostra, a qual é realimentada na fonte  $V_g$  para manter a corrente de carregamento constante. A descrição detalhada da montagem é feita no trabalho de doutorado de J. Sinézio C. Campos<sup>(6)</sup>.

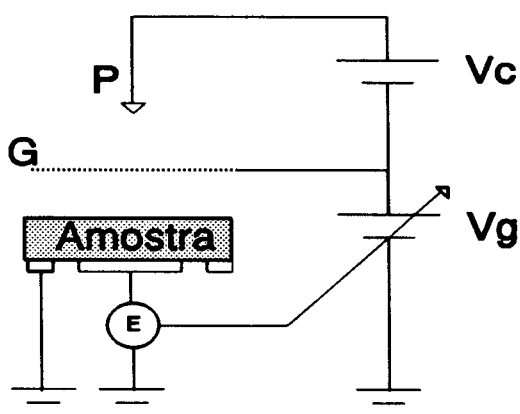


Figura 2.1 - Esquema básico do triodo de corona com corrente constante.

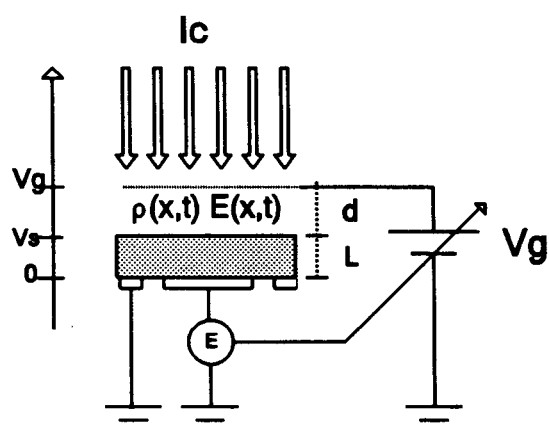


Figura 2.2 - Destaque da região entre a grade e a amostra.

Sejam  $E(x,t)$  e  $\rho(x,t)$  o campo elétrico e a densidade de carga espacial iônica na região entre a amostra e a grade (veja

figura 2.2). Se a fonte  $V_g$  mantiver a corrente elétrica constante,  $E(x,t)$  e  $\rho(x,t)$  serão independentes do tempo<sup>(6)</sup>. Neste caso a diferença de potencial  $V_p$ , que se estabelece entre a grade e a amostra, também é constante. Portanto, pela segunda regra de Kirchhoff, o valor de  $V_p$  é dado por:

$$V_p = V_g(t) - V(t) \quad (2.1)$$

onde  $V(t)$  é o potencial de superfície da amostra. Assim, no triodo de corona com corrente constante, a evolução do potencial de superfície da amostra pode ser obtida diretamente da medida do potencial de grade  $V_g(t)$ , desde que  $V_p$  seja conhecido.

O valor de  $V_p$  depende da configuração do sistema e das condições de operação, por exemplo: umidade da câmara, corrente de carregamento e de corona e distância entre a grade e a amostra. Seu valor pode ser obtido de uma curva de calibração sem a amostra sobre o suporte (neste caso,  $V(t) = 0$ , portanto da equação 2.1,  $V_p = V_g$ ) ou imediatamente antes de cada medida.

### 2.3 - Método de carga com corrente constante.

Considere uma amostra de constante dielétrica  $\epsilon$ , possuindo condução e polarização, com espessura  $L$  e área  $A$  (circular), submetida a uma corrente constante  $I_0$ ; conforme ilustrado na

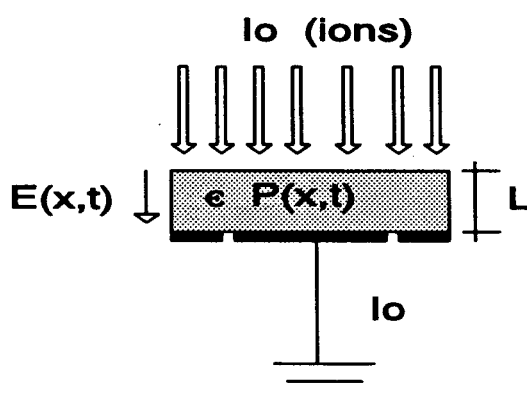


Figura 2.3 - Método de carga com corrente constante

figura 2.3. O potencial de superfície,  $V(t)$ , em circuito aberto é definido por

$$V(t) = \int_0^L E(x, t) dx \quad (2.2)$$

onde  $E(x, t)$  é o campo elétrico. Como a corrente na amostra é constante, torna-se interessante utilizar a equação da corrente total que é escrita como:

$$I_0 = I_c(x, t) + A \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

onde  $I_c(x, t)$  é a corrente de condução e o segundo termo é a corrente de deslocamento. O deslocamento elétrico  $D(x, t)$  é dado por

$$D(x, t) = \epsilon E(x, t) + P(x, t) \quad (2.4)$$

Substituindo a equação 2.4 na equação 2.3 e integrando em  $x$  tem-se

$$I_0 = \bar{I}_c + C \frac{dV(t)}{dt} + \frac{A}{L} \int_0^L \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx \quad (2.5)$$

onde  $C$  é a capacidade elétrica e  $\bar{I}_c$  é a corrente de condução média na amostra, dada por

$$\bar{I}_c = \frac{1}{L} \int_0^L I_c(x, t) dx \quad (2.6)$$

No caso de um dielétrico sem condução nem polarização,  $I_c = 0$  e  $P(x, t) = 0$ , a equação 2.5 pode ser simplificada para

$$I_0 = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.7)$$

Portanto, o potencial de superfície cresce linearmente no tempo com a taxa  $I_0/C$  (curva I da figura 2.4). A existência de condução e/ou polarização causará uma diminuição na taxa de subida do potencial (curvas II e III).



## 2.4 - Equivalência entre as curvas de potencial de superfície e o ciclo de histerese.

Este assunto está amplamente discutido no trabalho de doutorado de Neri Alves<sup>(8)</sup>. Portanto, vamos apenas descrever seus principais resultados. O método convencional para obter as curvas de histerese é o circuito de Sawyer-

Tower<sup>(9)</sup>. A medida consiste em submeter a amostra a uma voltagem de forma senoidal ou triangular e registrar o deslocamento elétrico  $D$  em função do campo elétrico  $E$ .

Na discussão a seguir considera-se uma amostra hipotética que não tem condução e possui uma polarização ferroelétrica de valor máximo  $P_s$  e um campo coercivo único de valor  $E_c$ . A figura 2.5 mostra o esboço da curva de histerese.  $P_s$  é determinado pelo ponto sobre o eixo  $D$ , no qual  $E = 0$  e o campo coercivo é determinado pelo ponto, sobre o eixo  $E$ , no qual  $D = 0$ . Na medida com corrente constante obtém-se a evolução do potencial de superfície  $V(t)$ . Com a amostra hipotética a evolução de  $V(t)$

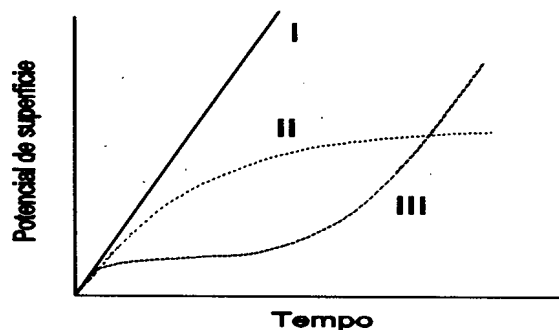


Figura 2.4 - Evolução do potencial de superfície. Curva I - sem polarização e sem condução. Curva II - apenas condução e Curva III - apenas polarização.

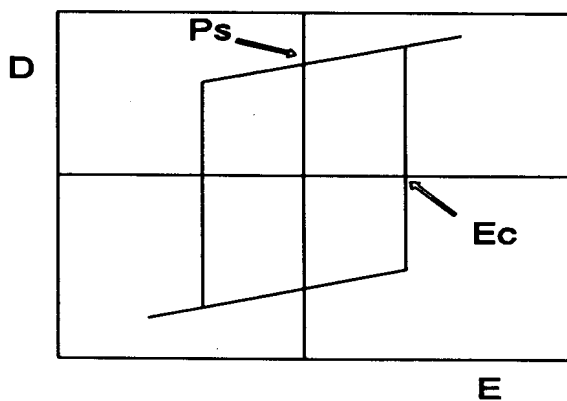


Figura 2.5 - Ciclo de histerese para uma amostra sem condução e com campo coercivo único

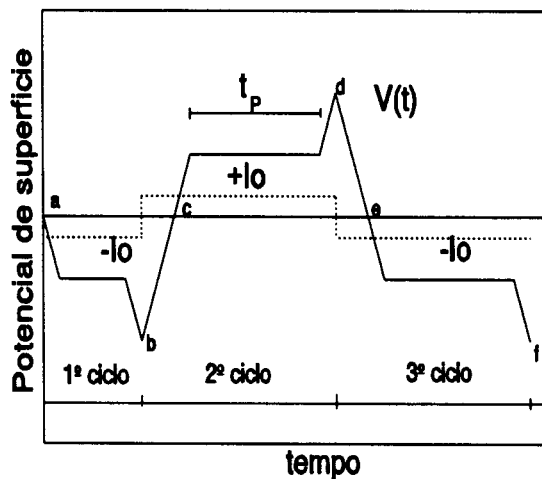
terá o formato mostrado na figura 2.6.

A conversão de  $V(t)$  para a curva de histerese é feita através das seguintes transformações:

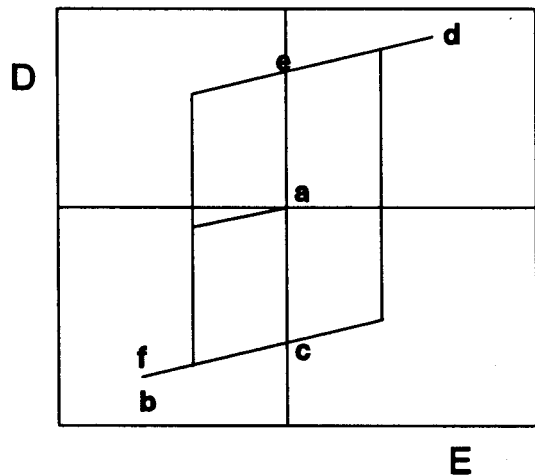
a) 
$$D(t) = D_0(t_0) + J_0(t - t_0)$$

b) 
$$E(t) = \frac{V(t)}{L}$$

c) Constrói-se o gráfico de  $D$  contra  $E$  tomando-se  $D = E = 0$  no instante inicial do primeiro ciclo.



**Figura 2.6** - Medida com corrente constante para amostra sem condução e com polarização.



**Figura 2.7** - Curva de histerese obtida com corrente constante (as letras de a até f são os pontos correspondentes na figura 2.6).

A curva obtida desta forma é mostrada na figura 2.7. Em amostras reais as curvas de histerese e as de  $V(t)$  são mais arredondadas. Porém, o processo de transformação de curvas  $V(t)$  para curvas de histerese continua sendo feito do mesmo modo.

## 2.5 - Comparação entre medidas de chaveamento e medidas com corrente constante.

A figura 2.8 mostra um esboço simplificado do circuito usado em medidas de chaveamento. Seus elementos básicos são: fonte de tensão pulsada S, a amostra A e a resistência R. Usualmente os pulsos de tensão tem formato de degrau e a amplitude é tal que, em geral, resulta na amostra um campo elétrico bem maior que o campo coercivo da polarização ferroelétrica.

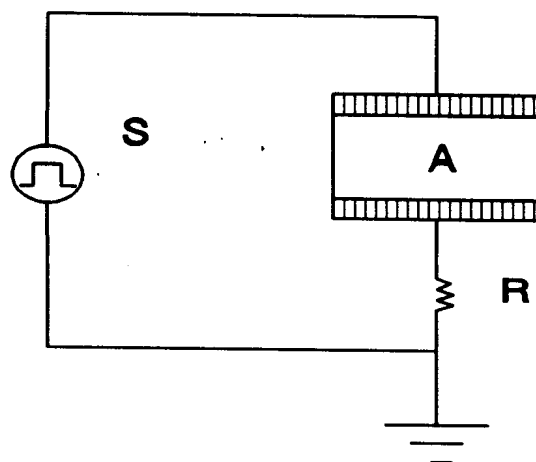


Figura 2.8 - Esboço esquemático do circuito elétrico usado em medidas de chaveamento.

Vamos supor que a amostra, sem condução, possui uma polarização ferroelétrica inicialmente reversamente orientada em relação ao sentido do campo que será aplicado. Como resposta à aplicação do pulso de tensão os dipolos começam a chavear gerando uma corrente de polarização, causando um igual fluxo de corrente real no resistor R. Esta corrente,  $i$ , pode ser obtida num osciloscópio como função do tempo, resultando em cada instante a razão de polarização revertida  $P$ , ou seja:

$$i = \frac{dP}{dt} \quad (2.10)$$

Se  $C$  for a capacitância da amostra, é requerido que a constante de tempo  $RC$  do circuito da figura 2.8 seja muito menor que o tempo  $t_s$  necessário para reverter a polarização ferroelétrica.

Uma importante diferença entre o método de chaveamento e

o de corrente constante pode ser percebida analisando os resultados de medidas através dos dois métodos de uma amostra com polarização  $P_s$ , campo coercivo  $E_c$  e tempo de chaveamento  $t_s$ . Na medida de chaveamento, quando dipolos são chaveados cancelando cargas induzidas nos eletrodos, a fonte de tensão imediatamente fornece novas cargas mantendo o campo elétrico constante. Por esta razão a evolução do processo só depende do tempo de orientação dos dipolos sob a ação do campo elétrico  $E$ .

No caso de corrente constante o campo elétrico é inicialmente nulo e cresce com a deposição de cargas na superfície da amostra. Em um pequeno intervalo de tempo  $\Delta t$ ,  $I_0\Delta t$  cargas serão depositadas na amostra. Quando o campo elétrico atingir o valor igual ao campo coercivo  $E_c$ , as cargas depositadas no intervalo  $\Delta t$ ,  $J_0\Delta t$  são continuamente neutralizadas pelo chaveamento de dipolos. Durante o processo de chaveamento o campo elétrico permanece constante, e igual a  $E_c$ , até que todos os dipolos estejam chaveados. Nas medidas com corrente constante, em geral, usa-se correntes de carregamento relativamente pequenas o que leva a um tempo de carregamento muito maior que o tempo de chaveamento dos dipolos. Assim, a taxa de orientação dos dipolos depende somente do valor da corrente elétrica de carregamento.

## CAPÍTULO III

### AMOSTRAS COM CONDUÇÃO

#### 3.1 - Introdução

A condução elétrica pode ocorrer através do movimento de elétrons/buracos ou de íons. Em qualquer caso um ponto inicial conveniente para as discussões é a equação:

$$\sigma = n\mu q \quad (3.1)$$

onde a condutividade  $\sigma$  é dividida em três fatores: a carga,  $q$ , a concentração de cargas móveis,  $n$ , e a mobilidade,  $\mu$ , dos portadores definida por  $v = \mu E$ . Se os portadores forem elétrons ou buracos o material é chamado de condutor eletrônico e se forem cátions e ânions é chamado de condutor iônico. As teorias de condução tem como objetivos calcular  $n$  e  $\mu$  através de modelos teóricos baseados na estrutura microscópica do material.

Neste trabalho não há preocupação em descrever os aspectos microscópicos da condução. Dois tipos de processos de condução serão considerados: a condução ôhmica e a condução por corrente limitada por cargas espaciais (CLICE). O objetivo deste capítulo é descrever resumidamente os modelos para que o leitor possa acompanhar as discussões do capítulo VI.

Na seção 3.2 serão revisados alguns aspectos básicos sobre a condução ôhmica e a condução por corrente limitada por cargas

espaciais. Na seção 3.3 analisa-se a influência destes processos na evolução do potencial de superfície  $V(t)$  de amostras carregadas com corrente constante.

### 3.2 - Conceitos básicos sobre condução

Os conceitos básicos sobre condução necessários para o nosso trabalho serão ilustrados

através da análise de duas situações diferentes. Considere o circuito da figura 3.1,

constituído de três elementos: fonte de tensão  $V_0$ , amostra A e a chave Ch. A amostra possui uma espessura  $L$  e uma capacidade  $C$  e está ligada ao circuito através de dois eletrodos (I e II).

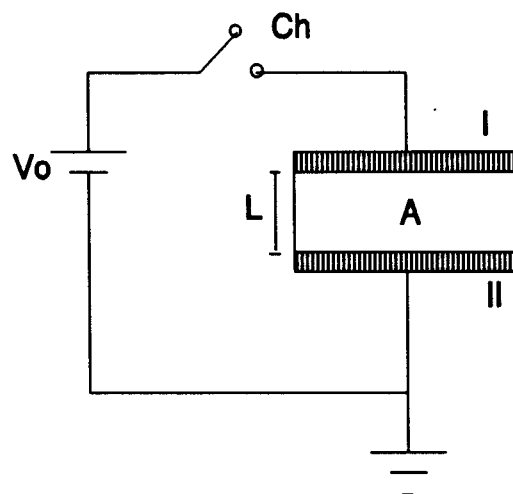
Vamos assumir que a amostra possui, no seu volume, uma densidade uniforme de cargas negativas

neutralizadas por uma igual densidade de cargas positivas. Por simplicidade, supõe-se que somente as cargas negativas podem se mover, com mobilidade  $\mu$ , sob a ação do campo elétrico.

Vamos considerar dois casos:

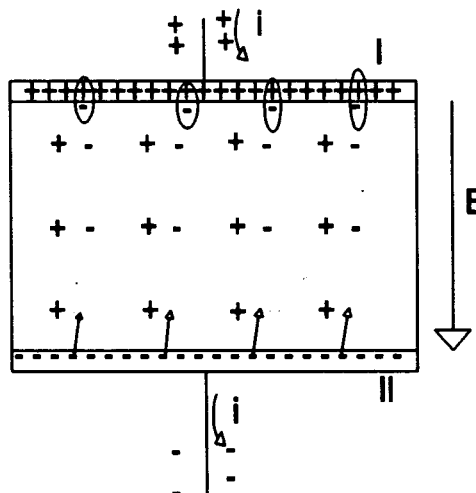
#### 1º caso: Condução Ohmica

Neste caso, ilustrado na figura 3.2, o eletrodo II pode



**Figura 3.1** - Circuito elétrico para ilustrar os aspectos básicos da condução.

fornecer qualquer quantidade de cargas requerida pelo volume. quando o campo elétrico  $E$  é aplicado, as cargas negativas são arrastadas em direção ao eletrodo I, onde neutralizam cargas positivas. As cargas positivas deixadas para trás atraem cargas negativas do eletrodo II de modo que a região continue neutra. Para que a



**Figura 3.2** - Representação esquemática da condução ôhmica.

tensão sobre a amostra continue

$V_0$  é necessário que a fonte de tensão recoloca as cargas injetadas pelo eletrodo II e as cargas positivas no eletrodo I que foram neutralizadas. Assim teremos um processo estacionário.

Observe que se  $\mu$  é independente do campo elétrico a condutividade  $\sigma$ , como dada pela equação 3.1, será constante. Como  $v = \mu E$ , a condução de cargas deve ser proporcional ao campo elétrico, ou seja,

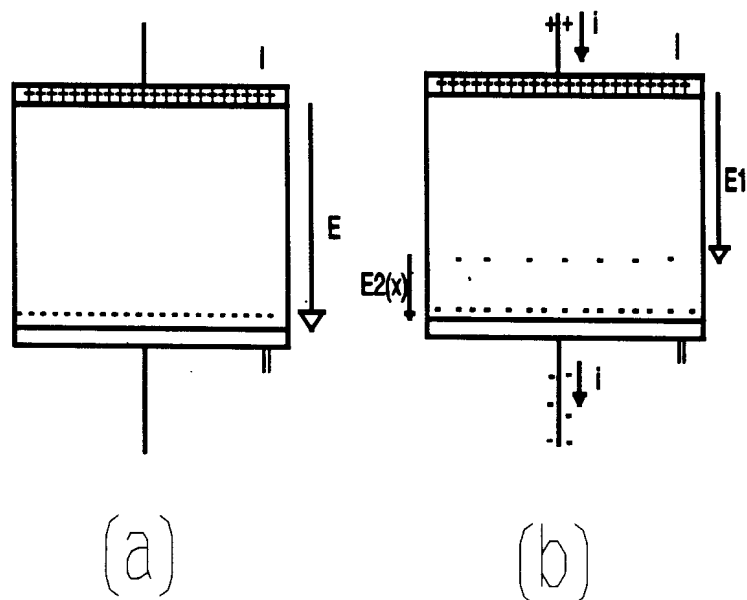
$$J_c = \sigma E \quad (3.2)$$

onde a constante de proporcionalidade é a condutividade. Este tipo de condução é chamada de condução ôhmica.

## 2º caso: Corrente limitada por carga espacial (CLICE)

Na discussão a seguir, por simplicidade na análise, vamos assumir que a condução por cargas livres intrínsecas do material é

desprezível. O regime de corrente limitada por carga espacial ocorre quando cargas unipolares são injetadas no material por uma das suas faces. Na figura 3.3a ilustra-se esta situação onde o contato entre a amostra e o eletrodo II é assumido



ser ôhmico, ou seja, toda a carga que nele chega

**Figura 3.3** - Representação esquemática da condução limitada por cargas espaciais

pode ser injetada no material ocorrendo um acúmulo de cargas, "as cargas espaciais", no interior da amostra (veja figura 3.3b). Esta densidade de carga faz com que o campo elétrico passe a ter dependência com a posição.

A situação do modelo acima é análoga ao da emissão de elétrons no diodo de válvula. Convém salientar que se a amostra tivesse uma condução intrínseca só haveria acúmulo de cargas espaciais se a injeção fosse maior que a quantidade de cargas que a amostra pode conduzir.

### 3.3 - Modelos para corrente constante

As cargas depositadas na superfície da amostra produzem um campo elétrico interno da amostra. Uma das respostas do material ao campo elétrico é o transporte de cargas no seu interior. Nesta seção vamos estudar a evolução do potencial de superfície  $V(t)$  para



o carregamento com corrente constante, quando existe condução ôhmica ou condução limitada por carga espacial (CLICE).

### 3.3.1. Condução ôhmica

A condução ôhmica é caracterizada pelo fato da corrente de condução ser proporcional ao campo elétrico e de não haver portadores extrínsecos no volume do material. Neste caso a equação da densidade de corrente total é dada por:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \sigma E(t) \quad (3.3)$$

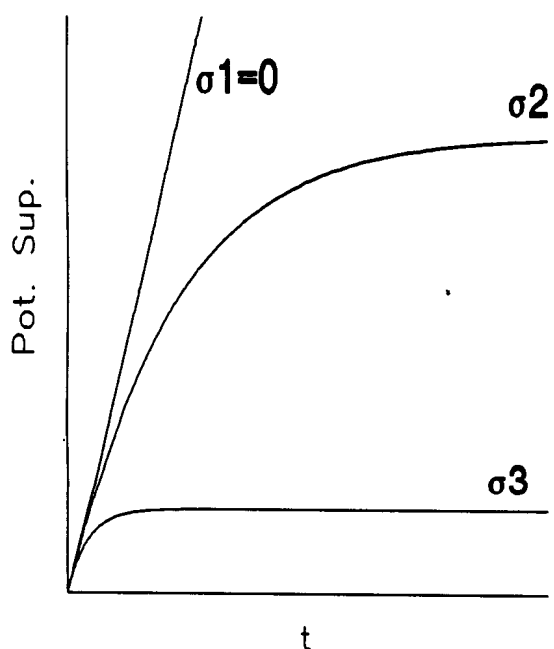
e o potencial de superfície é dado por:

$$V(t) = E(t)L \quad (3.4)$$

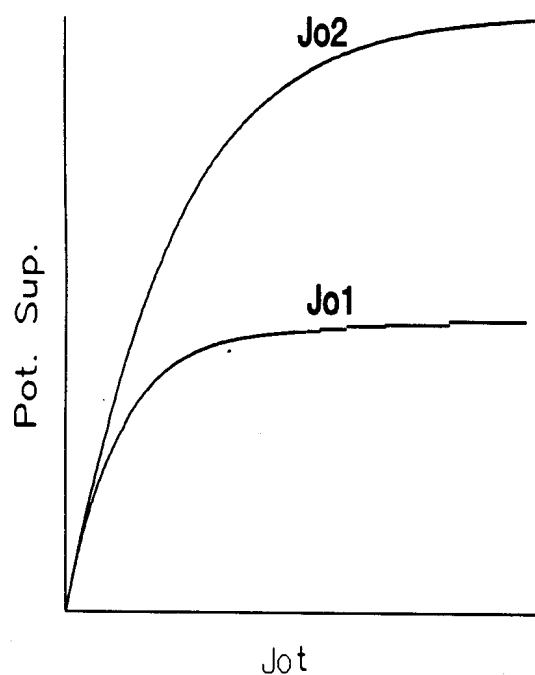
uma vez que o campo elétrico é uniforme no volume. Estas equações, com a condição inicial,  $E(0) = 0$ , podem ser integradas analiticamente resultando:

$$V(t) = \frac{J_0 L}{\sigma} \left( 1 - e^{-\frac{\sigma t}{\epsilon}} \right) \quad (3.5)$$

A figura 3.4 mostra a  $V(t)$  versus  $t$  com  $\sigma$  como parâmetro. As cargas que chegam na superfície da amostra produzem um campo elétrico interno. Como a condução ôhmica é proporcional ao campo elétrico, no início do processo a sua contribuição é pequena (o comportamento é quase capacitivo), mas à medida que o campo aumenta a condução ôhmica também aumenta, aproximando-se cada vez mais do seu valor limite  $J_0$ . Portanto para tempos muito maiores que  $\epsilon/\sigma$ , o potencial de superfície torna-se estacionário.



