UNIVERSIDAD ' DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAS

"ESTUDO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA NO COPOLÍMERO P(VDF-TrFE)".

Neri Alves

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de: Doutor em Ciências (Física Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

USP / IFQSC / SBI
8-2-000936

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

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

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

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE NERI ALVES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 29.04.92

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Jose Alberto Giacometti

Prof.Dr.Roberto Mendonça Faria

Prof.Dr.Glaucius Oliva

Prof.Dr.Yoshio Kawano

Prof.Dr.Jose Arana Varella

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à:

Pequenina Laís

minha filha

Roselaine

minha esposa

Jorge e Luzia

meus pais

AGRADECIMENTOS

Manifesto minha gratidão a todos aqueles que direta, ou indiretamente contribuiram para a realização deste trabalho. Em especial agradeço...

- Ao Prof. José Alberto Giacometti pela dedicação na orientação desta tese, apoio, e a amizade que se solidificou durante esses anos.

- Ao Prof. Osvaldo N. Oliveira Jr. Pelo incentivo, amizade, participação nas discussões, sugestões e correções.

- Aos Prof. Roberto M. Faria, Guilherme F. Leal Ferreira e Mariangela T. Figueiredo, pelas constantes discussões.

- Ao Prof. Carlos de O. P. Santos pelo companheirismo, amizade, e em especial pelo auxílio prestado a este trabalho no que diz respeito aos assuntos de raios X.

- Aos Profs. do Departamento de Ciências Ambientais, que me substituiram durante o afastamento integral, em especial aos Profs. Silvio R. Teixeira, Angel V. Peña e Homero M. Gomes (companheiro de viagens).

- Aos amigos, alunos de iniciação cientifica e mestrado, os quais, de maneira muito saudável, proporcionaram uma enriquecedora experiência do trabalho em equipe. São eles: Nilton G. Silva, Gerson Minami, Mauro M. Costa, Jorge F. Bauer, Alessandra C. Holmo, Clever Chignalia, Valtencir Zucolotto e Odemir M. B.

- Àos funcionários do grupo de Eletretos, que nos prestaram serviços com empenho e presteza. Ademir Soares, José Roberto Bertho, Níbio Mangerona e Yvone B. Lopes.

- Às pessoas de outros departamentos e instituições que nos

auxiliaram em técnicas complementares. J. Augusto L. Rocha (cristalografia); Prof. Ana Maria (Dpto. de Química); Prof. Clovis (Inst. Química - Araraquara); Marcelo Macedo (Grupo de materiais).

- E finalmente a todos os colegas do Grupo de Eletretos, os quais propiciaram uma agradável convivência, neste importante periodo de minha vida. Em especial cito José A. Malmonge, Alfredo Jorge e Dante L. Chignalia, companheiros desde a minha chegada a São Carlos.

- Manifesto ainda o agradecimento à FCT - UNESP - PP, e à CAPES/PICD, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Índice de figuras i
Índice de tabelas vii
Resumo viii
Abstract ix

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO 1

CAPITULO II. OS POLÍMEROS FERROELÉTRICOS 7
II.2. Aspectos gerais do PVDF e P(VDF-TrFE) 8
II.2. Aspectos estruturais do PVDF e dos copolímeros de P(VDF-TrFE 11
II.2.1. A estrutura do PVDF-β 11
II.3. A estrutura dos copolímeros P(VDF-TrFE) 12
a) fase FB 13
b) fase paraelétrica (FP) 14
c) fase FA 14
II.4. Referências 17

CAPÍTULO III. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE) 19
III.1. Preparação de filmes por solução 20
III.2. Caracteristicas gerais dos filmes 23
III.2.1. Difratograma de raios-x 23
III.2.2. Espectroscopia de infravermelho 24
III.2.3. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) 24
III.2.4. Medidas da constante dielétrica 27
III.3. Comentários finais 28
III.3. Referências 29

CAPÍTULO IV. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE) 31

IV.1. Determinação da cristalinidade - difratometria de raios x. 33

IV.2. Cristalinidade do P(VDF-TrFE) - 80/20 em função da temperatura de tratamento térmico 35

IV.3. Cristalinidade do P(VDF-TrFE) -70/30 em função da temperatura de tratamento. 36

IV.4. Cristalinidade do P(VDF-TrFE) - 60/40 em função da temperatura de tratamento. 39

IV.5. Resultados complementares 40

IV.6. Conclusões 42

IV.3. Referências 44

CAPÍTULO V. O TRIODO DE CORONA COM CORRENTE CONSTANTE 45

V.1. Princípio de funcionamento 46

V.2. Nova montagem do triodo de corona 48

V.2.1. Sistema de aquisição de dados 49

V.3. Subida de potencial com corrente constante 50

V.4. Potencial de superfície em um material ferroelétrico 51

V.5. Determinação de P_R e E_C através da curva de potencial de superfície 53

V.3. Referências 53

CAPÍTULO VI. A EQUIVALÊNCIA ENTRE AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE E O CICLO DE HISTERESE. 55

VI.1. Medidas do ciclo de histerese D x E 56

VI.2. Conversão das curvas do potencial de superfície no ciclo de histerese D x E. 57

VI.3. Procedimento experimental para a medida da histerese com o triodo de corona. 60

VI.4. Medidas da histerese D x E com o triodo de corona. 61

VI.5. Comparação dos dois métodos e discussão dos resultados. 62

VI.6. Referências 65

CAPÍTULO VII. EFEITOS DE UMIDADE NO PVDF E P(VDF-TrFE) 66

VII.1. Efeito da umidade nas amostras de PVDF-α 67

VII.1.1. Efeito da umidade em medidas de corrente de absorção 67

VII.1.2. Efeito da umidade nas medidas de potencial 68

VII.2. O efeito da umidade no PVDF-β biaxial 70

VII.3. Efeito da umidade no copolimero P(VDF-TrFE) 71

VII.4. Discussão 73

VII.5. Referências 73

CAPÍTULO VIII. ESTUDO DA POLARIZAÇÃO FERROELETRICA DO P(VDF-TrFE) COM O TRIODO DE CORONA: EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO 75

VIII.1. Normalização das curvas de potencial de superfície 76

VIII.2. Curvas do potencial de superfície - amostras tratadas com diferentes teores de VDF 79

VIII.3. Polarização remanente e do campo coercivo em função da temperatura de tratamento. 81

VIII.4. Dependência da polarização remanente e do campo coercivo com a cristalinidade. 84

CAPÍTULO IX. RELAÇÃO ENTRE A POLARIZAÇÃO (P_R) E A CRISTALINIDADE (X_C): EFEITO DE CRISTALINIDADE 87

IX.1. Dependência da polarização ferroelétrica com o grau de cristalinidade. 88

IX.1.1. Polarização espontânea - P_S 89

IX.1.2. O efeito do campo de despolarização - L_E 91

IX.1.3. O coeficiente de orientação dos dipolos (F) 92

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E CIRCULAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

IX.2. Resultados experimentais 94

IX.2.1. Relação entre polarização e o grau de cristalinidade 94

IX.2.2. Relação entre a polarização e o teor de VDF no copolímero 96

IV.3. Discussão 97

IX.4. Referências 98

CAPÍTULO X. MODELOS TEÓRICOS PARA AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE 100

X.1. A equação do potencial de superfície 102

X.2. Modelos da dinâmica da polarização ferroelétrica 103

X.3. Modelo de nucleação e crescimento de domínios ferroelétricos 105

X.4. Ajuste de curvas com o modelo elétrico 106

X.5. Discussão 108

X.6. Referências 109

APÊNCICE A. 110

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. II.1 Esquema da cela unitária do PVDF na fase β. 12

Fig. II.2 a) unidade monomérica e, b) cadeia molecular do PVDF na conformação trans-planar. 12

Fig. II.3 Esquema da cela unitária da fase **B** do P(VDF-TrFE) 55/45. 14

Fig. II.4 Modelo de uma estrutura para a fase **A** do P(VDF-TrFE) 55/45. 15

Fig. II.5 Esquema das ligações torcidas no plano ca. 15

Fig. II.6 Diagrama de fase esquemático dos copolímeros P(VDF-TrFE) 16

Fig. III.1 Esboço do extensor utilizado para espalhar a solução sobre o substrato. 21

Fig. III.2 Esquema do "spin-coating". 21

Fig. III.3 Esquema da câmara para fabricação de filmes. 22

Fig. III.4 Difratogramas de raios X para filmes dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20 virgens. 23

Fig. III.5 Espectros de IR para os filmes virgens dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20. 24

Fig. III.6 Termogramas de DSC para filmes virgens de copolímeros 60/40. 70/30 e 80/20. 25

Fig. III.7 Termogramas de DSC para grãos de P(VDF-TrFE) 60/40. 70/30 e 80/20. 26

Fig. III.8 Termograma de DSC para filmes de P(VDF-TrFE)-60/40, 70/30 e 80/20. 26

Fig. III.9 Esquema do circuito de medidas da constante dielétrica. 27

Fig. III.10 Constante dielétrica para filmes virgens de P(VDF-TrFE) 60/40, 70/30 e 80/20. 27

Fig. III.11 Constante dielétrica para amostras de

copolímero P(VDF-TrFE) tratadas a diferentes temperaturas. 28

Fig. IV.1 Deconvolução do difratograma de raios X para uma amostra de P(VDF-TrFE)-80/20 virgem, usando uma função de Gauss e uma de Lorentz. 35

Fig. IV.2 Deconvolução do difratograma de uma amostra de P(VDF-TrFE)-80/20, tratada a 140°C, usando uma função de Gauss e uma de Lorentz. 35

Fig. IV.3 Cristalinidade no P(VDF-TrFE)-80/20 obtida através do ajuste com duas funções, uma gaussiana e uma lorentziana. 36

Fig. IV.4 Difratograma de raios X de um filme de P(VDF-TrFE) - 70/30 virgem, ajustado a três funções de Lorentz. 37

Fig. IV.5 Difratograma de raios X de um filme de P(VDF-TrFE)-70/30 tratado a 140°C, ajustado a três funções de Lorentz. 37

Fig. IV.6 Cristalinidades total e parciais das **FA** e **FB**; para filmes de P(VDF-TrFE)-70/30. 37

Fig. IV.7 Difratograma de um filme de P(VDF-TrFE) - 70/30 virgem, ajustado a duas lorentziana. 38

Fig. IV.8 Difratograma de raios X de um filme 70/30 tratado a 140°C, ajustado a duas lorentziana. 38

Fig. IV.9 Cristalinidade para filmes de P(VDF-TrFE)-70/30, calculada através do ajuste a duas funções 39

Fig. IV.10 Cristalinidade total e parciais da fase **B** e fase **A**; para filmes de P(VDF-TrFE) - 60/40. 39

Fig. IV.11 Cristalinidade em função do tempo de tratamento para um filme de P(VDF-TrFE) - 60/40 tratado a 100°C. 40

Fig. IV.12 Cristalinidade para uma série de

	medidas numa mesma amostra, e para uma série com amostras diferentes de P(VDF-TrFE)-80/20.	41
Fig. IV.13	Largura a meia altura dos picos da fase amorfa, **FA** e **FB** do P(VDF-TrFE) - 70/30.	41
Fig. IV.14	Cristalinidade em função da temperatura de tratamento para os copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20.	43
Fig. V.1	Esquema básico do triodo de corona com corrente constante.	47
Fig. V.2	Destaque da região entre a grade e a amostra.	47
Fig. V.3	Desenho esquemático (fora de escala) da câmara de corona.	48
Fig. V.4	Destaque da amostra presa ao bastidor e do suporte de amostra.	48
Fig. V.5	Diagrama de bloco do sistema de aquisição.	49
Fig. V.6	Amostra carregada com um feixe de ions.	50
Fig. V.7	Esboço das curvas para: a) dielétrico ideal e b)com corrente de condução.	51
Fig. V.8	Esboço de uma curva em amostra ferroelétrica sem condução.	52
Fig. V.9	Processo para determinação de $\mathbf{P_R}$ e $\mathbf{E_C}$.	53
Fig. VI.1	Esboço de uma curva de histerese típica.	57
Fig. VI.2	Diagrama da montagem para medidas de histerese.	57
Fig. VI.3	Potencial de superfície calculado para três ciclos de carga e descarga.	58
Fig. VI.4	Ciclo de histerese obtido das curvas de potencial de superfície (simulado).	59
Fig. VI.5	Esquema do triodo de corona adaptado para as medidas de histerese.	60

Fig. VI.6 Curvas de potencial de superfície experimentais para amostras de PVDF-β 61

Fig. IV.7 Ciclo de histerese obtido das curvas de potencial de superfície 61

Fig. VI.8 Curvas de histerese obtidas pelo processo convencional e pelo triodo corona com corrente constante em uma mesma amostra de PVDF-β biaxial. 63

Fig. VII.1 Corrente em função do tempo para medidas de absorção dielétrica do PVDF-α. 68

Fig. VII.2 Comportamento elétrico de fimes de PVDF na fase α, carregados com corona positiva, em ambiente seco e em úmido. 70

Fig. VII.3 Potencial de superfície no PVDF-β polarizados positivamente em diferentes umidades relativas. 71

Fig. VII.4 Potencial de superfície para polarizações com corrente de 50nA no P(VDF-TrFE) 60/40 virgem, em atmosfera seca (UR≈5%) e úmida (UR≈100%). 72

Fig. VII.5 Potencial de superfície no P(VDF-TrFE)-60/40, tratado a 100°C por 3 horas, em atmosfera seca (UR≈5%) e atmosfera úmida (UR≈100%). 72

Fig. VIII.1 Potencial de superfície para cargas de -10nA e -50nA no P(VDF-TrFE)-70/30, ... 77

