## UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS.

# "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELÉTRICO DE FILMES DE PVDF NA FASE ALFA"

## MAURO MIGUEL COSTA



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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

São Carlos — São Paulo.

1991

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FISICA

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

NEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAURO MIGUELA COSTA APRESENTÃDA AOMATINSTITUTO DE FISICA E QUINICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22.03.1991

COMISSAO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Frank lloune L

Prof. Dr. René Annando Horeno Alfanos

Prof. Dr. José Antonio Eiras

Cx. Postal, 369 - FONE (0162) 71-1016 - Fax (0162) 72-2218 - CEP 13560 - São Carlos - SP - Telex 162374 - FQSC - BR - BRASIL

Em especial ao meu velho pai, Jose Felício da Costa, por ter me passado sua experiência de quase um século e mesmo distante esteve sempre do meu lado, com muito amor e respeito.

À minha mãe, Adelaide Miguel Costa, por todo apoio, carinho e amor que sempre transmitiu a mim nos momentos difíceis que passei.

Aos meus irmãos e sobrinhos que sempre me incentivaram a prosseguir nesta jornada, fossem quais fossem os obstáculos.

À Claudia R. Bernardes em especial pela compreensão, incentivo, carinho e principalmente pelas palavras de apoio que me proporcionaram muita confiança.

AGRADECIMENTOS...

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti – meu orientador, meus sinceros agradecimentos pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho e principalmente pela grande amizade e confiança depositada em mim. Ao Prof. Dr. Bernhard Gross pelo qual tenho a maior admiração, principalmente pelo respeito humano e científico.

A Prof<sup>2</sup>. Dra. Mariangela Tassinari pela amizade, por suas críticas construtivas e participação indispensável na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Guilherme F.L. Ferreira pelas valiosas discussões e interpretação dos resultados, como também pela grande amizade.

Ao Prof. Dr. Roberto M. Faria pelas idéias e discussões dos resultados experimentais.

Ao Prof.Dr. Osvaldo N. de Oliveira Jr. pela amizade e ajuda no final deste trabalho.

Ao meu amigo, Gerson Minami, não só pela amizade e companheirismo, mas pelas observações inteligentes na conclusão deste trabalho.

Ao meu amigo, "irmão", Jose C.E. de Menezes, pela forte amizade e convivência durante toda a minha formação universitária.

Aos amigos Neri Alves e Dante Chinaglia pela amizade e apoio nas horas difíceis.

Aos técnicos, Níbio, Ademir, José Bertho e Luiz Henrique, pelo apoio técnico, mas principalmente pelo respeito humano.

Aos colegas Samuel e José Augusto pela ajuda nos desenhos e difratogramas apresentados aqui.

À Yvone Biason pela amizade e todos os serviços prestados.

A todos os companheiros do Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross" pela convivência diária e amizade.

A todos aqueles que direta ou indiretamente tiveram participação durante a realização deste trabalho.

Ao amigo Nei Neves da Silva e familia a quem devo parte deste trabalho e principalmente pelo carinho que sempre tiveram por mim.

A todos os professores do departamento de física da UFMS, pelo ensino básico que proporcionou minha formação.

## ÍNDICE

| Resumo   |       |   |   | Ι    |
|----------|-------|---|---|------|
| Abstract |       |   |   | II   |
| CAPÍTULO | I     |   | INTRODUÇÃO.                               | 1    |
| CAPÍTULO | Π.    | _ | POLIFLUORETO DE VINILIDENO – PVDF         | 3    |
|          | 2.1   | - | Introdução                                | 3    |
|          | 2.2   | _ | Estrutura molecular do PVDF               | 3    |
|          | 2.3   |   | Fase a                                    | 5    |
| • •      | 2.4   |   | Fase $\beta$                              | 9    |
|          | 2.5   | - | Fase $\alpha_{\rm D}$                     | 12   |
|          | 2.5.1 |   | Difratograma de raios—X para o PVDF na    |      |
|          |       |   | fase $\alpha_{\rm p}$                     | 14   |
|          | 2.6   | - | Conversão das formas cristalinas do PVDF  | 15   |
| CAPÍTULO | ш     | - | TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO       |      |
|          |       |   | DE AMOSTRAS                               | 18   |
|          | 3.1   | _ | Introdução                                | 18   |
|          | 3.2   | - | Descarga corona                           | 18   |
|          | 3.3   | - | Triodo de corona com corrente de          |      |
|          | ·     |   | carga constante                           | 21   |
|          | 3.3.1 | - | Conceitos básicos do triodo corona        | . 21 |
|          | 3.3.2 | - | Montagem experimental do triodo de corona |      |
|          |       |   | com corrente constante                    | 24   |
|          | 3.3.3 | - | Princínpio de funcionamento do triodo com |      |
|          |       |   | corrente constante                        | 26   |
|          | 3.3.4 | - | Determinação do potencial de superfície   | 28   |

|          | 3.4   | - | Procedimento utilizado para controlar          |    |
|----------|-------|---|--|----|
|          |       |   | medidas em ambiente seco                       | 29 |
|          | 3.5   | - | Técnica de raios-X                             | 30 |
|          | 3.6   | - | Preparação de amostras                         | 30 |
| CAPÍTULO | IV    |   | RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM                    |    |
|          |       |   | AMBIENTE ÚMIDO                                 | 32 |
|          | 4.1   | - | Introdução                                     | 32 |
|          | 4.2   | - | Detalhes experimentais                         | 32 |
|          | 4.3   | - | Comportamento elétrico das amostras carregadas |    |
|          |       |   | com corona positiva                            | 34 |
|          | 4.3.1 | - | Dependência com a corrente — Amostras          |    |
|          |       |   | virgens  | 34 |
|          | 4.3.2 | - | Comportamento elétrico das recargas            |    |
|          |       |   | sem descanso                                   | 35 |
|          | 4.3.3 | - | Comportamento elétrico das recargas            |    |
|          |       |   | com descanso                                   | 37 |
|          | 4.4   | - | Comportamento elétrico das amostras carregadas |    |
|          |       |   | com corona negativa                            | 38 |
|          | 4.4.1 | - | Dependência com a corrente — Amostras          |    |
|          |       |   | virgens  | 38 |
|          | 4.4.2 | - | Comportamento elétrico das recargas sem        |    |
|          |       |   | descanso                                       | 40 |
|          | 4.4.3 | - | Comportamento das recargas elétricas com       |    |
|          |       |   | descanso                                       | 41 |
|          | 4.5   | - | Comportamento elétrico das amostras com        |    |
|          |       |   | inversão da polaridade — Sem descanso          | 43 |
|          | 4.6   | - | Comportamaento elétrico das amostras com       |    |
|          |       |   | inversão da polaridade — com descanso          | 47 |

|                            | 4.7     | _ | Difratograma de raios—X                                   | 48 |  |  |
|----------------------------|---------|---|---|----|--|--|
|                            | 4.8     | - | Conclusão dos resultados experimentais                    | 49 |  |  |
|                            | 4.9     | - | Modelo teórico para explicar os resultdos                 |    |  |  |
|                            |         |   | experimentais   | 50 |  |  |
|                            | 4.9.1   | - | Formulação do modelo                                      | 52 |  |  |
|                            | 4.9.2   | - | Resultados obtidos  | 53 |  |  |
|                            | 4.9.2.1 |   | Ajuste de uma curva negativa                              | 54 |  |  |
|                            | 4.9.2.2 |   | Recargas sem descanso                                     | 55 |  |  |
|                            | 4.9.2.3 |   | Diferentes polaridades                                    | 56 |  |  |
|                            | 4.9.2.4 |   | Recargas com descanso                                     | 58 |  |  |
|                            | 4.9.2.5 |   | Análise do patamar  | 59 |  |  |
|                            | 4.9.3   |   | Discussão do modelo                                       | 60 |  |  |
| CAPÍTULO                   | V       | - | EFEITO DA POLARIZAÇÃO NA FASE $lpha_{ m p}$               | 61 |  |  |
|                            | 5.1     | - | Introdução  | 61 |  |  |
|                            | 5.2     |   | Transição da fase $\alpha$ para $\alpha_{\rm p}$ induzida |    |  |  |
|                            |         |   | por corona — ambiente seco                                | 62 |  |  |
|                            | 5.2.1   | - | Difratograma de raios–X – Fase $\alpha_{\rm p}$           | 64 |  |  |
|                            | 5.3     | - | Comportamento elétrico de filmes na                       |    |  |  |
|                            |         |   | fase $\alpha_{\mathrm{p}}$ em amtmosfera normal           | 65 |  |  |
|                            | 5.3.1   |   | Comportamento do PVDF na fase $\alpha_p$                  |    |  |  |
|                            |         |   | com inversão da polaridade                                | 65 |  |  |
|                            | 5.3.2   | - | Comportamento elétrico da fase $\alpha_p$                 |    |  |  |
|                            |         |   | carregado com corona positiva                             | 67 |  |  |
|                            | 5.4     | - | Conclusão   | 68 |  |  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS |         |   |   |    |  |  |

•

....

\*\*\*

, construction of addition of Maria Laboration

•

## **RESUMO**.

A técnica do triodo de corona com corrente constante foi utilizada para carregar amostras de PVDF na fase  $\alpha$ , acompanhando a evolução do potencial de superfície durante o carregamento. Com essa técnica foi possível não só obter a fase  $\alpha_p$  a partir da fase  $\alpha$  como também analisar o comportamento elétrico de ambas as fases.

Os resultados obtidos em ambiente úmido mostram que a forma geral das curvas de potencial nas amostras carregadas com corona positiva e negativa são similares, ou seja, no início do carregamento tem—se um salto inicial, continua crescendo numa taxa mais lenta até alcançar um valor máximo de potencial e a partir deste valor decai para um regime estacionário. Os valores de potenciais alcançados na superficie da amostra não foram suficientes para gerar campos elétricos da ordem de 1.5MV/cm, requeridos para induzir uma transição para a fase  $\alpha_p$ . Apesar de ocorrerem mudanças no comportamento elétrico durante os carregamentos, nenhuma mudança na estrutura das amostras foi detectada, usando a técnica de difratometria de raios—X.

Em ambiente seco foi verificado que, durante o carregamento, o potencial na superfície da amostra alcançava valores altos quando comparado aos obtidos em ambiente úmido. Verificou-se também, que as amostras apresentavam enrugamento, característicos de materiais poliméricos. As mudanças ocorridas devido ao carregamento foram detectadas pela técnica de raios-X, confirmando a mudança de estrutura para  $\alpha_p$ . O comportamento ferroelétrico das amostras na fase  $\alpha_p$ , foi identificado pela curva de evolução do potencial de superfície, onde se avalia a quantidade de polarização ferroelétrica adquirida. As mudanças de estrutura e das propriedades elétricas em ambiente seco foram irreversíveis.

## ABSTRACT.

The constant current corona triode was used for charging  $\alpha$ -PVDF samples and monitoring their surface potential buildup during poling. It is shown that the method allows one to obtain the polar  $\alpha_p$  form of PVDF from the non-polar  $\alpha$ -form and also to analyse electrical characteristics of both forms.

The experimental results obtained with samples under humid conditions show a similar behaviour for positive and negative corona. There is an initial steep increase in the surface potential which then increases passing through a maximum value, and decreases until a steady state is reached. The maximum values attained are not sufficiently high to attain electric fields of around 1.5MV/cm required for causing a phase change from  $\alpha$  to  $\alpha_p$ . Furthermore, no change in the structure of the samples is noted in X-ray diffractograms.

For measurements carried out under dry conditions, on the other hand, the sample surface potential attain much higher values. The samples become wrinkled after being submitted to these high electric fields (>1.5MV/cm), and this is characteristic of ferroelectric materials. The change to  $\alpha_p$  form samples is confirmed by the structural changes exhibited in X-ray diffractograms. The ferroelectric behaviour of the  $\alpha_p$  samples is further identified by the surface potential buildup, from which the remanent polarization can be inferred. The structural as well as the electric changes caused by the corona charging are found to be irreversible.

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross" do Instituto de Física e Química de São Carlos, há vários anos vem pesquisando as propriedades elétricas de polímeros. Dentre os polímeros estudados, o polifluoreto de vinilideno, comumente abreviado por PVDF ou PVF<sub>2</sub>, vem recebendo mais atenção nos últimos anos, por ser um polímero que apresenta um enorme potencial de aplicações em transdutores. O interesse no PVDF surgiu em 1969 quando Kawai<sup>1</sup> descobriu sua alta atividade piezoelétrica e dois anos mais tarde, Bergman e colaboradores<sup>2</sup> e Nakamura e Wada<sup>3</sup>, descobriram sua atividade piroelétrica. Por ser o PVDF um polímero ferroelétrico, um material flexível, possuir baixa densidade e ser facilmente produzido, inúmeros pesquisadores intensificarem seus estudos visando um melhor conhecimento deste polímero.

Sabe-se que o polímero PVDF apresenta quatro estruturas cristalinas muito bem definidas, as quais são conhecidas na literatura como: fase  $\alpha$ (alfa não polar) ou II, fase  $\beta$ (polar) ou I, fase  $\gamma$ (polar) ou III e a fase  $\delta(\alpha_p = alfa polar)$  ou IV (neste trabalho será usada a notação  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma \in \alpha_p$ ). Das quatro fases, a mais interessante é a fase  $\beta$  por ser altamente polar e portanto, a que apresenta as maiores atividades piezo e piroelétrica. Além disso, o PVDF apresenta uma característica interessante que é a conversão entre as fases, por exemplo: a fase  $\alpha_p$  pode ser obtida a partir da fase  $\alpha$  por aplicação de campo elétrico da ordem de 1.5MV/cm e com campos acima de 5MV/cm pode-se obter a fase  $\beta$ a partir da fase  $\alpha$ .