**Figura 3.4** - Potencial de superfície versus tempo com  $\sigma$  como parâmetro ( $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ ) para o modelo com condução ôhmica. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 3.5** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro ( $J_{02} = 2J_{01}$ ) para o modelo com condução ôhmica. Eixos em unidades arbitrárias.

Pode-se descobrir se uma amostra possui condução ôhmica fazendo medidas de  $V(t)$  com diferentes valores de  $J_0$  e verificando se o potencial estacionário  $V_e$  contra  $J_0$  apresenta uma dependência linear. A figura 3.5 mostra  $V(t)$  contra a densidade de carga depositada ( $J_0 t$ ) com  $J_0$  como parâmetro. Como a curva  $V(t) \times J_0 t$  depende de  $J_0$ , temos uma curva não universal<sup>1</sup>.

Em resumo as principais características deste modelo são:

a) Potencial estacionário é dado por  $V_e = J_0 L / \sigma$  e o tempo de relaxação é dado por  $\tau = \epsilon / \sigma$ .

b) As curvas do potencial de superfície  $V(t)$  contra  $J_0 t$ , com  $J_0$  como parâmetro, não é uma curva universal.

<sup>1</sup> O nosso interesse em identificar os processos que produzem curva universal está no fato que, experimentalmente, verifica-se a sua ocorrência em amostras ferroelétricas.

### 3.3.2 - Condução por corrente limitada por carga espacial (CLICE)

Como verificado na seção 3.2, o regime de corrente limitada por carga espacial ocorre com a injeção de cargas em uma das faces da amostra. Neste modelo, vamos supor que as cargas depositadas na superfície da amostra são injetadas no volume em direção ao eletrodo ligado ao terra. A presença de uma densidade de cargas líquida  $\rho(x,t)$  produz um campo elétrico não uniforme no volume do material. As equações que descrevem este problema são:

$$\mu \frac{\partial(\rho(x,t)E(x,t))}{\partial x} = -\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} \quad (3.6)$$

$$J_0 = \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \mu\rho(x,t)E(x,t) \quad (3.7)$$

$$\epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) \quad (3.8)$$

$$V(t) = \int_0^L E(x,t) dx \quad (3.9)$$

onde a equação 3.6 é a equação da continuidade, a equação 3.7 a equação da corrente total, a equação 3.8 a equação de Poisson e 3.9 o potencial de superfície na condição de circuito aberto.

As condições de contorno e as iniciais do problema são:  $E(0,t) = 0$ ,  $E(x,0) = 0$  e  $\rho(x,0) = 0$ . Na superfície da amostra como  $E(0,t) = 0$ , a densidade de carga deve ser infinita para que a corrente injetada, seja finita,  $J_0$ .

Este problema foi resolvido analiticamente usando o método das características<sup>(5)</sup>. As soluções obtidas são:

$$V(t) = \frac{J_0 L t}{\epsilon} - \frac{J_0^2 \mu t^3}{6 \epsilon^2} \quad (3.10)$$

para  $t$  entre 0 e  $t_r$ .

$$V(t) = \sqrt{\frac{8 J_0 L^3}{9 \epsilon \mu}} \quad (3.11)$$

para  $t > t_r$ . O valor de  $t_r$  é dado por:

$$t_r = \sqrt{\frac{2 L \epsilon}{J_0 \mu}} \quad (3.12)$$

Pode-se também calcular  $E(x, t)$  e  $\rho(x, t)$ , os quais são dados por:

$$E(x, t) = \sqrt{\frac{2 x J_0}{\mu \epsilon}} \quad (3.13)$$

$$\rho(x, t) = \sqrt{\frac{J_0 \epsilon}{2 \mu x}} \quad (3.14)$$

na região já percorrida pela carga livre, e

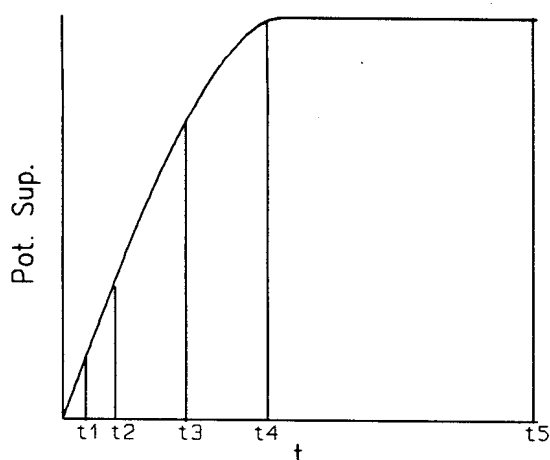
$$E(x, t) = \sqrt{\frac{2 J_0 x_f}{\mu \epsilon}} \quad (3.15)$$

$$\rho(x, t) = 0 \quad (3.16)$$

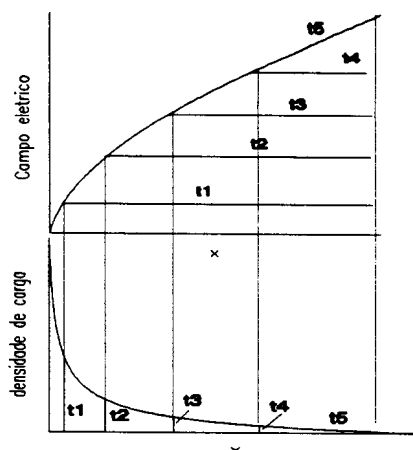
na região ainda não percorrida pela carga livre ( $x_f$  é a posição da frente de portadores). Na figura 3.6 mostramos a evolução de  $V(t)$  calculado a partir das equações 3.10 e 3.11.

As figuras 3.7a e 3.7b mostram a distribuição do campo elétrico  $E(x, t)$  e a densidade de carga livre  $\rho(x, t)$  no interior da amostra, nos instantes assinalados na figura 3.6. É importante

observar que a densidade de carga e o campo elétrico tornam-se estacionários na região já percorrida pela frente de portadores. Assim, quando a frente de carga atinge o eletrodo na base da amostra o processo torna-se estacionário



**Figura 3.6** - Evolução do potencial de superfície para o modelo com CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 3.7** - Evolução da configuração espacial de (a) campo elétrico e (b) densidade de cargas no modelo com CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.

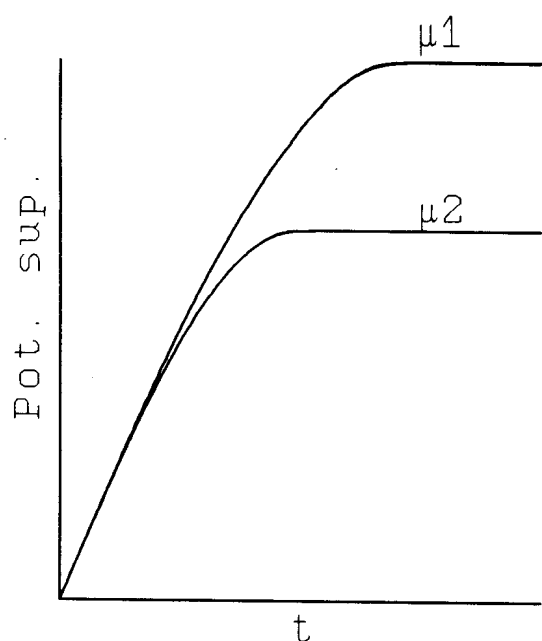
O tempo decorrido entre o início do processo de carga e a chegada da frente de cargas no eletrodo traseiro é denominado de tempo de trânsito  $t_r$ . Quanto maior for  $\mu$ , menor o acúmulo de cargas, menor o potencial estacionário e mais rápido se atinge o regime estacionário. A figura 3.8 ilustra os comentários acima.

A figura 3.9 mostra as curvas do potencial  $V(t)$  versus  $J_0 t$ , tendo  $J_0$  como parâmetro, não são universais. Os principais resultados deste modelo são:

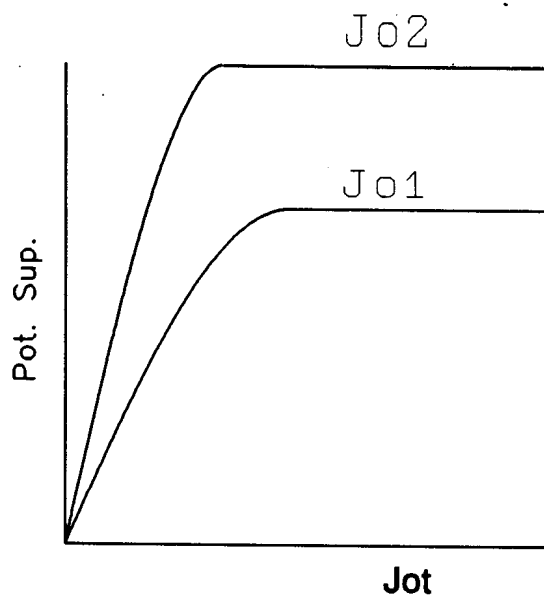
- a) Distribuição espacial de  $\rho$  e  $E$ .
- b)  $\rho$  e  $E$  são estacionários na região já percorrida pela frente de portadores.

c) Existência de um potencial estacionário,  $V_e$ , dado por  $V_e^2 = (8/9)J_0L^3/\mu\epsilon$  e tempo de trânsito dado pela equação 3.12.

d) As curvas do potencial de superfície  $V$  versus  $J_0t$ , com o parâmetro  $J_0$ , não são universais.



**Figura 3.8** - Potencial de superfície versus tempo com  $\mu$  como parâmetro ( $\mu 1 < \mu 2$ ) para o modelo com CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 3.9** - Potencial de superfície versus  $J_0t$  com  $J_0$  como parâmetro ( $J_0 1 < J_0 2$ ) para o modelo com CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.

## CAPÍTULO IV

## AMOSTRAS COM POLARIZAÇÃO

## 4.1. Introdução

Na seção 2.2 vimos que no método de carregamento com corrente constante é conveniente utilizar a equação da corrente total para se obter a solução de modelos. Vamos reescrevê-la, para uma amostra sem condução, numa forma mais útil para a aplicação neste capítulo

$$J_0 = \epsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \quad (4.1)$$

onde  $J_0$  é a densidade de corrente total,  $\epsilon$  a constante dielétrica,  $E(x, t)$  o campo elétrico e  $P(x, t)$  a polarização.

A equação 4.1 mostra que em cada posição no interior da amostra a densidade de corrente total é dividida em corrente de polarização e de deslocamento elétrico. Portanto na elaboração de modelos precisa-se descobrir qual é a dinâmica de  $P(x, t)$ , isto é,  $\partial P / \partial t$ .

Neste capítulo vamos considerar dois tipos de polarização: a polarização reversível e a ferroelétrica. A polarização reversível é caracterizada pelo fato de depender diretamente do campo elétrico e quando este é retirado ela relaxa.

A polarização ferroelétrica é uma polarização que persiste mesmo quando o campo elétrico é retirado e só pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico contrário.

Na seção 4.2 descreve-se como obter a equação de Debye a

partir do modelo de dois poços com dois mínimos de energia potencial. Também são apresentados alguns resultados experimentais e modelos, encontrados na literatura, onde a dinâmica da polarização em polímeros ferroelétricos é determinada através de medidas em circuito fechado. Na seção 4.3 elaboram-se modelos utilizando a equação de Debye e as dinâmicas de polarização ferroelétrica da seção anterior. Mostra-se que a dinâmica de polarização ferroelétrica obtida através de medidas de chaveamento não é adequada para o cálculo da evolução do potencial de superfície e por isto esta equação é modificada para satisfazer a condição de corrente constante.

#### 4.2 - Conceitos sobre polarização

Na literatura estudos teóricos da polarização ferroelétrica, através de métodos de deposição de cargas por descarga corona, ainda são bastante escassos. Portanto, para elaborar modelos teóricos para amostra com polarização é necessário recorrer a resultados obtidos através de outros tipos de medidas. Inicialmente a equação de Debye será deduzida através da resolução do modelo biestável. Em seguida, faz-se uma breve revisão de dois trabalhos onde a polarização ferroelétrica é estudada através de medidas em circuito fechado e dinâmicas de polarização são obtidas de forma empírica.

##### 4.2.1 - O modelo biestável e a polarização reversível

No modelo biestável assume-se que existem dois mínimos na



energia potencial, separados por uma distância  $b$ . Uma carga pode estar em um dos dois mínimos e passar de um mínimo para outro saltando a barreira de energia por ativação térmica. A figura 4.1, linha sólida, ilustra esta situação. A passagem de uma carga do mínimo 1 para o 2 é equivalente à rotação de  $180^\circ$  de um dipolo de momento  $\mu = eb/2$

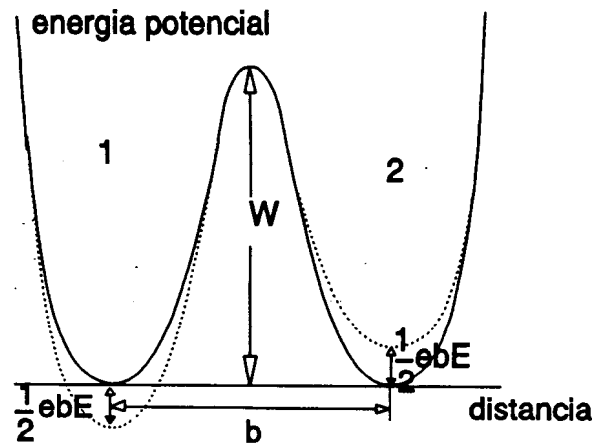


Figura 4.1 - Esboço do modelo biestável.

colocado sobre o ponto central entre os mínimos 1 e 2.

Quando um campo elétrico  $E$  age sobre o sistema, aparece uma diferença de energia potencial entre os dois mínimos, como mostrado na figura 4.1 pela linha pontilhada. A contribuição do campo externo à energia potencial é dada por

$$\phi_1 - \phi_2 = ebE \cos \theta \quad (4.2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a linha 1-2 e a direção do campo elétrico  $E$ . Sem perda de generalidade na nossa análise, as seguintes suposições são feitas:

a) A densidade de poços,  $N$ , (número de dipolos/unidade de volume) é pequena, de modo que a interação entre eles é desprezível.

b) A energia potencial dos mínimos 1 e 2 são iguais na ausência do campo elétrico.

c) A probabilidade de transição da carga é dada por

$$W_{12} = Ae^{-\frac{W+\mu E}{kT}} \quad (4.3)$$

para a carga pular do poço 1 para o poço 2, e

$$W_{21} = Ae^{-\frac{W-\mu E}{kT}} \quad (4.4)$$

para a direção contrária. Nas equações acima  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é temperatura absoluta e  $A$  é uma constante que pode depender da temperatura.

A equação de balanço das densidades de cargas no poço 1 e no poço 2 é

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1W_{12} + N_2W_{21} \quad (4.5)$$

O número de poços é constante, ou seja

$$N = N_1 + N_2 \quad (4.6)$$

A polarização total é dada por

$$P = (N_1 - N_2)\mu = (2N_1 - N)\mu \quad (4.7)$$

logo,

$$\frac{dP}{dt} = 2\mu \frac{dN_1}{dt} \quad (4.8)$$

Substituindo (4.3), (4.4) e (4.8) em (4.5) e fazendo algumas manipulações algébricas obtemos

$$\frac{dP}{dt} = (N\mu \tanh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - P) 2C' \cosh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) = \frac{P_s \tanh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - P}{\tau(E)} \quad (4.9)$$

onde usou-se  $P_s = N\mu$  e  $\tau(E) = 1/(2C' \cosh(\mu E/kT))$ .

Usando a linguagem de dipolos, a equação acima mostra que se for aplicado um campo  $E$  ao sistema a quantidade de dipolos que

se orientarão será  $N\mu \tanh(E\mu/kT)$ . Isto ocorre porque apesar de ter-se um torque sobre os dipolos a energia térmica tende a desorientá-los. Assim o equilíbrio é atingido em um valor menor que  $N\mu$  (polarização máxima). Outra curiosidade da equação acima é que o tempo de relaxação depende do campo aplicado  $E$ . Isto é, quanto maior for o valor do campo  $E$  mais rápido será atingido o valor de polarização estacionária.

Quando  $\mu E/kT \ll 1$  pode-se expandir as funções hiperbólicas em série de Taylor na equação 4.10 e, em primeira aproximação, obtemos

$$\frac{dP}{dt} = 2C \left( \frac{\mu E P_s}{kT} - P \right) = \frac{\chi E - P}{\tau} \quad (4.10)$$

onde usou-se  $\chi = P_s \mu / kT$  e  $\tau^{-1} = 2C' = A \exp(-W/kT)$ . Esta equação é conhecida como equação de Debye.

Na equação acima, de Debye, a polarização máxima é proporcional ao campo  $E$  e a influência do campo elétrico na orientação dos dipolos é pequena em relação aos processos térmicos pois foi assumido  $\mu E/kT \ll 1$ .

#### 4.2.2 - Modelo de Von Seggern e Wang

A figura 4.2 mostra o esquema do circuito utilizado por Von Seggern e Wang<sup>(10)</sup>. Utilizando-se de uma amostra de PVDF de 25  $\mu\text{m}$  de espessura, usando  $V_s = 7\text{kV}$ , eles obtiveram os resultados mostrados na figura 4.3 ( $C = 7.3 \times 10^{-3}\text{F}$  o seu valor obtido por uma segunda aplicação da voltagem à amostra). Nesta figura, para tempos  $RC$  no intervalo de  $7 \times 10^{-3}$  a 7 segundos ( $R = 10^6$  a  $10^9 \Omega$ ), a corrente exhibe uma curva universal indicando que a constante de tempo do circuito é grande comparada com a escala de tempo do processo

microscópico de polarização (processo quasi-estático). Se  $RC$  é menor que  $7 \times 10^{-3} s$  a dependência temporal dos processos microscópicos se torna visível. Assim para  $RC > 7 \times 10^{-3} s$ , a corrente inicial é de natureza puramente capacitiva e quando a voltagem na amostra atinge  $V_c$  os dipolos se orientarão impedindo a subida de  $V$ . Quando todos os dipolos estiverem orientados a corrente volta a se tornar puramente capacitiva.

Von Seggern e Wang sugeriram o seguinte modelo para a polarização:

$$\frac{dP(V)}{dV} = P_s \delta(V - V_c) \quad (4.11)$$

onde  $V_c$  é a voltagem onde toda a polarização ocorre e  $P_s$  é a polarização máxima. Esta equação admite que a polarização estará sempre em equilíbrio com o campo elétrico, ou seja, não se descreve a dinâmica temporal da polarização. Este modelo não permite um ajuste perfeito dos resultados experimentais obtidos por von Seggern e Wang. A curva

calculada apresenta um patamar bem definido na curva  $iR/V$ , versus

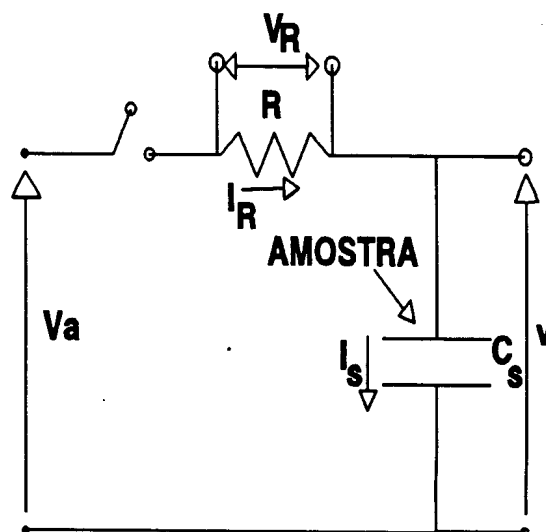


Figura 4.2 - Esquema do circuito utilizado por Von seggern e Wang (referência 10).

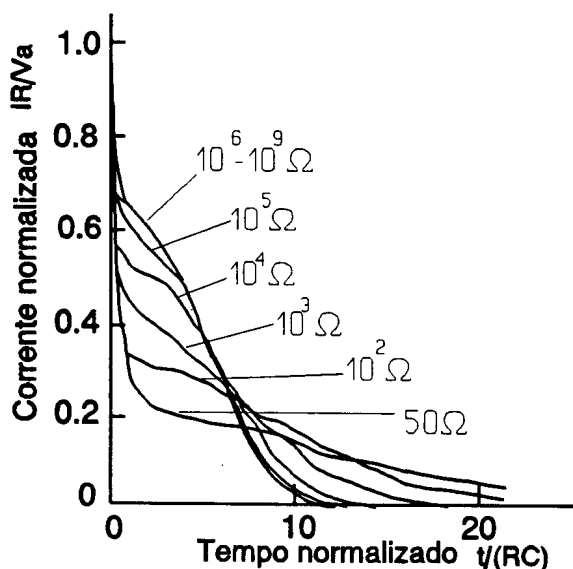
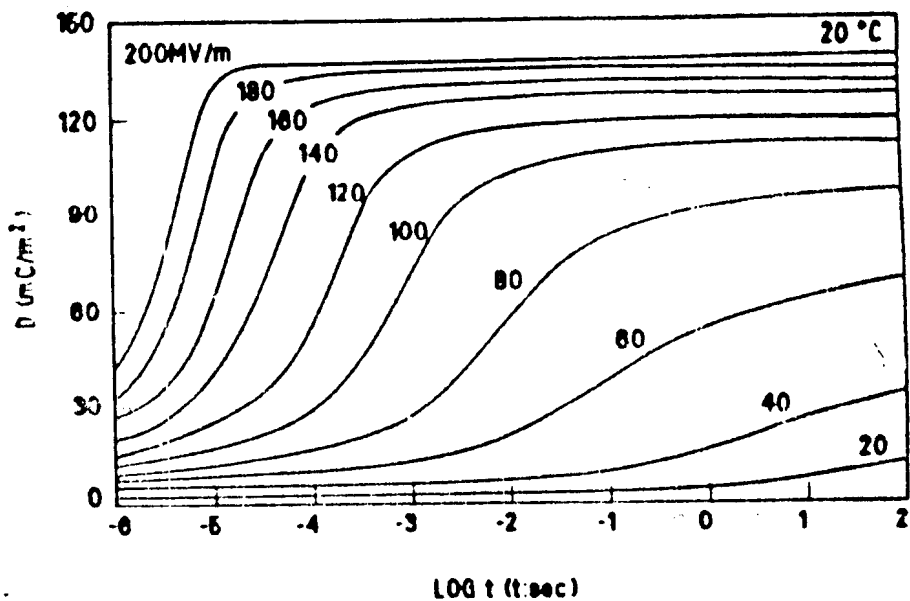


Figura 4.3 - Resultados obtidos por Von Seggern e Wang (referência 10).

t/RC. Como se pode observar na figura 4.3, os resultados experimentais mostram que o patamar não é tão bem definido. No artigo é suposto que a origem da divergência poderia ser atribuída à existência de uma distribuição de campos coercivos.