Fig. VIII.2 Potencial de superfície, mostrado na fig. VIII.1, normalizadas pela corrente de carregamento. 77

Fig. VIII.3 Potencial de superfície para cargas positivas de 10 a 50nA, normalizados pela corrente. 78

Fig. VIII.4 Potencial de superfície no P(VDF-TrFE) - 60/40. 80

Fig. VIII.5 Potencial de superfície no P(VDF-TrFE)-70/30. 80

Fig. VIII.6 Potencial de superfície no P(VDF-TrFE) -80/20. 80

Fig. VIII.7 Potencial de superfície nos copolímeros 60/40, 70/30, 80/20 e PVDF. 81

Fig. VIII.8 Polarização remanente no copolímero tratado a diferentes temperaturas. 82

Fig. VIII.9 Polarização remanente no copolímero 70/30, tratado a diferentes temperaturas. 82

Fig. VIII.10 Polarização remanente no copolímero P(VDF-TrFE)-80/20, tratado a diferentes temperaturas. 82

Fig. VIII.11 Campo coercivo no P(VDF-TrFE)-60/40, tratado a diferentes temperaturas. 83

Fig. VIII.12 Campo coercivo no P(VDF-TrFE)- 70/30 tratado a diferentes temperaturas. 83

Fig. VIII.13 Campo coercivo no P(VDF-TrFE)-80/20, tratado a diferentes temperaturas.. 83

Fig. VIII.14 Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 60/40. 84

Fig. VIII.15 Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)- 70/30. 85

Fig. VIII.16 Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)- 80/20. 85

Fig. VIII.17 Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 60/40. 85

Fig. VIII.18 Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)-70/30. 86

Fig. VIII.19 Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 80/20. 86

Fig. IX.1 Momento de dipolo das unidades monoméricas de VDF e TrFE. 89

Fig. IX.2 Ângulos ϕ,χ e θ descrevendo a orientação do cristalito. 92

Fig. IX.3 Polarização remanente, $\mathbf{P_R}$, no copolímero 80/20. 94

Fig. IX.4 Polarização remanente, P_R, para o copolímero 60/40. 94

Fig. IX.5 Polarização remanente, P_R, no P(VDF-TrFE) - 70/30. 95

Fig. IX.6 Polarização remanente para filmes de P(VDF-TrFE) - 60/40, 70/30 e 80/20 tratados a 140°C e PVDF. 96

Fig. IX.7 Dependência da polarização remanente com a cristalinidade para amostra estiradas e não estirada de copolímero 70/30, publicado por Furukawa 98

Fig. X.1 Simulação das curvas do potencial de superfície com diferentes P_R. 103

Fig. X.2 Simulação das curvas de potencial de superfície com diferentes correntes.. 104

Fig. X.3 Ajuste da curva do potencial de superfície. 107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Parâmetros de vários materiais ferroelétricos 9

Tabela III.1 Valores das temperaturas de Curie e de Fusão para filmes e grãos do P(VDF-TrFE) - 60/40, 70/30 e 80/20. 26

Tabela IV.1 Comparação das posições calculadas e esperadas para os picos da fase **FA** e fase **FB**. 42

TABELA IX.1 Valores de P_S para as diferentes composições (100 % de cristalinidade). 90

RESUMO

Usando-se a técnica do triodo de corona com corrente constante estudaram-se as propriedades ferroelétricas dos copolímeros P(VDF-TrFE) contendo diferentes teores de VDF. Descrevem-se as metodologias usadas na preparação de amostras por solução, a caracterização por raios X e DSC e a determinação do grau de cristalinidade. Apresentam-se o princípio de funcionamento da técnica do triodo de corona com corrente constante e a equivalência das curvas de potencial de superfície com as curvas de histerese. Mostra-se que a condução elétrica pode ser desprezada quando as medidas são realizadas em atmosfera com baixo valor de umidade. O valor do campo coercivo e da polarização remanente foram determinados a partir das curvas de subida do potencial de superfície, sendo o valor da polarização diretamente proporcional ao grau de cristalinidade das amostras. Esses resultados foram analisados supondo-se que os filmes de P(VDF-TrFE) podem ter duas fases cristalinas. Também são discutidos os modelos teóricos usados para interpretar as curvas de subida do potencial de superfície.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

ABSTRACT

Ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers having different contents of VDF were investigated using the corona triode with constant current. The casting procedure for the sample preparation, the characterization by X rays and DSC, and the determination of the degree of crystalinity were presented. The corona triode method allowing to charge samples with a constant current and the equivalence between the potential buildup curves and hysteresis curves are presented. The coercive field and the remanent polarization were determined from the potential buildup curves and it was found that the polarization is linearly dependent on the degree of crystalinity. Results were discussed taking into account two different crystaline phases which could exists in P(VDF-TrFE). Also, it was presented theoretical models aiming to fit the potential buildup curves.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No mundo contemporâneo os polímeros vem substituindo os materiais tradicionais em todos os setores da atividade humana. na área de eletricidade, eles eram inicialmente utilizados apenas como isolantes elétricos. Por exemplo, o Politetrafluoretileno (Teflon) possui uma alta resistividade e tornou-se conhecido como um dos melhores isolantes elétricos já descobertos. Recentemente, com a síntese de novos compostos polímericos, eles começaram a serem usados na construção dos mais diversos dispositivos. Em 1969 descobriu-se que o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, possui uma atividade piezoelétrica, comparável às cerâmicas. Esta descoberta atraiu grande número de pesquisadores para a área e uma decáda depois foram sitetizados alguns copolímeros do PVDF, que também possui as mesmas propriedades.

O poli(fluoreto de vinilideno com trifluoretileno), **P(VDF-TrFE)**, é um copolímero ferroelétrico muito mais interessante, em vários aspectos, que o polímero PVDF. Ao contrário do PVDF, ele cristaliza diretamente na fase ferroelétrica, o grau de cristalinidade varia com o tratamento térmico e apresenta a transição ferro-paraelétrica a temperatura menor que a de fusão do polímero. Além disto, pela natureza polar do material, apresenta polarizabilidade de 2ª ordem, portanto, propriedades óticas não lineares. Essas características, portanto, são muito atrativas para o estudo do copolímero, que além disto pode ser sintetizado com diferentes razões molares de TrFE. Outro fator de interesse para o estudo destes copolímeros é a possibilidade de aplicação dos filmes em dispositivos. Além da construção de transdutores acústicos (efeito piezoelétrico) e termosensíveis (efeito

piroelétrico) tem-se a possibilidade da construção de dispositivos para ótica não linear (por exemplo, comutadores óticos). Outro exemplo do emprego dos filmes é a sua utilização como isolante ativo na construção de dispositivos integrados a "chips" (memória de estado sólido).

O objetivo desta tese é estudar as propriedades ferroelétricas do P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20. Como técnica experimental usou-se principalmente o método do triodo de corona. A técnica permite medir a evolução do potencial de superfície de amostras carregadas com corrente constante. Como veremos, as curvas de potencial permitem determinar o valor da polarização remanente e o campo coercivo. Esses dois parâmetros foram determinados para as amostras 60/40, 70/30 e 80/20 em função da cristalinidade dos filmes e os resultados são discutidos analisando-se a importância das diferentes fases cristalinas do P(VDF-TrFE).

Para o desenvolvimento do trabalho houve a necessidade de se preparar filmes pelo método de solução e realizar a sua caracterização física. Como resultado deste trabalho montou-se um pequeno laboratório de preparação e desenvolveu-se a metodologia necessária para os processos. Saliente-se que houve a colaboração de vários [redacted] bolsistas de iniciação científica e um aluno de mestrado. Na determinação do grau de cristalinidade dos filmes observou-se que as metodologias empregadas por vários pesquisadores são muita vezes incompletas, fato este, que nos levou a analisar cuidadosamente a possibilidade da existência de várias fases cristalinas no P(VDF-TrFE). As fases cristalinas e suas estruturas são descritas no capítulo II, o metódo de preparação e caracterização física no capítulo III e o cálculo do grau de cristalinidade nc capítulo IV.

No capítulo V descreve-se de forma resumida o método do triodo de corona com corrente constante, a montagem experimental e as inovações introduzidas durante este trabalho. Também é descrito o procedimento usado para se estimar o valor do campo coercivo e da polarização remanente a partir da curva de subida do potencial. No capítulo VI apresenta-se uma outra contribuição deste trabalho. Mostra-se que das curvas de potencial com corrente constante pode-se obter as curvas de histerese dielétrica, geralmente obtida pelo método de Sawyer-Tower.

Outro ponto de relevância para o trabalho, o qual permitiu simplificar a interpretação dos resultados experimentais foi o fato de se conseguir diminuir a condução elétrica das amostras por redução do valor da umidade relativa na câmara do triodo. Para se compreender melhor os efeitos da umidade sobre o P(VDF-TrFE) apresenta-se no capítulo VII uma visão geral dos fenômenos que ocorrem no PVDF na fase α e β.

No capítulo VIII apresentam-se medidas de potencial de superfície em amostras dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20 tratadas a diferentes temperaturas. São também apresentados, os valores de $\mathbf{P_R}$ (polarização remanente) e $\mathbf{E_{C\ (campo\ coercivo)}}$, determinados a partir das curvas de potencial de superfície, em função da temperatura de tratamento das amostras e da cristalinidade.

No capítulo IX procura-se fazer a correlação da polarização ferroelétrica com a estrutura cristalina. Conclui-se que nos filmes de P(VDF-TrFE) 60/40 e 70/30, a polarização provém em sua quase totalidade da fase ferroelétrica mais ordenada, que denominaremos de **FB**, e o restante de outra fase, a **FA**. No caso do 80/20 concluiu-se que apenas a fase **FB** contribui para a polarização.

No capítulo X para finalizar o trabalho, discutem-se os modelos para descrever as curvas de subida do potencial de

superfície. A ênfase será discutir a cinética da polarização ferrolétrica durante o carregamento com corrente constante. Verificou-se que as equações obtidas das medidas de chaveamento dipolar não podem ser aplicadas ao método de corrente constante. Este fato foi observado quando a equação empírica para a equação e para o caso em que a polarização é obtida dos mecnismos de domínios microscópicos. Ressalta-se que a análise mais detalhada das equações da dinâmica da polarização é tema de trabalho de uma dissertação de mestrado, atualmente em fase final de elaboração.

CAPÍTULO II

OS POLÍMEROS FERROELÉTRICOS

CAPITULO II

OS POLÍMEROS FERROELÉTRICOS

Materiais ferroelétricos são definidos como aqueles que possuem uma polarização elétrica espontânea a qual pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico. A propriedade de um material converter energia mecânica em elétrica é denominada de piezoeletricidade e a propriedade de converter energia térmica em elétrica é denominada de piroeletricidade. Dentre as trinta e duas classes de estruturas cristalinas, vinte não são centro-simétricas, isto é, o centro das cargas positivas não coincidem com o centro das cargas negativas. Essa é a condição para que um material seja piezoelétrico. Das que apresentam a propriedade piezoelétrica, apenas dez apresentam uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico, ou seja, são materiais ferroelétricos[1 2].

Além de monocristais, algumas cerâmicas policristalinas, como o PZT e alguns polímeros como o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), são ferroelétricos tendo, portanto, propriedades piezo e piroelétricas. No PVDF a piezoeletricidade foi descoberta em 1969 por Kawai[3] e dois anos mais tarde, a atividade piroelétrica foi descoberta por Wada[4]. É bastante difundido o uso de dispositivos construídos com esses materiais para as mais diversas aplicações, e reconhecida a sua importância no quadro tecnológico atual[5].

Pretende-se neste capítulo fazer uma breve descrição das características gerais do PVDF, dos copolímeros P(VDF-TrFE) e suas aplicações. Esta exposição é feita com o intuito de ressaltar a importância desses polímeros e neste contexto, a relevância deste trabalho. Apresentam-se também noções básicas sobre as estruturas dos copolímeros, as quais são de fundamental importância para a

análise dos resultados experimentais aqui apresentados.

II.1. ASPECTOS GERAIS DO PVDF e P(VDF-TrFE)

O PVDF é um polímero semi-cristalino, formado pela polimerização do monômero $CH_2 = CF_2$, podendo apresentar-se em 4 fases cristalinas; α, β, γ e δ. A fase α, não polar, é a mais facilmente encontrada pois é obtida da solidificação do material fundido. A fase β é a mais importante pois ela é polar e possui o maior momento dipolar por cela unitária. Conversões de uma fase para outra podem ser conseguidas através de tratamentos termo-elétricos e/ou mecânicos[6]. Por exemplo, o processo mais utilizado para se obter filmes na fase polar β é por estiramento mecânico de filmes na fase α.

Alguns copolímeros do PVDF também apresentam propriedades ferroelétricas. Particularmente interessantes são os copolímeros com diferentes porcentagens de trifluoretileno, P(VDF-TrFE)**[a]**, obtidos da polimerização dos monômeros de VDF juntamente com os de TrFE. Estes copolímeros cristalizam diretamente numa fase polar, semelhante à fase β do PVDF.

Do ponto de vista científico, os copolímeros também são interessantes, pois apresentam a transição ferro-paraelétrica abaixo da temperatura de fusão do polímero[7], e a cristalinidade dos filmes de P(VDF-TrFE) pode ser aumentada por tratamento térmico[8 9], características não apresentadas pelo PVDF. O estudo dessas características permite obter-se informações sobre os mecanismos físicos da polarização ferroelétrica.