Pela aplicação de campo elétrico usando a técnica de descarga corona, Davis e colaboradores<sup>4</sup> observaram a transição da fase  $\alpha$  para a  $\alpha_p$ . Em outros trabalhos<sup>5,6</sup>, também usando descarga corona, detectou-se que se pode obter transições da fase  $\alpha$  para a  $\beta$ . Com a aplicação de campo elétrico<sup>7,8</sup> a temperaturas da ordem de 100°C, também se observaram mudanças de  $\alpha$  para  $\alpha_p$ . Em todos os trabalhos, as mudanças nas estruturas foram detectadas usando a técnica de raios-X. No entanto, os autores que

usaram a técnica de corona não controlaram o processo de polarização, fato este que pode ser relevante para o objetivo desejado.

A técnica do triodo de corona com corrente de carga constante<sup>9</sup> é uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros por permitir durante a polarização: i) manter constante a corrente de carga e ii) medir a evolução do potencial de superfície em função do tempo. Por simples inspeção da curva do potencial contra o tempo pode-se observar o comportamento ferroelétrico de uma amostra pois ela cresce rapidamente no início do carregamento, atinge um valor constante (patamar) durante um certo tempo e depois volta a subir. Esse patamar é associado à orientação dipolar do material durante o processo de polarização<sup>10</sup>. A técnica permite, além de estudar o comportamento elétrico de polímeros (por exemplo polarização ferroelétrica e condução), verificar que ocorrem mudanças tanto reversíveis como irreversíveis do PVDF. Recentemente<sup>11</sup> mostrou-se que das medidas do potencial de superfície e da corrente de carga pode-se obter a curva de histerese dielétrica do polímero.

Neste trabalho propõe-se estudar o comportamento elétrico do PVDF na fase  $\alpha$  e investigar a transição da fase  $\alpha$  para a  $\alpha_p$ , usando a técnica do triodo de corona. As mudanças ocorridas durante a polarização do material serão confirmadas pela técnica de difratometria de raios-X. O interesse em estudar as fases  $\alpha$  e  $\alpha_p$  surgiu pelo fato de que as suas propriedades elétricas são praticamente desconhecidas.

## CAPÍTULO II – POLIFLUORETO DE VINILIDENO – PVDF

### 21 – Introdução

Será apresentado neste capítulo um resumo sobre as estruturas do PVDF, de modo a facilitar a compreensão dos resultados que serão mostrados nos capítulos IV e V. No entanto, não se discutirá aqui a estrutura da fase  $\gamma^{13}$ , já que ela foge ao interesse deste trabalho.

No item 2.2 discute-se a estrutura molecular e os possíveis tipos de conformação molecular. Nos itens 2.3 a 2.5 faz-se um resumo geral sobre as estruturas cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\alpha_p$ , mostrando os difratogramas de cada uma delas. No item 2.6 comenta-se resumidamente como se pode obter uma estrutura cristalina, a partir da forma padrão, denominada fase  $\alpha$ .

#### 2.2 – Estrutura molecular do PVDF.

A cadeia macromolecular do PVDF consiste da repetição de unidades -CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, seu peso molecular é da ordem de  $10^5$ , correspondendo a 2000 unidades monoméricas e seu comprimento médio é de aproximadamente  $0,5\mu$ m. Esse polímero geralmente se cristaliza com estrutura esferulítica. Os esferulitos são compostos por lamelas que, durante o processo de cristalização, crescem radialmente a partir de um ponto comum. A figura 2.1 mostra a estrutura esferulítica e no destaque três lamelas. O material consiste de 50% de lamelas cristalinas, que são da ordem de 100Å de espessura e podem atingir até 10 $\mu$ m de comprimento. As lamelas estão embebidas numa fase amorfa com propriedades de um líquido super-resfriado acima de T<sub>g</sub> (temperatura vítrea do material<sup>14</sup>) que para o PVDF é próximo de -50°C.





As moléculas do PVDF podem apresentar várias conformações (arranjo espacial dos átomos de carbono ao longo da cadeia). Dentre as possíveis conformações das ligações carbono-carbono tem-se: a trans(T), a gauche(G) e a gauche menos( $\overline{G}$ ), as quais são mostradas na figrura 2.2a. No caso do PVDF as conformações moleculares conhecidas são do tipo TT, TGTG e T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G, as quais são mostradas na figura 2.2b.



Figura 2.2 – (a) Conformações estáveis para as ligações carbono-carbono, (b) Esquemas das conformações moleculares TT, TGTG e  $T_3GT_3G$  possíveis para o  $PVDF^{10}$ .

 $2.3 - Fase \alpha$ 

A fase  $\alpha$  do PVDF é a mais comum e pode ser facilmente obtida pela cristalização após fusão e resfriamento do material<sup>15</sup>. Na figura 2.3 mostra—se um difratograma de uma amostra na fase  $\alpha$ . A amostra foi preparada em laboratório pelo processo de pressão e a seguir resfriada rapidamente a temperatura ambiente. Pelo difratograma nota-se que ocorrem picos para os ângulos  $(2\theta)$  iguais a 17.9, 18.4, 20.1, 25.8, 33.2, 36.2, 37.4 e 41 (esses valores são dados em graus) referentes as reflexões dos planos (100), (020), (110), (120), (130), (200), [(040) e (210)] e (220), respectivamente.



Figura 2.3 – Intensidade de difração em função do ângulo de incidência dos raios-X, para uma amostra de PVDF na fase  $\alpha$ . A curva da figura foi amplianda a partir de 25<sup>0</sup>. Referência [25].

As primeiras investigações sobre a estrutura cristalina desta fase começaram em 1966, quando Lando e colaboradores<sup>16</sup> identificaram a célula unitária. A partir daí surgiram vários trabalhos nos quais os autores procuravam estabelecer qual o tipo de conformação das moléculas, o grupo espacial e os parâmetros de rede da estrutura.

A conformação proposta por Doll e Lando<sup>17</sup> foi a do tipo TGTG, identificada através da técnica de difração de raio-X. Posteriormente, Hasegawa e colaboradores<sup>18</sup> encontraram uma conformação TGTG distorcida (ângulos de rotação internos, T = 179<sup>°</sup>

6

e G = 45°), sendo que os planos que passam pela cadeia molecular coincidem com os planos que passam pela rede. Na figura 2.4 mostra-se duas fotografias tiradas do modelo físico proposto para esta conformação. No modelo de Doll e Lando<sup>17</sup> os átomos estavam ligados a dois grupos espaciais:  $P2_1(C_2^2)$  e  $P_1(C_1^1)$  e no modelo com conformação TGTG distorcida, de Hasegawa e Colaboradores<sup>19</sup>, (como visto na figura 2.4) os átomos estão arranjados de acordo com o grupo espacial  $(P2_1/c)(C_{2h}^5)$ .



Figura 2.4 – Vistas em perspectiva de uma cadeia na conformação  $\alpha$ . Os átomos de flúor são indicados pela letra F, os circulos em branco representam os átomos de hidrogênio e os átomos carbono estão intercalados entre os átomos de flúor e hidrogênio. Referência [34].

Depois destas e outras investigações<sup>20-23</sup>, Bachmann e Lando<sup>24</sup>, confirmaram que a conformação correta é a TGTG distorcida; no entanto, eles mostraram que a conformação pertence ao grupo espacial P2cm e não aos grupos  $[P2_1(C_2^2) e P_1(C_1^1)]^{17} e [(P2_1/c)(C_{2h}^5)]^{19}$ .

Foi encontrado que a estrutura da fase  $\alpha$  apresenta célula unitária com simetria



Figura 2.5 – Célula unitária do PVDF fase  $\alpha$ , (a) estrutura determinada por Bachman e Lando<sup>24</sup>, a linha sólida representa uma forma de empacotamento da cadeia e a linha quebrada refere-se a outra. H representa os átomos de hidrogênio e F os átomos de fúor. (b) célula unitária projetada no plano ab, as setas indicam os momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia<sup>12</sup>. Os círculos grandes representam os átomos de fúor, os círculos pequenos os átomos de carbono e os de hidrogênio são omitidos na figura.

ortorrômbica com parâmetros de rede dados por:

a=0.496nm b=0.964nm c=0.462nm

e com todos os ângulos iguais a  $90^{\circ}$  ( $\alpha = \beta = \gamma$ ), como mostrado na figura 2.5 (a). Os dois tipos de empacotamento da cadeia molecular são desenhados pela linha sólida e pela linha quebrada, e possuem a mesma probabilidade de ocupar cada posição na estrutura molecular. Na figura 2.5 (b) mostra—se a célula unitária (vista no plano ab), onde as

8

setas na figura indicam a orientação do momento de dipolo. Observa—se que o momento de dipolo resultante é nulo; temos portanto um material não polar, fato este que é devido ao empacotamento antiparalelo das cadeias.

2.4 – FASE β.

A fase  $\beta$  é a mais importante estrutura cristalina do PVDF. Esta estrutura pode ser obtida facilmente por deformação mecânica (item 2.6) a partir de filmes na fase  $\alpha$ 



Figura 2.6 – Difratogramas de raios–X para amostras de PVDF na fase  $\beta$ . O difratograma I corresponde a uma amostra que sofreu um estiramento uniaxial da fase  $\alpha$ . O difratograma II, após um estiramento biaxial da fase  $\alpha$ , na qual as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  estão presentes. Retirado da referência [10].

Na figura 2.6 mostra-se dois difratogramas de raios-X característicos desta estrutura. O difratograma I que corresponde a uma amostra de PVDF na fase  $\beta$ , obtida após um estiramento uniaxial de cerca de 4 vezes a 70°C de um filme na fase  $\alpha$ , mostra um pico intenso em 2 $\theta$  igual 20.58° e um ombro perto de 18°, o qual pode ser devido à existência de uma pequena parte na fase  $\alpha$ . No entanto o que se nota é uma estrutura predominantemente  $\beta$ . O difratograma II que corresponde a uma amostra de PVDF biaxialmente estirada a partir da fase  $\alpha$ , apresenta picos em 2 $\theta$  iguais a 17.96°, 18.6°, 20.22° e 20.9°. Comparando-se esses resultados com os da amostra  $\alpha$  (ver figura 2.3) nota-se que a amostra biaxialmente estirada, possui em sua estrutura cristalina uma mistura das fases  $\alpha \in \beta$ .



Figura 2.7 – Célula unitária do PVDF- $\beta$ . (a) segundo o modelo de Hasegawa e Colaboradores<sup>18</sup>. H representa os átomos de hidrogênio e F representa os átomos de fúor. (b) projeção no eixo c, as setas indicam a orientação dos dipolos. Os círculos grandes representam os átomos de fúor, os círculos pequenos os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio são omitidos.

A estrutura da fase  $\beta$  foi determinada por Hasegawa e colaboradores, usando a técnica de difração de raios—X<sup>18</sup> e por cálculos da energia potencial<sup>19</sup>. Foi encontrado que esta estrutura possui uma célula unitária pseudo—hexagonal (esta estrutura é diferenciada de uma hexagonal verdadeira por um desvio menor que 1%.). A estrutura pseudo—hexagonal é mostrada na figura 2.7(a) e os parâmetros de rede são dados por:

a = 0.858nmb = 0.491nmc = 0.256nm

e pertence ao grupo espacial Cm2m. Como pode ser visto na figura 2.7 (a) a fase  $\beta$  se arranja numa conformação trans-planar (zig-zag), com ligeiras deflexões de 7<sup>o</sup> entre os grupos - CF<sub>2</sub> (ora para a direita ora para a esquerda). Isto ocorre devido ao fato de o raio de Van der Waals dos átomos de flúor (0.270nm) ser maior que a distância c (eixo da cadeia 0.256nm). Na figura 2.7 (b) mostra-se a projeção no plano ab da célula unitária, onde as setas indicam a unidade polar. Cada unidade polar corresponde no vácuo com um momento de dipolo de  $\mu = 7 \times 10^{-30}$ Cm (2.1 Debyes). Nota-se que as cadeias são paralelas ao eixo c da célula unitária, resultando num cristal não-centrosimétrico. Desta maneira os dipolos moleculares na fase  $\beta$  estão inteiramente alinhados numa única direção de modo que geram uma grande polarização espontânea. Assim, somando todas as unidades polares no volume da célula unitária (figura 2.7(b)) encontra-se uma polarização por unidade de volume dada por:

$$P_{o} = 2\mu_{v}/abc = 130 \text{ mC/m}^{2},$$

onde a, b e c são as constantes de rede..

O modelo físico da conformação  $\beta$  pode ser visto melhor na figura 2.8 que mostra duas vistas em perspectiva desta conformação.



Figura 2.8 – Vistas em perspectiva da conformação  $\beta$ . F representam os átomos de flúor, os circulos em branco representam os átomos de hidrogênio e os átomos de carbono estão intercalados entre os átomos de flúor e hidrogênio. Referência[34].