#### 4.2.4.2 - Modelo de Furukawa e Johnson

A técnica experimental empregada por Furukawa e Johnson<sup>(11)</sup> foi a medida convencional no domínio temporal: o chaveamento dipolar. Em uma amostra pré-polarizada com uma tensão de 200 MV/m, aplicou-se uma função degrau de tensão e as cargas que circulam no circuito da amostra eram medidas como função do tempo por 8 décadas (de  $1\mu\text{s}$  a 100s). O tempo de subida da tensão era de aproximadamente  $0.5\mu\text{s}$ . A amostra de PVDF- $\beta$  usada era uniaxialmente estirada com  $7\mu\text{m}$  de espessura fabricada pela Kureha Chemicals Co. Ltda com eletrodos de ouro depositados no vácuo.

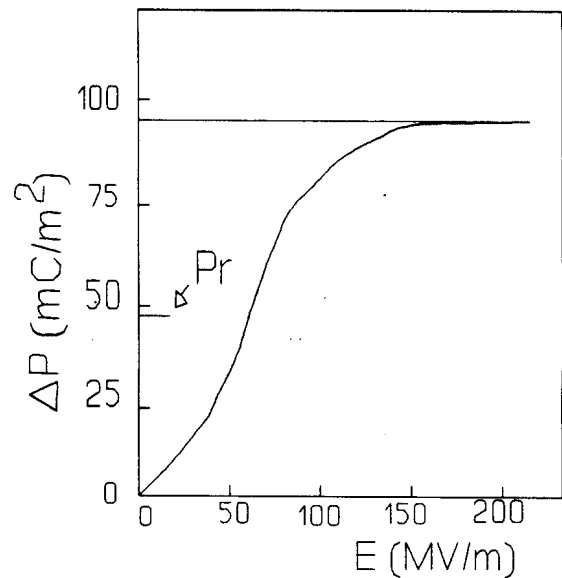


A figura 4.4 mostra a dependência

Figura 4.4 - Resultados obtidos por Furukawa e Johnson (referência 11).

de  $D$  com  $\log(t)$ , com o campo aplicado como parâmetro, em  $20^\circ\text{C}$ . Observa-se que com o aumento do campo a curva se desloca para tempos menores. Verificou-se experimentalmente que a corrente de

condução é desprezível. Assim, removendo o campo aplicado a parte da resposta linear do dielétrico desaparece, restando, em D, apenas a quantidade de polarização revertida ( $\Delta P$ ). A figura 4.5 mostra como  $\Delta P$  depende do campo aplicado. Observa-se que para campos maiores que 140 MV/m,  $\Delta P$  é independente do campo aplicado, isto é, a polarização é completamente revertida em 100s se o campo é maior que 140 MV/m. O valor de  $P_s$ , que é metade da máxima polarização, é de 47 mC/m<sup>2</sup>.



**Figura 4.5** - Dependência da polarização revertida com o campo elétrico aplicado (referência 11).

O tempo de chaveamento ( $\tau_s$ ) pode ser considerado como o tempo no qual  $\partial D / \partial \log t$  tem o valor máximo. Furukawa e Johnson mostraram que os resultados experimentais de  $\tau_s$ , em 20°C, podem ser ajustados por

$$\tau_s = A e^{\alpha/E} \quad (4.12)$$

com  $\alpha = 1.1 \text{GV/m}$

ou

$$\tau_s = B E^{-n} \quad (4.13)$$

com  $n=8$ . Ambas as equações acima permitem ajustar os resultados experimentais porque o intervalo de campo aplicado é relativamente pequeno.

Dos resultados obtidos nas medidas de chaveamento se chegou à conclusão de que eles podem ser descritos usando-se a

equação:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau(E)} \quad (4.14)$$

onde  $\tau(E)$  é dado pela equação 4.12 ou pela equação 4.13.

#### 4.3 - Modelos de carregamento com corrente constante de amostras com polarização

Nesta seção analisaremos efeitos de uma polarização na evolução de  $V(t)$  de uma amostra carregada com corrente constante. Três tipos de polarizações serão consideradas:

- a) Polarização reversível de Debye.
- b) Polarização de Von Seggern e Wang.
- c) Polarização Ferroelétrica.

##### 4.3.2 - Polarização de Debye.

A polarização obtida pelo modelo biestável tem a propriedade de ser reversível, isto é, depende diretamente do campo elétrico e quando este é retirado, relaxa. Na seção 4.2.1 mostramos que a equação de Debye pode ser deduzida a partir da equação geral 4.9.

No caso da polarização de Debye, pode-se demonstrar que a equação 4.10, deduzida para uma tensão constante, é válida mesmo sob a condição de campos elétricos variáveis. Esta demonstração é feita no Apêndice 1.

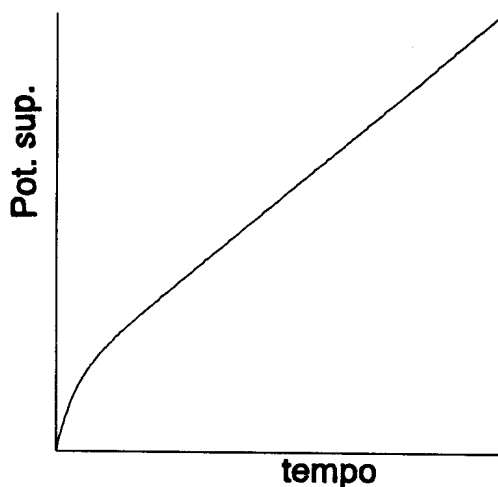
As equações básicas do problema são:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} \quad (4.15)$$

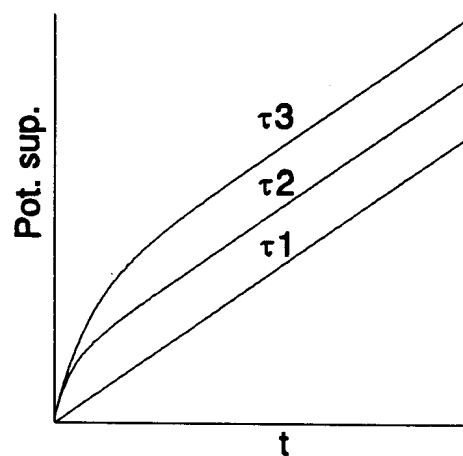
$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{(\chi E(t) - P(t))}{\tau} \quad (4.16)$$

$$V = EL \quad (4.17)$$

onde a equação 4.15 é a equação da corrente total, a equação 4.16 é a equação de Debye e a equação 4.17 a condição de circuito aberto. As condições iniciais do problema são  $E(x,0)=0$  e  $P(x,0)=0$ .



**Figura 4.6** - Potencial de superfície em função do tempo para o modelo de Debye. Eixos em unidades arbitrárias.



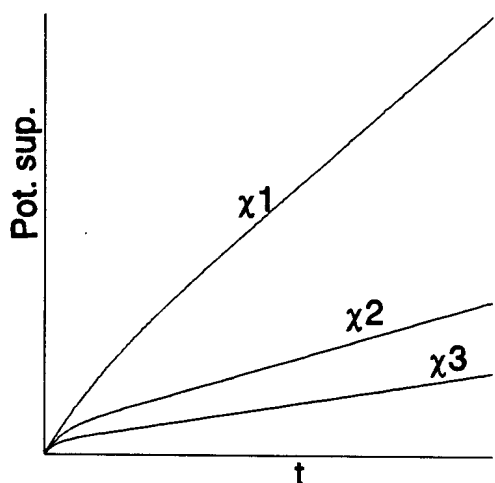
**Figura 4.7** - Potencial de superfície versus tempo com  $\tau$  como parâmetro para o modelo de Debye ( $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

Este modelo foi resolvido pelo método das diferenças finitas e os principais resultados são apresentados a seguir:

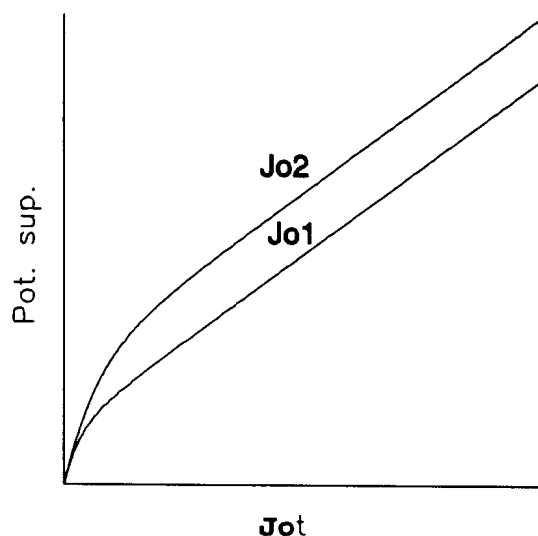
A figura 4.6 mostra uma curva de  $V(t)$  típica. No início do processo de carregamento o campo elétrico  $E$  é pequeno e conseqüentemente  $dP/dt$  é desprezível em relação a  $J_0$ . Assim a subida inicial de  $V(t)$  é quase capacitiva. Com o aumento de  $E$ , aumenta-se  $dP/dt$  e  $V(t)$  passa a se desviar do comportamento



capacitivo. Para tempos longos, comparados com  $\tau$ , a polarização já se aproxima do valor de equilíbrio,  $\chi E$ , e  $dP/dt$  passa a ser constante. Assim para tempos longos  $V(t)$  passa a ter uma subida linear, mas com uma razão menor que a capacitiva. A figura 4.7 mostra  $V(t)$  versus tempo tendo  $\tau$  como parâmetro. Para valores de  $\tau$  pequenos, a polarização logo alcança o valor de equilíbrio  $\chi E$  (subida linear mais lenta que a capacitiva). Quando  $\tau$  é grande, o tempo para atingir o segundo regime aumenta. O paralelismo das curvas é explicado pelo fato de que após a polarização ter atingido o equilíbrio, a taxa de polarização é somente proporcional à suscetibilidade.



**Figura 4.8** - Potencial de superfície versus tempo com  $\chi$  como parâmetro para o modelo de Debye ( $\chi_1 < \chi_2 < \chi_3$ ). Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 4.9** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo de Debye ( $J_{02} = 2J_{01}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

A figura 4.8 mostra a dependência de  $V(t)$  com o tempo tendo  $\chi$  como parâmetro. Para valores de  $\chi$  pequenos o efeito da polarização nas curvas só aparece em campos altos. Quando  $\chi$  aumenta o efeito começa a aparecer em campos menores.

A figura 4.9 mostra a dependência de  $V(t)$  com  $J_0t$ .

Observa-se que as curvas não são universais.

Em resumo as principais características deste modelo são:

a) A polarização não se satura.

b)  $\tau$  está relacionado com o tempo para a polarização alcançar o seu valor de equilíbrio  $\chi E$ .

c)  $\chi$  está relacionado com o valor de equilíbrio da polarização.

d) As curvas de  $V(t)$  versus  $J_0t$  não são curvas universais.

#### 4.3.2- Polarização de von Seggern e Wang

O modelo de von Seggern e Wang é caracterizado por haver um campo coercivo único onde todos os dipolos são chaveados. Com corrente constante as equações que descrevem o problema são:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE}{dt} + \frac{dP}{dt} \quad (4.18)$$

$$P = P_s \Theta(E - E_c) \quad (4.19)$$

Estas equações podem ser escritas, para facilidade na interpretação, da seguinte forma:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \frac{dP(E)}{dE} \frac{dE}{dt} = \left( \epsilon + \frac{dP(E)}{dE} \right) \frac{dE}{dt} \quad (4.20)$$

e então,

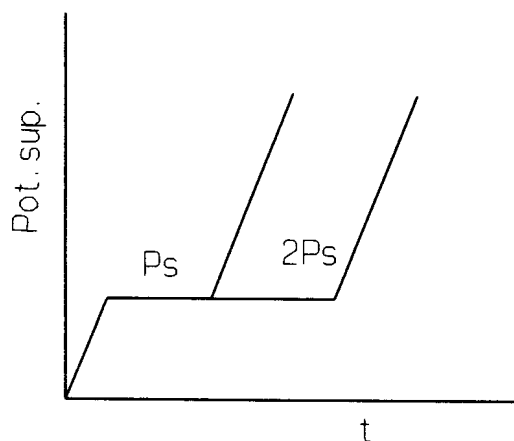
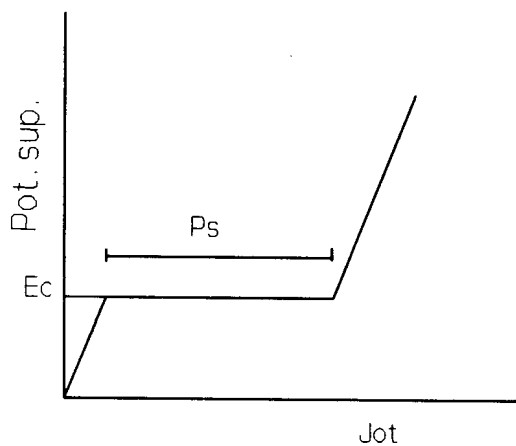
$$\frac{dE}{dt} = \frac{J_0}{\epsilon + \frac{dP}{dE}} \quad (4.21)$$

onde de (4.19) temos

$$\frac{dP}{dE} = P_s \delta(E - E_c) \quad (4.22)$$

A figura 4.10 mostra  $V(t)$  em função do tempo. O início da subida do potencial de superfície é determinado pela capacidade da amostra até que o campo elétrico no interior da amostra atinja o valor  $E_c$ . Quando isto acontece os dipolos começam a chavear e a cancelar as cargas que chegam na superfície da amostra e conseqüentemente o campo elétrico permanece constante. Este regime persiste até que todos os dipolos sejam chaveados e a partir daí a subida do potencial passa a ser capacitiva novamente.

Neste modelo, quando dobramos o valor de  $P_s$  estamos dobrando o número de dipolos e para orientá-los é necessário o dobro de carga (veja figura 4.11).

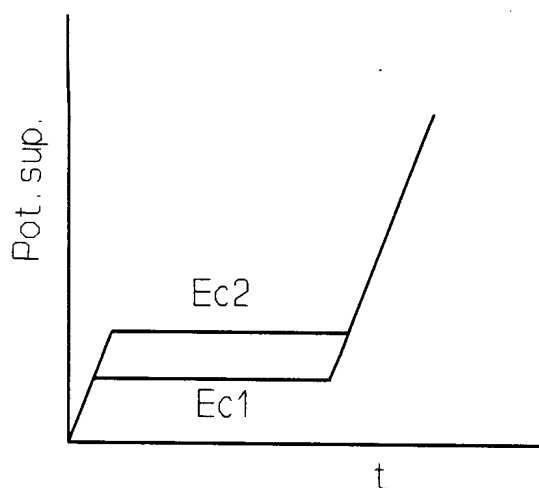


**Figura 4.10** - Potencial de superfície em função da carga depositada para o modelo de Von Seggern e Wang. Eixos em unidades arbitrárias.

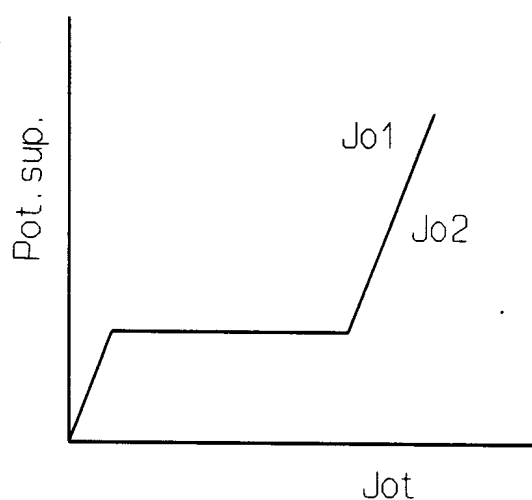
**Figura 4.11** - Potencial de superfície versus tempo com  $P_s$  como parâmetro no modelo de von Seggern e Wang. Eixos em unidades arbitrárias.

O valor de  $E_c$  é o valor do campo elétrico necessário para girar os dipolos, portanto, um  $E_c$  menor significa um patamar mais

baixo (veja figura 4.12). Como a polarização só depende do valor do campo elétrico e este depende apenas das cargas depositadas na superfície da amostra,  $J_0t$ , deve haver normalização das curvas quando se lança o potencial contra  $J_0t$  (veja figura 4.13).



**Figura 4.12** - Potencial de superfície versus tempo com  $E_c$  como parâmetro para o modelo de von Seggern e Wang ( $E_{c1} < E_{c2}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 4.13** - Potencial de superfície versus  $J_0t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo de von Seggern e Wang ( $J_{o2} = 2J_{o1}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

Em resumo as principais características deste modelo são:

a) Existência de um patamar bem definido em  $V(t)$  devido ao chaveamento dos dipolos que cancelam as cargas depositadas na superfície da amostra.

b) A altura do patamar está relacionado com o campo crítico  $E_c$ .

c) O comprimento do patamar está diretamente relacionado com o valor de  $P_s$ .

d) As curvas  $V(t)$  contra  $J_0t$  com  $J_0$  como parâmetro são universais.

### 4.3.3- Polarização Ferroelétrica

No domínio temporal a equação de Furukawa e Johnson ajustam os resultados experimentais para o PVDF- $\beta$ . Apesar de nossas medidas não serem realizadas no domínio temporal, a equação apresenta algumas características que intuitivamente são esperadas no comportamento ferroelétrico. Estas são:

a)  $dP/dt$  deve ser pequeno quando o campo  $E$  é baixo e aumenta quando o campo aumenta. A equação descreve isto através do termo  $E^n$ .

b) A amostra possui um número finito de dipolos e quando todos os dipolos estiverem orientados  $dP/dt$  deve ser nulo. O termo  $(P_s - P)$  prevê este fenômeno porque à medida que  $P$  se aproxima de  $P_s$  este termo tende para zero.

c) A polarização final  $P_s$  se mantém mesmo que o campo seja retirado. Observe que colocando  $E = 0$  na equação 4.27 temos que  $dP/dt = 0$ , ou seja, a polarização só será revertida com a aplicação de um campo no sentido contrário.

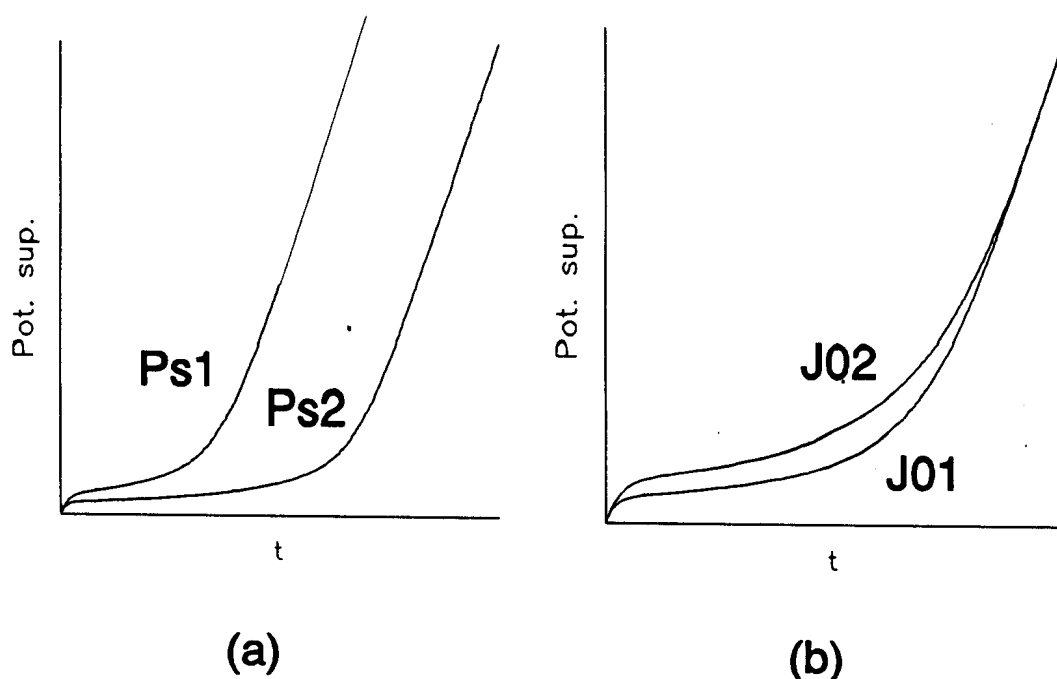
Um modelo foi elaborado para estudar o comportamento desta polarização sob o carregamento com corrente constante. As equações básicas são:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_s - P)}{\tau_0} \left( \frac{E}{E_c} \right)^n \quad (4.23)$$

$$J_0 = \epsilon \frac{dE}{dt} + \frac{dP}{dt} \quad (4.24)$$

$$V = EL \quad (4.25)$$

onde a equação 4.23 é a equação de Furukawa e Johnson, a equação



**Figura 4.14** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com os parâmetros: a)  $P_s$  e b)  $J_0$ , no modelo com a equação de Furukawa e Johnson. Eixos em unidades arbitrárias.

4.24 é a equação da corrente total, a equação 4.25 a condição de circuito aberto.

Neste modelo  $V(t)$  apresenta uma forma semelhante às das curvas experimentais. Porém, alguns resultados previstos por ele parecem não ter significado físico. Conforme mostrado na figura 4.14, quando dobramos  $J_0$ , mantendo todos os outros parâmetros constantes, não há normalização de  $V(t)$  contra  $J_0 t$ . Quando  $P_s$  é dobrado verificamos que o comprimento do patamar dobra; porém observa-se que o patamar ocorre em valores menores de  $V(t)$ , o que significa que o campo coercivo diminuiu. Como não é suposto que o campo coercivo dependa de qualquer outro parâmetro o resultado não tem sentido.

A equação 4.23 pode ser alterada para ser normalizável tanto na polarização como na densidade de corrente. O resultado obtido é:

$$\frac{dP}{dt} = J_0 \left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(\frac{E}{E_c}\right)^n \quad (4.26)$$

Passando  $J_0$  para o lado esquerdo e assumindo que não há condução, temos:

$$\frac{dP}{J_0 dt} = \frac{dP}{dQ} \quad (4.27)$$

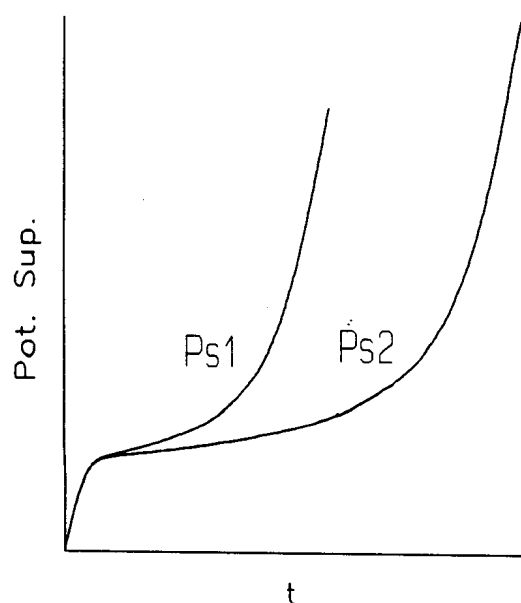
onde  $Q$  é a carga depositada na superfície. Usando  $D = Q = \epsilon E + P$  temos

$$\frac{dP}{dQ} = \left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(\frac{Q-P}{\epsilon E_c}\right)^n \quad (4.28)$$

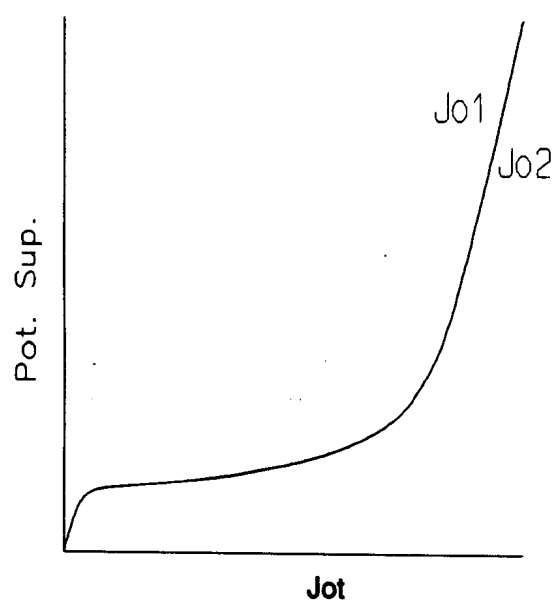
A integração desta equação resulta  $P = P(Q)$ . Portanto, a equação prevê, como discutido na seção 2.5, que no método de carregamento com corrente constante a polarização não depende explicitamente do tempo, mas depende da carga depositada na superfície.