O comportamento ferroelétrico, que dá origem às atividades

---

a) Quando os monômeros de TrFE correspondem, por exemplo, a 40% do total da cadeia molecular, denomina-se o copolímero de P(VDF-TrFE) - 60/40, ou simplesmente 60/40.

piezo e piroelétricas, se manifesta após o processo de polarização dos filmes obtidos na fase polar. Este processo consiste em orientar os dipolos do polímero através de um campo elétrico adequado, o que é feito, em geral, por dois métodos diferentes. No método mais tradicional, uma tensão elétrica é aplicada entre dois eletrodos depositados nas faces da amostra[10]. A segunda alternativa é a utilização do método de corona, no qual íons gerados pela descarga corona são depositados sobre o filme para produzir o campo elétrico[11].

Material	Densidade	Constante dielétrica	Constantes piezoelétricas		Coeficiente piroelétrico	Constante de acoplamento
	d (g/cm^3)	ϵ	d_{31} (pC/N)	g_{31} (10^{-3}Vm/N)	p (μC/m^{2}K)	K (%)
PVDF	1.76	11	20	200	40	16
PVF	1.38	5	1	20	10	3
P(VDF-TrFE)	1.9	15-20	15-30	150	30-40	≅20
Nylon	1.1	4	3	-	3	***
PZT-5	7.75	1700	171	11	60-500	34
$BaTiO_3$	5.7	1700	78	5	200	21
Quartz	2.66	45	2	50	***	9
TGS	1.7	50	***	***	350	*

TABELA II.1. Parâmetros de vários materiais ferroelétricos[5].

São apresentadas na tabela II.1. as constantes físicas mais importantes que caracterizam as propriedades do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE). São mostradas também, para comparação, as constantes de outros materiais. Os valores do coeficiente piezoelétrico **d**, definido como a carga gerada por aplicação de tensão mecânica, são menores para os polímeros quando comparados às cerâmicas. Entretanto, como a constante dielétrica dos

polímeros é pequena, os valores do parâmetro **g** são grandes ($g = d/\epsilon$ define a tensão elétrica gerada para uma dada tensão mecânica aplicada). Além disso, a constante de acoplamento eletromecânico **k**, que define o rendimento da conversão de energia mecânica para elétrica, é comparável aos valores encontrados nas cerâmicas e cristais.

Como o polímero PVDF e o P(VDF-TrFE) exibem propriedades de piezoeletricidade e de piroeletricidade, com figuras de méritos comparáveis aos cristais e cerâmicas, é possível utilizá-los em diversas aplicações. Além disso, os polímeros, quando comparados às cerâmicas, possuem baixa densidade, são resistentes, moldáveis e maleáveis. Portanto, a produção de dispositivos é facilitada. De um modo geral as aplicações mais importantes são os transdutores piroelétricos e eletro-mecânicos (por ex. alto falantes), ou mecânico-elétricos (por ex. microfones), cujas descrições detalhadas podem ser encontradas na ref. [5]. Como vantagem adicional às cerâmicas, os polímeros possuem uma baixa impedância acústica (baixa densidade) permitindo a construção de hidrofones e transdutores para utilização em aplicações médicas[5].

As propriedades não lineares, polarizabilidade de 2ª e 3ª ordem, destes polímeros permitem a sua utilização na construção de dispositivos para ótica não linear. Aplicações em dispositivos moduladores e comutadores para comunicação ótica são também descritas na literatura [12].

O P(VDF-TrFE) cristalizando, a partir da fusão ou solução, numa fase polar[13 14] permite a obtenção de filmes ferroelétricos muitos finos diretamente sobre substratos (filmes com espessuras da ordem de 50nm)[15 16] **[b]**. Essa possibilidade tem

---

b) *É muito difícil produzir filmes ferroelétricos tão finos de PVDF-β, pois eles são obtidos do estiramento de filmes na fase α.*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

proporcionado o aparecimento de uma nova gama de aplicações para esse copolímero. Destaca-se o seu uso como isolante ativo na estrutura metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis[17 18], transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, sensores de temperatura, células solares, etc...

II.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS DO PVDF E DOS COPOLÍMEROS DE P(VDF-TrFE)

Para facilitar a compreensão do trabalho faz-se a seguir uma descrição da estrutura cristalina do PVDF na fase β e dos copolímeros P(VDF-TrFE).

II.2.1 A ESTRUTURA DO PVDF-β

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) possui a fórmula estrutural $(-CH_2-CF_2-)_n$ com cadeias de comprimento equivalente a 2000 unidades méricas, correspondendo a um comprimento de aproximadamente 0.5μm[19]. Esse polímero apresenta defeitos cabeça-cabeça e cauda-cauda da ordem de 5% (onde unidades monoméricas ou segmentos de cadeia estão invertidas). Cada unidade monomérica possui um momento dipolar de μ_v=7x10^{-30}Cm (2 Debyes)[20]. A morfologia do PVDF consiste basicamente de lamelas cristalinas embebidas por uma matriz amorfa, sendo que as regiões cristalinas correspondem a aproximadamente 50% da massa total.

A cela unitária do PVDF na fase β apresenta uma simetria ortorrômbica como é mostrado na Figura II.1. Entretanto ela pode ser distinguida de uma cela hexagonal por uma diferença menor que 1%, e por isso é comumente chamada de pseudo-hexagonal. Os parâmetros de rede da cela unitária são: a = 8.58 Å, b = 4.91 Å e

c = 2.55 Å e grupo espacial[3] Cm2m. Conforme mostrada na figura II.2, a cadeia molecular na fase β apresenta uma conformação trans-planar (TT), onde os dipolos CF_2CH_2 estão alinhados no plano, e os momentos dipolares são perpendiculares ao eixo da cadeia. Numa amostra com 100% de cristalinidade, a polarização máxima resultante quando todos os dipolos estão orientados é P_S = 130mC/m^2 [c].

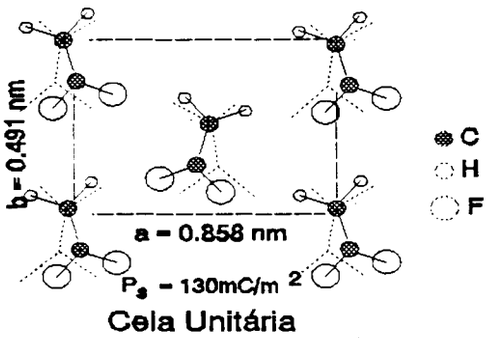


Figura II.1 - Esquema da cela unitária do PVDF na fase β.

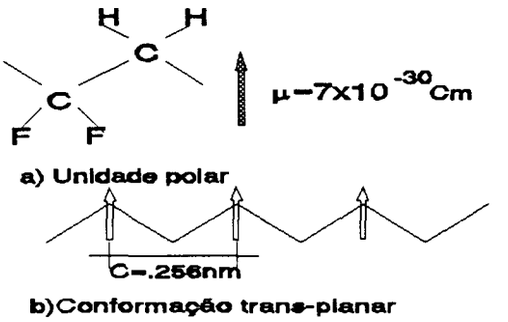


Figura II.2 - a) unidade mérica e, b) cadeia molecular do PVDF na conformação trans-planar.

II.2.2. A ESTRUTURA DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

A estrutura cristalina dos copolímeros é dependente da composição molar de TrFE [20], do processo de síntese, do processo de preparação dos filmes (fusão, solução, etc..), dos tratamentos elétricos e mecânicos das amostras, etc... Com o aumento do teor de VDF na cadeia, sua estrutura cristalina muda-se de uma estrutura similar à do trifluoretileno para uma similar à do PVDF-β. As composições intermédiarias (50% a 70% de VDF) podem apresentar simultaneamente mais de uma fase[20 21 22 23 24], dependendo de sua história termo-elétrica, mecânica e das condições físicas em que se encontram as amostras.

---

c) *P_S é estimado pela soma do momento no vácuo μ(=7x10^{-30}) dos dipolos de -CH_2-CF_2- sobre todo o volume. Para a céla unitária* do PVDF-β tem-se $\mathbf{P_S = 2\mu/abc}$, onde a, b e c são os parâmetros de rede.

Os copolímeros exibem, em altas temperaturas, uma fase cristalina paraelétrica (**FP**). Com o resfriamento da amostra até temperaturas próximas ao ponto de Curie, pode ocorrer a formação de duas novas fases, chamadas fase **A** (**FA**) e fase **B** (**FB**). O aparecimento dessas fases é dependente do processo de cristalização e da composição molar do copolímero. A **FB** é ferroelétrica e possui estrutura cristalina essencialmente equivalente à estrutura do PVDF-β, aparecendo apenas em copolímeros com conteúdo de VDF superior a 50%. A **FA** é uma fase ferroelétrica, que possui estrutura cristalina semelhante à estrutura do TrFE. Diminuindo a porcentagem molar de VDF no copolímero, a **FA** passa a ser predominante e abaixo de 50% de VDF esta é a única fase ferroelétrica encontrada.

Apresentam-se a seguir as estruturas para o copolímero, descritas no trabalho de Tashiro e outros[22][**d**]. Na parte final mostra-se o diagrama de fase proposto por Tanaka[14].

a) Fase B (FB):

Possui uma estrutura basicamente equivalente àquela do PVDF-β, portanto polar com conformação trans-planar (TT), embora a cela unitária seja monoclínica de grupo espacial C2, com as seguintes dimensões: a = 9,12 Å, b = 5,25 Å, c = 2,55 Å e β = 93°[**e**]. Na figura II.3 mostra-se o esquema da cela unitária onde se observa pequenas deflexões nas cadeias.

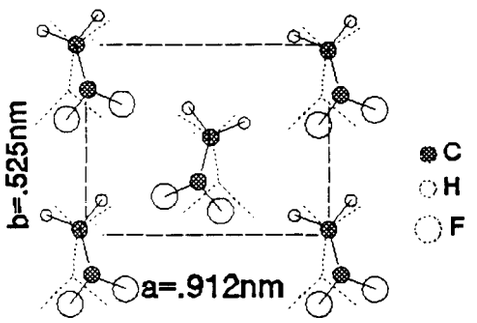


Figura II.3 - Esquema da cela unitária da fase B do P(VDF-TrFE) 55/45.

---

d) *Os nomes dados às fases na referência 22 foram alterados, para uniformizar a nomeclatura.*

e) Uma cela monoclínica possui os parâmetros $a \neq b \neq c$, e $\alpha=\gamma=90°$ e $\beta \neq 90°$, onde β é o ângulo formado pelos eixos a e c.

b) **Fase paraelétrica (FP):**

Nesta fase, paraelétrica, as cadeias moleculares consistem em uma combinação estatística das conformações T_3G, TG, $T_3\bar{G}$ e $T\bar{G}$, e possuem grande agitação térmica. A cela unitária é ortorrômbica com os seguintes parâmetros: a = 9,75 Å, b = 5,63 Å e c = 4,6 Å e a/b = $(3)^{1/2}$, e portanto pode ser descrita por uma simetria hexagonal[f].

c) Fase A (FA):

Possui uma estrutura pertecente a um sistema monoclínico, similar à da fase **B**. Os parâmetros da cela unitária são a = 9,16 Å, b = 5,43 Å, c = 2,53 Å e β = 93°. A conformação das cadeias moleculares consiste basicamente de "longos" segmentos trans-planares (TT) conectados, uns aos outros, por ligações fora do plano. O arranjo paralelo destas cadeias resultam na formação de uma estrutura de domínios de 60°. As figuras II.4 e II.5 mostram os planos **ab** e **ac** onde as cadeias sofreram rotação de 0° e ±60° a partir do eixo **b** original. Forças tensoras podem girar as ligações fora do plano transformando essa fase, que possui uma espécie de desordem, em uma estrutura com conformação trans-planar (TT) regular, da fase B.

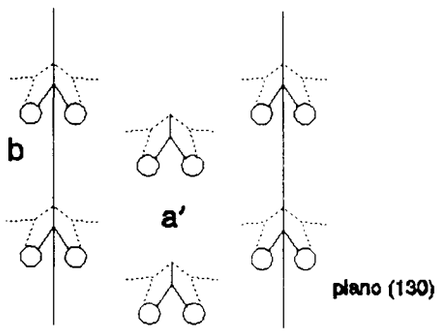


*Figura II.4 - Modelo de uma estrutura para a fase **FA** do P(VDF-TrFE) 55/45.*

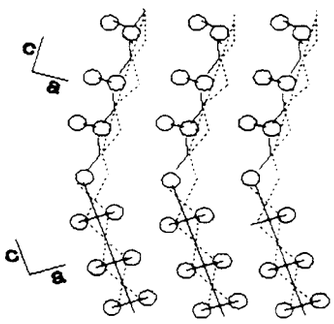


Figura II.5 - Esquema das ligações no plano ca

---

f) Uma cela hexagonal possui os parâmetros a'=b'≠c', α=β=90° e *γ=120°*. Nesse caso particular 2 arc tg (a/b) = γ, onde a e b são relativos a uma cela ortorrômbica.

Entretanto, não há um consenso sobre a conformação das cadeias moleculares da **FA**, Alguns autores atribuem a esta fase uma conformação helicoidal 3_1[7,21,22]. A diferença fundamental entre esses modelos é que quando se considera que esta fase é formado por segmentos trans-planares tem se uma estrutura polar e quando se considera uma conformação helicoidal a estrutura não é polar.