 $2.5 - Fase \alpha_p$ 

Davis e colaboradores<sup>4</sup> e Naegele e colaboradores<sup>25</sup> foram capazes de induzir (por aplicação de campo elétrico), em amostras na fase  $\alpha$ , uma inversão do momento de dipolo normal à direção c (eixo da cadeia). Pela técnica de difração de raios-X, eles mostraram que as reflexões observadas correspondem ao mesmo espaçamento interplanar da fase  $\alpha$ , mas diferem em intensidades. Após esses resultados terem sido obtidos, deram-se início as investigações desta nova estrutura cristalina<sup>26-28</sup>, denominada fase  $\alpha_p$  (alfa polar).

A estrutura cristalina da fase  $\alpha_p$ , mostrada na figura 2.9 foi identificada por Bachmann e colaboradores<sup>29</sup>, usando a técnica de difração de raios—X.



SERVIÇO

25C



Figura 2.9 – Célula unitária da fase  $\alpha_p$  do PVDF<sup>29</sup>.(a) Projeções nos planos ab e bc. H represeta os átomos de hidrogênio, F representa os átomos de fúor e os círculos em branco representam os átomos de carbono. (b) Projeção no plano ab da célula unitária, as setas indicam a direção dos momentos de dipolo perpendiculares ao eixo da cadeia. Os círculos grandes representam os átomos de fúor, os círculos pequenos representam os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio são omitidos.

A figura 2.9 (a) mostra a célula unitária projetada no plano ab; nota-se que os vetores momento de dipolo estão apontando todos na mesma direção. A figura 2.9 (a), vista no plano bc, mostra os dois tipos de empacotamento estatístico da cadeia, ou seja, estão todas orientadas para cima ou para baixo (como pode ser visto pelas linhas pontilhadas e pelas linhas sólida). A célula unitária é composta por duas cadeias cujos momentos de dipolo normais a c (eixo da cadeia) são paralelos. Esta estrutura possui simetria ortorrômbica com constantes de rede dadas por: a=0.496nm b=0.964nm c=0.462nm

e pertence ao grupo espacial P2<sub>1</sub>cn. A conformação da cadeia é do tipo TGTG idêntica à conformação da fase  $\alpha$ .

Na figura 2.9 (b) mostra-se a célula unitária projetada no plano ab, onde as setas indicam a unidade polar. Cada unidade polar corresponde no vácuo um momento de dipolo  $\mu = 7 \times 10^{-30}$ Cm (2.1 Debyes). Observa-se que os momentos de dipolo estão apontando todos na mesma direção, indicando que a estrutura possui um momento de dipolo resultante que caracteriza uma estrutura polar. Somando todos os momentos de dipolo no volume da célula unitária encontra-se uma polarização por unidade de volume dada por:

$$P_{o} = 2\mu_{v}/abc = 65 \text{ mC/m}^{2},$$

onde a, b e c correspondem aos parametros de rede da célula unitária. Vê-se que o valor de  $P_o$  para a fase  $\alpha_p$  é metade do valor da fase  $\beta$ .

#### 2.5.1 – Difratograma de raios–X para o PVDF na fase $\alpha_p$ .

Na figura 2.10 mostra-se os difratogramas de raios- $X^{25}$ , referentes a uma amostra de PVDF na fase  $\alpha$  (linha sólida), igual ao da figura 2.3, e na fase  $\alpha_p$  (linha tracejada). O difratograma da fase  $\alpha_p$  foi obtido após a amostra na fase  $\alpha$  sofrer a ação de um campo elétrico de 1.5MV/cm por 3h a 24°C. Observa-se na figura 2.10 que as posições dos picos permanecem inalteradas em relação ao difratograma da fase  $\alpha$ , e nota-se que existe uma grande redução nas intensidades referentes aos planos (100) e (120) e um aumento de intensidade nos planos (110) e (200) enquanto nos planos (020) e

(130) as intensidades não se alteram. Esses picos são característicos da fase  $\alpha_p$ .



Figura 2.10 – Difratogramas característicos das estruturas do PVDF na fase  $\alpha$  e  $\alpha_p$ . A curva da figura foi ampliada a partir de 25<sup>°</sup> foram ampliados. Espectro retirado da referência [25].

## 2.6 - Conversão das formas cristalinas do PVDF.

Conforme foi discutido nos itens anteriores o PVDF pode ser encontrado em quatro formas cristalinas. A fase  $\alpha$  é a mais comum, visto que o material normalmente se cristaliza nesta fase. As outras formas podem ser obtidas a partir da fase  $\alpha$ , utilizando—se vários processos, como é mostrado esquematicamente no diagrama da figura 2.11.

O diagrama da figura 2.11 indica que se pode obter a fase  $\beta$  a partir da fase  $\alpha$  de



Figura 2.11 – Diagrama esquemático dos vários processos possíveis para interconversão das formas cristalinas do PVDF. P = Pressão, T = Temperatura, E = Campo Elétrico, DMF = Dimetilformamida, DMA = Dimetilacetamida, DMSO =Dimetilsulfóxido, MCB = Monoclorobenzeno. Retirado da referência [34].

várias maneiras, sendo a mais simples e a mais usada a aplicação de uma deformação mecânica. O estiramento mecânico uniaxial e biaxial causa uma das transições mais importantes no PVDF, ou seja, obtém—se a fase  $\beta$  que é altamente polar<sup>16,30</sup>, cujos filmes são comumente usados em aplicações piezoelétricas. Outra forma de se obter a transição da fase  $\alpha$  para a  $\beta$  é por meio de aplicação de campo elétrico. Tal transição foi obtida por Luongo<sup>31</sup> usando um campo de polarização de 300kV/cm; contudo, campos muito mais altos são usualmente requeridos<sup>4</sup>. Posteriormente, transições da fase  $\alpha$  para  $\beta$  e  $\alpha$  para  $\alpha_p$  foram registradas por Southgate<sup>6</sup> e por Das-Gupta e Doughty<sup>5,32</sup>. Os dados de raios-X de Das-Gupta e Doughty<sup>32</sup> mostraram claramente a transição de fase com campos de polarização de 2MV/cm.

Pelo diagrama da figura 2.11 observa-se que a única maneira conhecida de se obter uma transição da fase  $\alpha$  para  $\alpha_p$  (alfa polar) é através de aplicação de campo elétrico. Davis e colaboradores<sup>4</sup> induziram a transição da fase  $\alpha$  para  $\alpha_p$  após a amostra sofrer a ação de um campo elétrico de 1.25MV/cm, resultados confirmados por Banik e colaboradores<sup>28</sup> e por Newman e colaboradores<sup>33</sup>.

Maiores informações sobre as transições mostradas no diagrama da figura 2.11 podem ser obtidas no livro "Developments in Crystalline Polymers — 1", capítulo 5 por Andrew J. Lovinger<sup>34</sup>.

SERVICO DE

## CAPÍTULO III – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

## 3.1 Introdução

Descreve-se aqui as técnicas experimentais usadas para o estudo do polímero PVDF na fase  $\alpha$ . A ênfase principal será dada à técnica do triodo de corona com corrente de carga constante<sup>9</sup>, desenvolvida no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross". A técnica está mostrando ser uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades elétricas dos polímeros e vem recebendo aperfeiçoamentos que visam melhorá-la ainda mais. A outra técnica utilizada no trabalho foi a difração de raios-X, através da qual se pode obter informações sobre a estrutura do PVDF e observar as mudanças de fase quando o mesmo sofre um processo de polarização pela técnica do triodo de corona.

No item 3.2 faz-se um apanhado geral sobre as propriedades de descarga corona. No item 3.3 mostra-se as grandezas medidas pela técnica do triodo de corona com corrente de carga constante, a montagem experimental da técnica e discute-se o seu princípio de funcionamento. No item 3.4 discute-se o procedimento utilizado nas medidas realizadas em ambiente seco. Finalmente, no item 3.5, descreve-se a preparação das amostras.

#### 3.2 – Descarga corona.

O interesse no estudo da descarga corona vem do fato de ela ter amplas aplicações na indústria, como por exemplos: filtros eletrostáticos<sup>35</sup>, eletrofotografia<sup>36</sup>, termoeletretos<sup>37</sup>, deposição de cargas em dielétricos<sup>38</sup>, tratamento de superfícies dos mais diversos materiais, produção de ozônio, tratamento de água, sistema de impressão, detectores e muitas outras. No entanto, existem descargas coronas indesejáveis como aquelas que ocorrem em linhas de transmissão e em antenas. O nome corona é oriundo da similaridade entre a luminescência da descarga e a corona do sol, que só é vista durante eclipses totais. A descarga corona também é produzida pela natureza, entre nuvens eletricamente carregadas causando os raios e trovões em uma tempestade.

A descarga corona é uma descarga elétrica estável que ocorre entre dois eletrodos (por exemplo ponta-plano) submetidos a uma alta diferença de potencial elétrico. Para que ocorra a descarga é necessário o aparecimento de elétrons que são agentes ionizantes eficazes, pois transferem toda energia cinética para as moléculas quando colidem inelasticamente (ionizando-as ou excitando-as). Além disso, existe o vento corona<sup>39</sup> que é produzido pela transferência de momento mecânico durante as colisões. Mostra-se na figura 3.1 as regiões características da descarga corona; região de ionização e a região de condução dos íons. A primeira região é perto da ponta, chamada de região de ionização ou região luminescente (região de campo elétrico alto), onde ocorrem as colisões para a produção dos íons, a segunda região chamada de região de condução (campo baixo) onde os íons, agora termalizados, são arrastados pelas linhas de campo em direção ao outro eletrodo.

A ionização por colisão de elétrons é responsável pelo mecanismo primário da produção de íons. Entretanto, para que a descarga se auto mantenha, a produção de elétrons, responsável pela ionização, deve ser realimentada. Isto ocorre por um ou mais dos seguintes processos:

1 – Impactos dos íons positivos contra o cátodo que retira elétrons.

2 – Emissão fotoelétrica do cátodo por radiação ultravioleta do gás.

3 – Fotoionização do gás por radiação U.V.

Um descrição mais detalhada da descarga corona pode ser encontrada nas referências (40 e 41).

19



Figura 3.1 – Regiões Características da descarga corona.

Alguns estudos sobre os tipos de íons presentes na corona positiva e negativa são encontrados na literatura. Para a corona positiva, Shahin<sup>42</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  $(H_20)_n H^+$ , sendo que a maior quantidade de íons ocorre para n=6. Quando a concentração de água no ar é menor que  $10^{-1}$  moles%, começam a aparecer íons hidratados do tipo  $(NO^+)(H_20)_n$  e  $(NO_2^+)(H_20)_n$  onde n varia de 0 a 3. Para concentração de água de 1.7 x  $10^{-2}$  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°C, sendo que a tensão de água de 1 moles% são formados íons negativos do tipo  $O_2^-(H_20)n$ , e  $HCO_3^-(H_20)n$ . n = 1 à 5 e na mesma concentração, são formados íons positivos do tipo  $H_30^+(H_20)n$ , com n = 1 à 7, esses resultados comparados com os obtidos por Shahin<sup>42</sup> são semelhantes.

3.3 – Triodo de corona com corrente de carga constante.

Quando se começou a utilizar a descarga corona, para carregar superfícies de isolantes, não se tinha qualquer controle sobre o potencial de superfície da amostra, a corrente de carga e tampouco sobre a uniformidade da deposição das cargas. Um dos primeiros avanços conseguidos, para o estudo das propriedades elétricas dos isolantes, foi conseguido colocando uma grade metálica entre a ponta e o plano (sistema ponta-grade-plano, denominado por Triodo de Corona). Com o uso do triodo passou-se a ter controle do potencial de superfície após o carregamento, (o potencial da grade é, em módulo, o potencial na superfície do isolante no fim do processo de deposição dos íons). Moreno e Gross<sup>44</sup> introduziram aperfeiçoamentos no triodo para medir simultaneamente a corrente de carga e o potencial de superfície da amostra, durante e após o processo de carregamento por corona. Além disto, foi utilizada uma grade especial que permitiu também controlar a uniformidade da deposição das cargas. Outro melhoramento que permitiu a utilização prática do sistema foi o carregamento da amostra com corrente constante, introduzido por Giacometti e Gross<sup>45</sup>. Uma descrição da evolução dos métodos de corona, para o estudo de dielétricos, fogem dos objetivos deste trabalho e pode ser encontrado nas referências (10 e 44).

3.3.1 – Conceitos básicos do trido de corona.

As grandezas medidas pela técnica do triodo de corona, para o estudo dos polímeros, são a corrente de carga e a evolução do potencial de superfície. Define-se a corrente de carga I(t) como sendo o fluxo dos íons que chega à superfície da amostra. Quando as cargas são depositadas num isolante qualquer, elas produzem entre as

superfícies da amostra (assumindo uma geometria planar, isto é, L <<  $\sqrt{A}$ ), uma diferença de potencial V<sub>g</sub>(t), definida como sendo o potencial de superfície da amostra. Em circuito aberto, V<sub>g</sub>(t) é dado por:

$$V_{s}(t) = -\int_{0}^{L} E(x,t) dx \qquad 3.1$$

onde E(x,t) é o campo elétrico na amostra, como mostrado no diagrama da figura 3.2. A amostra possui uma espessura L, permissividade elétrica  $\epsilon$ ; P(x,t) é a polarização elétrica no interior da amostra, x é a distância que varia desde o eletrodo de medida até a superfície da amostra,  $0 \le x \le L$ .