No restante deste trabalho passaremos a chamar esta polarização de polarização ferroelétrica. A seguir analisaremos os efeitos de cada parâmetro em  $V(t)$ . Na figura 4.15 mostramos  $V(t)$  contra  $J_0 t$  tendo  $P_s$  como parâmetro. Verificou-se que o comprimento do patamar está diretamente relacionado com o valor de  $P_s$ . Também deve ser observado que agora a altura do patamar não é alterada com a mudança do valor de  $P_s$ .

Na figura 4.16 mostra-se que  $V(t)$  versus  $J_0 t$  tendo  $J_0$  como parâmetro é uma curva universal. Na figura 4.17 mostramos as curvas de  $V(t)$  contra tempo tendo  $E_c$  como parâmetro.  $E_c$  está relacionado com a altura do patamar e quanto maior for  $E_c$



**Figura 4.15** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $P_s$  como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica. Eixos em unidades arbitrárias.



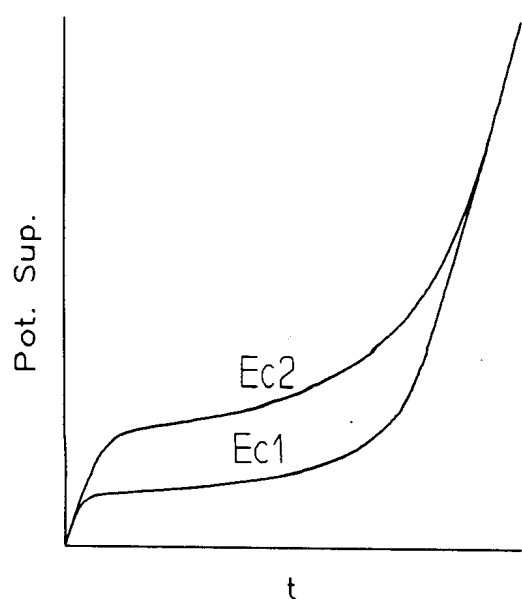
**Figura 4.16** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica ( $J_{02}=2J_{01}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

mais difícil torna-se o chaveamento dos dipolos. Na figura 4.18 mostra-se a evolução de  $V(t)$  tendo  $n$  como parâmetro ( $n$  está relacionado com o formato do patamar). Quanto maior for  $n$  mais plano torna-se o patamar.

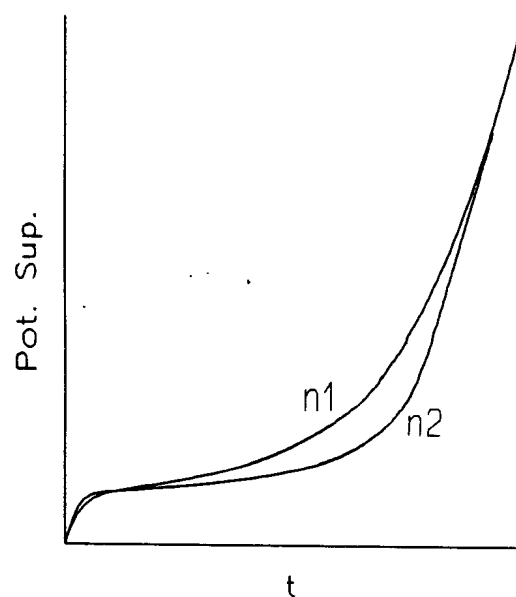
As principais características deste modelo são:

- a) Existência de um patamar em  $V(t)$  devido ao chaveamento dos dipolos.
- b) O comprimento do patamar é definido pelo parâmetro  $P_s$ .
- c) A altura do patamar é definida pelo parâmetro  $E_c$ .
- d) A definição do patamar é controlada pelo parâmetro  $n$ .
- e) As curvas  $V(t)$  contra  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro são universais.





**Figura 4.17** - Potencial de superfície versus tempo com  $E_c$  como parâmetro ( $E_{c1} \ll E_{c2}$ ) no modelo da polarização ferroelétrica. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 4.18** - Potencial de superfície versus tempo com  $n$  como parâmetro no modelo da polarização ferroelétrica ( $n1 < n2$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

## CAPÍTULO V

### DISSOCIAÇÃO IÔNICA

#### 5.1 - Introdução

Outro fenômeno que frequentemente aparece em medidas elétricas em polímeros é o fenômeno da dissociação iônica. Existem fortes evidências de que em alguns dielétricos sólidos, a dissociação de moléculas de água é mecanismo importante na geração de cargas livres<sup>(12)</sup>. As moléculas neutras são dissociadas e seus produtos (cátions e ânions) podem migrar, pela ação de um campo elétrico, gerando assim uma corrente elétrica.

No Grupo de Eletreto "Prof. Bernhard Gross" a dissociação iônica no PVDF- $\alpha$  vem sendo pesquisada já há algum tempo, com a realização de medidas em circuito fechado. Os trabalhos de Neri Alves<sup>(13)</sup> e José S. Nogueira<sup>(14)</sup> são bons pontos de referência para esta linha de pesquisa.

Quando se realiza descarga corona em ambiente úmido verifica-se o aparecimento de íons hidratados<sup>(15-16)</sup>. Portanto, deposição de íons, por descarga corona, causa a formação de uma camada de água na superfície da amostra. A injeção de moléculas de água da superfície para o volume deve produzir novos efeitos na evolução do potencial de superfície.

Neste capítulo analisa-se o efeito da dissociação iônica no potencial de superfície de amostra carregadas com corrente constante. Na seção 5.2 vamos rever alguns dos resultados dos trabalhos acima citados e, baseado neles na seção 5.3, vamos

adaptar o modelo de José S. Nogueira para a determinação da subida do potencial de superfície durante o carregamento com corrente constante. Na seção 5.4 será feita uma discussão de como o processo de injeção de água pela superfície pode alterar a evolução do potencial de superfície de amostras carregadas com corrente constante. Será proposto um modelo considerando moléculas de água pré-existentes no volume e difusão de moléculas trazidas pelos íons corona. Saliente-se que a análise pormenorizada do modelo é bastante complexa e estenderia em demasiado a nossa exposição; assim vamos nos ater apenas em alguns aspectos gerais.

## 5.2 - Conceitos sobre dissociação iônica

Líquidos polares se auto-dissociam e auto-recombinam mantendo-se em equilíbrio cinético de acordo com a equação:



Este equilíbrio pode ser deslocado em um sentido sob a ação de um agente externo. No nosso caso este agente externo é o campo elétrico deslocando o equilíbrio para a direita.



A equação de dissociação é dada por:

$$-\left(\frac{dv}{dt}\right)_D = \frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = K_D v \quad (5.3)$$

na qual aparece a constante de dissociação ( $K_D$ ) e onde  $v$ ,  $n_+$  e  $n_-$  são as concentrações de moléculas não dissociadas, cátion e ânions, respectivamente.

A reação de recombinação ocorre no sentido inverso e

então



Neste caso a equação é dada por:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_e = -\frac{dn_+}{dt} = -\frac{dn_-}{dt} = \alpha n_+ n_- \quad (5.5)$$

onde aparece a constante de recombinação  $\alpha$ .

Para estudar a influência da dissociação iônica em medidas elétricas no PVDF- $\alpha$ , trabalho de mestrado de Neri Alves<sup>(13)</sup>, foram realizadas medidas em circuito fechado, onde a amostra era submetida a uma tensão constante (campos em torno de 10, V/cm). As medidas mostraram que sobreposta à corrente de absorção dielétrica aparecia uma corrente anômala que ia desaparecendo nas polarizações sucessivas. Também se observou que o efeito era recuperável se a amostra ficasse descansando em ambiente úmido. A origem da corrente anômala foi atribuída à condução de íons gerados por dissociação iônica de moléculas de água no volume do material.

Mais recentemente, José S. Nogueira<sup>(14)</sup> usando os resultados de medidas mais refinadas, elaborou um modelo que permite bom ajuste dos resultados experimentais no PVDF- $\alpha$ . Foram feitas as seguintes considerações:

a) A corrente de condução era proveniente apenas da dissociação iônica de moléculas de água dada pela equação:



b) Os íons produzidos são arrastados pela força elétrica, em direção aos eletrodos, e no caminho podem se recombinar.

### 5.3 - Modelo de amostras com dissociação iônica de moléculas pré-existentes no volume sob carregamento com corrente constante.

O modelo que vamos analisar é uma adaptação do modelo de tensão constante para o caso de carga com corrente constante. A diferença introduzida é que os dois tipos de íons podem se mover no interior da amostra. Assume-se que as cargas depositadas na superfície da amostra não são injetadas, mas o campo por elas gerado pode arrastar os íons resultantes da dissociação iônica de moléculas neutras no interior da amostra. Os cátions movem-se com mobilidade  $\mu_+$  e os ânions com mobilidade  $\mu_-$  em direção, respectivamente, à base e a superfície da amostra, podendo haver recombinação dos íons durante o trajeto. Na discussão a seguir assume-se que a corrente de carregamento é positiva.

As equações básicas deste modelo são:

$$J_0 = \epsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \mu_+ q N_+(x, t) E(x, t) - \mu_- q N_-(x, t) E(x, t) \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial N_+(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial (\mu_+ N_+(x, t) E(x, t))}{\partial x} - \alpha N_+(x, t) N_-(x, t) + K N_{MOL}(x, t) \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial N_-(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial (\mu_- N_-(x, t) E(x, t))}{\partial x} - \alpha N_+(x, t) N_-(x, t) + K N_{MOL}(x, t) \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial N_{MOL}}{\partial t} = \alpha N_+(x, t) N_-(x, t) - K N_{MOL}(x, t) \quad (5.10)$$

$$V = \int_0^L E(x, t) dx \quad (5.11)$$

A equação 5.7 é a equação da corrente total, as equações 5.8 e 5.9 da continuidade, a equação 5.10 é a equação da dinâmica entre moléculas e íons e a equação 5.11 é a condição de circuito aberto.

Nas equações acima  $q$  é a carga elementar,  $N$  a densidade de portadores negativos,  $N_+$  a densidade de portadores positivos,  $N_{mol}$  a densidade de moléculas neutras,  $\alpha$  a constante de recombinação e  $K$  a constante de dissociação. As condições iniciais são:

$$N_+(x,0) = 0, N(x,0) = 0 \text{ e } N_{mol}(x,0) = N_0$$

O sistema de equações diferenciais acima pode ser resolvido utilizando o método de diferenças finitas. O modelo acima tem como parâmetros  $\mu$ ,  $\mu_+$ ,  $\alpha$ ,  $K$  e  $N_0$ ; portanto, a análise do modelo completo é muito complexa. Por isso, dividimos o estudo deste modelo em 3 etapas: na primeira etapa supõe-se o movimento dos cátions com mobilidade  $\mu_+$ , os ânions são imóveis ( $\mu = 0$ ) e não há recombinação ( $\alpha = 0$ ). Na segunda etapa permitiremos o movimento dos ânions ( $\mu$ ). Na última etapa estudaremos o modelo completo com a introdução da recombinação ( $\alpha$ ).

### 5.3.2 - Etapa 1 - Modelo para $\mu = 0$ e sem recombinação ( $\alpha = 0$ ).

Neste caso é assumido que os cátions movem-se com mobilidade  $\mu_+$ , os ânions são imóveis ( $\mu = 0$ ) e não há recombinação ( $\alpha = 0$ ). Uma curva típica para  $V(t)$  é mostrada na figura 5.1: no início do processo de carregamento há uma região quase capacitiva (até  $t_1$ ), em seguida passa-se por um patamar (de  $t_1$  a  $t_3$ ) e depois ocorre uma subida lenta ( $t_4$  a  $t_6$ ). Em tempos longos o comportamento volta a ser capacitivo.

A análise da evolução temporal das configurações espaciais de cátions, ânions, moléculas neutras e campo elétrico permite compreender os fenômenos microscópicos que produzem este  $V(t)$ . Por isso, escolhemos seis instantes na figura 5.1 e

calculamos estas grandezas. Os resultados são mostrados na figura 5.2.

No início do processo de carregamento, o campo elétrico é pequeno e conseqüentemente a velocidade dos cátions é pequena.

Como cada molécula neutra ao se dissociar gera um cátion e um ânion, o decréscimo em  $N_{mol}$  deve ser igual ao acréscimo em  $N_+$  ou  $N_-$ .

Em cada posição no volume da

amostra existem iguais  $N_+$  e  $N_-$  de forma que não há densidade de cargas líquida, assim o campo elétrico é constante e a subida do potencial de superfície é capacitiva.

O campo elétrico aumenta com a deposição de cargas na superfície da amostra e os cátions movem-se mais rapidamente. Os cátions deixando seus ânions para trás dão origem a duas regiões no volume da amostra: uma região neutra ( $N_+ = N_-$ ) e uma região de depleção ( $N_+ \ll N_-$ ). Na região neutra o campo elétrico é constante e assim os cátions nesta região se movem sem alterar a sua distribuição, porém, a densidade de cátions aumenta com o tempo porque ainda está ocorrendo dissociação. Na região de depleção, devido à carga líquida do ânions, o campo elétrico torna-se não uniforme e pode-se facilmente demonstrar, através da lei de Gauss, que o campo será máximo perto da superfície e decresce linearmente até se tornar constante na região neutra. Observe que a região de depleção diminui o campo na região neutra. Assim o patamar em

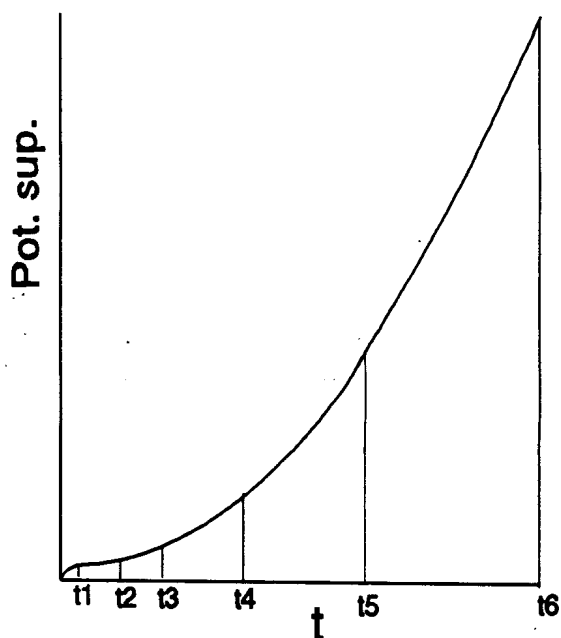


Figura 5.1 - Evolução do potencial de superfície para a etapa 1. Eixos em unidades arbitrárias.

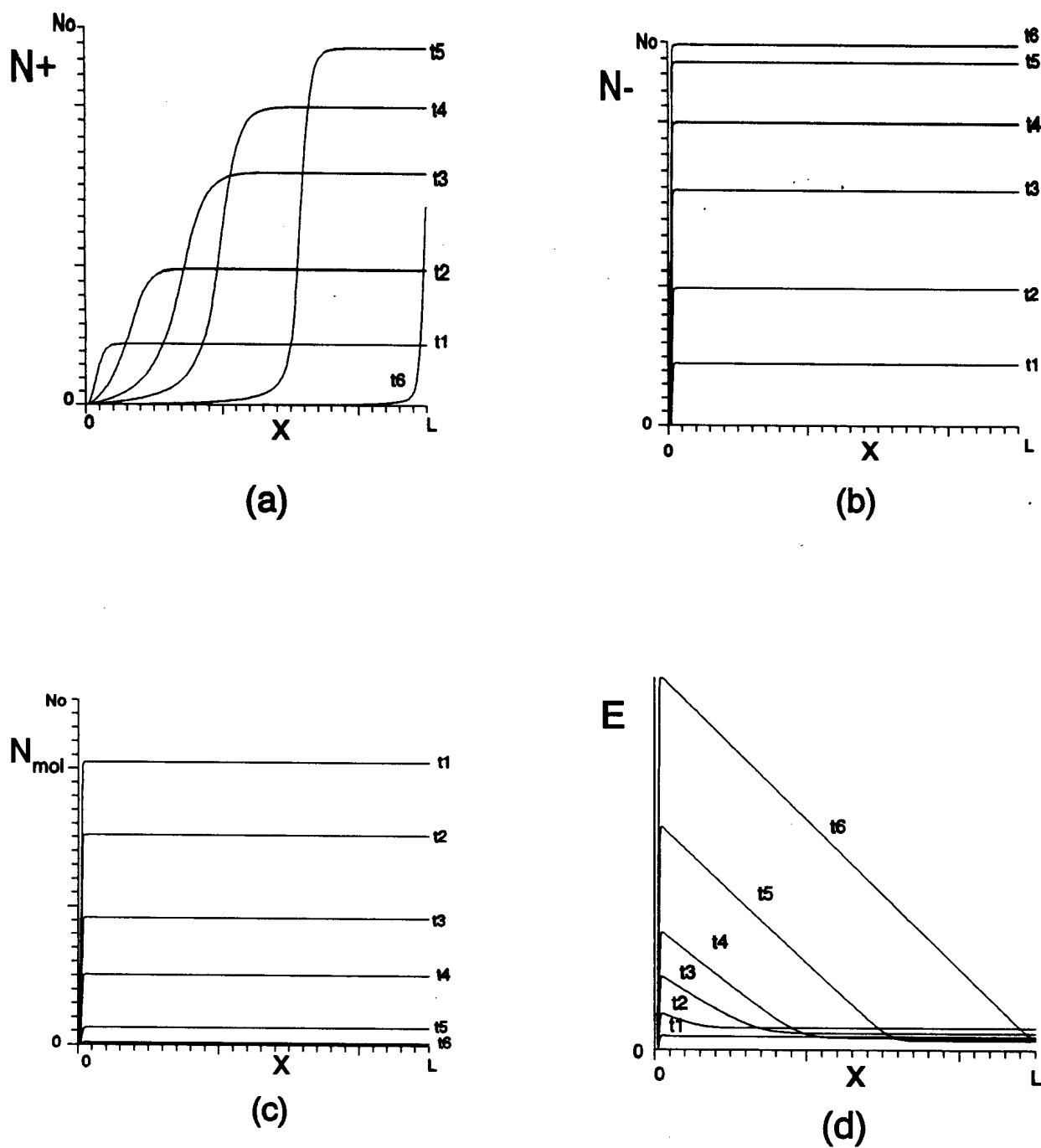


Figura 5.2 - Configuração espacial de (a)  $N_+$ , (b)  $N_-$ , (c)  $N_{mol}$  e (d)  $E$  para a etapa 1. Eixos em unidades arbitrárias.

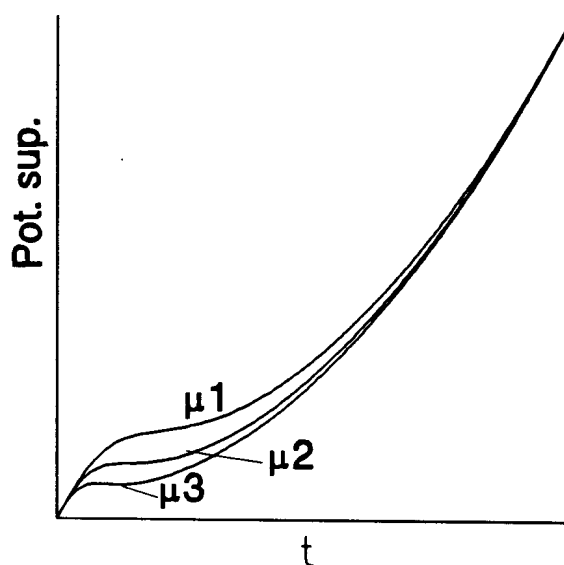
$V(t)$  aparece quando o decréscimo no potencial de superfície devido à redução do campo elétrico na região neutra for igual ao acréscimo



no potencial devido à deposição de cargas na superfície da amostra somado ao acréscimo do potencial na região de depleção.

A extensão da região neutra diminui com o movimento dos cátions e conseqüentemente a sua contribuição em  $V(t)$  também diminui e o potencial passa a subir novamente. Esta subida é lenta porque ainda há dissociação no volume da amostra e a taxa de dissociação é proporcional a densidade de moléculas neutras que diminui com o tempo. Quando não há mais moléculas neutras no volume da amostra, a subida do potencial volta a ser capacitiva

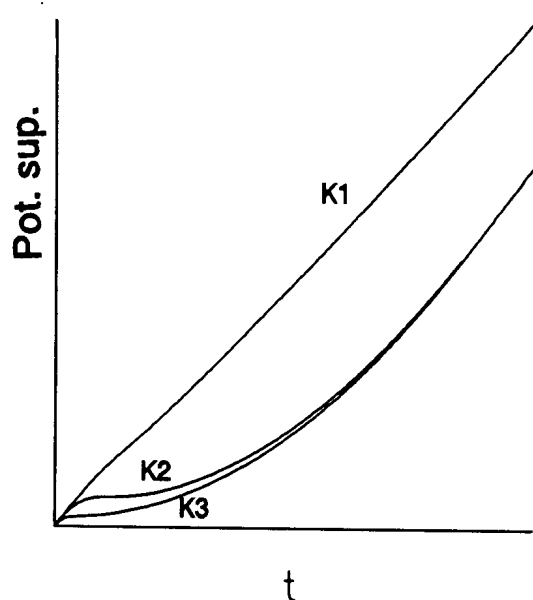
A figura 5.3 mostra as curvas de  $V(t)$  tendo a mobilidade como parâmetro. Como foi visto acima, o patamar aparece quando a redução no potencial de superfície na região neutra for aproximadamente igual ao aumento do potencial na região de depleção mais o aumento do potencial devido as cargas que são depositadas na superfície. Portanto, para as mobilidades maiores, a região de depleção aparece em tempos menores e aumenta de tamanho mais rapidamente. Assim, o patamar no potencial de superfície, para mobilidades grandes, deve ocorrer em potenciais menores, ser mais definido e de comprimento menor.



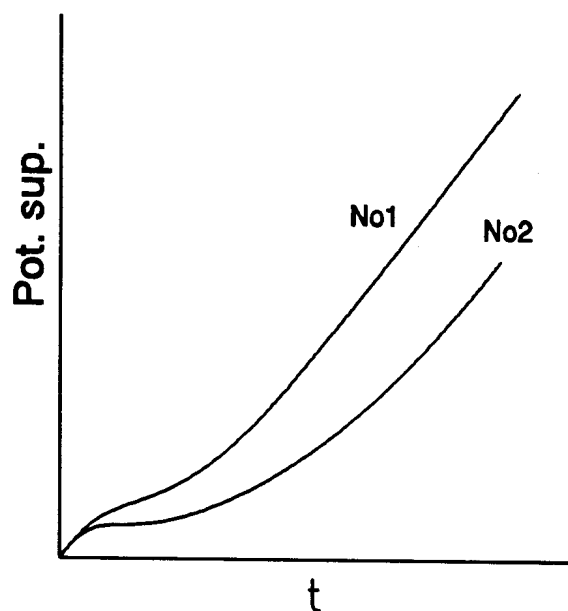
**Figura 5.3** - Potencial de superfície versus tempo com  $\mu_+$  como parâmetro na etapa 1 ( $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

A figura 5.4 mostra  $V(t)$  com a constante de dissociação como parâmetro. Quando a constante de dissociação é pequena, o acúmulo inicial de cátions na amostra

é pequeno e a região do patamar praticamente inexiste. Para constantes de dissociação maiores, no início do processo de carregamento, a taxa de dissociação iônica é maior que a condução e conseqüentemente ocorre o acúmulo de cátions na amostra. O movimento desta distribuição de cátions dá origem ao patamar.



**Figura 5.4** - Potencial de superfície versus tempo com  $K$  como parâmetro para a etapa 1 ( $K_1 < K_2 < K_3$ ). Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 5.5** - Potencial de superfície versus tempo com  $N_0$  como parâmetro na etapa 1 ( $N_{01} < N_{02}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

A figura 5.5 mostra as curvas de  $V(t)$  tendo como parâmetro a densidade inicial de moléculas neutras. Como a taxa de dissociação é proporcional à densidade de moléculas neutras, haverá um maior acúmulo de cátions na amostra com maior  $N_0$ . Logo, o patamar inicia em tempos menores e serão mais longos para uma maior densidade de moléculas neutras iniciais.