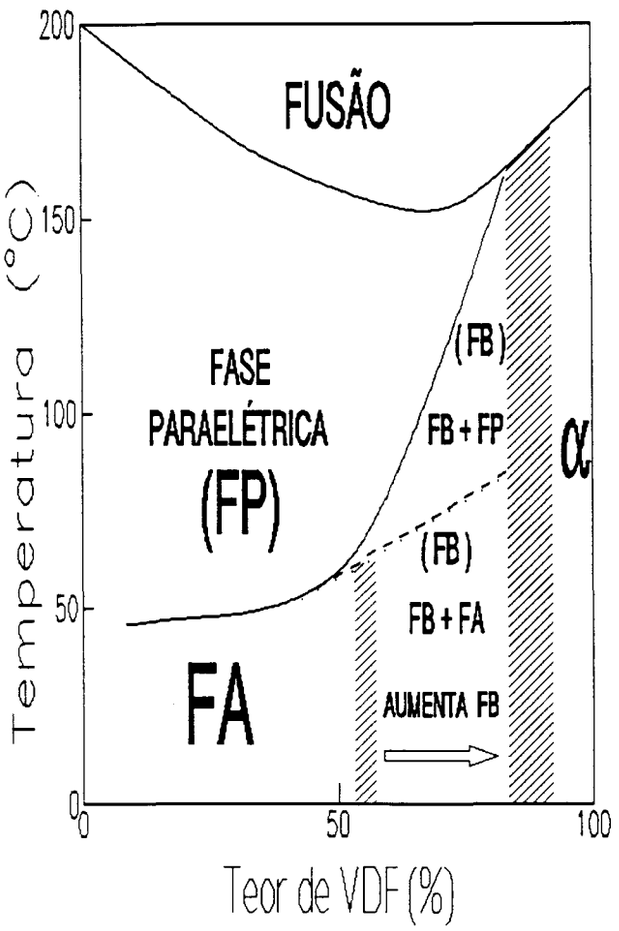


Figura II.6 *-Diagrama de fase esquemático dos copolímeros P(VDF-TrFE), cristalizado a partir da fusão.* ***FA****, fase* ***A****(fase ferroelétrica menos ordenada);* ***FB****, fase B (fase ferroelétrica mais ordenada);* ***FP****, fase paraelétrica.* ***α****, forma cristalina α. A área hachuriada indica uma transição difusa. Para amostras cristalizadas a temperaturas menores que* T_C *não há a transição de fase indicada pela linha tracejada, existindo apenas a* ***FB*** *acima e abaixo dessa linha como mostrado entre parenteses na figura. Diagrama extraído da referência 14.*

Na figura II.6 apresenta-se um diagrama geral de fase dos copolímeros obtidos por solidificação do material fundido, segundo Tanaka[14]. Polímeros com baixo teor (<50%) de VDF apresentam, à temperatura ambiente apenas a **FA** e com o aquecimento há uma transição desta fase ferroeletrica diretamente para a fase paraelétrica, **FP**. Em copolímeros com conteúdo de VDF na faixa entre 50 e 80% coexistem à temperatura ambiente a **FA** e a **FB**, quando

cristalizados em uma temperatura maior que a de Curie. Nesse caso quanto maior o conteúdo de VDF maior a porcentagem da **FB**. Com o aquecimento, cada uma dessas fases sofre uma transição independente a diferentes temperaturas. Com o aumento do teor de VDF há um aumento na porcentagem da **FB**, entretanto, quando tem-se teor de VDF muito alto, próximo a 100%, o material cristaliza-se na fase α, como é o caso do PVDF. O diagrama apresentado depende das condições de cristalização. No caso em que a temperatura de cristalização é menor que a de Curie, não há a formação da **FA**, não havendo a transição indicada pela linha tracejada, existindo portanto apenas a FB, conforme indicado entre parenteses na figura II.6.

Ainda não há um consenso a respeito das estruturas dos copolímeros; Tashiro, por exemplo, propõe que com o aquecimento a **FB** transforma-se na **FA**, e esta na **FP**, enquanto que Tanaka diz que cada uma dessas fases sofre transições independentes para a fase paraelétrica. Entretanto, no contexto dessa tese, é importante ressaltar que os copolímeros podem apresentar à temperatura ambiente duas fases: uma fase ferroelétrica mais ordenada, **FB**, e uma fase ferroelétrica menos ordenada, **FA**, e neste particular há concordância na literatura.

III.4 REFERÊNCIAS

[1] Ferroelectricity and Related phenomena vol. 4 - Piezoelectricity. Editado por G. W. Taylor e outros, Gordon and Breach Publishers.

[2] Elementary Solid State Physics. Charles Kittel. Editado por John Wiley & Sons, Inc.; New York, EUA (1962).

[3] H. Kawai. Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 975(1969).

[4] K. Nakamura e Y. Wada. J. Polym. Sci. **A-29**, 161(1971).

[5] "The Application of Ferroelectric Polymers" editado por T. T. Wang e outros, Blackie e Son Ltd, Londres.

[6] A. J. Lovinger. "Developments in Crystalline Polymers - 1, Cap. 5 - Poly(vinylidene fluoride)". Editado por D.C. Basset. Appl. Sci. Publishers LTD, 195(1982).

[7] T. Furukawa, G. E. Johnson e outros. Ferroelectrics **32**, 61(1981).

[8] M. V. Fernandez, A. Suzuki e A. Chiba. Macromolecules **20**, 1806(1987).

[9] A. Lovinger, G. E. Johnson, H. E. Bair e E. W. Anderson. J. Appl. Phys. **56**, 2412(1984).

[10] Y. Higashihata, J. Sako e T. Yagi. Ferroelectrics **32**, 85(1981).

[11] C. F. Liaw e I. C. Chen. Ferroelectrics **99**, 127(1989).

[12] A. Odagima e M. Imai. Ferroelectrics **92**,435(1989).

[13] T. Yamada e T. Kitayama. J. Appl. Phys. **52**, 6859(1981).

[14] H. Tanaka, H. Yukawa e T. Nishi. Macromolecules **21**, 2469(1988).

[15] J. Galtz-Reichenbach, L.Jie, D. Schilling, E. Schreck e K. Dransfeld. Ferroelectrics **109**, 309(1990).

[16] N. Yamauchi, K. Kato e T. Wada. Jpn. J. Appl Phys. **23**, L671(1984).

[17] P. Andry, A. Y. Filion, S. Blain, A. Rambo e L. G. Caron. J. Appl. Phys. **69**, 2644(1991).

[18] J.M. Langois, B. Noithomme, A. Filion e A. Rambo. J. Appl. Phys. **61**, 5360(1987).

[19] M. G. Broadhurst e G. T. Davis. - "Electrets", Topics in Applied Physics, vol **33**, Springer - Verlag Berlin, pags. 285-319(1980).

[20] T. Furukawa. Phase Transition **18**, 143(1989). Gordon e Breach Science Publisher, Inc. Impresso na Inglaterra.

[21] T. Yagi, M. Tatemoto e J. Sako. Polymer Journal **12**, 209(1980).

[22] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani e H. Tadokoro. Ferroelectrics **57**, 297(1984).

[23] A. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa e M. G. Broadhurst. Macrocolecules **15**, 323(1982).

[24] G. T. Davis, T. Furukawa e A. J. Lovinger e M. G. Broadhurst. Macromolecules **15**, 329(1982).

CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES

DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

Vários métodos de preparação de filmes poliméricos (a partir de grânulos disponíveis comercialmente) têm sido usados[1 2 3 4 5]. Para a produção em escala industrial, é utilizado principalmente o método de extrusão. Em laboratórios de pesquisa, os filmes são geralmente obtidos por prensagem a quente (espessuras maiores que 40 μm), ou por solução, para produzir filmes mais finos.

Apresenta-se neste capítulo uma descrição geral dos procedimentos de preparação de filmes, dos copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20, pelo método de solução[6], a partir dos grânulos adquiridos da Atochem co. Também é descrita a caracterização dos filmes usando-se as técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de raios X e espectrocospia no infravermelho[a].

III.1 PREPARAÇÃO DE FILMES POR SOLUÇÃO

Em geral, aspectos experimentais do processo de preparação de filmes por solução, como a importância da velocidade de evaporação do solvente, cuidados na limpeza de substratos e etc.. não são descritos em detalhes na literatura. A seguir mostram-se, de forma resumida, os procedimentos e os cuidados necessários.

- No método de solução o material é dissolvido em um solvente volátil, sendo a solução posteriormente depositada sobre um

---

a) Mais detalhes podem ser encontrados na dissertação de mestrado de Nilton G. Silva (Ref. 6).

substrato de vidro para a evaporação do solvente. A solução pode ser espalhada sobre o substrato usando-se uma lâmina metálica chamada extensor (fig. III.1), ou através de centrifugação ("spin coating") (fig. III.2).

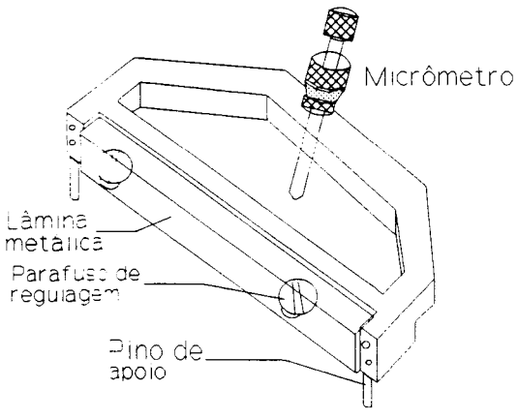


Figura III.1 - Esboço do extensor utilizado para espalhar a solução sobre o substrato.

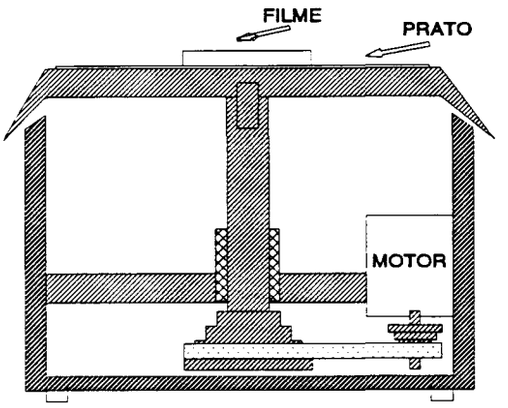


Figura III.2 - Esquema do "spin-coating".

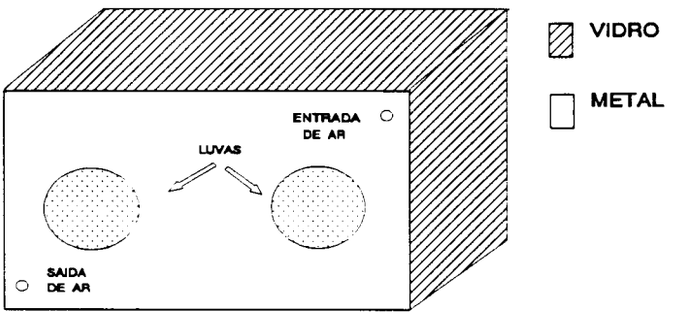
Para preparar filmes por "spin coating" despeja-se a solução sobre uma placa de vidro (3 cm de diâmetro) em rotação. A espessura e a uniformidade de tais filmes são determinadas pela concentração da solução e pela velocidade de rotação do substrato[7]. Por exemplo, conseguem-se filmes do copolímero 60/40 de aproximadamente 10 μm de espessura, usando uma solução na proporção de 1 grama por 7 mililitros e uma velocidade de rotação de 150 RPM. Num mesmo filme, observou-se que a espessura pode variar de aproximadamente 5%.

Na técnica de espalhamento por extensor, a solução é espalhada sobre uma placa de vidro de 20 cm x 30 cm, através da lâmina metálica do extensor. A espessura do filme depende da altura da lâmina de espalhamento e da concentração da solução. Estes filmes apresentam variações de espessura da ordem de 10%.

A qualidade dos filmes dependem principalmente de dois requisitos: a limpeza do substrato, dos utensílios e o controle da

atmosfera. Por esta razão construiu-se uma câmara, com paredes de vidro, com dimensões laterais de 1mx0.6mx0.8m (fig. III.3). Ela permite trabalhar em uma atmosfera limpa e seca, além de permitir manusear com segurança as soluções, em geral tóxicas. Os utensílios foram manuseados com luvas plásticas, lavados com água e detergente, enxaguados com água destilada e secos com fluxo de ar quente.

Figura III.3 - Esquema da câmara para fabricação de filmes.



O solvente orgânico é outro fator que pode alterar algumas propriedades dos filmes[23]. Os solventes usualmente empregados para os copolímeros são a acetona, dimetilformamida, ciclohexanona, e metiletilcetona (MEK). Neste trabalho foi empregado o MEK para o copolímero 60/40 e 70/30 e a acetona para o 80/20. O 60/40 foi dissolvido à temperatura ambiente, enquanto o 80/20 e o 70/30 exigiram a agitação da mistura durante uma hora a temperatura de 60°C.

É muito comum os filmes preparados por solução apresentarem a superfície com coloração esbranquiçada. Para a composição 60/40, este problema foi resolvido eliminando-se a umidade da atmosfera da câmara. Para os copolímeros 70/30 e 80/20 o problema só foi resolvido fazendo passar pela câmara um fluxo de ar seco, imediatamente após a deposição da solução sobre o substrato. Este procedimento acelera a evaporação do solvente, não ocorrendo o esbranquiçamento do filme. No caso específico do copolímero 80/20,

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

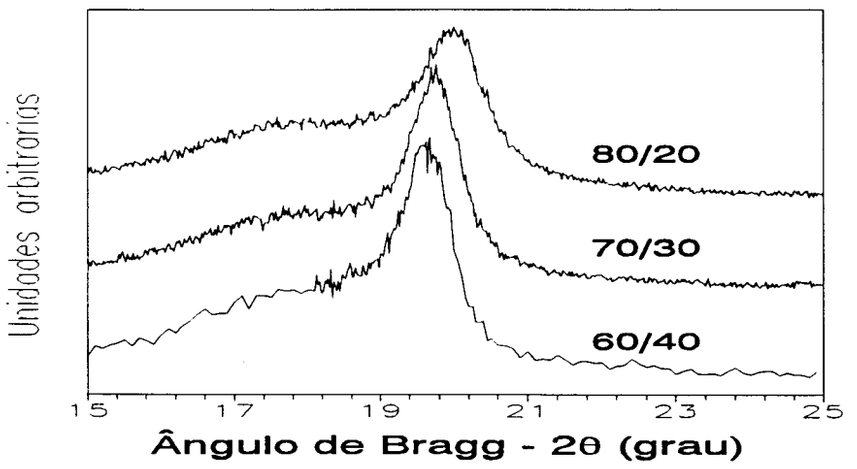
a preparação de filmes totalmente transparentes só é possível usando a acetona, que é mais volátil que o MEK.