Figura 3.2 – Desenho esquemático da amostra de isolante com espessura L e àrea A; carregada por um "feixe" de ions.

A corrente total que atravessa a amostra é dada por:

$$I(t) = I_{c}(x,t) + A \frac{\partial}{\partial t} D(x,t)$$
 3.2

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

$$D(x,t) = \epsilon E(x,t) + P(x,t)$$
 3.3

onde P(x,t) representa as polarizações lentas da amostra e a constante dielétrica  $\epsilon$  corresponde as outras polarizações que são supostas instantâneas (polarizações eletrônica, iônica,...).

Substituindo a equação 3.3.na equação 3.2 e integrando em x, de 0 a L, obtém-se

$$I(t) = \overline{I}_{c}(t) + C \frac{d}{dt} V_{s}(t) + (A/L) \frac{d}{dt} \int_{0}^{L} P(x,t) dx \qquad 3.4$$

onde  $\overline{I}_c = (l/L) \int_0^L I_c(x,t) dx$  é a corrente de condução média e  $C = (\epsilon A/L)$  é a capacitância da amostra.

Nos casos em que o isolante não é polar P(x,t)=0, a equação 3.4 torna-se,

$$I(t) = \overline{I}_{c}(t) + C \frac{d}{dt} V_{s}(t). \qquad 3.5$$

O caso mais simples, é aquele em que não ocorre injeção de cargas da superfície para o volume do material. Neste caso, a corrente de condução média é nula, portanto,

$$I(t) = C \frac{d}{dt} V_{s}(t). \qquad 3.6$$

No triodo de corona com corrente constante, mantém-se I(t) constante no tempo e igual a I<sub>o</sub>. Portanto, pela equação 3.6, nota-se que para uma amostra sem injeção e sem polarização o potencial de superfície deve subir numa razão constante, ou seja,  $dV_s(t)/dt = I_o/C$ . Este resultado pode ser notado diretamente da curva do potencial  $V_s(t)$  em função do tempo. No caso de haver injeção de cargas, a corrente de condução é diferente de zero e a subida do potencial deve ocorrer com uma razão menor, uma vez que da equação 3.5 tem-se:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} \mathrm{V_{s}(t)} = (\mathrm{I_{o}} - \overline{\mathrm{I}_{c}})/\mathrm{C}$$

ou seja, o termo  $I_c/C$  deve ser subtraido do valor  $I_o/C$ . Desta maneira, para uma amostra de capacitância C, a curva limite será sempre a reta determinada pela inclinação  $I_o/C$ . Saliente-se que se não houvesse o controle da corrente de carga, ela e o potencial de superfície seriam dependentes do tempo; portanto, não seria possível distinguir de forma simples, após uma interpretação dos gráficos, a existência de processos de injeção de carga no material.

3.3.2 – Montagem experimental do triodo de corona com corrente constante.

A figura 3.3 mostra esquematicamente a montagem experimental do triodo de corona com corrente de carga constante. O sistema consiste basicamente de três elementos: i) ponta metálica onde é gerada a descarga corona, ii) o suporte sobre o qual é colocada a amostra a ser estudada e iii) a grade metálica, que serve para controlar o potencial de superfície e a uniformidade de carga na superfície da amostra. As fontes V<sub>c</sub> (Alpha III – Brandenburg) e V<sub>g</sub> (Monroe Electronics – Coronatrol – modelo 152) operam no modo corrente constante. A fonte V<sub>g</sub> de tensão DC faz a alimentação do potencial da grade, usando como sinal de realimentação a corrente de carga ( $I_o$ ) que atravessa o volume da amostra (que é a grandeza a ser mantida constante no tempo). A fonte V<sub>c</sub> de tensão DC gera a descarga corona na ponta e é mantida flutuando em relação à voltagem da grade por conveniência prática. A corrente de carga ( $I_o$ ) é monitorada por um eletrômetro (Keithley, modelo 610 – C) (isolado da terra). A função do cilindro metálico e sua fonte de polarização é formar uma lente eletrostática para otimizar a distribuição da densidade de corrente que chega à superfície da amostra. A amostra

24



Figura 3.3 – Diagrama esquemático do triodo de corona, mostrando-se as fontes de tensão  $V_c$  para polarização da ponta corona P;  $V_{ci}$  do cilindro  $C_i$ ; e  $V_g$  da grade G; um amperímetro (modelo AS-100D) para medir corrente de corona  $I_c$ ; um eletrômetro (Keithley – mod. 610 C) para medir a corrente de carga,  $I_o$ ; um registrador (ECB) para registrar a evolução do potencial, R; o suporte de amostra, SA; e a placa PP. As unidades estão em milimetros.

colocada sobre o suporte de medida contém um eletrodo central e um anel de guarda. A

corrente de carga  $I_0$  é aquela coletada pelo eletrodo central. O anel de guarda evita que correntes superficiais venham interferir na corrente medida no eletrodo central. A ponta de corona, a grade e o suporte de amostra, estão montados de forma que as distâncias ponta-grade (d<sub>1</sub>) e grade-suporte de amostra (d<sub>2</sub>) possam ser ajustadas. Durante as medidas os valores usados para essas distâncias foram 50mm e 3mm respectivamente.

3.3.3 – Príncipio de funcionamento do triodo com corrente constante.

Com a finalidade de compreender melhor o funcionamento do sistema de triodo de corona com corrente de carga constante, mostra—se na figura 3.4 um diagrama esquemático representando as partes de maior interesse do sistema.

A região I, acima da grade, corresponde ao espaço em que há o transporte dos ions gerados na ponta de corona. Na região II, entre a grade e amostra, é estabelecida a corrente que será responsável pela carga da amostra. As grandezas elétricas que definem o transporte das cargas na região II são o campo elétrico  $E_g$ , a densidade de corrente J(t), a densidade de ions  $\rho_g(x)$ , a diferença de potencial  $V_g$  aplicada à grade e a distância d entre a grade e a superfície da amostra. A ponta de corona é uma fonte pontual de corrente, e as grandezas podem depender da posição radial do sistema. Por simplicidade, assume—se que J independe da posição radial R, como descrito na referência 46.

Para o transporte dos fons na região II a expressão da corrente J(t) é descrito nas referências 46 e 47 e é dada por:

$$J(t) = -\frac{1}{d} \int_{L}^{L+d} \left[ v + \mu E_g(x,t) \right] \rho_g(x,t) dx + \frac{\epsilon_o}{d} \frac{d}{dt} \left[ V_g(t) - V_g(t) \right]$$
 3.7

26
onde  $V_s(t)$  é o potencial da amostra,  $\mu$  a mobilidade dos íons no ar e v a velocidade do gás (associado ao vento de corona). Desta expressão vê-se que se a diferença de potencial

$$V_{g}(t) - V_{s}(t) = V_{\rho}$$
 3.8

for mantida constante no tempo, tem—se uma corrente J(t) estacionária, ou seja independente do tempo. Isto ocorre uma vez que, terminado o transiente de estabelecimento da carga espacial dos ions ( $\approx$  1mseg, para V<sub>g</sub> = 100 Volts e d<sub>2</sub> = 3mm), o campo elétrico E<sub>g</sub> e a densidade de cargas  $\rho_g$  serão independentes do tempo. Assim vê—se da equação (3.7) que J(t) é constante no tempo. De forma inversa, se tivermos uma corrente de carga constante no tempo, teremos uma diferença de potencial V<sub> $\rho$ </sub> constante no tempo.



Figura 3.4 – Diagrama esquemático das regiões do triodo de corona.  $E_{g}(x,t)$  é o campo elétrico,  $\rho_{g}(x,t)$  a densidade de carga espacial iônica, I(t) a corrente medida; L a espessura da amostra, d a distância grade-amostra e  $\epsilon_{0}$  a permissividade do vácuo.

No triodo de corona mantém-se a corrente de carga constante usando uma fonte de corrente para controlar o valor de  $V_g$  e com isso faz-se com que o valor de  $V_\rho$  se mantenha constante. Isso significa que a tensão da grade  $V_g$  deve "acompanhar" o potencial de superfície da amostra para manter constante durante o processo de carga o valor de  $V_{\rho}$ , e consequentemente a corrente de carga.

3.3.4 – Determinação do potencial de superfície.

Como o sistema opera com corrente de carga constante, durante todo o processo de carga o valor de  $V_{\rho}$  é mantido constante. Portanto, se  $V_{\rho}$  for conhecido pode-se determinar o valor do potencial de superfície na amostra. Da equação 3.8 pode-se escrever

$$V_{g}(t) = V_{g}(t) - V_{\rho} \qquad 3.9$$

Portanto para a medida do potencial torna—se necessário saber previamente qual o valor de  $V_{\rho}$  nas diversas configurações de utilização do sistema. O valor de  $V_{\rho}$  depende da corrente de corona, da polaridade, das distâncias ponta—grade e grade—suporte de amostra, da umidade do ar e do valor da corrente de carga  $I_{o}$ . O valor de  $V_{\rho}$  pode ser determinado sempre antes da realização de cada medida ou a partir das curvas de calibração do sistema<sup>9</sup>,  $J_{o}$  versus  $V_{\rho}$ . Em geral, neste trabalho usou—se o valor de  $V_{\rho}$ obtido antes das medidas. Inicialmente ajusta—se o valor da corrente de carga  $I_{o}$ , sem utilizar a amostra no suporte. Assim, tem—se  $V_{g}(t) = 0$ , portanto, da equação 3.8 o valor de  $V_{\rho}$  é igual ao valor da tensão  $V_{g}$  aplicada na grade.

Como  $V_{\rho}$  é dependente da corrente de corona  $I_c$ , a qual poderá sofrer variações durante um processo de carregamento longo, toma—se o cuidado de manter  $I_c$  constante

com o uso de uma fonte de corrente (veja seção 3.3.2). Este procedimento evita variações de  $V_{\rho}$  durante o processo de carregamento.

3.4 – Procedimento utilizado para controlar medidas em ambiente seco

Para se conseguir uma atmosfera com um valor de umidade baixo usou-se silica no interior do sistema de medida. Na figura 3.5 é mostrado, de forma muito simplificada um desenho em corte do sistema experimental. A sílica é armazenada na parte inferior do sistema e após colocar a amostra o mesmo é fechado, aguardando-se um tempo da ordem de 5 mimutos antes de começar o carregamento.



Figura 3.5 — Desenho simplificado mostrando um corte do sistema experimental, usado nas medidas com baixa umidade.

A técnica de difratometria de raios—X é uma ferramenta poderosa para detectar alterações estruturais em polímeros. Os difratogramas foram obtidos através do difratômetro de raios—X marca Rigaku Rotaflex — modelo RU 200B (raios—X mono energéticos, Cuk $\alpha$ ,  $\lambda = 1.542$  Å), do grupo de Cristalografia do IFQSC — USP. Esta técnica foi utilizada para detectar a mudança estrutural do polímero PVDF na fase  $\alpha$ após a aplicação de um campo elétrico na amostra. Um bastidor foi adaptado para ser usado tanto no sistema triodo de corona como no difratômetro, evitanto com isso, contatos físicos com a amostra e permitindo, em geral, fazer a polarização com corona e obter os difratogramas de raios—X sem causar danos na amostra.

Foge aos objetivos deste trabalho transcrever os conceitos gerais desta técnica, pois trata—se de uma técnica já conhecida na literatura, como citado nas referências (48 e 49).

#### 3.6 – Preparação de amostras

As amostras de PVDF utilizadas foram adquiridas junto à Bemberg Folien GmbH, de origem alemã na forma de filme originalmente na fase  $\alpha$ , com espessura de 20 $\mu$ m. As amostras são cortadas em formato circular. Antes de serem usadas, deposita—se em uma de suas superfícies, por evaporação em vácuo, um eletrodo central e um anel de guarda, ambos de alumínio.

Para facilitar o manuseio durante as medidas, prende-se a amostra num bastidor para mantê-la suficientemente estirada, como mostrado na figura 3.6 (a). A superfície sem metalização é exposta diretamente ao feixe de fons gerados pela ponta de corona. A



Figura 3.6 – (a) Amostra presa ao bastidor com o contato metálico na parte inferior e em (b) o suporte de polarização. As unidades estão em milmetros.

superfície que contém o eletrodo central (eletrodo de medida com área  $A = 2.27 \text{cm}^2$  e o anel de guarda ficam em contato direto com o suporte de amostra (SA) do triodo de corona (item 3.3.2), conforme é mostrado na figura 3.6 (b).

# CAPÍTULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM AMBIENTE UMIDO.

#### 4.1 - Introdução.

Os resultados experimentais que serão apresentados neste capítulo mostram o comportamento elétrico do PVDF na fase  $\alpha$ , em ambiente úmido, através da curva de evolução temporal do potencial de superfície, quando as amostras são submetidas ao carregamento utilizando a técnica do triodo de corona com corrente de carga constante. Será investigado durante o processo de carregamento, além do comportamento elétrico na fase  $\alpha$ , a possibilidade de mudança de estrutura da fase  $\alpha$  para a fase  $\alpha_p$  provocada pelo campo elétrico na amostra.