### 5.3.3 - Etapa 2 - Modelo sem recombinação ( $\alpha = 0$ ).

Na situação que vamos descrever, as moléculas se dissociam, os cátions se movem com mobilidade  $\mu_+$  e os ânions com mobilidade  $\mu_-$ . No nosso estudo vamos escolher  $\mu_- = \mu_+$  por facilitar a interpretação dos resultados. A figura 5.6 mostra uma curva típica de  $V(t)$ , para este caso. No início,  $V(t)$  tem um comportamento quase capacitivo, passa por um máximo e depois apresenta uma região de crescimento lento. Em um determinado instante o crescimento volta a ser capacitivo. Novamente vamos escolher cinco instantes chaves e estudar a evolução de  $N_+$ ,  $N_-$ ,  $N_{mol}$  e  $E$ . A figura 5.7 mostra estas configurações. Como não há recombinação, a evolução temporal de  $N_{mol}$  é igual à do caso anterior.

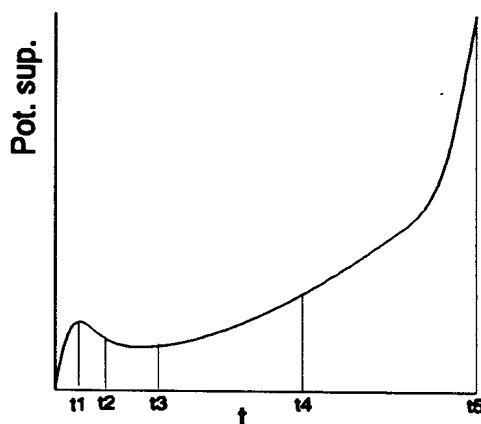


Figura 5.6 - Evolução do potencial de superfície para a etapa 2. Eixos em unidades arbitrárias.

A evolução temporal da distribuição de cátions é semelhante à do caso anterior. A diferença fundamental é que os ânions também se movem aumentando o campo elétrico perto da base da amostra e assim os cátions desta região terão sua velocidade aumentada e serão escoados da amostra. Esta é a razão de haver um decréscimo de cátions perto da base da amostra. Como as mobilidades de cátions e ânions são iguais a distribuição de ânions é simétrica a de cátions. Podemos agora entender o comportamento de  $V(t)$ .

A região capacitiva inicial tem a mesma origem que no

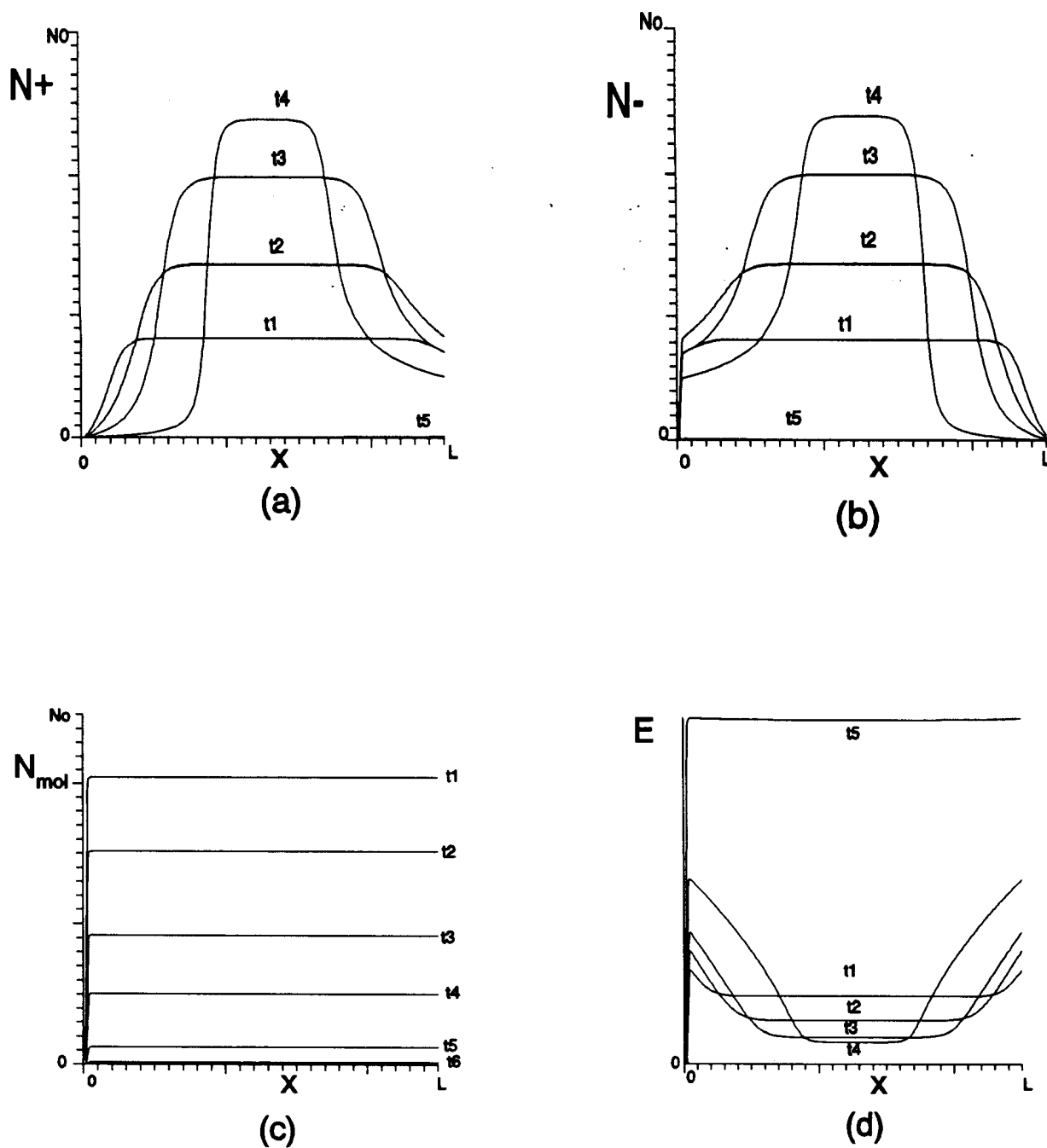


Figura 5.7 - Configuração espacial de a)  $N_+$ , b)  $N_-$ , c)  $N_{mol}$  e d)  $E$  para a etapa 2. Eixos em unidades arbitrárias.

caso anterior. Agora, com cátions e ânions em movimento, a redução em  $V(t)$  será maior por duas razões: a) o efeito é dobrado

pela existência de duas regiões de depleção e b) o campo nas regiões de depleção é menor porque os íons nela movem no sentido de diminuir o efeito do campo. Assim a redução em  $V(t)$  na região neutra deve ser maior que a soma do aumento em  $V(t)$  devido à deposição de cargas na superfície e da região de depleção, aparecendo assim o pico. A largura da região neutra vai diminuindo com o movimento

das cargas e temos a região de crescimento lento em  $V(t)$ . Quando a região neutra desaparece o campo elétrico torna-se uniforme no espaço e há um volta ao regime capacitivo.

A figura 5.8 mostra a evolução de  $V(t)$  tendo  $\mu$  como parâmetro. Para  $\mu$  nulo temos o caso descrito na etapa 1. Quando  $\mu$  aumenta, a corrente de condução passa a ser maior porque agora temos cátions e ânions sendo conduzidos, portanto, o patamar deve ser mais longo.

#### 5.3.4 - Etapa 4 - Modelo completo

Agora consideraremos o fenômeno de recombinação no modelo. Na recombinação, processo inverso da dissociação, cátions e ânions se recombinaem para dar moléculas neutras.

O caso onde a recombinação é desprezível foi analisado

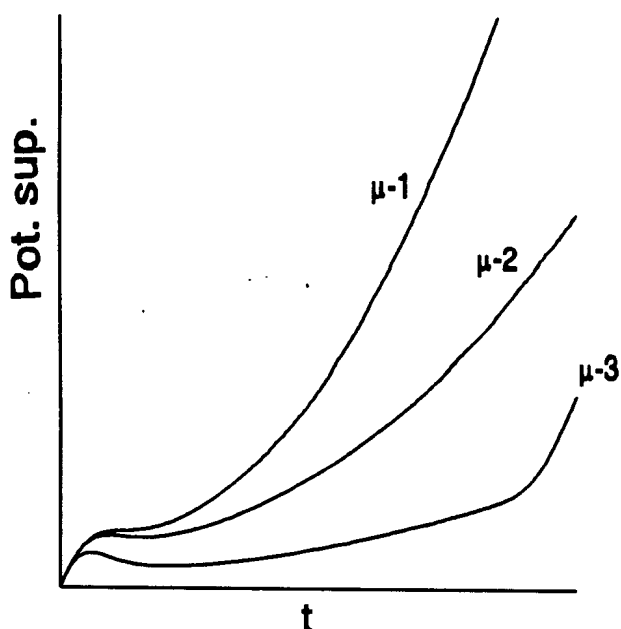
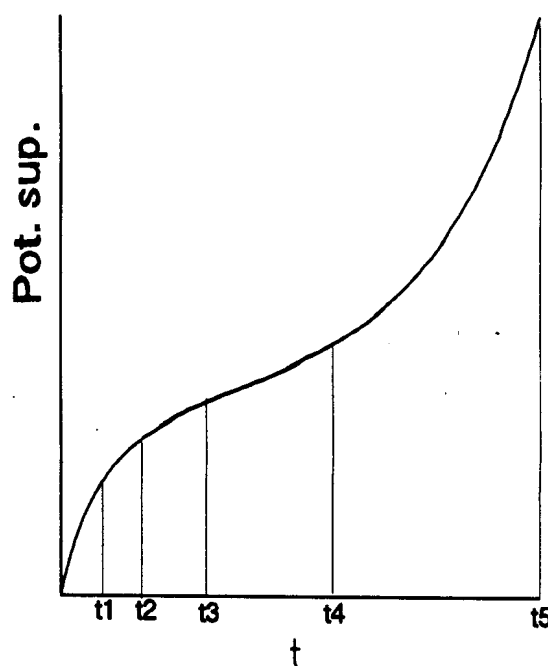


Figura 5.8 - Potencial de superfície versus tempo com  $\mu$  como parâmetro ( $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

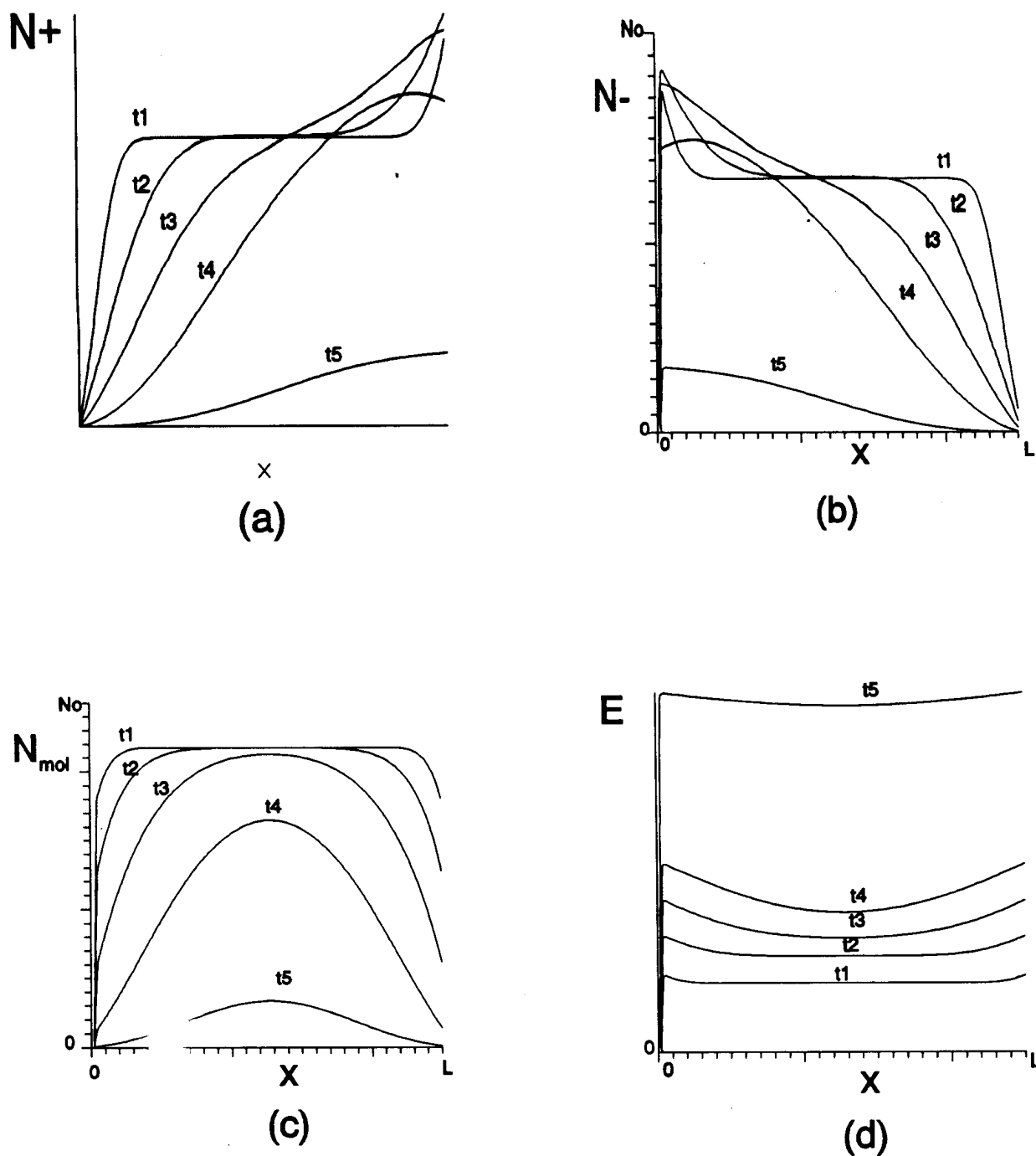
nas etapas anteriores. Será estudado agora o caso onde a recombinação é alta e os casos intermediários podem ser compreendidos a partir destes dois.

A figura 5.9 mostra uma curva típica de  $V(t)$ . Novamente, vamos estudar a evolução temporal das configurações espaciais de  $N_+$ ,  $N_-$ ,  $N_{MOL}$  e  $E$ . Estas são mostradas na figura 5.10. Na etapa 2 vimos que quando as

distribuições de íons começavam a se mover formava-se uma região neutra de alta densidade de cátions e ânions. No presente caso, a densidade de cátions e ânions na região neutra não se eleva tanto devido à recombinação. Portanto, a configuração espacial dos cátions deve ter três regiões: a região de depleção, uma região onde há equilíbrio entre dissociação e recombinação e uma região onde a densidade de cátions aumenta porque a densidade de ânions é pequena. A distribuição de ânions é simétrica à de cátions. A distribuição de moléculas neutras deve ser máxima no centro e diminuir nas bordas porque nas regiões de depleção a recombinação é pequena.



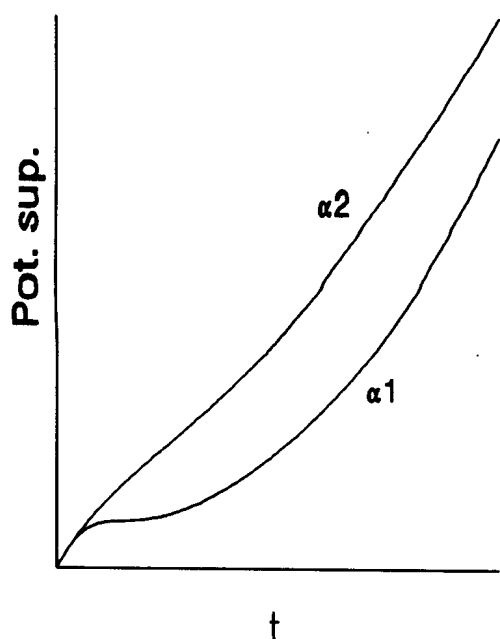
**Figura 5.9** - Evolução do potencial de superfície para a etapa 3. Eixos em unidades arbitrárias.



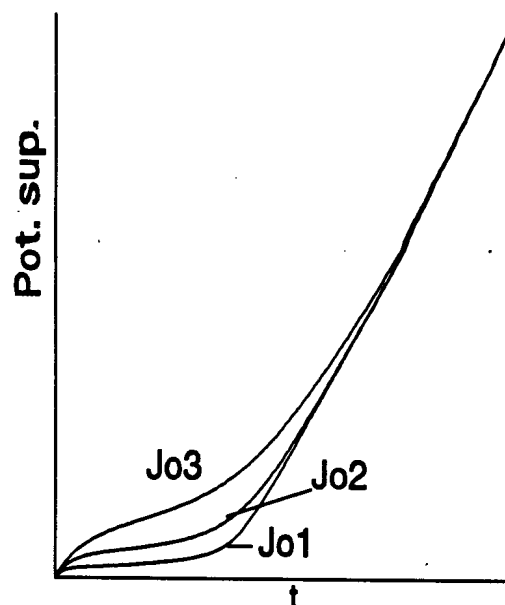
**Figura 5.10** - Configuração espacial de a)  $N_+$ , b)  $N_-$ , c)  $N_{mol}$  e d)  $E$  para a etapa 3. Eixos em unidades arbitrárias.

Com o movimento das distribuições de íons, as regiões de depleção aumentam melhorando a eficiência na retirada das moléculas

neutras no centro. Este processo continua até que todas as moléculas neutras sejam extraídas.



**Figura 5.11** - Potencial de superfície versus tempo com  $\alpha$  como parâmetro ( $\alpha_1 < \alpha_2$ ). Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 5.12** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro para a etapa 3 ( $J_{01} < J_{02} < J_{03}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

A figura 5.11 mostra a evolução de  $V(t)$  tendo  $\alpha$  como parâmetro. Como esperado, o patamar é maior para valores de  $\alpha$  menores uma vez que a recombinação retira íons livres e diminui a corrente de condução.

Na figura 5.12 mostramos  $V(t)$  versus  $J_0 t$  tendo  $J_0$  como parâmetro. Como pode-se ver elas não são curvas universais.

#### 5.4 - Difusão de moléculas de água pela superfície da amostra no método de carregamento com corrente constante.

Na seção anterior foi estudado um modelo onde se considerava a dissociação iônica de moléculas pré-existentes no volume da amostra. O produto da dissociação, cátions e ânions,



eram arrastados pelo campo elétrico distorcendo o potencial de superfície da amostra capacitiva. Quando todas as moléculas de água eram extraídas da amostra o regime tornava-se capacitivo.

É amplamente reconhecido que na descarga corona em ambiente úmido há aparecimento de íons hidratados. Alguns estudos sobre os tipos de íons presentes na corona positiva e negativa são encontrados na literatura. Para íons positivos, Shahin<sup>(15)</sup> determinou os tipos de íons na descarga no ar por meio de estudos espectrométricos de massa. Para uma concentração de água máxima de 0.65 moles% observa-se apenas a presença de íons do tipo  $(H_2O)_nH^+$ , sendo que a maior quantidade de íons ocorre para  $n=6$ . Quando a concentração de água do ar é menor que  $10^{-1}$  moles%, começam a aparecer íons hidratados do tipo  $(NO^+)(H_2O)_n$  e  $(NO_2^+)(H_2O)_n$  onde  $n$  varia de 0 a 3. Para a concentração de água de  $1.7 \times 10^{-2}$  moles%, aparece uma fração considerável de íons  $NO^+$  e  $NO_2^+$  sem serem hidratados. Todos esses dados foram obtidos a uma pressão de 1 atm e temperatura de  $25^\circ C$ , sendo que a tensão de descarga foi de 12 kV.

Heurtus e colaboradores<sup>(16)</sup> encontraram que para uma concentração de água de 1 moles% são formados íons negativos do tipo  $O_2^-(H_2O)_n$  e  $HCO_3^-(H_2O)_n$ ,  $n=1$  a 5 e na mesma concentração, são formados íons positivos do tipo  $H_3O^+(H_2O)_n$ , com  $n=1$  a 7. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Shahin.

O modelo que será discutido agora propõe que moléculas de água depositadas na superfície pela descarga corona difundem para o volume da amostra, onde são dissociadas pelo campo elétrico. As equações básica deste modelo são a equação da corrente total (5.7), as equações da continuidade (5.8) e (5.9), a equação da dinâmica entre moléculas neutras e íons (5.10) e a condição de

circuito aberto (5.11). A equação 5.10 deve ser modificada para com a introdução de um termo que prevê a difusão de água no volume e é reescrita:

$$\frac{\partial N_{MOL}}{\partial t} = -D \frac{\partial N_{MOL}(x, t)}{\partial x} + \alpha N_+(x, t) N_-(x, t) - KN_{MOL}(x, t) \quad (5.12)$$

onde D é a constante de difusão.

Na superfície temos a equação:

$$\frac{\partial N_{MOL}(x, t)}{\partial t} = \frac{\frac{J_0 n}{q} - \beta N_{MOL}(x, t)}{\Delta L_s} + \alpha N_+(x, t) N_-(x, t) - KN_{MOL}(x, t) \quad (5.13)$$

onde n é o número médio de moléculas que chegam com cada íon,  $\beta$  é constante de injeção da superfície para o volume e  $\Delta L_s$  a espessura da superfície. As condições iniciais são:  $N_+(x, 0)=0$ ,  $N_-(x, 0)=0$ ,  $N_{MOL}(x, 0)=N_0$  e  $E(x, 0)=0$ .

O sistema de equações diferenciais com as condições iniciais acima foi resolvido pelo método numérico de diferenças finitas. A análise pormenorizada deste modelo é bastante complexa e estenderia em demasiado a nossa exposição.

Portanto, vamos apenas nos ater em alguns aspectos gerais.

A figura 5.13 apresenta um resultado típico. A curva de

$V(t)$  é inicialmente capacitiva(a), tem uma redução na subida(b) e atinge um máximo(c) e a partir daí começa a decair (d). Pode-se

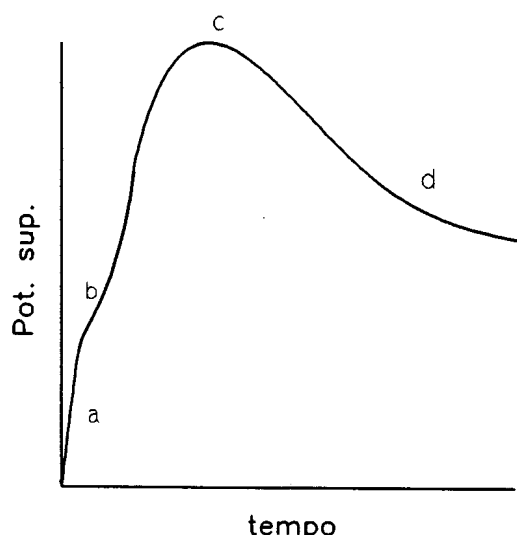
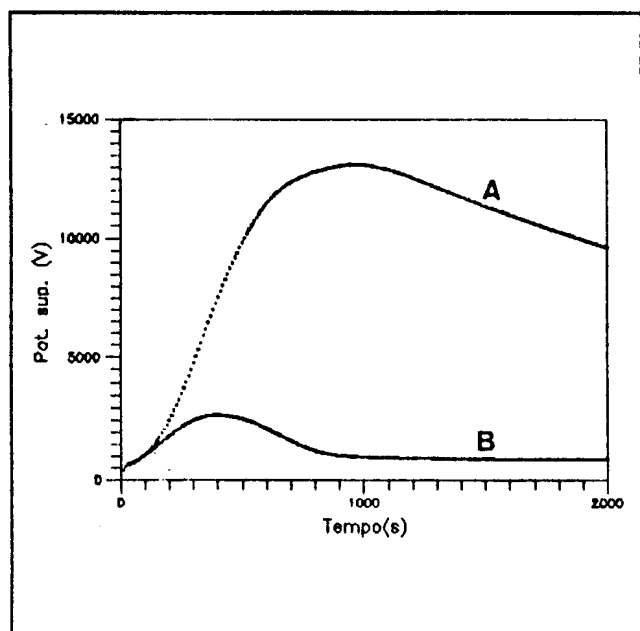


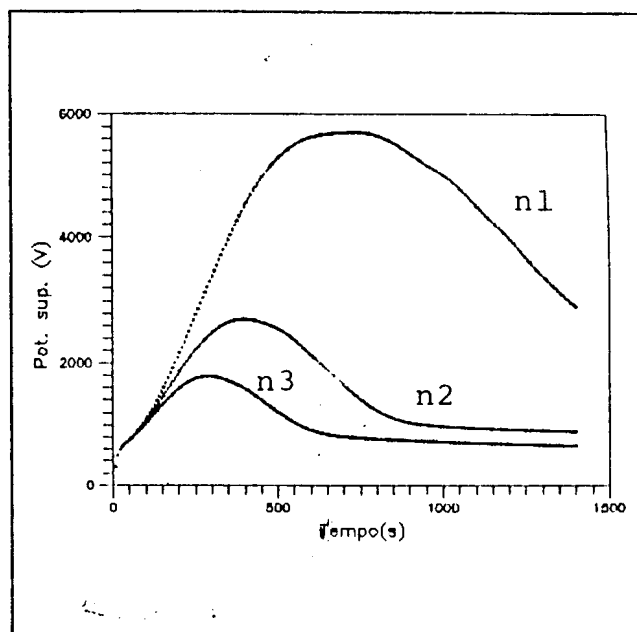
Figura 5.13 - Evolução do potencial superfície no modelo de dissociação com moléculas pré-existentes e injeção pela superfície. Eixos em unidades arbitrárias.

compreender a curva de  $V(t)$  considerando que a redução inicial (b) está relacionada com a dissociação de moléculas de água pré-existentes e o decaimento (d) com o a injeção de moléculas água.