III.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS FILMES

A estrutura e as propriedades elétricas dos polímeros dependem de sua origem e/ou de sua história. Para os copolímeros P(VDF-TrFE) esta dependência é crítica, por exemplo, amostras preparadas por fusão cristalizam em uma forma diferente daquelas preparadas por solução[8]. Além disto, é importante constatar que as amostras apresentam propriedades físicas similares às descritas na literatura. Pelas razões expostas, é interessante fazer a caracterização estrutural e elétrica dos filmes.

III.2.1 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

Figura III.4 - Difratogramas de raios X para filmes dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20 virgens.



Na figura III.4 apresentam-se os difratogramas de raios X de amostras virgens dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20, obtidos através do difratômetro RIGAKU ROTAFLEX RU 200-B (CUKα, λ = 1.542 Å). Estes perfis são semelhantes àqueles obtidos para o PVDF-β[9]. O pico presente em $2\theta \approx 19.6°$ é devido às reflexões dos planos

(110) e (200) da fase **B** (Cap.II), a qual possui um empacotamento pseudo-hexagonal com as moléculas em uma conformação trans-planar[1 10 11 12 13]. O "ombro" do lado esquerdo ($2\theta \approx 18.6°$) é devido, em sua quase totalidade, às reflexões da parcela amorfa. Pelas posições dos picos pode-se concluir que os filmes produzidos cristalizam-se diretamente na fase ferroelétrica - fase **B**.

III.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na figura III.5 apresentam-se os espectro de IR para filmes dos copolímeros de P(VDF-TrFE) 60/40, 70/30 e 80/20 tratados a 130°C por 3h, obtidas com o IR-TF BOMEM, MODELO MB-102. Com o aumento de VDF de 60% para 80% observa-se uma melhor definição dos picos em 512 cm^{-1} e 1073 cm^{-1}, bem como um aumento dos picos em 848 cm^{-1} e 1287 cm^{-1}. Os picos acima referidos podem ser todos identificados[14 15 16 17 18], com a conformação trans-planar (TT). Assim, pode-se afirmar que há um aumento porcentual da fase **FB** (CAP-II).

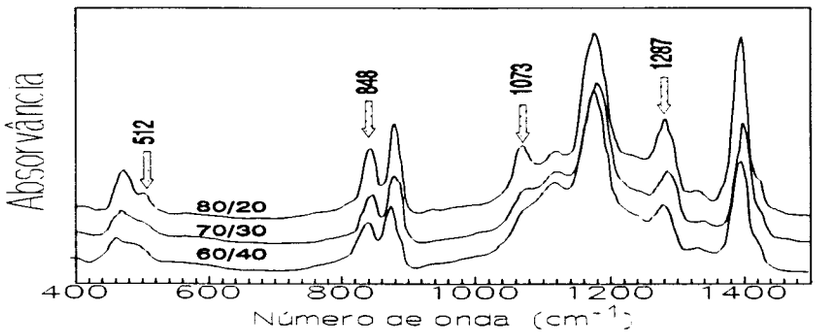


Figura III.5 - Espectros de IR para os filmes virgens dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20.

III.2.3 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A figura III.6 mostra os termogramas de DSC obtidos dos filmes virgens de copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20. Foi usado um equipamento "DUPONT 9900", com a taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Observa-se nesta figura que as curvas apresentam dois picos. O pico a direita corresponde à fusão do material e o pico a esquerda é atribuido à transição de Curie[19]. Na figura III.7

apresentam-se as curvas de DSC obtidas dos grãos dos copolímeros (sem preparação dos filmes) e na figura III.8 dos filmes tratados a 130°C por 1 ½ hora. Os valores das temperaturas de transição ferroelétrica, T_C, e de fusão, T_F, são resumidos na tabela III.1. As temperaturas de Curie e de fusão concordam com os resultados citados na literatura[9 14]. Observa-se um aumento na temperatura de Curie e uma diminuição na temperatura de fusão com o aumento do teor de VDF, que representa um maior ordenamento na estrutura ferroelétrica, ou seja, aumentando o teor de VDF a fase ferroelétrica torna-se mais ordenada e mais estável[9]. Nos copolímeros 60/40 e 70/30 a temperatura de Curie dos grãos são maiores que nos filmes (ver tabela III.1) enquanto que no copolímero 80/20 a transição ferro-paraelétrica não é observada nos grãos. Isso evidencia que os grãos apresentam uma fase ferroelétrica um pouco mais estável e uma melhor organização cristalina do que os filmes virgens. Essa ordem cristalina é recuperada quando trata-se o filme termicamente, pois apresentam temperaturas de Curie e de fusão maiores que os filmes virgens. Nas curvas de DSC dos filmes tratados observa-se um "ombro" (indicado pela seta na figura III.8) do lado esquerdo do pico de transição ferro-paraelétrica. O aparecimento desse "ombro" é atribuido a uma segunda fase ferroelétrica com menor organização, ou seja, a fase **A**[8], descrita no cap-II[1].

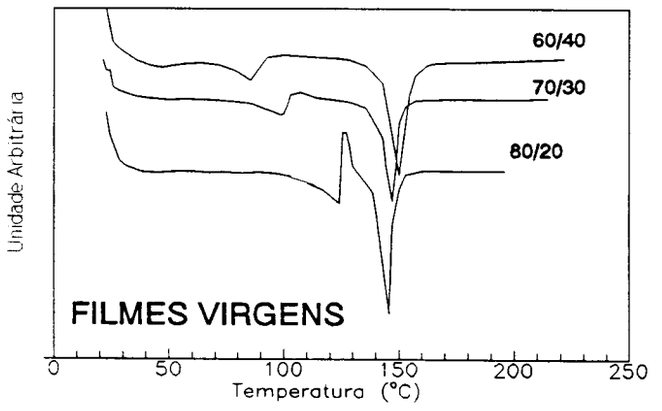


Figura III.6 *- Termogramas de DSC para filmes virgens de copolímeros 60/40. 70/30 e 80/20.*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Figura III.7 - Termogramas de DSC para grãos dos copolímeros 60/40. 70/30 e 80/20.

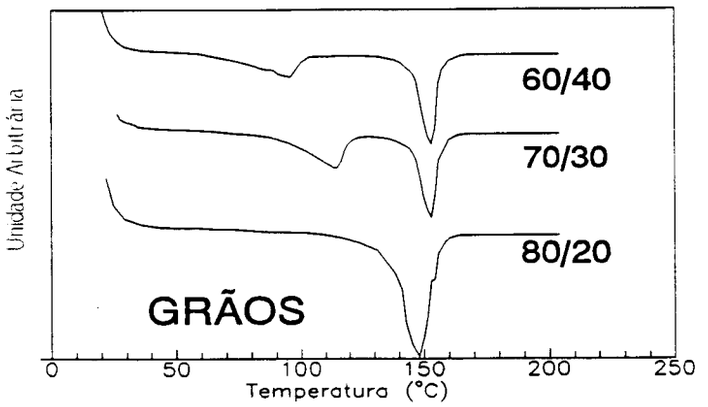
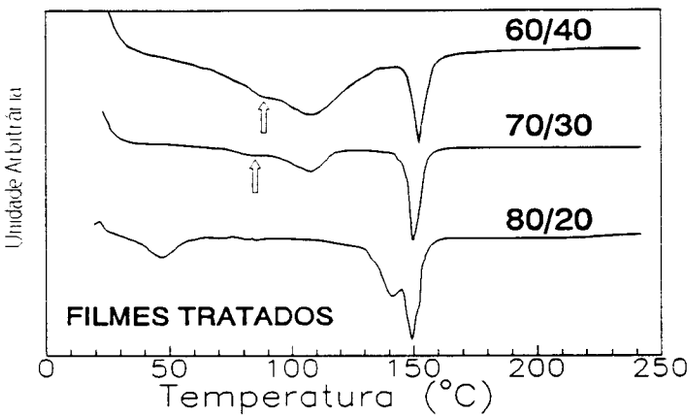


FIGURA III.8 Termograma de DSC para filmes de copolímeros, P(VDF-TrFE)-60/40, 70/30 e 80/20, tratados a 130°C por 1 ½ hora.



Composição molar	60/40	70/30	80/20
T_C (°C) Grão	97.1	113.8	----
T_C (°C) Filme virgem	86.3	100.2	124.5
T_C (°C) Filme tratado	108.7	106.3	141.3
T_F (°C) Grão	154.1	152.0	148.6
T_F (°C) Filme virgem	151.9	148.9	146.9
T_F (°C) Filme tratado	153.2	150.3	148.5

TABELA III.1 - Valores das temperaturas de Curie, T_C, e de Fusão, T_F, para filmes virgens, filmes tratados e grãos dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20.

III.2.4 MEDIDAS DA CONSTANTE DIELÉTRICA

A constante dielétrica, ϵ, é outra grandeza de interesse para o estudo dos dielétricos. Neste trabalho, os modelos teóricos da determinação da subida do potencial (Cap. IX), o valor de ϵ é um dos parâmetros a ser usado no cálculo. Por esta razão, foram realizadas medidas da constante dielétrica a temperatura ambiente. Usou-se o analizador de sinal "IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER" Schumberger/Solartron SI1260 (ver diagrama de blocos da montagem na figura III.9).

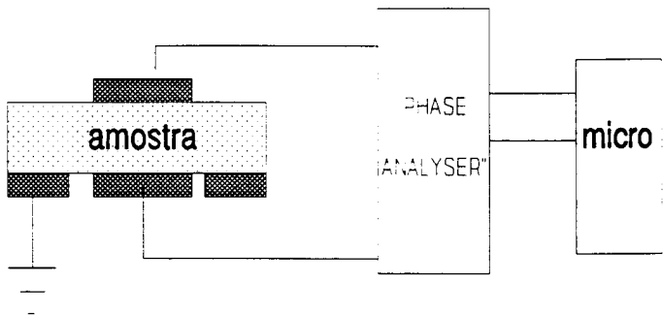


Figura III.9 - Esquema do circuito de medidas da constante dielétrica.

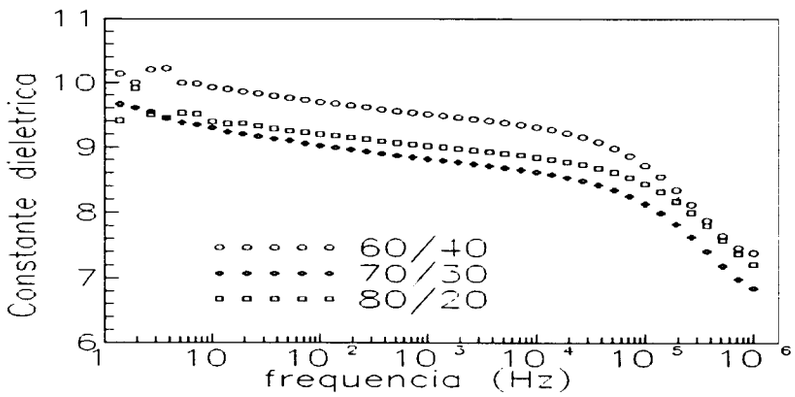


Figura III.10 - Constante dielétrica para filmes virgens dos copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20.

Na figura III.10 mostra-se a constante dielétrica em função da frequência para os três copolímeros, observa-se que ε diminue com o aumento da frequência para as três composições, comportamento este descrito na literatura [5 14 20 21 22]. As amostras usadas foram filmes virgens, de espessura de aproximadamente 12 μm,

eletrodos de alumínio evaporado a vácuo e área de 2 cm^2. Na figura III.11 é mostrada a variação de ε, medido a 1 KHz, para amostras 60/40, 70/30 e 80/20, em função da temperatura de tratamento térmico. Os valores encontrados nas amostras tratadas parecem indicar que ε diminue com o aumento do teor de VDF[12].

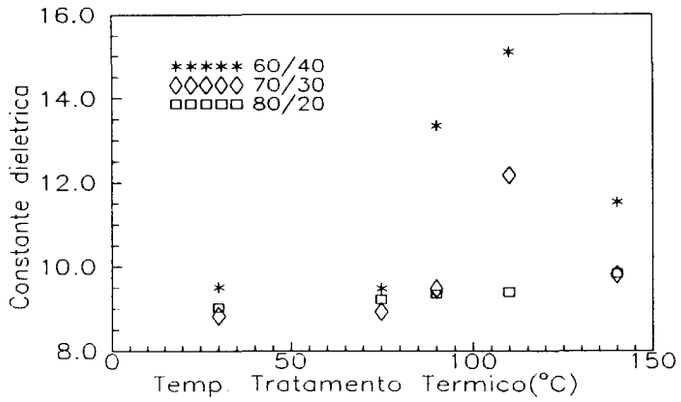


Figura III.11 - Constante dielétrica para amostras de copolímero P(VDF-TrFE) tratadas a diferentes temperaturas.