A maior dificuldade encontrada durante as medidas foi a falta de reprodutibilidade. Como será mostrado no decorrer deste capítulo, cada processo de carga provoca alterações no comportamento elétrico. Após muitas dificuldades conseguiu-se identificar o comportamento geral do material, quando submetido a polarizações sucessivas ou com polaridades diferentes. Como será visto no final deste capítulo, o modelo teórico usado para explicar qualitativamente o comportamento elétrico do PVDF na fase  $\alpha$ , não prevê a grande diversidade de resultados das experiências, porém de modo geral concorda com alguns deles.

4.2 – Detalhes Experimentais.

As medidas de carregamento em ambiente úmido, com polaridade positiva ou negativa, foram realizadas em ambiente com umidade relativa em torno de 50-60% e

temperaturas próximas de 22°C. No sistema experimental foram mantidas fixas as distâncias entre a ponta e a grade (50mm), entre a grade e o suporte de medida (3mm) e a corrente de corona  $|I_c| = 10\mu$ A. Usando-se o triodo de corona com os parâmetros geométricos especificados acima obtém-se uma boa uniformidade na deposição dos íons sobre a amostra, sendo possível carregar as amostras com densidade de corrente entre 5 e  $100nA/cm^2$  (ver capítulo III para definição destes parâmetros experimentais). A técnica de difratometria de raios-X, é utilizada para detectar possíveis mudanças estruturais ocorridas durante o processo de carregamento.

As medidas com as amostras  $\alpha$  foram realizadas usando os seguintes procedimentos:

- No primeiro carregamento usou-se amostras no estado em que foram recebidas do fabricante (que chamaremos de virgem);
- 2) A mesma amostra é submetida a vários processos de carregamento;
- 3) As recargas foram feitas em duas situações diferentes: logo após o primeiro carregamento e após a amostra ficar armazenada por alguns dias. Nas recargas imediatas o potencial após a primeira carga foi neutralizado por uma descarga corona de polaridade oposta.

Os resultados experimentais serão apresentados na seguinte sequência:

- a) Comportamento das amostras quando carregadas com corona positiva;
- b) Comportamento das amostras quando carregadas com corona negativa;
- c) Comportamento com inversão da polaridade da corrente.

4.3 – Comportamento elétrico das amostras carregadas com corona positiva.

4.3.1 – Dependência com a corrente – amostras virgens.

As curvas de evolução temporal do potencial de superfície para amostras virgens, carregadas com corona positiva, mostradas na figura 4.1, indicam que se pode descrever um comportamento geral para as curvas. Elas apresentam um salto inicial rápido, continuam a subir numa taxa mais lenta até alcançar um potencial máximo e a partir daí começam a decair até atingir um regime estacionário, que varia de amostra para amostra. Da curva I verifica—se que para densidade de corrente pequena  $(8.8 nA/cm^2)$  a subida do potencial não apresenta um crescimento tão acentuado quanto as obtidas com correntes maiores, ou seja, apresenta um salto no inicio do processo de polarização e a partir deste valor começa a evoluir lentamente até alcançar um valor máximo e então, decai lentamente para o regime estacionário (não mostrado na figura). A amplitude do salto inicial parece depender da densidade de corrente de carga e, além disso o potencial no regime estacionário tem um valor menor que o salto inicial. Observou-se que ao desligar a corrente de carga o potencial na amostra decai rapidamente para um valor próximo de 50 Volts, com um tempo da ordem de 5 minutos. As curvas da figura 4.1, são um exemplo da falta de regularidade dos resultados. Elas mostram que não existe uma dependência entre a densidade de corrente e o potencial máximo, pode-se ver também que existe um cruzamento entre elas. Por exemplo, para tempo de carga menor que 1400 segundos a curva de  $45nA/cm^2$  está acima da curva de  $60nA/cm^2$  e  $75nA/cm^2$  e ambas tendem ao mesmo valor no regime estacionário. Em medidas com a mesma densidade de corrente, em amostras virgens, notou-se que elas apresentaram valores diferentes para o salto inicial, para o potencial máximo alcançado e para o regime estacionário. Portanto, fica díficil obter a reprodutibilidade exata das curvas. Entretanto, todas elas apresentam o mesmo comportamento característico (salto inicial, subida lenta e decaimento até o estado estacionário).



Figura 4.1 – Comportamento das amostras "virgens" polarizadas com corona positiva. As curvas I, II, III IV e V, correspondem a densidades de corrente de carga  $J_o$ iguais a 8.8, 27.6, 45, 60 e 75nA/cm<sup>2</sup>.

## 4.3.2 – Comportamento elétrico das recargas sem descanso.

Foi observado que após um processo de polarização, o potencial na superfície da amostra decaia rapidamente para um valor pequeno num tempo da ordem de 5 minutos. Com isso, era de se esperar que numa recarga após um tempo de descanso de algumas dezenas de minutos a curva do potencial deveria ser parecida com a curva da primeira carga. Porém, como mostra a figura 4.2 tal comportamento não foi observado. Inicialmente foi feito um carregamento com uma densidade de corrente  $J_o = +47.2nA/cm^2$  (curva I) até alcançar o regime estacionário em uma amostra virgem. Após um tempo de descanso da ordem de 30 minutos e o cancelamento do potencial residual, a amostra foi novamente carregada com a mesma densidade de corrente (curva II). Nota-se que a curva II, não apresenta o mesmo comportamento da curva I, ou seja, ela evolui rapidamente para o valor alcançado no final da curva I, e a partir daí permanece constante no tempo.



Figura 4.2 – Comportamento elétrico da amostra para polarizações sucessivas (sem descanso), com corona positiva.  $J_o = +47,2nA/cm^2$ . Curvas I (amostra virgem) e a curva II a recarga.

4.3.3 – Comportamento elétrico nas recargas com descanso.

Se uma amostra após ser carregada, for armazenada por um período relativamente longo comparado ao tempo de carga e ao tempo de descanso das medidas do item 4.3.2, poder-se-ia esperar que um novo carregamento, nas mesmas condições, resultasse no mesmo comportamento da curva II mostrada na figura 4.2. Porém, como é mostrado na figura 4.3 não se observa tal fato. Nota-se claramente da figura que existe uma diferença no potencial máximo alcançado em cada curva. A curva I mostra a evolução do potencial da amostra virgem. Na segunda carga, curva II, após 5 dias de descanso, o potencial evolui numa taxa maior atingindo um valor máximo maior que na curva I. Na terceira carga, curva III, após 6 dias de descanso da segunda carga, o potencial cresce numa taxa ainda maior em comparação com a curva II. Nota-se também que todas as curvas tendem no final, para um mesmo valor de potencial. Esse resultado indica que durante o período em que a amostra ficou armazenada, houve um processo irreversível no comportamento elétrico da amostra. Nas curvas II e III da figura 4.3 observa-se que o formato das quedas durante o decaimento do potencial são semelhantes, e pode-se dizer ainda que, quanto maior for a taxa de subida do potencial, maior é a taxa de decaimento.

Foram realizadas várias medidas variando-se o tempo de descanso. Os resultados observados, que não serão mostrados aqui, indicam que a partir de 2 dias já começa a aparecer uma subida maior no potencial. Para períodos menores foi notado o mesmo comportamento para todas as curvas subsequentes à primeira, ou seja, o formato das curvas são semelhantes a curva II mostrada na figura 4.2 (recarga sem descanso). Os resultados parecem indicar que o aumento do potencial máximo nas recargas depende do tempo de descanso e não do número de recargas. No entanto, não significa que quanto maior for o periodo de descanso maior será o valor do potencial máximo.



Figura 4.3 – Influência das recargas com descanso, com a mesma densidade de corrente,  $J_o = + 47,2nA/cm^2$ . A medida da curva II foi realizada após 5 dias de descanso em relação a curva I (amostra virgem). A medida da curva III foi realizada após 6 dias de descanso em relação a curva II.

4.4 – Comportamento elétrico das amostras carregadas com corona negativa.

4.4.1 – Dependência com a corrente – amostra virgem.

A figura 4.4 mostra a evolução do potencial de superfície em função do tempo quando as amostras são carregadas com diferentes densidades de correntes. Da figura se observa que todas as curvas apresentam o mesmo comportamento. No início tem-se um salto rápido e a seguir continua a subir numa taxa mais lenta até alcançar um valor máximo e, a partir deste valor, o potencial começa a decair atingindo o regime estacionário. Observa-se que mesmo para uma densidade de corrente baixa  $J_o = -13nA/cm^2$  (curva I) a curva de potencial não se comporta como no caso de uma amostra virgem carregada com corona positiva (figura 4.1, curva I); aqui o comportamento é semelhante as outras curvas, apenas o potencial máximo é menor. Nota-se também que o potencial estacionário é sempre maior que o valor do salto inicial (ao contrário do que acontece com a corona positiva).

Uma diferença clara, entre as duas polaridades é com relação aos valores máximos do potencial quando as amostras sofrem a primeira carga (amostras virgens). Nas positivas, figura 4.1, os valores de potencial atingidos, da ordem de 400 à 500 volts, são inferiores aos valores alcançados nas amostras polarizadas com corona negativas, que são da ordem de 1000 à 1300 volts, figura 4.4.



Figura 4.4 – Dependência da polaridade negativa com a densidade de corrente. As curvas I, II, III e IV correspondem a  $J_o$  iguais a 13: 27.6; 35.4; 44 e 47.3nA/cm<sup>2</sup>.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC

Como se pode ver na figura 4.4, também não existe uma relação clara da dependência entre a densidade de corrente e o potencial máximo; por exemplo, a curva III  $(J_o = -35.4nA/cm^2)$  apresenta um valor máximo maior que a curva IV  $(J_o = -44nA/cm^2)$ . Estes resultados mostram que na corona negativa também não existe uma boa regularidade dos resultados.

## 4.4.2 - Comportamento elétrico das recargas - sem descanso.

Nas amostras polarizadas com corona negativa o valor do potencial no regime estacionário é maior que no caso das amostras polarizadas com corona positiva, mas após desligar a corrente de carga observa—se que o potencial também decai para valores pequenos. Assim, espera—se observar o mesmo comportamento da recarga com corona positiva (figura 4.2). Após completar a primeira carga de uma amostra virgem (curva I da figura 4.5), espera—se 30 minutos e então cancela—se o potencial residual. Confirma—se que na segunda carga, curva II da figura 4.5, o potencial evolui rapidamente para o valor do potencial final da primeira carga e permanece constante no tempo. Portanto, verifica—se que tanto para a corona positiva como para a negativa o comportamento elétrico observado nas recargas é similar.



Figura 4.5 – Comportamento do potencial entre polarizações sucessivas sem descanso,  $J_0 = -39,6nA/cm^2$ . Curva I (amostra virgem) e a curva II a recarga.

#### 4.4.3 – Comportamento elétrico das recargas – com descanso.

No item 4.3.3 mostrou-se que nas recargas com descanso existe um aumento gradativo no valor do potencial nas amostras polarizadas com corona positiva. Desta forma era de se esperar que um comportamento similar fosse observado nas amostras polarizadas com corona negativa.

A figura 4.6 mostra três curvas para uma amostra carregada com a mesma densidade de corrente,  $J_0 = -47.2 nA/cm^2$ . A medida II foi realizada após 6 dias de descanso em relação a I e a medida III foi realizada após 6 dias de descanso em relação a II. As curvas I, II e III apresentam o mesmo comportamento, no entanto, na segunda



polarização (curva II) o potencial máximo é menor que na primeira carga (curva I), o mesmo acontecendo com o valor atingido na terceira polarização (curva III) em relação à segunda carga (curva II). Variando-se o tempo de descanso, os resultados indicam que para períodos menores que 2 dias de descanso o comportamento observado é semelhante ao mostrado na figura 4.5, curva II. A partir de 3 dias de descanso, notou-se que o formato da curva é parecido com o da curva I (figura 4.5), e, mesmo para um período da ordem de 30 dias, a amostra nunca alcança o mesmo valor de potencial máximo da carga anterior. Nas medidas realizadas notou-se que sempre ocorre um decréscimo no valor do potencial máximo alcançado nas recargas independente do tempo de descanso (nas positivas que sempre ocorre um aumento gradativo no valor do potencial máximo). Pela figura, nota-se que os potenciais no regime estacionário não tendem para o mesmo valor, ao contrário do que foi observado com a corona positiva (figura 4.3).

42

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA 4.5 – Comportamento elétrico das amostras com inversão da polaridade – sem descanso.

Para se tentar compreender melhor as mudanças no comportamento elétrico nas recargas usou-se o procedimento de recarregar as amostras com inversão de polaridade da corrente. A figura 4.7 mostra as duas curvas obtidas deste procedimento. A curva I corresponde a uma polarização com corona positiva (amostra não virgem) e a II com corona negativa, imediatamente após o cancelamento da carga superficial positiva. Observa-se que, no início da segunda polarização, o potencial cresce rapidamente até alcançar um determinado valor, permanece constante durante um certo tempo (o qual será chamada de patamar), volta a crescer até um valor máximo e, a partir deste valor, começa a decair até atingir o estado estacionário.



Figura 4.7 – Comportamento elétrico da amostra com recarga sucessiva,  $|J_0| = 47.2 nA/cm^2$ . A curva I (amostra não virgem) corresponde a polarização com corona positiva. Curva II, polarização com corona negativa.