Quando há injeção de água pela superfície o potencial de superfície é bastante sensível aos parâmetros intrínsecos e extrínsecos à amostra. Vamos citar três exemplos que demonstram isto.



**Figura 5.14** - Potencial de superfície versus tempo no modelo de dissociação com moléculas pré-existentes e injeção pela superfície. Curva A =  $-J_0$  e Curva B =  $+J_0$ .



**Figura 5.15** - Potencial de superfície versus tempo com  $n$  como parâmetro no modelo de dissociação com moléculas pré-existentes e injeção pela superfície ( $n1=3$ ,  $n2=5$  e  $n3=7$ ).

A figura 5.14 mostra  $V(t)$  para as densidades de corrente de carregamento  $+J_0$  e  $-J_0$ , onde todos os parâmetros da amostra foram mantidos inalterados. A diferença em  $V(t)$  entre o carregamento com corrente positiva e negativa ocorre quando as moléculas de água injetadas são dissociadas perto da superfície. Assim, no caso de deposição de cargas positivas, os cátions é que praticamente atravessarão a amostra, enquanto que para deposição de cargas

negativas são os ânions. Se os cátions e os ânions possuírem mobilidades diferentes, teremos  $V(t)$  diferentes. No exemplo considerado foi escolhido  $\mu_+/\mu_- = 10$ .

A figura 5.15 mostra  $V(t)$  com  $n$  como parâmetro. Os valores de  $n$  foram escolhidos dentro dos intervalos encontrados na literatura ( $n_1=3$ ,  $n_2=5$ ,  $n_3=7$ ). Quando  $n$  aumenta o máximo do potencial diminui porque a injeção de água é proporcional a densidade de moléculas de água na superfície.

O aumento de  $N_0$  aumenta o patamar inicial, mas também reduz o potencial máximo. Isto ocorre porque quando o processo de dissociação das moléculas injetadas pela superfície se torna importante, ainda não terminou a dissociação das moléculas pré-existentes.

#### 5.5 - Comentários sobre os modelos de dissociação.

Neste capítulo foi visto que a dissociação iônica de moléculas neutras pré-existentes no volume da amostra, quando esta é carregada com corrente constante, pode originar um patamar na curva do potencial de superfície. A altura e o comprimento deste patamar depende da mobilidade dos cátions, da mobilidade dos ânions, da constante de dissociação, da densidade de moléculas neutras iniciais, da constante de recombinação e da densidade de corrente de carga. Também foram discutidos alguns aspectos do caso onde há injeção de água da superfície para o volume da amostra. Verifica-se que a evolução do potencial de superfície é muito sensível aos parâmetros intrínsecos e extrínsecos à amostra.

Convém salientar que nos modelos acima a constante de

dissociação  $K$  e a constante de recombinação são independentes do campo elétrico. Em medidas experimentais no triodo de corona com corrente constante, em alguns casos, o campo elétrico pode variar de 0 a  $10^6$  V/cm e, portanto, é provável que  $K$  e  $\alpha$  sejam dependentes do campo, ou seja,  $K = K(E)$  e  $\alpha = \alpha(E)$ .

## CAPÍTULO VI

### POLARIZAÇÃO E CONDUÇÃO

#### 6.1. Introdução

Em medidas experimentais, realizadas com o triodo de corona com corrente constante, com amostras de PVDF e seus copolímeros, acredita-se que os processos de polarização e condução ocorrem simultaneamente. Assim a evolução de  $V(t)$  se diferencia daquelas onde só há um único processo, dificultando o reconhecimento dos processos individuais envolvidos.

Neste capítulo vamos analisar os efeitos nas curvas de  $V(t)$  resultantes da combinação dos processos de condução e polarização. Lembrando que nossos modelos foram desenvolvidos visando a aplicação em polímeros ferroelétricos, vamos nos ater apenas nos seguintes casos:

- a) Polarização ferroelétrica e condução ôhmica (seção 6.2).
- b) Polarização ferroelétrica e condução por corrente limitada por cargas espaciais (seção 6.3).

Para facilidade do leitor resume-se as principais características de cada um dos modelos que serão utilizados.

#### Condução ôhmica:

- a) Potencial estacionário dado por  $V_e = J_0 L / \sigma$  e tempo de relaxação dado por  $\tau = \epsilon / \sigma$ .
- b) As curvas de  $V(t)$  versus  $J_0 t$  tendo  $J_0$  como parâmetro, não são universais.

**Condução por corrente limitada por cargas espaciais**

**(CLICE):**

- a) Distribuição espacial de  $\rho$  e  $E$ .
- b)  $\rho$  e  $E$  são estacionários na região já percorrida pela frente de portadores.
- c) Potencial estacionário dado por  $V_c^2 = (8/9)J_0L^3/\mu\epsilon$  e tempo de trânsito  $t_{tr} = (2L\epsilon/J_0\mu)^{1/2}$  (tempo para a frente de carga atravessar a amostra).
- d) As curvas  $V(t)$  versus  $J_0t$  para o parâmetro  $J_0$  não são universais.

**Polarização ferroelétrica:**

- a) Existência de um patamar em  $V(t)$  devido ao chaveamento dos dipolos.
- b) O comprimento do patamar é definido pelo parâmetro  $P_s$ .
- c) A altura do patamar é definida pelo parâmetro  $E_C$ .
- d) A definição do patamar é controlada pelo parâmetro  $n$ .
- e) As curvas  $V$  versus  $J_0t$  são universais tanto para  $P_s$  como para  $J_0$  como parâmetros.

**6.2 - Condução ôhmica e polarização de ferroelétrica**

Nesta seção vamos estudar a evolução de  $V(t)$  de uma amostra que apresenta simultaneamente condução ôhmica e polarização ferroelétrica. As equações básicas que descrevem o problema são:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} + \sigma E(t) \quad (6.1)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = J_0 \left(1 - \frac{P(t)}{P_s}\right) \left(\frac{E(t)}{E_c}\right)^n \quad (6.2)$$

onde a equação 6.1 é a equação da corrente total e a equação 6.2 a da polarização ferroelétrica. As condições iniciais são:  $E(x,0)=0$  e  $P(x,0)=0$ . O sistema de equações diferenciais acima foi resolvido pelo método numérico de diferenças finitas e os principais resultados são descritos a seguir.

Na figura 6.1 mostramos o efeito, na subida do potencial, da condução ôhmica em uma amostra com polarização ferroelétrica.

Para  $\sigma$  de valores pequenos a corrente de condução tem valores significativos, em relação a  $J_0$ , somente em campos altos. Assim, a curva de  $V(t)$  será muito semelhante à da amostra sem condução e com polarização ferroelétrica. Em campos altos a diferença torna-se aparente pois se tem a saturação do potencial. O outro efeito da corrente de condução, durante o processo de polarização, é que

como parte das cargas depositadas na superfície serão neutralizadas por condução, o comprimento do patamar deve ser mais longo, fato este ilustrado na figura 6.1, para os valores de  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ .

No caso em que  $\sigma$  for muito grande,  $\sigma_3$  na figura 6.1, o potencial estacionário devido à condução é menor do que o potencial do patamar da polarização ferroelétrica. A corrente de condução

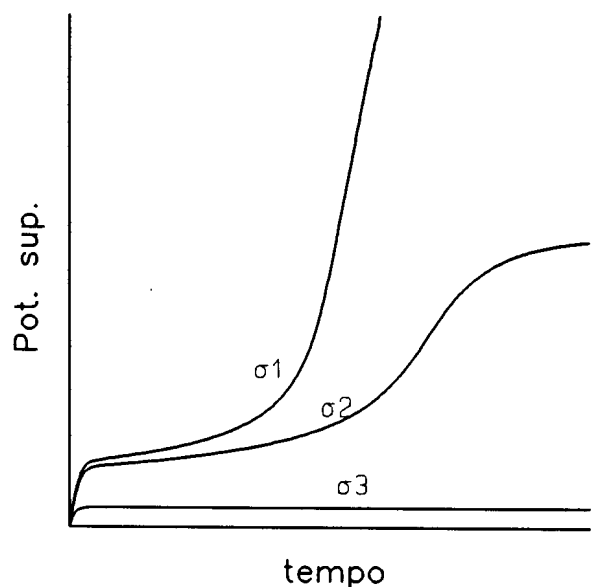


Figura 6.1 - Potencial de superfície em função do tempo com  $\sigma$  como parâmetro  $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ . Eixos em unidades arbitrárias.



passa a neutralizar a maior parte das cargas depositadas na superfície da amostra, impedindo que o campo elétrico atinja o valor do campo coercivo. Entretanto, como existe a dependência da polarização com o campo, equação 6.3, a amostra acaba sendo polarizada até o valor  $P_s$ , mas muito lentamente.

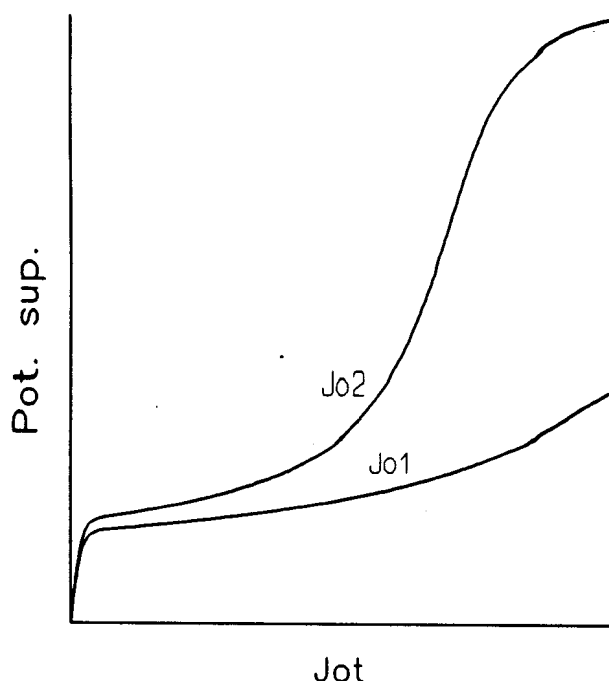
Esta situação permite perceber uma importante característica na nossa equação ferroelétrica; o fato de que ela não possui um

campo coercivo verdadeiro, isto é, um campo abaixo do qual não há orientação dipolar.

A figura 6.2 mostra que o potencial de superfície contra a carga depositada com  $J_0$  como parâmetro não é uma curva universal.

Em resumo os principais resultados deste modelo são:

- a) O potencial estacionário continua sendo  $V_e = J_0 L / \sigma$ , mas o tempo para o potencial atingir  $V_e$  depende da polarização.
- b) A condução ôhmica alonga o patamar.
- c) A polarização ferroelétrica não possui um campo coercivo verdadeiro.
- d) As curvas de  $V(t)$  versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro não são curvas universais.



**Figura 6.2** - Potencial de superfície versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo com polarização e condução ôhmica ( $J_{02} = 2J_{01}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

### 6.3 - Condução CLICE e polarização ferroelétrica

Nesta seção vamos estudar os efeitos em  $V(t)$  no qual se considera existir condução CLICE e polarização ferroelétrica.

As equações básicas do problema são:

$$J_0 = \epsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \mu \rho(x, t) E(x, t) \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = J_0 \left(1 - \frac{P(x, t)}{P_s}\right) \left(\frac{E(x, t)}{E_c}\right)^n \quad (6.4)$$

$$\epsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \rho(x, t) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (6.5)$$

com as condições iniciais e de contorno:

$$\rho(x, 0) = 0, \quad E(x, 0) = 0, \quad P(x, 0) = 0, \quad E(0, t) = 0 \quad (6.6)$$

Uma curva de  $V(t)$  típica é mostrada na figura 6.3.

A presença de cargas livres no interior da amostra origina um campo elétrico não uniforme e conseqüentemente uma polarização não uniforme. Portanto, para entender  $V(t)$ , é necessário estudar a evolução temporal das configurações espaciais de  $\rho$ ,  $P$  e  $E$ . Com este intuito, escolhemos cinco instantes em  $V(t)$  da figura 6.3 e mostramos na figura 6.4 a configuração espacial de  $\rho(x, t)$ ,  $E(x, t)$  e  $P(x, t)$ . No início do

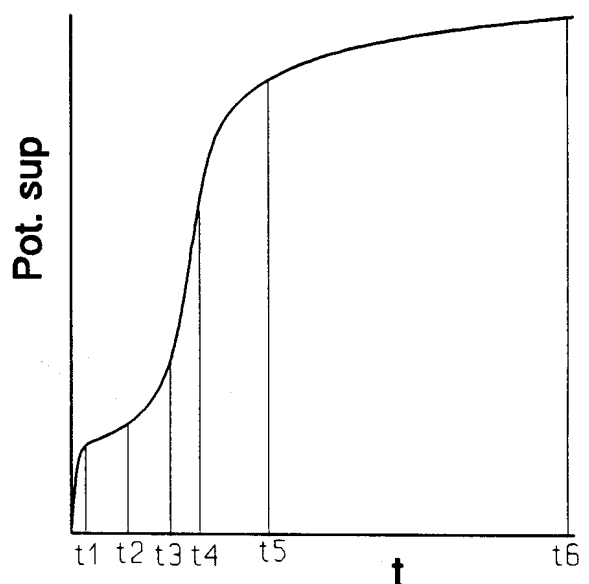


Figura 6.3- potencial de superfície em função do tempo para o modelo com condução por carga livre e polarização ferroelétrica.

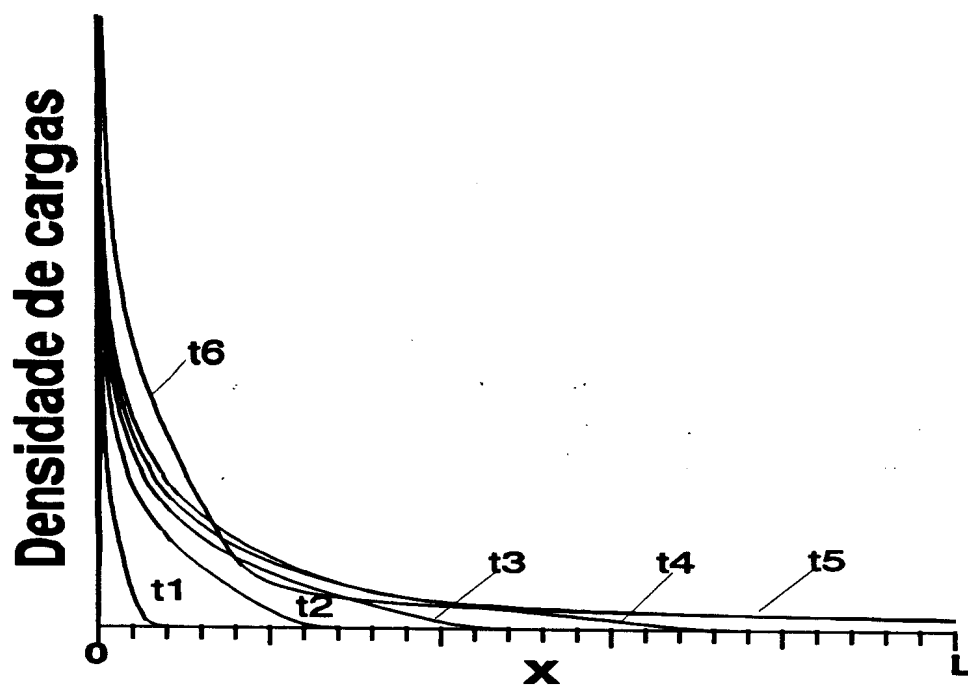


Figura 6.4a - Evolução temporal da configuração da densidade de cargas livres no modelo com polarização e condução CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.

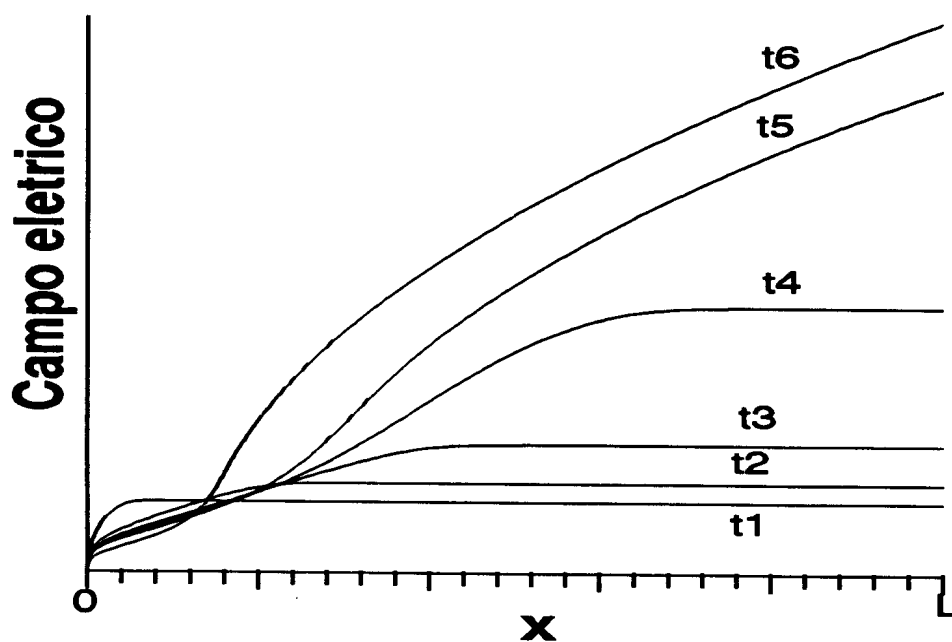
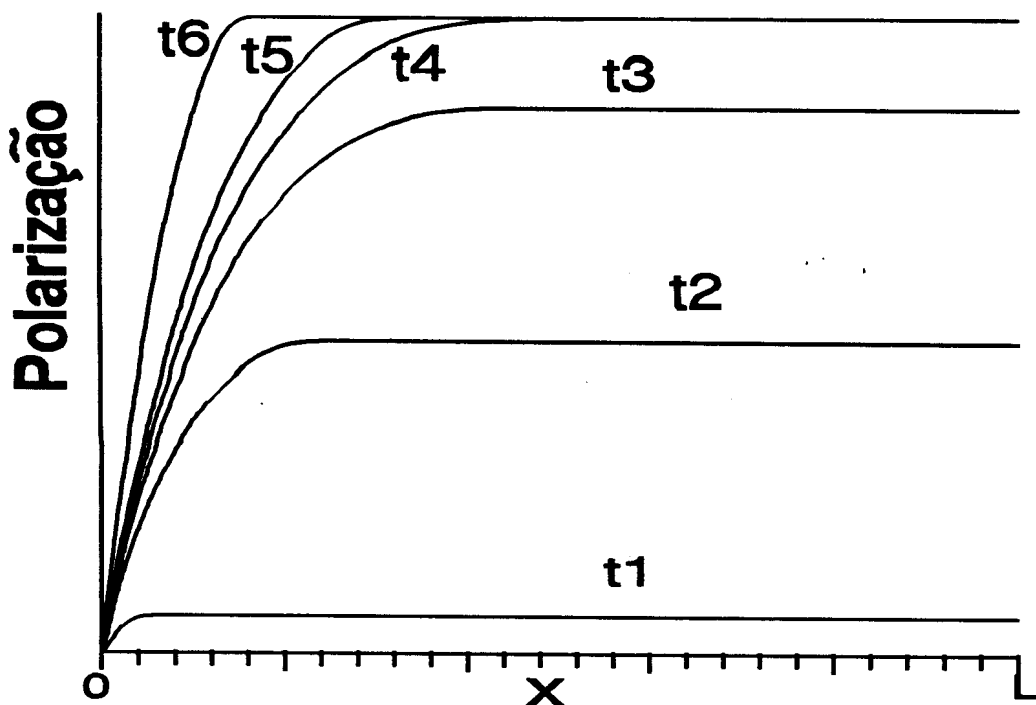


Figura 6.4b - Evolução temporal da configuração do campo elétrico no modelo com polarização e condução CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 6.4c** - Evolução temporal da configuração da polarização no modelo com polarização e condução CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.

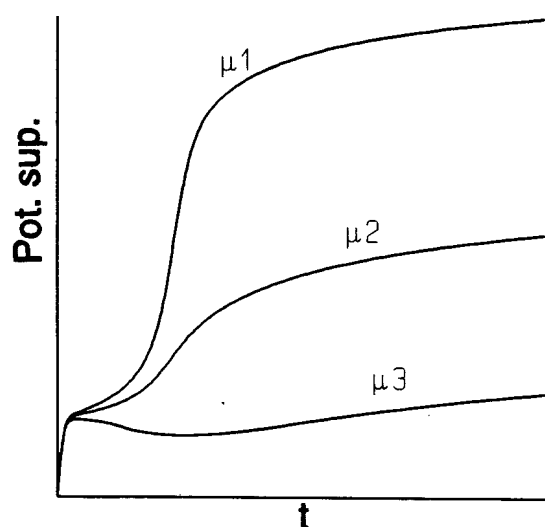
processo ( $t = t_1$ ) o campo elétrico é pequeno e então a corrente de polarização também é pequena. Assim a situação é semelhante ao caso de corrente limitada por cargas espaciais, diferenciando-se apenas no fato de que a formação da polarização reduz o campo elétrico local e conseqüentemente as cargas se movem mais devagar. Esta é a razão pela qual  $\rho(x)$ ,  $E(x)$  não são estacionários na região já atingida pela frente de cargas. No instante  $t = t_2$  o campo, na região não percorrida pelas cargas, já é maior que  $E_C$ , e então a corrente de polarização aumenta rapidamente impedindo o campo elétrico de crescer originando o patamar em  $V(t)$ . Uma consequência deste fato é que o tempo de trânsito das cargas injetadas aumenta.

Quando o valor da polarização se aproxima de  $P_s$  ( $t_3$  e  $t_4$ ), a corrente de polarização diminui e o campo elétrico na região não atingida pelas cargas cresce rapidamente. Conseqüentemente,  $V(t)$

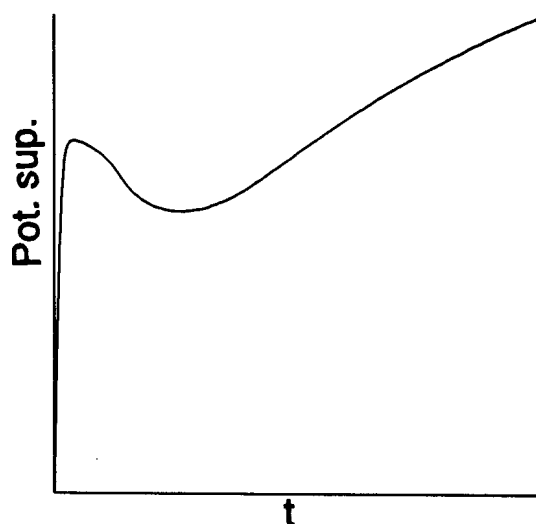
também cresce.