III.3 COMENTÁRIOS FINAIS

Os filmes produzidos por solução são transparentes, com espessura relativamente uniforme, portanto, de boa qualidade para a realização das medidas elétricas. Os resultados da caracterização dos filmes aqui obtidos, com as técnicas de difratogramas de raios X, IR, DSC, e constante dielétrica são similares àqueles publicados na literatura. Pode-se desta forma fazer a comparação dos resultados das medidas ferroeletricas a serem apresentadas com as publicadas.

No decorrer deste trabalho foram utilizados filmes com espessura da ordem de 10 μm e usaram-se indistintamente filmes preparados pelo "spin coating" ou pelo uso do extensor.

III.4 REFERÊNCIAS

[1] M.V. Fernandez, A. Suzuki e A. Chiba. Macromolecules, **20**, 1806, 1987.

[2] J.S. Green, B.L. Farmer e J.F. Rabolt. J. Appl. Phys.: **60**, 2690, 1986.

[3] K. Koga e H. Ohigashi. J. Appl. Phys.: **59**, 2142, 1986.

[4] L.F. Malmonge. Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1989.

[5] M. Ohuchi, A. Chiba, M. Date e T. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 1267, 1983.

[6] N. G. Silva, Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, a ser defendida em 1992.

[7] V. L. Cardoso, A. E. Reggiane e E. Bittencourt. Anais do I congresso brasileiro de polímeros, São Paulo, Nov. de 1991. pg. 514-518

[8] H. Tanaka, H. Yukawa e T. Nishi. Macromolecules, **21** 2469(1988)

[9] H. Ogura e K. Kase. Ferroelectrics, **110**, 145(1990)

[10] Y. Tajitsu, H. Okura, A. Chiba e T. Furukawa. Japan. J. Appl. Phys., **26**, 554(1987)

[11] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani e H. Tadakoro. Ferroelectrics, **57**, 297(1984)(11,12).

[12] Y. Higashiata, J. Sako e T. Yagi. Ferroelectrics, **32**, 85(1981).

[13] J. Ohwaki, H. Yamazaki e T. Kitayama. J. Appl. Phys., **52**, 6856(1981)

[14] M. Kobayashi, K. Tashiro e H. Tadokoro. Macromolecules, **8**, 158(1975)

[15] M. A. Bachmam, W. L. Gordon, J. L. Koenig e J. B. Lando. J. Appl. Phys. **50**, 6106(1979)

[16] P. Andry, A. Y. Filion, S. Blain, A. Rambo e L. G. Caron. J. Appl. Phys., **69**, 2644(1991)

[17] G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger e M. G. Broadhurst. Macromolecules, **15**, 329(1982).

[18] T. Yamada, T. Ueda e T. Kitayama. J. Appl. Phys., **52**, 948(1981).

[19] T. Yagi, M. Tatemoto e J. Sako. Polymer Journal, **12**, 209(1980).

[20] T. Furukawa. Phase Transition **18**, 143(1989). Gordon and Breach Science Publisher, Inc. Printed in Great Britain.

[21] T. Furukawa e G. E. Johnson. J. Appl. Phys. **52**, 940(1981).

[22] T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba e M. Date. Macromolecules, **17**, 1384(1984)

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE)

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE)

Uma característica de fundamental importância para o estudo de polímeros semicristalinos é o grau de cristalinidade ($\mathbf{X_C}$) das amostras, uma vez que grandezas físicas como a constante dielétrica, o modulo de Young, a densidade, a polarização ferroelétrica são dependentes desse parâmetro. Vários métodos podem ser usados para a sua determinação. Para os polímeros, as técnicas mais empregadas são a de calorimetria de varredura diferencial (DSC)[1 2] e difratometria de raios X[3 4]. A maior dificuldade do método de DSC, para o estudo de polímeros, é a obtenção dos padrões cristalinos. Além disto, para o nosso propósito, o método de DSC não é muito adequado, pois: a) não se tem padrões cristalinos para os copolímeros; b) o grau de cristalinidade pode variar durante a medida; c) é um método destrutivo.

Neste capítulo descrevem-se os conceitos básicos e os procedimentos usados nos cálculos do grau de cristalinidade, X_C, pelo método de raios X. Discute-se a importância de se considerar a existência, no P(VDF-TrFE), de uma fase cristalina (**FB**) ou duas fases (**FA** e **FB**) (descritas no capítulo II). Apresenta-se também a variação do valor de $\mathbf{X_C}$ com a temperatura de tratamento térmico das amostras[**a**].

---

a) As amostras foram aquecidas até a temperatura desejada, na qual permaneceu por 1,5 horas, e em seguida foram resfriadas até a temperatura ambiente. As taxas de aquecimento e resfriamento foram entre 2 e 5°C/mim. Esse procedimento foi repetido para diferentes temperaturas, em ordem crescente entre 50°C e 140°C (usando-se a mesma amostra).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

IV.1 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.

A intensidade de raios X espalhada por um dado conjunto de átomos, integrada sobre todos os ângulos, é independente do estado de ordem ou desordem do conjunto. O perfil de um difratograma de polímeros semicristalinos apresentam picos "estreitos" (provenientes da difração da parcela cristalina) e uma parte difusa (difração da parcela amorfa). Se essas contribuições puderem ser separadas; o grau de cristalinidade, $\mathbf{X_C}$, é igual a razão do espalhamento cristalino integrado pelo espalhamento total integrado[4]. Portanto, das medidas de difração de raios X determina-se o valor absoluto de X_C independente da existência de padrões de referência.

O procedimento para calcular o valor de X_C por difração de raios X, consiste em fazer a deconvolução do difratograma, através do método dos mínimos quadrados, separando-se todos os picos relativos à reflexão da parcela cristalina, amorfa e o espalhamento de de fundo ("Background")**[b]**. Uma vez feita a deconvolução calcula-se o grau de cristalinidade, $\mathbf{X_C}$, por[4 5 6 7 8]:

$$X_c = \frac{\int I_c(\theta)\, d\theta}{\int I_c(\theta)\, d\theta + \int I_a(\theta)\, d\theta} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

onde I_c e I_a são respectivamente as intensidades de difração das partes cristalinas e amorfas.

As formas dos picos de intensidades de difração I_c e I_a são em

---

b)Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-x RIGAKU ROTAFLEX RU 299-B e os cálculos foram efetuados através de um programa de ajustes por mínimos quadrados elaborado pelo Prof. Dr. E. E. Castellano.

geral descritas por uma função de Gauss ou de Lorentz[c]. A função de Gauss é dada por:

$$I(\theta) = A \exp\{-\frac{4(x-p)^2}{L^2} ln2\} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

onde **A** é a altura máxima, **L** a largura a meia altura e **p** a posição do pico.

A função de Lorentz é dada por:

$$I(\theta) = \frac{A}{[1 + B(x-P)^2]^2} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

onde o valor de **B** é inversamente proporcional ao quadrado da largura do pico à meia altura **L**. A relação entre **B** e largura **L** é dada por

$$B = \frac{1.66}{L^2} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

No caso dos copolímeros, os cálculos do grau de cristalinidade têm sido feitos (para todas as composições), ajustando-se o perfil do difratograma, com uma gaussiana, para o pico devido à parcela amorfa e uma lorentziana para o pico devido à difração cristalina[6 7 8]. Esta hipótese é justificada por se considerar que o P(VDF-TrFE) possui, à temperatura ambiente, apenas uma fase cristalina semelhante à fase β do PVDF (simetria monoclínica e conformação trans-planar). Isto é válido para o P(VDF-TrFE)-80/20, o qual apresenta à temperatura ambiente apenas a fase **B**. Entretanto, os copolímeros 70/30 e 60/40, podem apresentar à temperatura ambiente duas fases[2 9 10]: **FA** e **FB**. Assim, os

---

c) Neste trabalho é usado a função de Cauchy, também denominada Lorentz modificada e aqui identificado simplesmente por função de Lorentz.

difratogramas desses copolímeros devem ser ajustados usando-se três picos, um para a reflexão da parcela amorfa e os outros dois para as reflexões da parcela cristalina.

IV.2 CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE) - 80/20 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

Figura IV.1 - Deconvolução do difratograma de raios X para uma amostra de P(VDF-TrFE)-80/20 virgem, usando uma função de Gauss e uma de Lorentz.

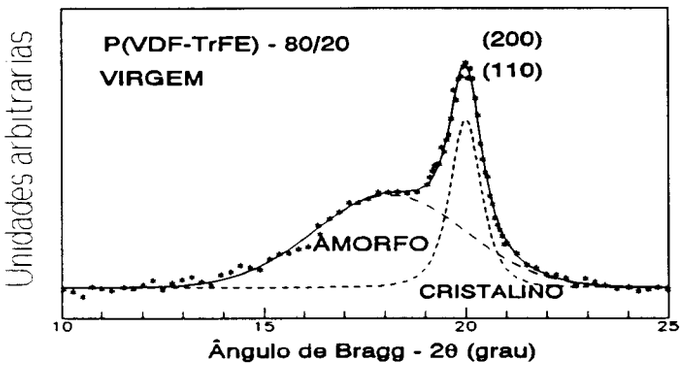
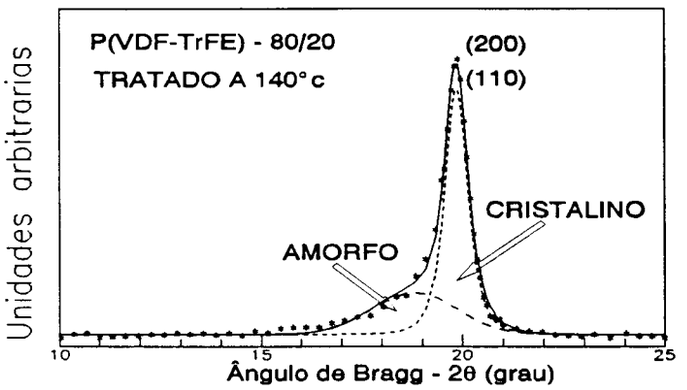


Figura IV.2 - Deconvolução do difratograma de uma amostra de P(VDF-TrFE)-80/20, tratada a 140°C, usando uma função de Gauss e uma de Lorentz.

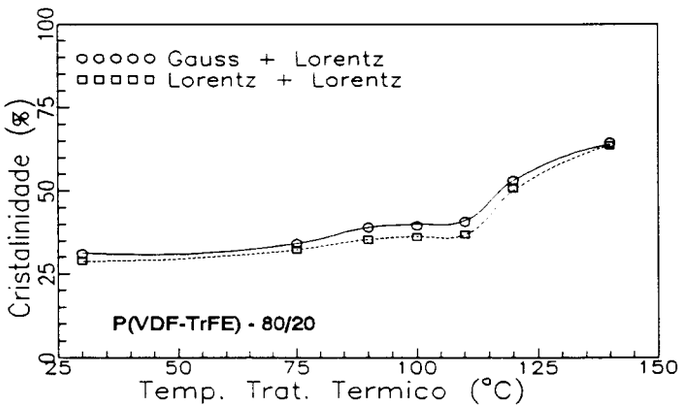


Na figura IV.1 mostra-se o difratograma de raios X obtidos de um filme virgem 80/20 e a figura IV.2 o difratograma do mesmo filme tratado a 140°C durante 1 ½ hora. As curvas em linhas tracejadas mostram os picos obtidos na deconvolução utilizando-se uma função de Gauss para a parcela amorfa e uma de Lorentz para a parcela cristalina. Os resultados obtidos no cálculo do grau de cristalinidade, $\mathbf{X_C}$, em função da temperatura de tratamento térmico ($\mathbf{t_T}$), são mostrados na figura IV.3. O tratamento das amostras 80/20 com valores um pouco abaixo da temperatura de Curie ($T_C \approx$

141°C) produz um grande aumento em X_C enquanto que tratamentos em temperaturas menores que 110°C são pouco eficazes.

Verificou-se também que a escolha das funções a serem usadas nos ajustes da difração da parte amorfa não é importante, conforme é mostrado na figura IV.3. A linha tracejada**[d]** representa os resultados obtidos usando a função de Lorentz e a contínua a função de Gauss. Como não se observam diferenças significativas, neste trabalho se usará somente a função de Lorentz para descrever a difração da parte amorfa. Esse resultado é também válido para as composições 70/30 e 60/40.

Figura IV.3 - Cristalinidade no P(VDF-TrFE)-80/20 obtida através do ajuste com duas funções, uma gaussiana e uma lorentziana.



IV.3 CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE) - 70/30 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO.

A figura IV.4 apresenta as curvas obtidas da deconvolução do difratograma em três picos, para a amostra de P(VDF-TrFE)-70/30 virgem, e a figura IV.5 para a amostra tratada. A figura IV.6 mostra a cristalinidade total e a cristalinidade relativa a cada uma das fases**[e]** cristalinas **FA** e **FB**, em função da temperatura

---

d) As linhas são apresentadas para uma melhor visualização das figuras.

*e) O grau de cristalinidade relativo a **FA** e **FB** são calculados pelas rãzões das áreas dos picos atribuidos a cada uma destas fases pela área total.*

de tratamento, t_T. Amostras tratadas a temperaturas menores que 90°C apresentam um grau de cristalinidade total de aproximadamente 40%, sendo o valor máximo ($X_C \approx 90\%$), atingido em 110°C. A maior variação de X_C ocorre próximo a temperatura de Curie ($T_C \approx 106°C$).