A figura 4.8 mostra as curvas em que uma amostra (não virgem) sofre primeiro uma polarização côm corona negativa (curva I) e imediatamente após o cancelamento do potencial de superficie, uma recarga com corona positiva (curva II). Nota—se também, o patamar na curva II, cujo comprimento é sistematicamente maior do que o da figura 4.7. Em outras amostras, polarizadas nas mesmas condições, (positiva ou negativa), observou—se que comprimento do patamar varia de amostra para amostra.



Figura 4.8 – Comportamento elétrico da amostra com recarga sucessiva,  $|J_0| = 47.2 nA/cm^2$ . A curva I corresponde a polarização com corona negativa. Curva II corresponde a polarização com corona positiva.

Apesar de ter-se mostrado os resultados para amostras não virgens (que já sofreram polarizações anteriormente), o mesmo resultado é válido quando se realiza polarizações sucessivas com inversão da polaridade usando, na primeira carga, amostras virgens.

Com o propósito de se entender melhor qual a origem do patamar mostrado nas

figuras 4.7 e 4.8, usou-se um procedimento de interromper o processo de carga em pontos distintos, indicados na figura 4.9 (e imediatamente, após o cancelamento da carga superficial, inverte-se a polaridade da corrente). Para isso, foram usadas quatro amostras virgens nas quais os processos de carga foram interrompidos nos pontos A, B, C e D mostrados na figura 4.9. Os resultados observados são mostrados na figura 4.10 nas curvas A, B, C e D. Vê-se claramente que o patamar só fica bem definido quando todo o processo de carregamento é completado, isto é, o aparecimento pode ser associado ao fenômeno que determina o decaimento do potencial durante o processo de carga.



Figura 4.9 – Curva da evolução do potencial para uma amostra polarizada com corona negativa.  $J_o = -44nA/cm^2$ . Os pontos A, B, C e D indicam os instantes nos quais o processo de carga foi interrompido.



Figura 4.10 – (A) corresponde a curva da inversão da polaridade da corrente no ponto A da figura 4.9. (B) idem para o ponto B. (C) idem para o ponto C. (D) idem para o ponto D. Todas as medidas foram realizadas com  $J_o = + 44nA/c m^2$ .

Foi mostrado para filmes com propriedades ferroelétricas, como o  $\beta$ -PVDF(10), a que existência de um patamar na curva do potencial é atribuída à reorientação dos dipolos de maneira que, o patamar que aparece pode ser atribuído a uma polarização ferroelétrica adquirida pela amostra durante a primeira carga (curva I). Como será discutido a seguir, será mostrado que o patamar obtido com as amostras na fase  $\alpha$  não é devido a uma polarização ferroelétrica. 4.6 – Comportamento elétrico das amostras polarizadas com inversão da polaridade – com descanso.

Como foi descrito no item 4.5, após a inversão da polaridade sem descanso, aparece um patamar na curva do potencial, o qual em princípio pode ser associado à polarização ferroelétrica adquirida pela amostra durante a primeira carga. Para verificar se essa polarização era permanente, foi realizada a inversão da polaridade após a amostra ficar armazenada por 11 dias. Na figura 4.9, a curva I mostra a primeira carga



Figura 4.11 – A curva I corresponde a carga com corona positiva e a curva II a carga com corona negativa. Entre I e II a amostra ficou armazenada 11 dias.  $|J_0| = 47.0 nA/cm^2$ .

(amostra virgem) com  $J_0 = 47.0 nA/cm^2$  e a curva II a recarga com  $J_0 = -47.0 nA/cm^2$ . Nota-se que não aparece o patamar como aqueles mostrados nas figuras 4.7 e 4.8 (sem

47

SERVIÇO DE L

MACAO - IFOSC

descanso). Portanto, este resultado indica que a polarização elétrica adquirida durante a primeira carga relaxou no tempo, e consequentemente não se trata de uma polarização ferroelétrica, pois caso fosse, deveria aparecer nessas recargas com descanso. Nas medidas realizadas notou—se que a partir de 3 dias de descanso já não se observa mais o aparecimento do patamar.

4.7 – Difratograma de raios–X.

Para verificar se houve alguma mudança estrutural das amostras usou-se a técnica de difratometria de raios-X. Foram tirados difratogramas de várias amostras antes e após o processo de carregamento. Os resultados mostraram sempre difratogramas idênticos, confirmando que não houve mudanças na estrutura da amostra (independente do valor da corrente de carga e da polaridade). Esses resultados já eram de se esperar uma vez que os valores dos potenciais alcançados nas amostras não foram suficientes para gerar um campo elétrico capaz de provocar mudanças estruturais (o campo elétrico para induzir uma transformação de fase é da ordem 1.5MV/cm [4]). Tem-se assim a indicação de que os efeitos que ocorrem no comportamento elétrico das amostras durante um processo de polarização não podem ser atribuídos a mudança da fase  $\alpha$  para a  $\alpha_p$  e sim uma alteração no comportamento elétrico da fase  $\alpha$ .



Figura 4.12 — Difratograma de raio—X, mostrando o espectro característicos das amostras do tipo  $\alpha$  usadas nas medidas.

4.8 – Conclusão dos resultados experimentais.

Foi possível concluir que as amostras polarizadas com corona positiva ou negativas, apresentam sempre o mesmo tipo de comportamento geral (salto inicial, aumento do potencial até um valor máximo e decaimento para um regime estacionário). Com base nestes aspectos, pode-se dizer que os comportamentos são reprodutíveis.

O salto inicial nas curvas do potencial a primeira vista parece ser inusitado. Medidas da taxa de subida do potencial para tempos pequenos indica que ela é determinada pela capacidade elétrica da amostra. Por exemplo, para  $J_{\rho} = 44nA/cm^2 e$  $C = 1.3 \times 10^{-9}$ F, obtem-se uma taxa de 76 volts/s. Foi observado que os valores do potencial no regime estacionário das amostras polarizadas com corona positiva são menores que os encontrados para as amostras polarizadas com corona negativa.

Verificou-se que na primeira carga as amostras carregadas com corona positiva o potencial de superfície atinge valores máximos no intervalo de 400 à 500 volts. Contudo, nas recargas subsequentes, com descanso esse valor do potencial máximo aumenta gradativamente. Nas amostras polarizadas com corona negativa, observa-se que o potencial na primeira carga atinge valores no intervalo 1000 à 1300 volts e nas recargas subsequentes ele diminui. Entretanto, observa-se que, se no final do processo de polarização for cancelado e a amostra for recarregada sem descanso, a curva de potencial cresce rapidamente para o valor final da primeira carga e continua constante. Os resultados das medidas com descanso mostram que amostra sofre processos irreverssiveis no seu comportamento e nas recargas sem descanso conclui-se que a amostra relaxa lentamente no tempo.

Foi observado o aparecimento de um patamar nas recargas sem descanso com inversão da polaridade. Este patamar está associado com a queda na curva do potencial durante a carga, isto é, ele só aparece de forma evidente se for esperado o potencial atingir o valor estacionário. Porém, o patamar não pode ser atribuido a uma polarização ferroelétrica, pois como foi visto ele desaparece após um periodo de descanso da amostra de 4 dias.

4.9 – Modelo teórico para explicar os resultados experimentais.

Das características gerais das curvas de potencial, resumidas na seção anterior, propõe—se aqui um modelo teórico para explicar os resultados. Os cálculos apresentados aqui objetivam apenas mostrar que é possível reproduzir a forma destas curvas

experimentais através de um modelo relativamente simples. Este trabalho de explicação e ajuste dos resultados experimentais deverá ser continuado pelo aluno de mestrado do Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross", Gerson Minami, cuja dissertação deverá também tratar deste problema.

Considere-se, inicialmente, um dielétrico ideal, onde só existe polarização dielétrica instantânea; neste caso a corrente total é dada por:

$$J_{o} = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t}$$
 4.1

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica e E o campo elétrico. Como o potencial é dado por:

$$V = \int_0^L E(x,t) dx \qquad 4.2$$

no regime de corrente constante, o potencial cresce, segundo a equação 4.1, linearmente com o tempo. Porém quando o potencial começa a atingir valores altos, a corrente de condução começa a desempenhar um papel importante. Considerando—se a corrente de condução a equação 4.1 deve ser substituída por:

$$J_{o} = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \mu \rho E \qquad 4.3$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores e  $\rho$  é a densidade volumétrica de carga livre. A equação 4.3 dá um potencial que cresce linearmente no início da curva enquanto E ainda é pequeno mas depois o termo  $\mu\rho E$  faz com que o potencial suba numa taxa menor até alcançar um regime estacionário.

Apesar desse modelo explicar o começo da subida do potencial, não descreve bem a curva depois do salto inicial e tampouco a queda no potencial após atingido o valor máximo. Para melhorar o modelo, considerou—se uma polarização rápida P<sub>r</sub>, com o que foi possível alterar a subida rápida, pois ela atrasa a subida do potencial. Com isto a corrente deve ser escrita como:

$$J_{o} = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \mu \rho E + \frac{\partial P}{\partial t}^{r}$$

$$4.4$$

No regime de corrente constante, a equação 4.4 faz com que a taxa de crescimento do potencial, que antes era dominada totalmente pela carga espacial, seja menor devido ao último termo da equação anterior. Com esse termo, a curva teórica deve apresentar o formato da curva experimental até alcançar o potencial máximo.

Apesar de a equação 4.4 explicar a curva do potencial até o valor máximo ela não justifica a queda. Para tentar reproduzir melhor teoricamente um perfíl da curva experimental, notou-se que era necessário um termo na equação anterior que agisse a partir de um determinado tempo de modo a fazer com que o potencial apresentasse um decaimento até um valor estacionário. Com esse intuito, foi inserida uma polarização lenta,  $P_1$ , de forma que a equação 4.4 passasse a ser escrita como:

$$J_{o} = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \mu \rho E + \frac{\partial P}{\partial t} t + \frac{\partial P}{\partial t} t \qquad 4.5$$

No regime de corrente constante o potencial deve evoluir, segundo a equação 4.5, de modo a reproduzir o formato da curva experimental.

4.9.1 – Formulação do modelo.

O modelo proposto considera simetria planar, carga espacial e polarizações lenta e rápida.

As equações que descrevem o problema são:

$$\epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t)$$
4.6

$$J_{o} = \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \mu \rho(x,t) E(x,t)$$
4.7

$$P(x,t) = P_r(x,t) + P_l(x,t)$$
4.8

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{t}}^{\mathbf{r}} = \frac{\chi_{\mathbf{r}} \mathbf{E} - \mathbf{P}_{\mathbf{r}}}{\tau_{\mathbf{r}}}$$
 4.9

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{l}}{\partial \mathbf{t}}^{l} = \frac{\chi_{l} \mathbf{E} - \mathbf{P}_{l}}{\tau_{l}}$$
 4.10

Nas equa es acima E(x,t) representa o campo elétrico, P(x,t) a polarização,  $\rho(x,t)$  a densidade volumétrica de carga livre,  $J_o$  a densidade de corrente de carga,  $\mu$  a mobilidade dos portadores,  $\epsilon$  a constante dielétrica,  $P_r(x,t)$  a polarização rápida,  $P_l(x,t)$  a polarização lenta,  $\chi_r \in \chi_l$  as susceptibilidades, determina a quantidade de polarização com o campo e  $\tau_r \in \tau_l$  as constantes de relaxação das polarizações rápida e lenta.

A equação 4.6 é a equação de Poisson e a equação 4.7 a da corrente total. As equações 4.9 e 4.10 descrevem polarizações do tipo Debye, onde  $\tau_r$  deve ser pequeno e  $\tau_1$  deve ser grande para se obter o comportamento verificado experimentalmente.

Para resolver o sistema de equações anteriores, foi utilizado o método das diferenças finitas<sup>50</sup>.

4.9 2 – Resultados obtidos.

Utilizando o modelo acima foi possível simular qualitativamente alguns dos resultados obtidos. As maiores dificuldades encontradas, foram a reprodutibilidade ruim dos resultados e a falta de conhecimento sobre os parâmetros que aparecem nas equações, pois não existem na literatura valores que possam ser tomados como referência. Sendo assim, os parâmetros foram escolhidos de modo a ajustar a curva teórica com a experimental, considerada como referência. O valor de  $\epsilon$  foi obtido da subida inicial da curva de V<sub>s</sub>(t), a corrente total J<sub>o</sub> é um dado experimental e o valor de  $\tau_1$  foi inicialmente estimado determinando—se a constante de tempo de queda da curva do potencial.

#### 4.9.2.1 – Ajuste de uma curva negativa.



Figura 4.13 – Ajuste entre a curva experimental (linha pontilhada) e a teórica (linha contínua).  $J_o = -47.0 nA/cm^2$ ,  $\mu_{-} = 6 \times 10^{-12} cm^2/V.s$ ,  $\epsilon = 13$ ,  $\tau_1 = 4 \times 10^3 s$ ,  $\tau_r = 40s$ ,  $\chi_r = 1.8 \times 10^{-11} C/Vcm e \chi_1 = 1.4 \times 10^{-10} C/Vcm$ .

| SERVIÇO | ĐE | BIBLIOTECA E | INCORMA | ÇÃÓ | - IFQSC |
|---------|----|--------------|---------|-----|---------|
|         | -  | floi         | CA      |     |         |

Na figura 4.13 mostra-se o ajuste da curva experimental de uma amostra polarizada com corona negativa (esta medida foi escolhida como referência para a análise). A curva pontilhada corresponde à experimental e a continua à teórica. Este ajuste indica que o modelo prevê uma boa concordância com o resultado experimental. Deve-se lembrar que os resultados das medidas não são reprodutíveis e por isso, não se teve a preocupação de obter um ajuste perfeito da curva. O objetivo é, com este modelo teórico simples, explicar qualitativamente a evolução do potencial de superfície das amostras de PVDF na fase  $\alpha$ .