Após a chegada da frente de cargas à base da amostra ( $t_5$  e  $t_6$ ), cargas começam a sair da amostra. No caso CLICE a situação se tornava estacionária, mas agora isto não acontece porque ainda há polarização ocorrendo no interior da amostra. Quando a polarização vai saturando no interior da amostra a distribuição de campo elétrico e de cargas espaciais se aproxima daquela do caso CLICE. No entanto, deve-se observar que o campo elétrico é muito pequeno próximo da superfície da amostra e nestes locais a polarização demorará um tempo muito longo para saturar.

A figura 6.5 mostra curvas de  $V(t)$  tendo a mobilidade como parâmetro. Observa-se que, como no caso da condução ôhmica, uma maior condução ( $\mu$  maior) resulta em um patamar maior e que o potencial final ocorre em um valor menor.



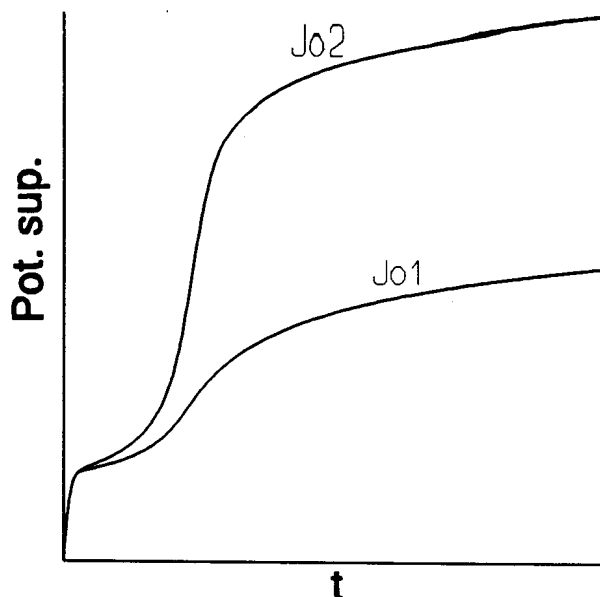
**Figura 6.5** - Potencial de superfície versus tempo com  $\mu$  como parâmetro ( $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ ) no modelo com polarização e CLICE. Eixos em unidades arbitrárias.



**Figura 6.6** - Potencial de superfície versus tempo quando a mobilidade é muito alta.

Um fenômeno interessante ocorre quando o valor de  $\mu$  torna-se muito alto. Neste caso, mostrado na figura 6.6, observa-se que  $V(t)$  apresenta o seguinte comportamento: um crescimento rápido, passa por um pico e depois uma subida lenta até o potencial estacionário.

Isto ocorre porque a carga espacial anda muito rápido na amostra e a polarização não tem tempo de se formar. Quando a frente de cargas já está quase atingindo a base da amostra a polarização na região já percorrida está se formando. Esta corrente de polarização reduz o campo local e conseqüentemente reduz o valor de  $V(t)$ .



**Figura 6.7** -  $V(t)$  versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro no modelo com polarização e CLICE ( $J_{02} = 2J_{01}$ ). Eixos em unidades arbitrárias.

Na figura 6.7

mostramos curvas de  $V(t)$  versus  $J_0 t$ , com  $J_0$  como parâmetro. Como se pode observar elas não são curvas universais.

Os principais resultados deste modelo são:

a)  $P$ ,  $E$  e  $\rho$  não são estacionários na região já percorrida pela frente das cargas injetadas.

b) O potencial estacionário é dado por  $V_c = (8J_0 L^3 / 9\mu\epsilon)^{1/2}$ , porém o tempo para este potencial ser atingido é muito longo. O tempo de trânsito é maior do que o dado por  $t_{tr} = (2L\epsilon / J_0\mu)^{1/2}$ .

c) A CLICE alonga o patamar ferroelétrico.

d) As curvas de  $V(t)$  versus  $J_0 t$  com  $J_0$  como parâmetro não são curvas universais.

## CAPÍTULO VII

### APLICAÇÃO DOS MODELOS

#### 7.1. Introdução

Nas medidas da evolução do potencial de superfície de polímeros ferroelétricos pode-se determinar o valor da polarização remanente  $P_s$  e do campo coercivo  $E_c$ . Isto é possível uma vez que as curvas de potencial podem ser transformadas nas curvas de histerese dielétrica (veja discussão no item 3.3). Entretanto, em vários trabalhos anteriores, a determinação dos valores de  $P_s$  e  $E_c$  foram feitas sem muito rigor, principalmente na situação em que as amostras apresentam condução elétrica.

Nos capítulos anteriores estudamos as características básicas de modelos para amostras com condução, polarização e dissociação iônica. Neste capítulo será feita uma breve discussão de alguns dos resultados experimentais obtidos para o polímero PVDF na fase  $\alpha$  (não ferroelétrico) e na fase  $\beta$  e também para o copolímero P(VDF-TrFE). O desenvolvimento dos modelos permitiu fazer uma análise crítica de procedimentos adotados em trabalhos anteriores proporcionando uma melhor compreensão do efeito da condução nas amostras.

Na seção 7.2 serão apresentados os resultados obtidos com amostras de PVDF na fase  $\beta$  e com o copolímero P(VDF-TrFE) e os



resultados descritos serão discutidos sob a luz dos modelos desenvolvidos. Finalmente na seção 7.3 mostraremos os resultados para o PVDF na fase  $\alpha$  e também será apresentada a discussão desses resultados com ajuda dos modelos teóricos. Saliente-se que será nosso objetivo apenas realizar uma análise qualitativa dos resultados e enfatizar as dificuldades introduzidas na análise quando as amostras apresentam efeitos de condução elétrica. Será também considerado o efeito da dissociação iônica na análise dos resultados, principalmente no tocante à determinação do valor da polarização remanente.

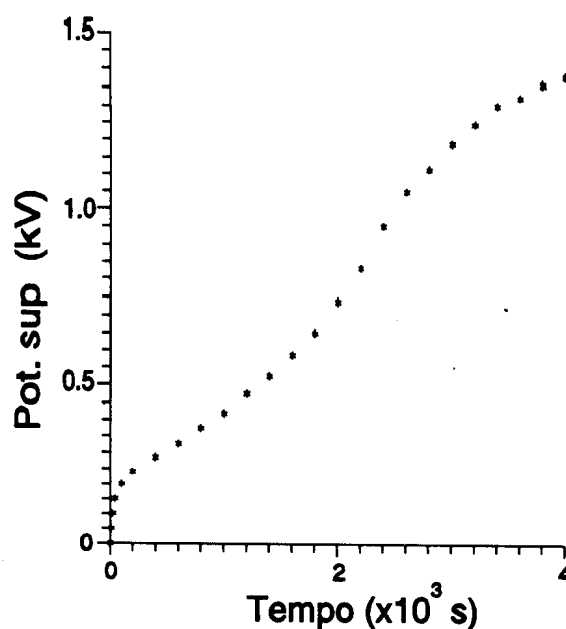
## **7.2 - Medidas e discussão dos resultados em polímeros ferroelétricos (PVDF- $\beta$ e P(VDF-TrFE)).**

O estudo das propriedades elétricas do PVDF- $\beta$ , com o triodo de corona com corrente constante, foi iniciado com o trabalho de João S. C. Campos<sup>(6)</sup>. Neste trabalho foram desenvolvidos diversos procedimentos para determinar a polarização ferroelétrica e o campo coercivo com a técnica de corrente constante. Recentemente, Neri Alves<sup>(8)</sup> estudou o copolímero P(VDF-TrFE) empregando também a técnica de corrente constante. Um dos resultados mais importantes é que a realização de medidas em atmosfera de ar seco reduz o efeito de condução elétrica, facilitando de maneira significativa a análise dos resultados.

### **7.2.1 - Medidas em amostras PVDF- $\beta$**

A figura 7.1 mostra uma curva da evolução do

potencial,  $V(t)$  versus tempo, típica para o PVDF- $\beta$ , com estiramento uniaxial, obtida com carregamento negativo e umidade ambiente. No início do processo de carregamento a subida do potencial é rápida, depois passa por um patamar, volta a subir novamente e atinge um potencial estacionário.



**Figura 7.1** - Potencial de superfície típico para amostras de PVDF- $\beta$  (referência 6).

Campos<sup>(6)</sup> demonstrou, através de medidas com cargas e

recargas, que o patamar estava associado com a orientação dipolar e propôs um procedimento para calcular a polarização ferroelétrica e o campo coercivo. Segundo ele, no patamar, as cargas depositadas pela corrente corona na superfície da amostra são neutralizadas pela reorientação dos dipolos.

Escrevendo isto de forma

matemática temos:

$$P_s = \frac{J_0 t_p}{2} \quad (7.1)$$

onde  $t_p$  é o tempo de duração do patamar e o fator 2 aparece pelo fato de ocorrer inversão no sentido dos dipolos ( $2P_s$ ). O campo coercivo pode ser calculado pela altura do patamar, ou seja,

$$E_c = \frac{V_p}{L} \quad (7.2)$$

onde  $V_p$  é o valor do potencial durante o patamar (note que durante o patamar da curva experimental o potencial varia).

Como o potencial  $V(t)$  atinge um valor estacionário  $V_e$ , concluiu-se que a amostra deve ter um processo de condução. A dependência encontrada para o valor do potencial estacionário foi  $V_e$  proporcional à raiz quadrática da corrente  $J_0$ , portanto, assumiu-se que o processo de condução era limitado por cargas espaciais (CLICE). Usando a equação 3.11 e  $J_0 = 16 \text{ nA/cm}^2$ ,  $V_e = 1135$  Volts e  $L = 10^{-3}$  cm (dados experimentais) e o valor de  $\epsilon = 15\epsilon_0$  determinou-se o valor da mobilidade  $\mu = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Convém salientar que, para medidas em outras amostras, valores entre  $10^{-10}$  a  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  foram encontrados. Usando o valor estimado da mobilidade,  $8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o tempo de trânsito (calculado pela equação 3.12) foi  $t_R = 141$  segundos. Ver-se-á que este valor de  $t_R$  é muito diferente do valor correto.

Tendo o conhecimento do processo de condução elétrica nas amostras, Campos propôs um procedimento para calcular a polarização  $P_s$ , corrigindo a expressão 7.1 pela consideração da perda de cargas. A carga total  $Q$  depositada sobre a amostra é dada por:

$$Q_t = Q_p + Q_c \quad (7.3)$$

onde  $Q_p$  é a carga neutralizada pela polarização, ou seja,  $Q_p = 2P_s$  e  $Q_c$  é a carga escoada por condução. Assim, a expressão completa para a polarização torna-se:

$$P_s = \frac{(J_0 - J_c)}{2} t_p \quad (7.4)$$

onde  $J_c$  é calculado pela equação 3.11 com  $V = V_p$ , ou seja, valor do potencial durante o patamar.

O tempo de duração do patamar e o valor do campo coercivo são obtidos através do procedimento ilustrado na figura 7.2. O

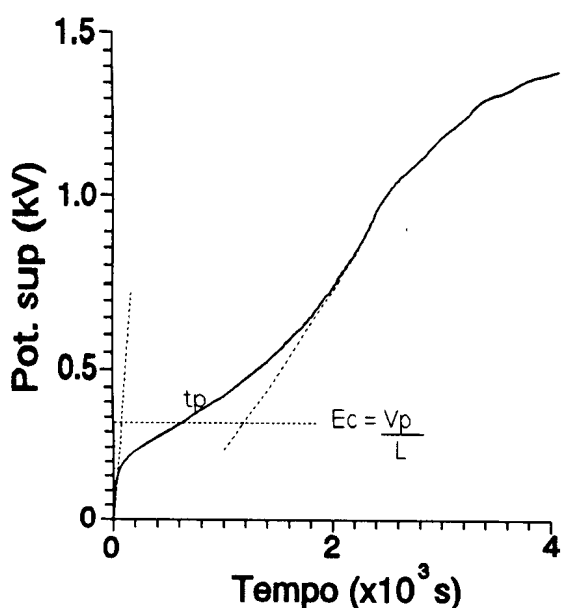


Figura 7.2 - Procedimento para a determinação de  $t_p$  e  $E_c$ . (Referência [6])

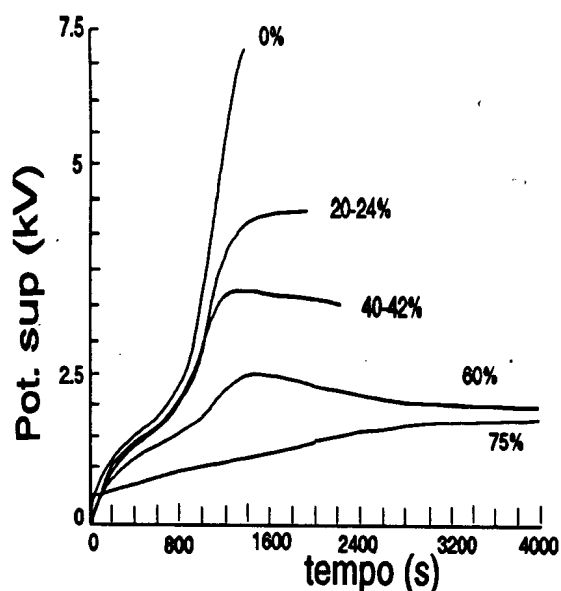


Figura 7.3 - Evolução do potencial de superfície para amostra carregada com corona negativa em diferentes condições de umidade. (referência [18])

valor de  $\mu\epsilon$  é calculado a partir do potencial no estado estacionário e usando-se a equação 3.11. Mesmo corrigindo a perda de cargas por condução os valores de polarização encontrados, da ordem de  $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , foram sistematicamente maiores do que os usualmente encontrados na literatura<sup>(11)</sup>, da ordem de  $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

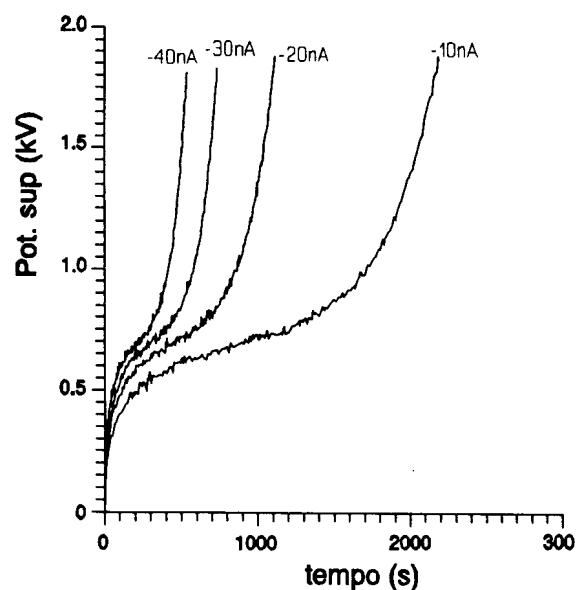
Medidas realizadas em amostras de PVDF- $\beta$ , biaxialmente estiradas (de fabricação da Kureha), em atmosferas com umidade controlada mostraram que a evolução do potencial de superfície é dependente da umidade<sup>(18)</sup>, (veja figura 7.3). As curvas são ligeiramente diferentes da curva da figura 7.1, mas o comportamento geral obtido para essas amostras da Kureha é muito parecido. Em ar seco, a evolução do potencial de superfície mostra claramente o comportamento ferroelétrico das amostras de PVDF. Para amostra carregadas em ar com umidade alta, o potencial de superfície versus

tempo atinge um valor máximo e posteriormente decresce. Se a umidade for muito alta, por exemplo 75%, vê-se da figura que o patamar devido à ferroeletricidade desaparece. A dependência do potencial de superfície com a umidade foi parcialmente explicada pelo aumento na condutividade originada pela dissociação de moléculas de água absorvida no volume da amostra.

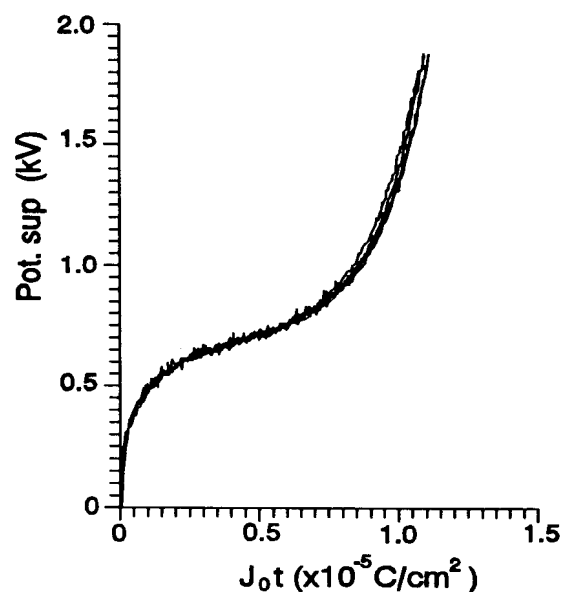
Uma das principais conclusões dos resultados da figura 7.3, é que a condução elétrica pode ser diminuída de forma drástica se as medidas forem realizadas em ar seco.

#### 7.2.2 - Copolímeros P(VDF-TrFE)

A figura 7.4 mostra as curvas de subida do potencial de superfície de uma amostra de P(VDF-TrFE) carregadas com corrente



**Figura 7.4** - Potencial de superfície com vários  $J_0$  na corona negativa para o copolímero P(VDF-trFE) (referência [8]).



**Figura 7.5** - Normalização das curvas de  $V(t)$  carregadas com corona negativa. (Referência [8])

negativa variando entre -10 e -40 nA.

Essas medidas foram realizadas em ar seco após as amostras terem sido tratadas termicamente à temperatura de 105°C durante 1½ horas. Observa-se que o comprimento do patamar é inversamente proporcional à corrente de carga, enquanto que o potencial do patamar é independente da corrente. A figura 7.5 mostra que essas curvas de potencial podem ser normalizadas graficando-se o potencial de superfície versus  $J_0t$ , isto é, a carga depositada na superfície da amostra. Outro fato interessante é que para as amostras do copolímero os valores do potencial de superfície do patamar variam muito menos quando comparados aos obtidos com as amostras de PVDF- $\beta$ .

Na referência [8] é demonstrado que a normalização das curvas é possível desde que a corrente de condução através da amostra seja desprezível e que a polarização ferroelétrica tenha um tempo de chaveamento muito rápido (comparado com o tempo de medida da subida do potencial), isto é, a polarização é função apenas do campo elétrico. Portanto sendo as curvas experimentais do P(VDF-TrFE), normalizáveis conclui-se que os efeitos de condução podem ser desprezados e por esta razão pode-se estimar  $P_s$  (comprimento do patamar) e  $E_c$  (valor do potencial no patamar) sem incorrer em erros consideráveis.

### 7.2.3. Análise dos resultados

Usando o modelo de carga espacial e polarização ferroelétrica vamos fazer alguns comentários sobre a análise dos resultados experimentais feitas para o PVDF- $\beta$ . No modelo estudado na seção 6.3, vimos que o potencial no regime estacionário é

descrito pela equação 3.11, mas o tempo para se atingir este regime pode ser muito longo. O tempo de trânsito deve ser maior do que aquele calculado pela equação 3.12, uma vez que a polarização na região ainda não atingida pelas cargas espaciais diminui o campo elétrico e conseqüentemente a velocidade dos portadores. O tempo de trânsito é aproximadamente igual ao tempo em que o potencial atinge o potencial estacionário. Na figura 7.1 este tempo é aproximadamente 3000s e portanto muito maior que o estimado por Campos. Outra observação que merece destaque é que no patamar a carga perdida por condução não pode ser calculada pela equação 3.11, como foi feito por Campos, pois a frente de cargas não percorreu toda a amostra e portanto, não se está no regime estacionário.

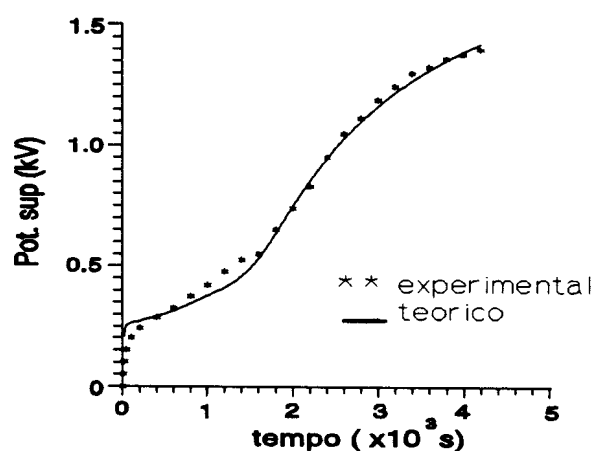


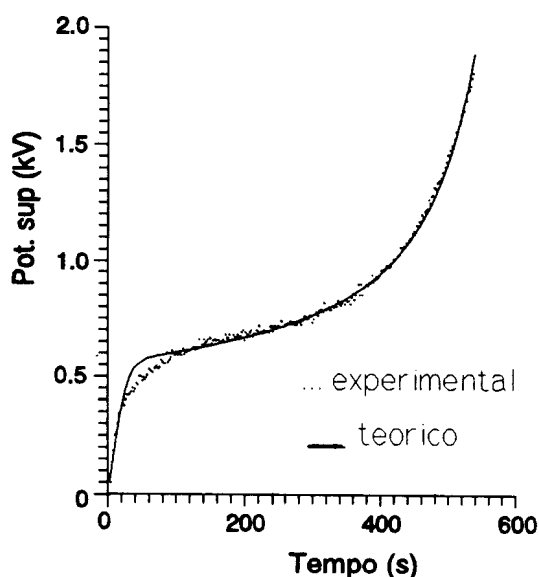
Figura 7.6 - Ajuste de  $V(t)$  para o PVDF- $\beta$  usando o modelo de condução CLICE e polarização ferroelétrica.

A figura 7.6 mostra um ajuste de uma curva experimental de uma amostra de PVDF- $\beta$  uniaxial, carregada com  $J_0=20\text{nA/cm}^2$ , utilizando o modelo com condução CLICE e polarização ferroelétrica, estudado na seção 6.3, com os seguintes parâmetros:  $\mu = 2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,  $P_s = 13 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 0.26 \text{ MV/cm}$ ,  $n = 1.5$  e  $\epsilon = 15\epsilon_0$ . Os parâmetros  $P_s$  e  $E_c$  foram estimados através do patamar e o parâmetro  $\epsilon$  foi obtido da referência [17]. Verificou-se que não se consegue um bom ajuste, mesmo variando consideravelmente os parâmetros restantes.

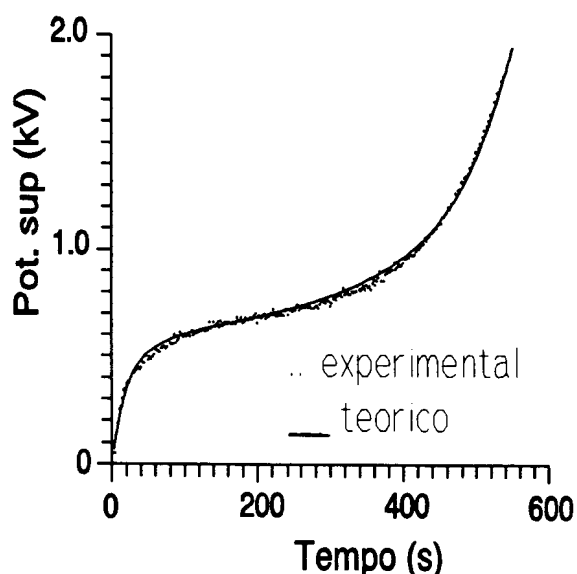
As medidas em atmosfera controlada mostraram que a

umidade do ambiente influi na  $V(t)$  no PVDF- $\beta$ . As medidas de Campos foram realizada sem controle de umidade e provavelmente a condução verificada tem origem na dissociação iônica de moléculas de água injetadas. Esta, talvez, seja a razão de não se conseguir bons ajustes e de se obter valores superestimados para  $P_s$ .