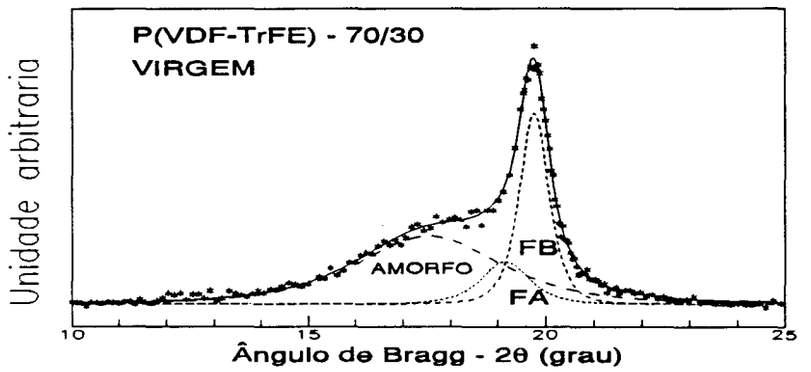


Figura IV.4 - Difratograma de raios X de um filme de P(VDF-TrFE) - 70/30 virgem, ajustado a três funções de Lorentz.

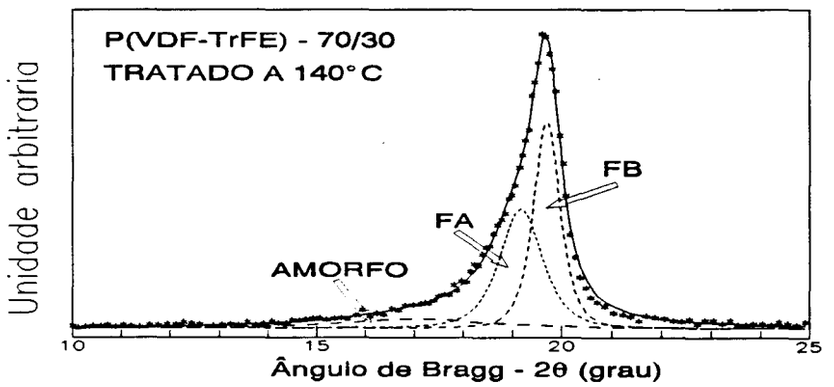


Figura IV.5 - Difratograma de raios X de um filme de p(VDF-TrFE)-70/30 tratado a 140°C, ajustado a três funções de Lorentz.

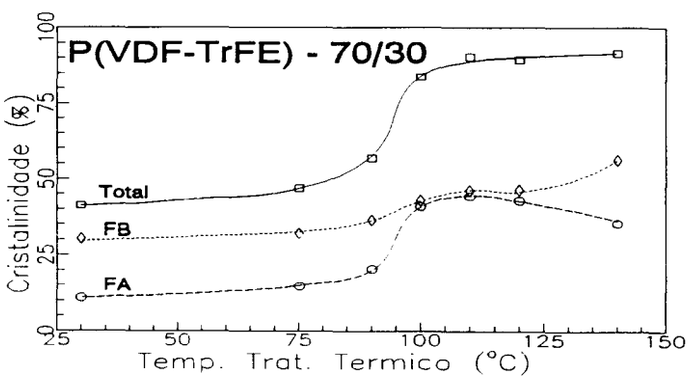


Figura IV.6 - Cristalinidade total, e parciais das FA e FB; para filmes de P(VDF-TrFE)-70/30 calculada através do ajuste com três funções de Lorentz.

Figura IV.7 - Difratograma de um filme de P(VDF-TrFE) - 70/30 virgem, ajustado a duas lorentziana.

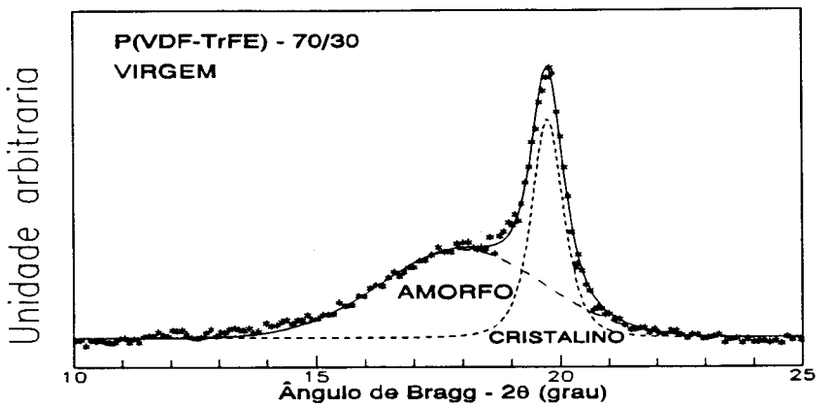
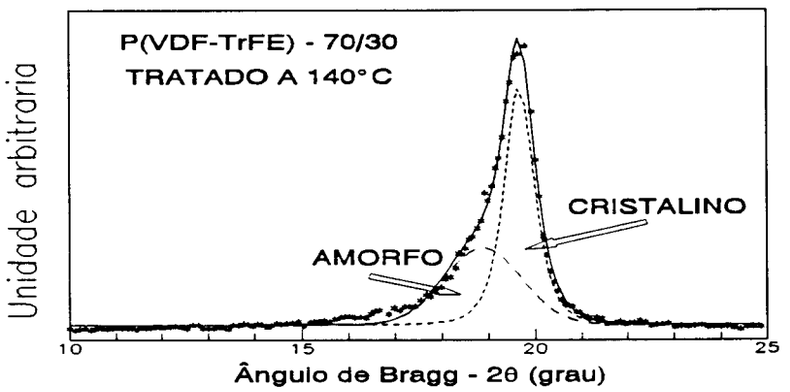


Figura IV.8 - Difratograma de raios X de um filme 70/30 tratado a 140°C, ajustado a duas lorentziana



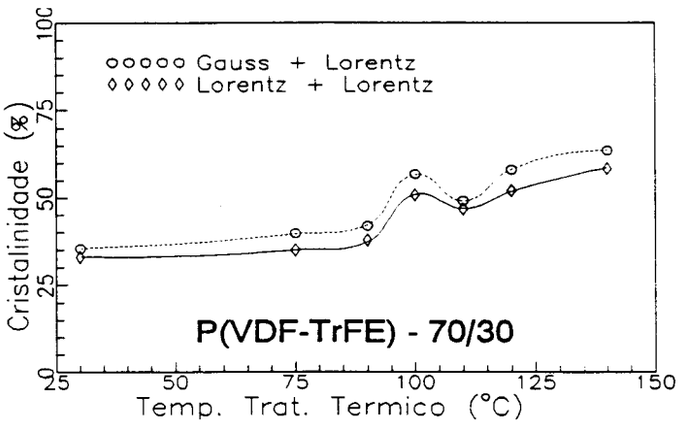
Como já foi citado, o cálculo do grau de cristalinidade do P(VDF-TrFE) tem sido regularmente feito por vários autores considerando-se apenas duas funções de Lorentz (única fase cristalina)[6 7 8]. Para se avaliar os resultados obtidos acima (para duas fases) recalculou-se o valor de X_C para duas funções de Lorentz (parte amorfa e cristalina). A figura IV.7 mostra as curvas de ajuste para a amostra virgem e a figura IV.8 mostra o ajuste para a mesma amostra tratada a 140°C. Na figura IV.9 são apresentados os valores calculados de $\mathbf{X_C}$ em função de $\mathbf{t_T}$.

Os resultados de $\mathbf{X_C}$ obtidos, considerando apenas uma fase (figura IV.9), além de fornecer valores menores de X_C também apresentam uma variação com a temperatura de tratamento, $\mathbf{t_T}$, muito

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

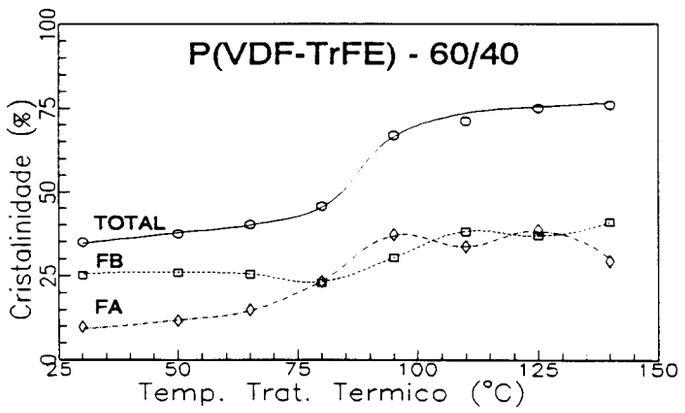
menor daqueles obtidos supondo-se duas fases[f] (figura IV.6). Além disto, a curva apresenta um formato não esperado (X_C apresenta picos). É interessante notar que os valores obtidos são da mesma ordem dos valores obtidos por Fernandez[7] (ajuste também realizado supondo uma fase).

Figura IV.9 - Cristalinidade para filmes de P(VDF-TrFE)-70/30, calculada através do ajuste a duas lorentziana (linha contínua) e uma lorentziana e uma gaussiana (linha tracejada).



IV.4 CRISTALINIDADE DO P(VDF-TrFE) - 60/40 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO.

Figura IV.10 - Cristalinidade total e parciais da fase B e fase A; para filmes de P(VDF-TrFE) - 60/40, calculada através do ajuste a três funções de Lorentz.



O procedimento para a determinação do grau de cristalinidade,

---

f) Os valores do grau de cristalinidade, calculados considerando apenas uma fase, no P(VDF-TrFE)-70/30 também são independentes das funções usadas para descrever a difração da parte amorfa (ver figura IV.9).

X_C, e os resultados obtidos, para o copolímero 60/40, são equivalentes aos do 70/30, dispensando, portanto, maiores comentários. A figura IV.10 apresenta a cristalinidade total e a cristalinidade relativa a **FA** e **FB**, para uma mesma amostra.

IV.5 RESULTADOS COMPLEMENTARES

Embora se tenha assumido até o momento que o tempo de tratamento térmico não é um parâmetro importante, é pertinente mostrar aqui medidas que comprovem ser X_C dependente apenas da temperatura de tratamento, t_T. A figura IV.11 mostra os resultados obtidos em uma mesma amostra tratada a 100°C durante tempos progressivos desde 30 min até 34 horas. Vê-se que X_C já atinge seu valor máximo no primeiro ciclo de tratamento. Portanto, conclui-se que o tempo de tratamento de 1 ½ hora, adotado neste trabalho, é suficiente para produzir a saturação de X_C com relação a temperatura de tratamento.

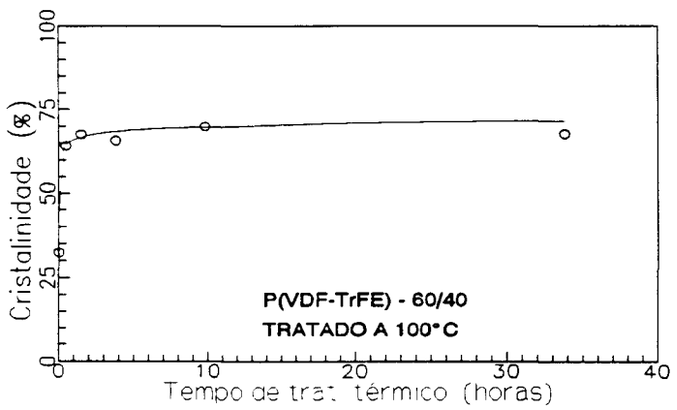
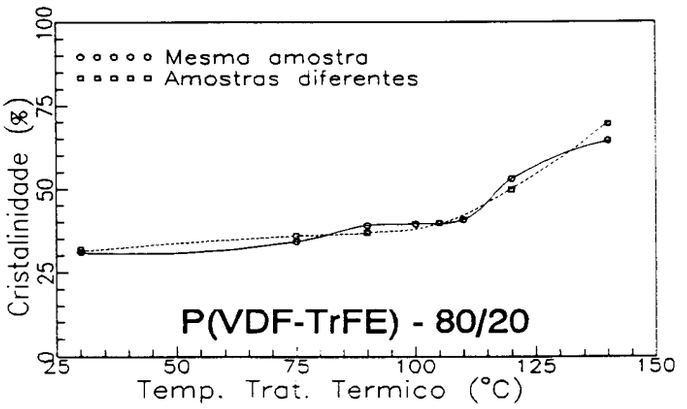


***Figura IV.11** - Cristalinidade em função do tempo de tratamento para um filme de P(VDF-TrFE) - 60/40 tratado a 100°C.*

Verificou-se que o grau de cristalinidade, de uma amostra tratada a uma dada temperatura, é independente de tratamentos prévios, a temperaturas inferiores. Este fato foi comprovado pelos resultados obtidos de duas séries de medidas, mostradas na figura IV.12. A curva contínua representa os resultados obtidos com uma

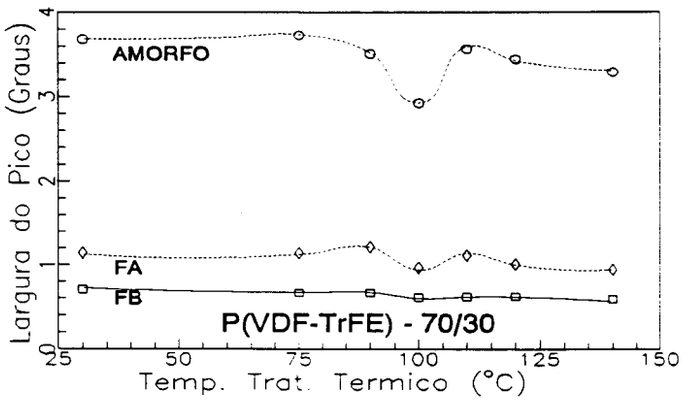
única amostra tratada de forma sucessiva e a linha tracejada àqueles obtidos com várias amostras tratadas individualmente a temperatura desejada. Observa-se que os resultados de X_C para as duas séries de medidas são equivalentes.