#### 4.9.2.2 – Recargas sem descanso.

Outro resultado das medidas que pode ser simulado pelo modelo, é o caso das recargas sem descanso. A figura 4.14 mostra as duas curvas obtidas simulando a primeira carga (curva I) e uma recarga nas mesmas condições (curva II). Inicialmente simula—se o primeiro processo de carregamento adotando como condição inicial  $P_1(x) = P_r(x) = \rho(x) = 0$ . Após isto simula—se um descanso da amostra sob a condição de circuito aberto  $(J_o = 0)$  durante 1000 segundos (adota—se como condição inicial os valores de  $P_1(x)$ ,  $P_r(x) e \rho(x)$  obtidos no final da primeira simulação (curva I)]. Terminado este processo, simula—se a recarga (curva II) usando os valores  $P'_1(x)$ ,  $P'_r(x) e \rho'(x)$  obtidos na condição de circuito aberto. Da figura nota—se o mesmo comportamento encontrado experimentalmente (figuras 4.2 e 4.5). Esse resultado era esperarado do modelo, pois o tempo de descanso é pequeno comparado com o tempo de relaxação  $\tau_1 = 4000$  segundos.



Figura 4.14 – Simulações das recargas com a mesma densidade de corrente sem descanso. A curva I corresponde ao primeiro processo de carga e a curva II o terceiro processo de carga.  $J_o = 47.2nA/cm^2$ ,  $\mu_+ = 6 \times 10^{-12} cm^2/Vs$ ,  $\epsilon = 13$ ,  $\tau_r = 40s$ ,  $\tau_l = 4000s$ ,  $\chi_r = 1.8 \times 10^{11} C/Vcm e \chi_l = 1.4 \times 10^{-10} C/Vcm$ .

## 4.9.2.3 - Diferentes polaridades.

Foi observado que as amostras virgens polarizadas com corona positiva (figura 4.1) o potencial de superfície nas amostras é menor do que nas polarizadas com corona negativa (figura 4.4). Se tentou simular este comportamento variando-se o valor da mobilidade, uma vez que, o valor da polarização não deve depender da polaridade da corrente de carga. A curva II da figura 4.15 é idêntica a mostrada na figura 4.13 e serviu como referência para a análise. A curva I foi obtida usando-se uma mobilidade 10 vezes maior do que a usada na negativa. Nota-se claramente pela curva I que ela não



Figura 4.15 – Mostra duas simulações de carga feita por computador para o caso de uma amostra polarizada com corona positiva (curva I) e para uma amostra polarizada com corona negativa (curva II).  $J_o = 47.2nA/cm^2$ ,  $\epsilon = 13$ ,  $\tau_r = 40s$ ,  $\tau_l = 4000s$ ,  $\chi_r = 1.8 \times 10^{-11} C/Vcm e \chi_l = 1.4 \times 10^{-10} C/Vcm$ .

apresenta o mesmo tipo de comportamento encontrado nas experiências (por exemplo o tempo gasto para o potencial atingir o valor máximo é bem menor que os observados nas medidas). Contudo, conseguiu—se um valor do potencial máximo e no regime estacionário próximos aos obtidos experimentalmente, e mostrados na figura 4.1

4.9.2.4 – Recargas com descanso.

Foi observado que para as amostras polarizadas com corona positiva com descanso (figura 4.3) ocorria um aumento gradativo no valor do potencial máximo e no caso das amostras polarizadas com corona negativa ocorria um decréscimo gradativo no valor do potencial máximo (figura 4.6). O modelo não prevê esses resultados diretamente, porém pode-se simula-los as duas situações variando o valor de  $\chi_r$ . Para conseguir simular o aumento do potencial na corona positiva foi necessário diminuir o valor de  $\chi_r$ . A curva I da figura 4.16 corresponde ao valor de  $\chi_r = 1.8 \times 10^{-11} \text{C/Vcm}$ , a curva II a  $\chi_r = 5 \times 10^{-12} \text{C/Vcm}$  e a curva III a  $\chi_r = 1 \times 10^{-12} \text{C/Vcm}$ . Para simular a diminuição do potencial nas amostras polarizadas com corona negativa é necessário aumentar o valor de  $\chi_r$  (esse resultado não é mostrado aqui).



Figura 4.16 – Simulação mostrando as curvas obtidas das amostras polarizadas com corona positiva com descanso.  $J_o = 47.2nA/cm^2$ ,  $\mu_+ = 6 \times 10^{-11} cm^2/V.s$ ,  $\epsilon = 13$ ,  $\tau_l = 4000s$ ,  $\tau_r = 40s \ e \ \chi_l = 1.4 \ x \ 10^{-10} C/Vcm$ . Os valores de  $\chi_r$  são dados na figura.

#### 4.9.2.5 - Análise do patamar.

Como foi mostrado no item 4.5, o aparecimento do patamar nas recargas é determinado pela queda do potencial durante a carga. Se atribuirmos o patamar a reorientação da polarização[] adquirida na queda é de se esperar que os valores da polarização, calculados na queda (com o auxílio do modelo) e pelo patamar[10], devem ser da mesma ordem. O valor da polarização adquirida durante o carregamento pode ser estimada a partir do valor estacionário da voltagem  $V_s$  e do valor de  $\chi_l$  usado no modelo teórico para ajustar a curva (considera-se que apenas a polarização lenta). Da equação 4.10 tem-se que no regime estacionário:

$$\mathbf{P_s} = \chi_l \mathbf{E_s},$$

onde  $E_s = V_s/L$ .

Usando que  $\chi_l = 1.4 \times 10^{-10}$ C/Vcm,  $V_s = 650$  Volts e L = 20 $\mu$ m tem-se que  $P_s$  = 474 mc/m<sup>2</sup>. (Estes valores são tomados da figura 4.13 que é uma curva de carga igual a curva experimental da figura 4.8 (curva I)).

Para se calcular, a partir do patamar da figura 4.8, curva II, o valor da polarização usa-se que [10]

$$P'_{s} = J_{o} \Delta t/2,$$

onde  $\Delta t$  é o comprimento do patamar (em unidades de tempo). O fator dois que aparece na equação acima, é devido o fato de haver uma reorientação de 180<sup>o</sup> na recarga com inversão da polaridade. Pela figura 4.8 tem-se  $\Delta t = 2400$  segundos. Desta forma, obtem-se o valor da polarização igual a  $P'_s = 566 \text{mC/m}^2$ .

Dos resultados  $P_s = 474 \text{mC/m}^2$  e  $P'_s = 566 \text{mC/m}^2$  vê-se que eles são muito

próximos, em acordo com as hipoteses iniciais que foram feitas. Entretanto, os valores encontrados são muito altos, fato este ainda não compreendido. Para se ter uma idéia deste valor lembra-se a polarização ferroelétrica do PVDF  $\beta$  [10] é P = 130mC/m<sup>2</sup>.

4.9.3 Discussão do modelo.

O modelo teórico proposto, talvez por sua simplicidade, não pode explicar todos os resultados experimentais. No entanto, através dele, alguns comportamentos qualitativos podem ser reproduzidos e suas possíveis causas identificadas.

Na curva de ajuste para uma amostra carregada com corona negativa, escolhida como curva de referência, o resultado previsto pelo modelo concorda com o observado experimentalmente, pois geral explica a evolução do potencial de superfície em função do tempo.

Nas recargas sem descanso, o modelo também mostrou coerência com os resultados. Porém, nas recargas com descanso, não foi possível com o modelo, ajustar diratamente os resultados encontrados. Entretanto, pode-se simulá-los variando-se o valor de  $\chi_r$ . Aumentando o valor de  $\chi_r$  foi possível reproduzir o comportamento das recargas com corona negativa e diminuindo o valor de  $\chi_r$  foi possível reproduzir o comportamento das recargas para a polaridade positiva.

O modelo também não prevê de forma adequada os resultados experimentais quando é variada a polaridade da corona. Se o modelo fosse consistente era de se esperar que apenas variando o valor da mobilidade deveria—se ajustar as duas curvas, fato este que não ocorre. Outro resultado não previsto pelo modelo é o aparecimento do patamar nas inversões de polaridade sem descanso. Da análise do modelo verificou—se que a polarização obtida durante o decaimento é compatível com o valor calculado pelo comprimento do patamar.

# CAPÍTULO V – EFEITO DA POLARIZAÇÃO NA FASE $\alpha_{p}$ .

### 5.1 – Introdução.

Como foi mostrado no capitulo anterior, nas medidas realizadas com atmosfera de ar, com 50-60% de umidade relativa, não foi possível provocar nenhuma mudança na estrutura do PVDF na fase  $\alpha$ . Os valores de potenciais alcançados durante o processo de carregamento não foram suficientes para gerar campo elétrico no interior da amostra capazes de induzir a mudança de estrutura.

Para se tentar alcançar valores de potenciais suficientemente altos para provocar a mudança de estrutura da fase  $\alpha$  para a fase  $\alpha$  polar, adotou-se a sistemática de colocar silica gel no sistema, de modo a baixar a umidade relativa da atmosfera ambiente dentro do sistema. Com o uso da sílica é possível se conseguiu uma atmosfera com umidade relativa da ordem de 10%. Os tipos de íons gerados na descarga corona<sup>52</sup> podem ser diferentes dependendo da atmosfera em que é gerada a descarga corona, com isso é de se esperar que para atmosfera com umidade baixa os íons gerados não são hidratados. (A descrição dos tipos de íons formados na descarga corona é dada no item 3.2). O tipo de íon parece ser importante pois verificou-se que as amostras carregadas em ambiente seco com corona positiva o potencial nas amostras do tipo  $\alpha$ -PVDF podem atingir valores muitos altos provocando a transição para a fase alfa polar.

No item 5.2 compara-se os resultados obtidos em ambiente seco e úmido e ainda discute-se a condição na qual ocorre a transição  $\alpha \rightarrow \alpha_p$ . Nos itens subsequentes mostra-se o comportamento elétrico das amostras na fase  $\alpha_p$ .

5.2 – Transição da fase  $\alpha$  para  $\alpha_{_{\rm D}}$  induzida por corona – Ambiente seco.

Na figura 5.1 mostra-se duas curvas da evolução do potencial para amostras virgens carregadas com corona negativa, usando a mesma densidade de corrente. A curva II corresponde a uma medida realizada em ambiente seco e a curva I em ambiente úmido. Pode-se ver que não existe uma mudança significativa no comportamento geral das curvas. Nota-se apenas que o potencial obtido em ambiente seco é maior do que o valor alcançado em ambiente úmido.



Figura 5.1 – Comportamento elétrico de filmes de PVDF na fase  $\alpha$ , carregados com corona negativa  $J_o = -44nA/cm^2$ . Curva I corresponde em ambiente úmido e a II em ambiente seco.

Na figura 5.2 mostra-se as curvas da evolução do potencial para amostras carregadas com corona positiva. Observa-se, agora, uma grande diferença entre os
carregamentos feitos em ambiente seco e úmido. A curva II, correspondente à medida realizada em ambiente seco, mostra uma taxa de crescimento do potencial bem maior que o obtida em ambiente úmido (curva I). Vê-se que o potencial da amostra evolui até atingir valores da ordem de + 5kVolts. Portanto, o campo elétrico no final do carregamento é da ordem de 2.5MV/cm o qual é suficientemente alto para induzir a transição de fase.

Como o potencial facilmente atinge valores muito altos, muitas vezes ocorre a ruptura da amostra. Para evitar este problema adotou-se a sistemática de desligar a corrente assim que o potencial alcançasse um valor da ordem de 4.0 kVolts, pois já se consegue um campo elétrico da ordem de 2MV/cm, o qual é o valor necessário para obter a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\alpha_{p}$ .



Figura 5.2 – Comportamento elétrico de filmes de PVDF na fase  $\alpha$ , carregados com corona positiva,  $J_o = 26nA/cm^2$ . A medida da curva I corresponde em ambiente úmido e II em ambiente seco.

5.2.1 – Difratograma de raios–X – Fase  $\alpha_{\rm p}$ .

Para verificar se os campos elétricos da ordem de 2MV/cm realmente provocam a transição da fase  $\alpha$  para a  $\alpha_p$  foram tirados dois difratogramas de raios—X, figura 5.3, um antes de a amostra ser carregada e outro imediatamente após o carregamento até o potencial de 4kVolts. Nota—se que os picos referentes aos planos de reflexão mudam de intensidade, porém, a posição dos mesmos permanece inalterada. Como pode ser visto existe um aumento de intensidade no plano de reflexão (110) e um decréscimo significante no plano de reflexão (100). Esses resultados são os mesmos citados na figura 2.10 do capítulo II; confirmando assim a transição nas amostras.



Figura 5.3 – Difratograma de raios–X para um filme de PVDF na fase  $\alpha$ . O difratograma I corresponde a amostra antes de ser polarizada. O difratograma II após a mesma ser polarizada em ambiente seco.  $J_o = 26nA/cm^2$ .