As medidas realizadas no copolímero P(VDF-TrFE) mostraram que neste material os processos de condução são desprezíveis, desde que as medidas sejam realizadas no ar seco. Assim, o modelo apropriado para ajustar os resultados experimentais seria o modelo da polarização ferroelétrica (estudado na seção 4.3.3).



**Figura 7.7** - Ajuste de  $V(t)$  para o copolímero P(VDF-TrFE), carregado com  $J_0 = -40 \text{ nA/cm}^2$ , com o modelo da polarização ferroelétrica.



**Figura 7.8** - ajuste de  $V(t)$  para o copolímero P(VDF-TrFE) com o modelo da polarização ferroelétrica e polarização de Debye.

Na figura 7.7 mostramos um ajuste da curva de potencial obtida com a densidade de corrente de carga  $J_0 = 20 \text{ nA/cm}^2$ . Os parâmetros encontrados foram:  $P_s = 4.6 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 0.48 \text{ MV/cm}$ ,  $n = 3$  e  $\epsilon = 11\epsilon_0$ . Os parâmetros  $P_s$  e  $E_c$  foram estimados através do patamar e  $\epsilon$  foi obtido em medidas de ponte de capacitâncias. A



diferença principal é que a curva teórica não fornece um bom ajuste no início do processo de carregamento.

Para melhorar o ajuste optou-se por incluir no modelo uma polarização do tipo Debye, discutida na seção 4.3.1, equação 4.16. Na figura 7.8 mostramos o ajuste da curva do potencial de superfície. Neste caso o ajuste da curva é muito melhor, foram encontrados os seguintes parâmetros:  $P_s = 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 0.5 \text{MV}/\text{cm}$ ,  $n = 3$ ,  $\chi = 1.12 \times 10^{-12} \text{C}/\text{Vcm}$ ,  $\tau = 25 \text{ s}$  e  $\epsilon = 11\epsilon_0$ . A inclusão de uma polarização de Debye para se conseguir ajustar as curvas de potencial poderia ser atribuída à parcela amorfa do polímeros.

Uma outra alternativa para explicar os resultados é a dissociação de moléculas de água que estariam retidas no interior do material. Assim incluiu-se no modelo da polarização ferroelétrica o processo de dissociação de moléculas pré-existentes, estudado na seção

5.3. A figura 7.9 mostra um ajuste obtido através deste modelo. Os parâmetros utilizados foram:  $\mu_+ = 2.61 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,  $\mu_- = 0$ ,  $\alpha = 6.11 \times 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $K = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $N_0 = 2.5 \times 10^{16} \text{ moléculas}/\text{cm}^3$ ,  $P_s = 3.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 0.53 \text{ MV}/\text{cm}$ ,  $n = 3$  e  $\epsilon = 11\epsilon_0$ . Os valores de  $K$ ,  $\mu_+$ ,  $\mu_-$ ,  $\alpha$  e  $N_0$  foram aproximadamente iguais aos

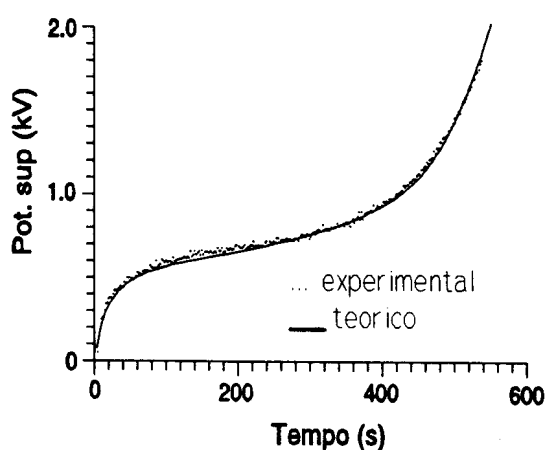
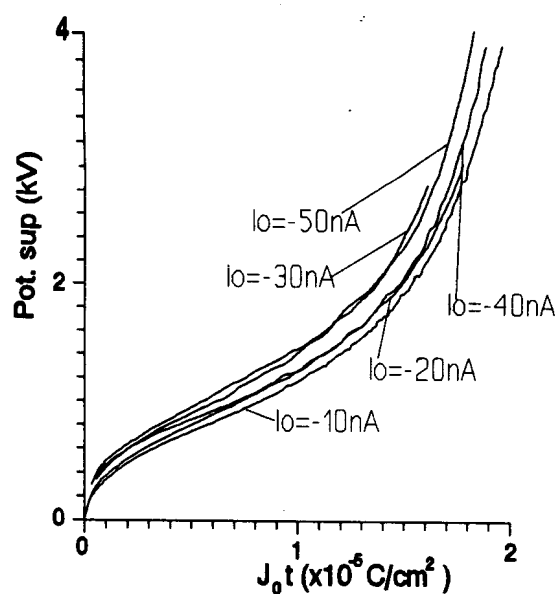


Figura 7.9 - Ajuste de  $V(t)$  para o copolímero P(VDF-TrFE) com o modelo de dissociação iônica e polarização ferroelétrica.

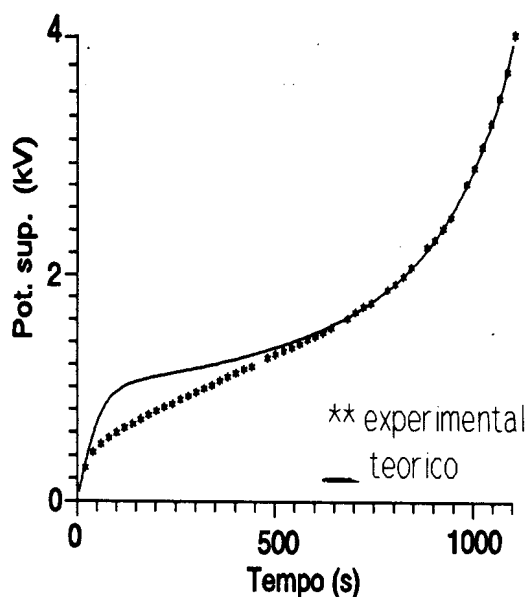
obtidos na referência [14] para o PVDF- $\alpha$ . Note-se que também foi conseguido um bom ajuste.

A inclusão de uma polarização de Debye ou da dissociação

de moléculas pré existente no modelo da polarização ferroelétrica leva a bons ajustes dos resultados experimentais no copolímero P(VDF-TrFE). Porém, como visto nas seções 4.3.2 e 5.3 as curvas do potencial de superfície deixam de ser normalizáveis.



**Figura 7.10** - Ajuste de  $V(t)$  para o PVDF- $\beta$ , carregado com  $J_0 = -16.6 \text{ nA/cm}^2$ , com o modelo da polarização ferroelétrica.



**Figura 7.11** - Normalização das curvas de  $V(t)$  de amostra PVDF- $\beta$  carregadas com corona negativa obtidas em ar seco.

Medidas para o PVDF- $\beta$  em ar seco, umidade relativa de 3%, foram realizadas. A normalização não é tão boa quanto a do copolímero P(VDF-TrFE) (veja figura 7.10). A figura 7.11 mostra o ajuste com o modelo da polarização ferroelétrica de uma curva do potencial de superfície de uma amostra carregada com  $J_0 = 16.6 \text{ nA/cm}^2$ .

Os parâmetros encontrados foram:  $P_s = 7 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 0.83 \text{ MV/cm}$ ,  $n = 2.2$  e  $\epsilon = 15\epsilon_0$ . Novamente verifica-se que não se consegue ajustar o início da curva de  $V(t)$ .

O modelo com polarização ferroelétrica e polarização de Debye melhora um pouco o ajuste, mas mesmo assim não se consegue bons ajustes. A figura 7.12 mostra um ajuste, onde os parâmetros

usados foram:  $P_s=4.15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=0.8\text{MV}/\text{cm}$ ,  $n=2.5$ ,  $\chi=1\times 10^{-12}\text{C}/\text{Vcm}$ ,  $\tau=25$  s e  $\varepsilon=11\varepsilon_0$ .

O modelo com polarização ferroelétrica e dissociação iônica consegue melhores ajustes que o modelo anterior. A figura 7.13 mostra um ajuste obtido com este modelo. Os parâmetros utilizados foram:  $\mu_+=7\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{V.s}$ ,  $\mu_-=0$ ,  $\alpha=6.11\times 10^{-19}\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $K=3.6\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $N_0=3.2\times 10^{16}\text{moléculas}/\text{cm}^3$ ,  $P_s=5.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=0.9\text{MV}/\text{cm}$ ,  $n=2.2$  e  $\varepsilon = 15\varepsilon_0$ .

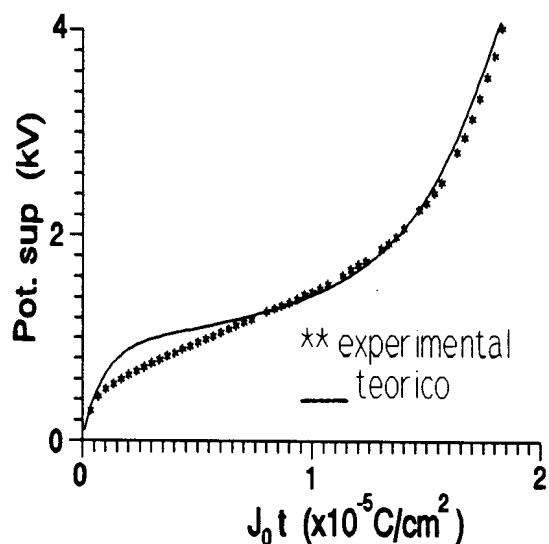


Figura 7.12 - Ajuste de  $V(t)$  do PVDF- $\beta$  com o modelo com polarização de Debye e polarização ferroelétrica.

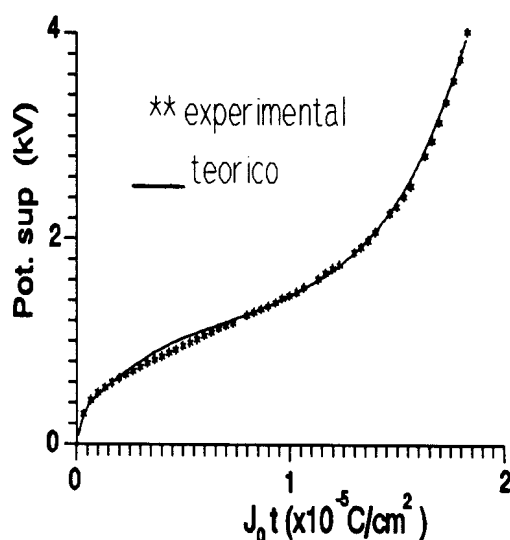


Figura 7.13 - Ajuste de  $V(t)$  para o PVDF- $\beta$  com o modelo com polarização ferroelétrica e dissociação iônica.

Dos resultados obtidos conclui-se que os ajustes das curvas são melhores para as amostras de copolímeros do que para a amostra de PVDF- $\beta$ . Os modelos propostos parecem não ser completamente adequados aos polímeros usados. Uma análise melhor dependerá da realização de medidas mais detalhadas. A certeza da eliminação total dos efeitos de condução deverá ser muito importante para elucidar o problema.

### 7.3. Resultados e Discussão para amostras de PVDF- $\alpha$

Em seu trabalho de mestrado, M. M Costa<sup>(7)</sup>, determinou experimentalmente o comportamento geral de  $V(t)$  para amostras de PVDF- $\alpha$  carregadas com corrente constante. Convém salientar, de antemão, que os resultados experimentais obtidos não apresentavam boa reprodutibilidade.

A figura 7.14 mostra exemplos típicos de curvas de  $V(t)$ . As amostras virgens carregadas com corona positiva apresentam o seguinte comportamento geral. Há uma subida rápida no início, continuam a subir numa taxa menor até alcançar um potencial máximo e depois começa a decair até um potencial estacionário.

As amostras virgens carregadas com corona negativa apresentam o mesmo comportamento geral que as carregadas com corona positiva, mas com as seguintes diferenças:

a) Os valores máximos do potencial nas amostras polarizadas com corona positiva são da ordem de 400 a 500 V e

nas carregadas com corona negativa são da ordem de 1000 à 1300 V.

b) Os valores do potencial no regime estacionário das amostra carregadas com corona positiva são menores que os encontrados para amostras carregadas com corona negativa.

A existência do potencial estacionário indicava a

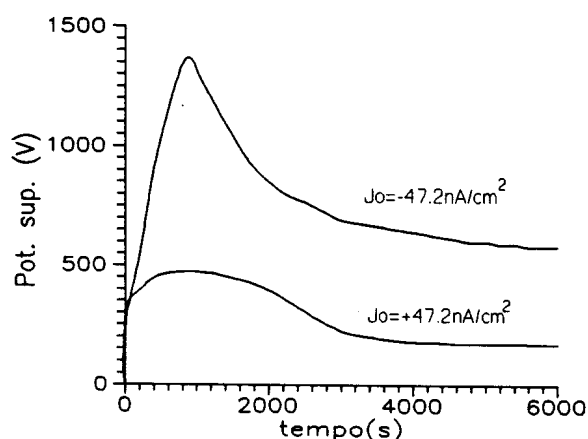


Figura 7.14 - Comportamento geral dos potenciais de superfície para as amostras de PVDF- $\alpha$ . curva A carregamento com corona positiva e curva B com corona negativa.

existência de um processo de condução. No entanto, se fosse condução ôhmica não ocorreria o decaimento do potencial. No modelo de corrente limitada por carga espacial e polarização ferroelétrica vimos que podemos obter um decaimento do potencial se a mobilidade das cargas transportadas for alta. Tentativas foram feitas no sentido de explicar os resultados experimentais através deste modelo. Porém, não foram conseguidos bons ajustes e, além disto, não se podia justificar a aplicabilidade do modelo pelo fato de que é universalmente aceito que o PVDF- $\alpha$  é não polar.

Propôs-se então um modelo com duas polarizações de Debye com tempos de relaxação diferentes. Com este modelo se conseguia fazer ajustes razoáveis das curvas experimentais, mas não se pode explicar a origem dessas polarizações além de que certos resultados experimentais permaneciam inexplicados pelo modelo. Além disso resultava em valores de polarização muito altos e inaceitáveis.

Os trabalhos mostrando a ocorrência de dissociação iônica em medidas realizadas em circuito fechado e a existência de íons hidratados na descarga corona levantaram a hipótese de se considerar a dissociação iônica. O modelo de dissociação iônica com moléculas pré-existentes e injeção pela superfície, estudado na seção 5.4, prevê a diferença nas curvas de  $V(t)$  quando se faz medidas com corona de polaridade positiva e negativa em amostras onde as mobilidades de cátions e ânions são diferentes. Além disso, a sensibilidade de  $V(t)$  a parâmetros tais como a umidade e a densidade de moléculas neutras iniciais, dão origem a uma grande diversidade de resultados para  $V(t)$  (como nas medidas experimentais).

O modelo depende de muitos parâmetros o que dificulta a

confrontação quantitativa entre o modelo e os resultados experimentais. Para que isso seja possível seria necessário realizar medidas nas quais pelo menos a umidade seja cuidadosamente controlada.

## CAPÍTULO VIII

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise dos resultados dos modelos teóricos permitiu uma melhor compreensão da evolução do potencial de superfície no método de carregamento com corrente constante. A variação dos parâmetros do modelo e os cálculos da evolução temporal da configuração espacial do campo elétrico, densidade de cargas livres e polarização tornam possível a identificação dos mecanismos que produzem um determinado  $V(t)$ .

Alguns dos resultados deste trabalho que merecem destaque são:

- a) A dinâmica de polarização obtida através de medidas de chaveamento não pode ser transferida diretamente para o método de carregamento com corrente constante, como foi feito em trabalhos anteriores.
- b) Um patamar na evolução do potencial de superfície não implica na existência de uma polarização ferroelétrica porque o patamar também pode ter sua origem na dissociação iônica de moléculas pré-existentes no volume do material.
- c) A injeção de moléculas da superfície para o volume e a sua posterior dissociação pode produzir efeitos notáveis na evolução do potencial de superfície.
- d) Efeitos combinados de vários processos podem alterar de forma significativa as características dos processos individuais

Como sugestões para trabalhos futuros propomos:

- a) Um melhor controle das condições experimentais, principalmente da umidade.
- b) Desenvolvimento de modelos considerando polarização ferroelétrica e injeção de moléculas pela superfície.
- c) Modelos de dissociação onde a constante de dissociação e a constante de recombinação dependem do campo elétrico.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KAWAI, H. - Jpn. J. Appl. Phys. 8, 975 (1969)
- [2] BERGMAN, J. G., MCFEYER Jr, J.H. e CRANE, G.R. - Appl. Phys. Lett., 18, 5, 203-205, (1971)
- [3] NAKAMURA, K. e WADA, Y.- J. Polym. sci., a-2, 9, 161, (1971)
- [4] MORENO, R.A. & GROSS, B. - J. Appl. Phys. 47, 3397 (1976)
- [5] GIACOMETTI, J. A. - Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1982)
- [6] CAMPOS, J. S. C. - Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1990)
- [7] COSTA, M. M. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1991)
- [8] ALVES, N. - Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1992)
- [9] SAWYER, C. B. & TOWER, C. H.- Physical Review. 35, 269 (1930)
- [10] SEGGERN. H. & WANG, T.T. - J. Appl. Phys. 56(9), (1984)
- [11] FURUKAWA, T. & JOHNSON, G.E. - Appl. Phys. Lett. 38(12), (1981)
- [12] PIERRE, J. C. - IEEE Transaction on Electrical insulation, EI-15, 149 (1980)
- [13] ALVES, N. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1987)
- [14] NOGUEIRA, J. S. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1991)
- [15] SHAHIN M. M. - The journal of chemical Physics, 45(7), 2600-2605, (1966)
- [16] HEURTUS, M. L., FONTAN E GONZALES, J. - Atmospheric Environment, 12, 2351-2362, (1978)
- [17] MARCUS, M.A.- Proceedings of the 5th International Symp.

Electrets(IEEE), 894-899 (1985)

[18] RIBEIRO, P. A., GIACOMETTI, J. A, RAPOSO, M. e MARAT-MENDES, J.N. - In Proc. of the 7th International Symp. on Electrets(ISE7), IEEE, pp 322-327,1981

[19] FIGUEIREDO, M. T.- Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1988)

## APÊNDICE 1

## EQUAÇÃO DE DEBYE EM CAMPO ELÉTRICO VARIÁVEL

Será demonstrado agora que a equação de Debye, deduzida par campos elétricos constantes, permanece inalterada quando temos campos elétricos que variam no tempo.

Considere a equação

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = \frac{\chi E(t)}{\tau} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d}{dt} (P(t) e^{\frac{t}{\tau}}) = \frac{\chi E(t)}{\tau} e^{\frac{t}{\tau}}$$

$$P(t) = \frac{\chi e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \int_0^t E(t') e^{\frac{t'}{\tau}} dt'$$

resolvendo a integral por integração por partes e assumindo que o campo elétrico inicial é nulo temos:

$$P(t) = \frac{\chi e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} (E(t) \tau e^{\frac{t}{\tau}} - \int_0^t \tau e^{\frac{t'}{\tau}} \frac{dE(t')}{dt'} dt')$$

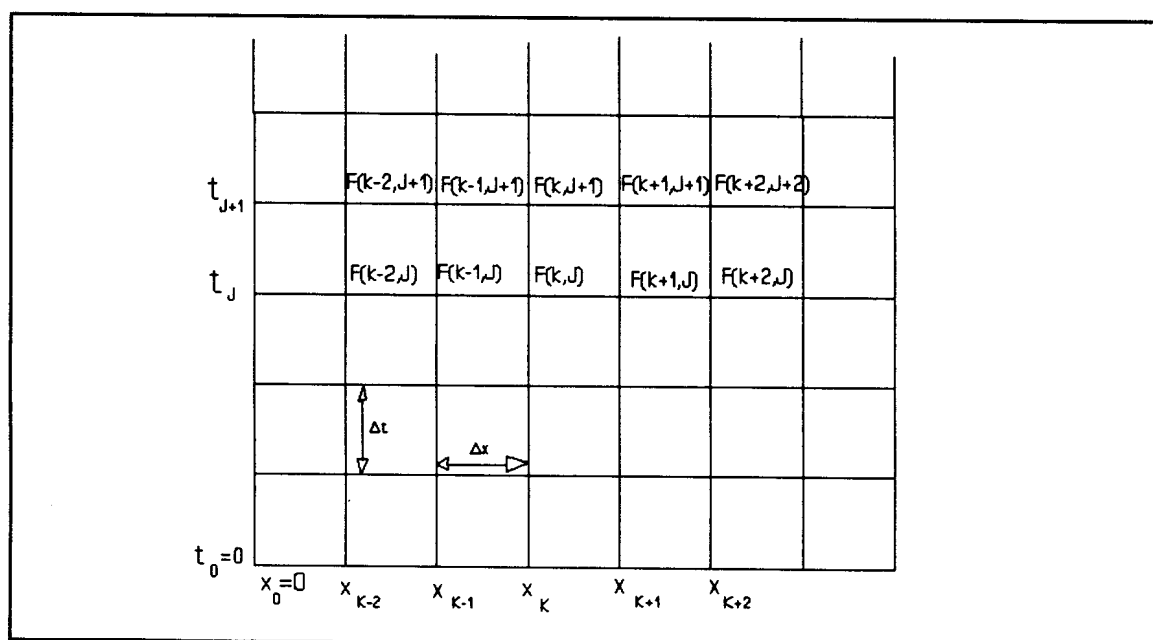
$$= \chi E(t) - \int_0^t \chi \frac{dE(t')}{dt'} e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} dt'$$

$$P(t) = \int_0^t \chi \frac{dE(t')}{dt'} (1 - e^{-\frac{t-t'}{\tau}}) dt'$$

que é a integral de superposição das respostas com tensão constante. Logo, a equação A.1 é equivalente ao princípio de superposição.

**APÊNDICE 2**  
**MÉTODOS DAS DIFERENÇAS FINITAS**

Nos métodos de diferenças finitas, o plano  $x-t$  é coberto por uma rede retangular formada por dois conjuntos de linhas igualmente espaçadas: Um paralelo ao eixo dos  $x$  com espaçamento  $\Delta t$  e o outro paralelo ao eixo dos  $t$  com espaçamento  $\Delta x$ , encontrando-se então soluções aproximadas para as equações diferenciais nos pontos de intersecção destas linhas, chamadas pontos da rede. As soluções aproximadas são obtidas pela substituição de cada derivada da equação diferencial, num ponto da rede, por quocientes entre diferenças envolvendo os valores das funções neste ponto e em pontos vizinhos. Este processo resulta em equações algébricas para as funções nos pontos da rede, que



**Figura A.1** - Rede de pontos usada nos métodos das diferenças finitas.

propagam a solução de uma linha de tempo para a próxima. Usando espaçamentos suficientemente pequenos e obedecendo a certas condições obtém-se uma boa aproximação para a solução das equações diferenciais nos pontos da rede.

Considere a figura A.1 onde os índices K e J foram usados para designar os pontos da rede com coordenadas  $x_k = K\Delta x$  e  $t_j = \Delta t$  e  $F(K,J)$  é uma função que pode ser o campo elétrico  $E(K,J)$ , a densidade de carga  $\rho(K,J)$  ou a polarização  $P(K,J)$ . As soluções aproximadas são obtidas fazendo um dos conjuntos de substituições:

no espaço:

diferença para trás

$$\frac{\partial F(K, J)}{\partial x} \text{ ----- } \rightarrow \frac{F(K, J) - F(K-1, J)}{\Delta x}$$

diferença central

$$\frac{\partial F(K, J)}{\partial x} \text{ ----- } \rightarrow \frac{F(K+1, J) - F(K-1, J)}{2\Delta x}$$

diferença para frente

$$\frac{\partial F(K, J)}{\partial x} \text{ ----- } \rightarrow \frac{F(K+1, J) - F(K, J)}{\Delta x}$$

No tempo:

$$\frac{\partial F(K, J)}{\partial t} \text{ ----- } \rightarrow \frac{F(K, J+1) - F(K, J)}{\Delta t}$$

Conhecendo os valores de  $F(K,0)$ , condição inicial, pode-se calcular os  $F(K,1)$ . A partir destes pode-se calcular os  $F(K,2)$  e assim sucessivamente até o tempo desejado.

O método das diferença finitas está amplamente discutida na tese de doutoramento de Mariângela T. Figueiredo<sup>(20)</sup>.