SERVICE DE

IFQ S

Para confirmar que a transição era irreversível, foi tirado um outro difratograma de raios—X 30 dias após a amostra ter sido polarizada. O difratograma obtido mostrou—se idêntico ao obtido imediatamente após a polarização, o que torna desnecessário mostrá—lo aqui.

5.3 – Comportamento elétrico de filmes na fase  $\alpha_{\rm D}$  em atmosfera normal.

Nesta seção será mostrado e discutido o comportamento ferroelétrico das amostras que sofreram transição de fase através da descarga corona positiva em ambiente seco e carregadas até um potencial da ordem de + 4kVolts.

Nas medidas realizadas, considera—se como primeira carga aquela realizada após a transição de fase. Todas elas foram realizadas com umidade relativa do ar em torno de 50 - 60%.

5.3.1 – Comportamento elétrico da fase  $\alpha_p$  com inversão da polaridade.

Na carga de uma amostra com corona negativa (polarizada anteriormente com corona positiva) é de se esperar que a evolução do potencial deva apresentar um patamar parecido com os obtidos nas amostras de PVDF na fase  $\beta$  [10]. A figura 5.4 mostra a evolução do potencial em função do tempo para uma amostra polarizada com uma densidade de corrente de carga  $J_o = -26.4nA/cm^2$  (12 dias após a primeiro carregamento com corona positiva). Nota-se que, no início do processo de polarização, o potencial de superfície apresenta um salto rápido, passa por valor constante no tempo (patamar de polarização) e, a partir deste valor, começa a crescer lentamente para um

regime estacionário. O patamar na curva ocorre quando os dipolos estão sendo reorientados, isto é, as cargas depositadas sobre a amostra estão sendo compensadas pela polarização. O intervalo de tempo no qual o potencial permanece constante é associado a polarização adquirida pela amostra. Este tipo de comportamento já era esperado, pois, como é conhecido, a fase  $\alpha_p$  é uma estrutura polar e por isso deve apresentar comportamento ferroelétrico.

O comprimento do patamar, observado nas medidas, possui uma certa variação de amostra para amostra. Essa variação pode estar relacionada à diferentes valores de polarização ferroelétrica adquirida durante a transição de fase ou ainda, por um efeito de condutividade. A condutividade pode causar uma perda de cargas através da amostra o que pode aumentar o comprimento do patamar.



Figura 5.4 – Amostra de pVDF na fase  $\alpha_p$  polarizado com corona negativa  $J_o = -26nA/cm^2$  (primeira carga após a transição).

5.3.2 – Comportamento do PVDF na fase  $\alpha_{\rm p}$  carregado com corona positiva.

A figura 5.5 mostra o potencial em função do tempo para uma amostra de PVDF na fase  $\alpha_p$ , polarizada com uma densidade de corrente  $J_o = 26.4nA/cm^2$  (após 30 dias da amostra ter sido convertida para a fase  $\alpha_p$ ). Da curva mostrada, nota-se que no início do carregamento o potencial apresenta um salto rápido, depois continua subindo numa taxa mais lenta até alcançar o valor máximo, a partir do qual começa a decair lentamente até atingir o regime estacionário. Este resultado é de se esperar pois como os dipolos já estavam orientados, o patamar correspondente ao chaveamento dipolar não ocorre.



Figura 5.5 – Amostra de PVDF na fase  $\alpha_p$  polarizada com corona positiva (primeira carga após a transição).  $J_o = 26.4 nA/cm^2$ .

Nota-se também da figura que o comportamento verificado aqui na amostra na fase  $\alpha_p$  é diferente daquele observado na fase  $\alpha$  e mostrados no capítulo IV. A curva de potencial não apresenta um decaimento tão intenso como o das amostras  $\alpha$ -PVDF.

Os resultados deste item também ajudam a confirmar que as amostras do tipo  $\alpha_{\rm p}$ -PVDF apresentam um comportamento ferroelétrico.

5.4 - Conclusão.

Como foi visto, com o uso da técnica do triodo de corona com corrente constante, foi possível obter a fase  $\alpha_p$  a partir da fase  $\alpha$  usando descarga corona positiva em atmosfera com baixa umidade. Verificou-se que existe uma dependência muito forte com a polaridade da corona com relação a umidade no sistema, o qual foi fundamental para se conseguir valores altos de potencial. Outro resultado, diga-se de passagem surpreendente, é que as amostras carregadas com corona negativa apresenta um comportamento que depende fracamente da umidade relativa da atmosfera. Esta diferença entre as polaridades pode ser explicada pelos tipos de íons gerados na corona. Para a descarga corona com polaridade negativa os íons predominantes, a pressão atmosfera, são do tipo  $O_3^-$ , OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e portanto, não dependem da existência de água. Por outro lado, na corona positiva os íons predominantes são do tipo  $NO^+(H_2O)$  e  $(NO_2^+)(H_2O)$  e portanto, dependem da existência de água. Portanto, poderia se concluir que a grande mudança no comportamento da subida do potencial nos carregamentos com corona positiva é devida aos diferentes tipos de íons em função da umidade. Poderia-se também concluir que os processos de injeção de cargas na amostra são muito dependentes do tipo de íon presente na descarga. Os processos envolvidos ainda não são bem compreendidos e merecerão um estudo mais detalhado no futuro.

A técnica permite identificar, durante o processo de polarização, o comportamento ferroelétrico por simples inspeção da curva de evolução do potencial. O

comportamento ferroelétrico é caracterizado basicamente pelo patamar de polarização (figura 5.4), que aparece numa recarga de sinal contrário. Pode-se fazer uma estimativa do valor da polarização ferroelétrica, a partir do patamar da figura 5.4 usando a relação discutida no capítulo anterior:

$$P = J_{\Delta} \Delta t/2 \qquad 5.1$$

Para a estimativa da polarização não se levará em consideração a corrente de condução que circula na amostra durante o tempo de chaveamento dos dipolos. Da figura 5.4 tem-se que  $J_o = -26nA/cm^2$  e  $\Delta t = 300$  segundos, que resulta da equação 5.1 uma polarização  $P = 39mC/m^2$ .

Pode-se também, estimar o compo coercivo, isto é, o campo elétrico para o qual começa a ocorrer o chaveamento dos dipolos da amostra. O valor deste campo é calculado pelo potencial do patamar, tendo sido encontrado um valor da ordem de 0.1MV/cm.

Os valores aqui encontrados para a polarização ferroelétrica e para o campo coercivo, são coerentes com os da literatura. Davis e colaboradores<sup>4</sup> encontraram que filmes de PVDF contendo predominantemente a fase  $\alpha$ , após serem polarizados, exibiram uma resposta piezoelétrica em torno da metade daquela obtida para filmes de PVDF na fase  $\beta$ . Giacometti e colaboradores<sup>53</sup>, mostraram que para o PVDF na fase  $\beta$  existem polarizações ferroelétricas de  $80\text{mC/m}^2$  (uniaxial) e  $110\text{mC/m}^2$  (biaxial) e campos coercivos de 0.55MV/cm (uniaxial) e 0.3MV/cm (biaxial), Portanto, os resultados encontrados neste trabalho estão em bom acordo com os previstos pela literatura.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. H. Kawai., Japan J. Appl. Phys. 8, 975–976 (1969)
- J.G. Bergman., J.H. Jr. McFee and G.R Crane, Appl. Phys.Let, 18, 5, 203-205, (1971).
- 3. K. Nakamura and Y. Wada, J. Polym. Sci, A-2, 9, 161, (1971).
- G.T. Davis., J.E. McKinney., M.G. Broadhurst and S.C. Roth, J. Appl. Phys. 49, 10, 4998-5002 (1978)
- 5. D.K. Das Gupta and K. Doughty, Applied Physics Letters, 31, 9, 585–587 (1977)
- 6. P.D. Southgate., Appl. Phys. Lett., 28, 250 (1976)
- 7. B. Servet and J. Rault., Journal de Physique., 40, 1145–1148 (1979)
- 8. G.R. Davies and H. Singh., Polymer, 20, 772-774 (1979)
- J.A Giacometti and J.C.C Sinézio., International Symposium on Electrets, ISE-6, (IEEE), 445 Hoes Lane, Piscataway, N.J. 08854, USA), (1988).
- 10.. J.C.C. Sinézio, Tese de Doutorado, IFQSC-USP-São Carlos, SP., (1990)
- 11. N. Alves, J. A. Giacometti e O. N. Oliveira Jr., submetido ao J. Appl. Phys.
- J.I. Scheinbeim, C.H. Yoon, K.D. Pae and B.A. Newman., Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 18, 2271-2276 (1980)
- 13. S. Weinhold., M.H. Litt and J.B. Lando., Macromolecules, 13, 1178-1183, (1980).
- 14. Furukawa, T., Date M. and Fukada E., J. Appl. Phys. 51(2), 1135–1141 (1980).
- 15. Yu.D.Tr. Kondrashov., Trudy Gosudarst Inst. Priklad Khim., 46, 166, (1962).
- 16. J.B. Lando., H.G Olf and A. Peterlin., J. Polym. Sci., Part A-1, 4, 941, (1966).
- 17. W.W. Doll., J.B. Lando. J. Macromol. Sci.-Phys., B4(2), 309-329, (1970).
- R. Hasegawa., Y. Takahashi., Y. Chatani and H. Tadokoro., Polymer Journal, 3(5), 600-610 (1972).
- R. Hasegawa, M. Kobayashi and H. Tadokoro., Polymer Journal, 3(5), 591-599, (1972).

- 20. Corteli, G. and Zerbi, G., Spectrochim. Acta, 23 (A), 2216 (1967).
- 21. W.W. Doll and J.B. Lando., Macromol. Sci. Phys., B4 (4), 889-896, (1970).
- 22. M. Kobayashi, K. Tashiro and H. Tadokoro., Macromolecules, 8, 158, (1975).
- B.L. Farmer, A.J. Hopfinger and J.B. Lando., J. Appl. Phys., 43 (11), 4293-4303, (1972).
- 24. M.A. Bachmann and J.B. Lando., Macromolecules, 14, 40-46, (1981).
- D. Naegele, D.Y. Yoon and M.G. Broadhurst., Macromolecules 11, 1297-1298, (1978).
- 26. A.J. Lovinger., Macromolecules 14, 225–227, (1981).
- H. Dvey-Aharon., P.L. Taylor and A.J. Hopfinger., Appl. Phys 51 (10),5184-5187, (1980).
- N.C. Banik., P.L. Taylor and A.J. Hopfinger., Appl. Phys. Lett. 37 (1), 49-50, (1980).
- M. Bachmann., W.L. Gordon., S.Weinhold and J.B. Lando., J. Appl. Phys. 51 (10), 5095-5099, (1980).
- 30. J.B. Lando and W.W. Doll., J. Macromol. Sci.-Phys., B2, 205, (1968).
- 31. J.P. Luongo., J. Polym. Sci., A-2 (10), 1119, (1972).
- 32. D.K. Das-Gupta and K. Doughty., J. Appl. Phys., 49, 4601, (1978).
- B.A. Newman., C.H. Yoon., K.D. Pae and J.I. Scheinbeim., J. Appl. Phys., 50, 6095, (1979).
- 34. A.J. Lovinger., "Developments in Crystaline Plymers-1" capítulo 5.
- H.J. White, Industrial Electrostatic Prepicipitation, Reading, England. Addison Wesley, Cap. 4 (1963).
- 36. M.M. Shahin, Photographic Science and Engineering. 15, 322 (1971).
- 37. T.F Hayne, IEEE Transactions on Industry applications, IA-12, 63 (1976).
- 38. R.A Moreno and B. Gross., J. Appl. Phys 47, 3397, (1976).
- Goldman., "Electrical Breakdown and Discharge in Gases". Part B. New York. Plenum (1983).

- 40. Osvaldo N.O.Jr. Dissertação de Mestrado IFQSC-USP-São Carlos, S.P.,(1984).
- 41. A.E. Job., Dissertação de Mestrado IFQSC–USP–São Carlos, S.P.,(1989).
- 42. M.M. Shahin., The Journal of Chemical Physics, 45 (7), 2600-2605, (1966).
- 43. M.L. Heurtus., J.Fontan and Gonzales, Atmospheric Environment, 12, 2351-2362, (1978).
- 44. R.A. Moreno, Tese de Doutorado, IFQSC–USP–São Carlos, S.P., (1977).
- 45. J.A.Giacometti, Tese de Doutorado, IFQSC–USP–São Carlos, SP., (1982).
- 46. J. A. Giacometti, G. F. Leal Ferreira e B. Gross., 6th International Symposium on Electrets (ISE-6)
- 47. J. A. Giacometti., J. Phys. D: Appl. Phys. 20,675-682, 1978
- 48. H. P. Klug e L. E. Alexander., X-Ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Materiais.
- 49. B. D. Cullity., Elements of X-Ray Diffraction.
- 50. M. T. Figueiredo, Tese de doutorado IFQSC–USP–São Carlos, S.P (1988)
- 51. Furukawa. T., Phase Transitions, 1989, vol.18, pp.143-211.
- 52. Abdel-Salam, M., IEEE Transsactions on Industry Applications, vol.IA-21, Nº 01 (1985).
- J. A,Giacometti, J.Sinézio C. Campos, Neri Alves e Mauro M. Costa, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (IEEE), 77 (1990).