Figura IV.12 - Cristalinidade para uma série de medidas numa mesma amostra, e para uma série com amostras diferentes de P(VDF-TrFE)-80/20.



Outro dado interessante que ainda pode ser obtido dos ajustes dos difratogramas é o tamanho dos cristalitos dos filmes. Conforme descrito pela lei de Sherrer[3], a largura do pico a meia altura é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito. Observa-se, através da figura IV.13, que a fase **B** é que possui maiores cristalitos e suas dimensões não são afetadas pelo tratamento; enquanto que os cristalitos da fase **A** sofrem uma pequena variação com a temperatura t_T.

*Figura IV.13 - Largura a meia altura dos picos da fase amorfa, **FA** e **FB** do P(VDF-TrFE) -70/30*
.



IV.6 CONCLUSÕES

Para o P(VDF-TrFE)-70/30 e 60/40 os resultados encontrados considerando a coexistência das fases **FA** e **FB**, tem correspondência direta com o modelo estrutural atribuído aos copolímeros[10 11], em acordo com o diagrama de fase, figura II.6. A existência das **FA** e **FB** à temperatura ambiente em amostras tratadas é confirmado pelas medidas de **DSC** (figura III.8), e será de grande importância para explicar a origem da polarização ferroelétrica no capítulo X. Para certificar que os picos determinados pelos ajustes acima descritos correspondem à **FA** e **FB** calculou-se, através dos parâmetros de rede, as posições esperadas para os picos de difração de cada fase. Os valores encontrados, juntamente com as posições esperadas são mostrados na tabela IV.1, sendo que as diferenças encontradas são pequenas e podem ser atribuídas aos erros experimentais inerentes às medidas.

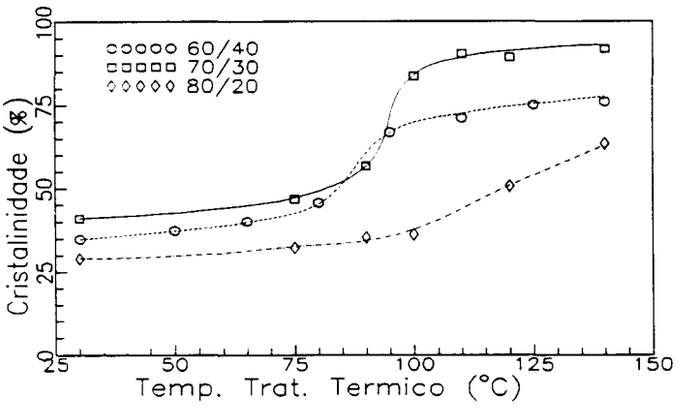
FASE	2θ esperado	2θ encontrado 60/40	2θ encontrado 70/30
Fase **A** (**FA**)	19.0°	18.9° - 19.1°	19.1° - 19.2°
Fase **B** (**FB**)	19.5°	19.3° - 19.6°	19.7° - 19.8°

Tabela IV.1 *Comparação das posições calculadas e esperadas para os picos da fase A e da fase B.*

A coerência dos resultados encontrados nos leva a considerar como o mais correto assumir, no cálculo de X_C, para o P(VDF-TrFE)-80/20 a existência apenas da fase **FB** enquanto que, para os copolímeros 70/30 e 60/40 as fases **FA** e **FB**. Para facilitar referências posteriores, mostra-se na figura IV.14 X_C em função de t_T (temperatura de tratamento térmico), tem para os três copolímeros. Estes são os resultados que serão usados em outras partes do trabalho. O copolímero 70/30 é o mais cristalino,

enquanto o 80/20 é o menos cristalino e também apresenta menor variação de X_C com t_T. Salienta-se que as três composições apresentam sempre uma grande variação de X_C quando tratados a temperaturas da ordem da temperatura de Curie.

Figura IV.14 - Cristalinidade em função da temperatura de tratamento para os coplímeros 60/40, 70/30 e 80/20.



Apesar de não ter sido mostrado no item II.2.1 também é possível ajustar os difratogramas dos copolímeros 80/20 com três picos de difração, resultando nos mesmos valores de X_C. Um pico pode ser atribuído à fase **B** (como esperado), mas o outro pico de muito menor intensidade[g], que corresponderia à fase **FA**, apresenta a intensidade máxima em $2\theta \approx 20°$, a qual é a posição característica de um pico de difração da fase α do PVDF[12]. Poderia-se inferir deste resultado que não há a formação da fase **FA**, mas sim da fase α do PVDF, conforme é esperado para copolímeros com alto teor de PVDF (ver diagrama de fase na figura II.6).

---

g) A área relativa ao pico de difração em $2\theta \approx 20°$, atinge o valor máximo de 10% da área total do difratograma, podendo-se desprezá-lo sem incorrer em erros significativos.

IV.3 REFERÊNCIAS

[1] M. E. Brown - Introduction to Thermal Analysis. Chapman e Hall 1988.

[2] T. Yagi, Y. Higashihata, K. Fukuyama e J. Sako. Ferroelectrics, **57**, 327(1984).

[3] H. P. Klug e L. E. Alexander. " X-ray Diffraction Procedures". editado por John Wiley & Sons, Inc. EUA, 1954.

[4] Leroy E. Alexander. "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science." Editado por Jhon Wiley & Sons Inc. EUA, 1969.

[5] H. Ogura e K. Kase. Ferroelectrics, **110**, 145(1990).

[6] S. Ikeda Z. Shimojima e M. Kutani. Ferroelectrics, **109**, 297(1990).

[7] M. V. Fernandez, A. S. Suzuki e A. Chiba. Macromolecules, **20**, 1806(1987).

[8] Y. Tajitsu, H. Ogura, A. Chiba e T. Furukawa. Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 554(1987)

[9] A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa e M. G. Broadhurst. Macromolecules, **15**, 323(1982).

[10] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani e H. Tadakoro.n Ferroelectrics, **57**, 297(1984).

[11] H. Tanaka, H. Yukawa e T. Nishi. Macromolecules, **21**, 2469(1988).

[12] J. S. Carvalho Campos. Tese de doutorado. IFQSC -USP, 1990.

CAPÍTULO V

TRIODO DE CORONA COM CORRENTE CONSTANTE

CAPÍTULO V

TRIODO DE CORONA COM CORRENTE CONSTANTE

Os principais parâmetros que caracterizam a ferroeletricidade de um material são: polarização remanente (P_R), campo coercivo (E_C) e tempo de chaveamento dipolar (τ_S). Frequentemente, P_R e E_C são determinados a partir das curvas de histerese (ver capítulo VI), enquanto que τ_S e também P_R são determinados pelas medidas de corrente chaveamento dipolar[a].

Conforme discutido em trabalhos anteriores o triodo de corona com corrente constante permite determinar P_R e E_C [1]. Essa técnica foi desenvolvida no Grupo de Eletretos - IFQSC-USP e tem sido aplicada nas medidas das propriedades ferroelétricas de polímeros [1-13].

Neste capítulo apresenta-se uma descrição geral do triodo de corona, seu princípio de funcionamento e os aperfeiçoamentos introduzidos durante este trabalho. Além disto, mostram-se os conceitos gerais do método e o procedimento que tem sido usado na determinação dos valores de P_R e E_C a partir das curvas de subida de potencial.

V.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

A figura V.1 mostra o desenho esquemático do triodo de corona. O sistema experimental consiste basicamente de uma ponta metálica **P** para a geração de íons por descarga corona, uma grade metálica **G** de controle e o suporte para a amostras. A fonte de alta tensão

---

a) O valor de τs é definido pelo tempo no qual ocorre o máximo na curva de $\partial D(t)/\partial(\log t)$ versus $\log t$, medida quando se aplica sobre a amostra uma voltagem do tipo degrau.

V_c é usada para gerar íons na ponta **P** e o eletrômetro **E** é usado para medir a corrente da amostra, a qual é realimentada na fonte V_g para manter a corrente de carga constante.

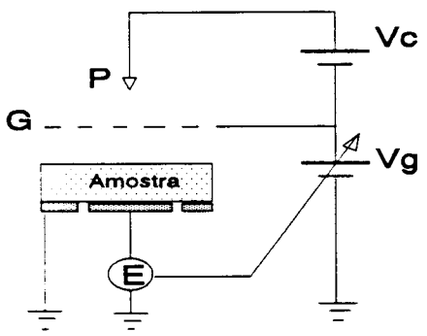


Figura V.1 - Esquema básico do triodo de corona com corrente constante.

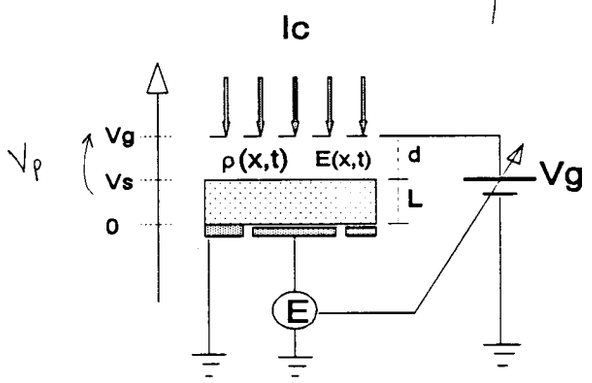


Figura V.2- Destaque da região entre a grade e a amostra.

Sejam **E(x,t)** e **ρ(x,t)** o campo elétrico e a densidade de carga espacial na região entre a amostra e a grade [14] (veja figura V.2). Se a fonte V_g manter a corrente elétrica constante, **E(x,t)** e **ρ(x,t)** serão independentes do tempo. Neste caso a diferença de potencial **Vρ**, que se estabelece entre a grade e amostra, também é constante. Portanto, pela regra de Kirchhoff, o valor de **Vρ** é dado por[1]:

$$V_\rho(t) = V_g(t) - V_s(t) \qquad \textbf{(V.1)}$$

onde **Vs** é o potencial de superfície da amostra. Assim, no triodo de corona com corrente constante, a evolução do potencial de superfície da amostra pode ser obtido diretamente da medida do potencial de grade, desde que V_ρ seja conhecido.

O valor de V_ρ depende da configuração do sistema e das condições de operação, por exemplo: umidade da câmara, corrente de carregamento e de corona e da distância entre a grade e a amostra.

Seu valor pode ser obtido de uma curva de calibração sem a amostra (neste caso $V_S = 0$, portanto da equação V.1, $V_\rho = V_G$) [b].

V.2 NOVA MONTAGEM DO TRIODO DE CORONA

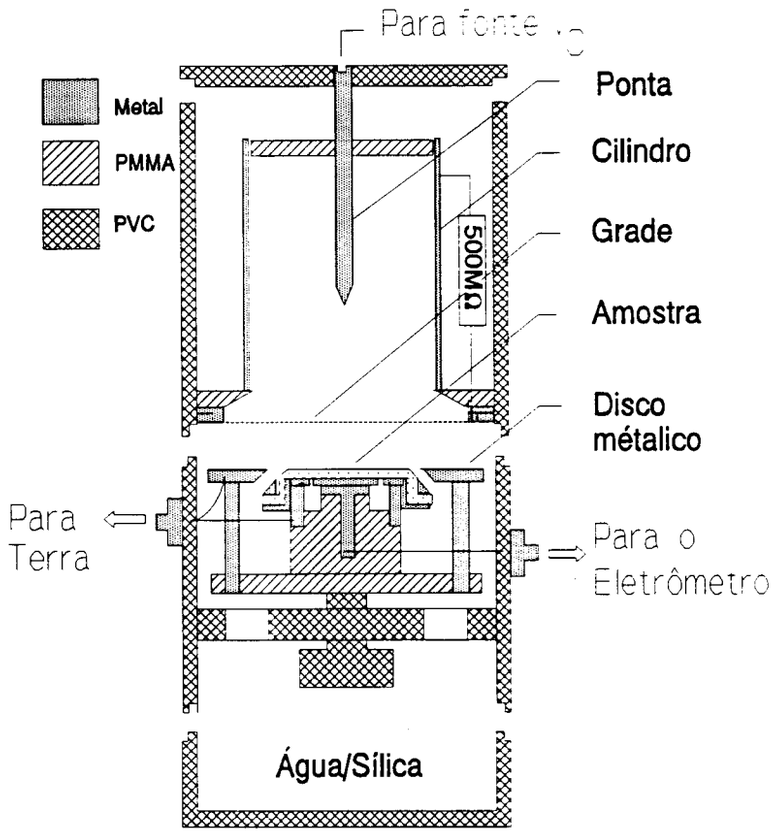


Figura V.3 - Desenho esquemático (fora de escala) da câmara de corona.

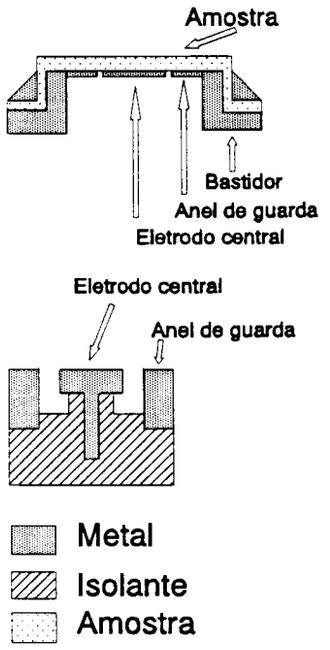


Figura V.4 - Destaque da amostra presa ao bastidor e do suporte de amostra.

Construiu-se uma nova montagem experimental para o triodo na qual a câmara de corona é fechada de modo a permitir a obtenção de atmosfera com baixa umidade. O diagrama da câmara construída é

---

b) Uma caracterização completa do sistema de triodo de corona com corrente constante é descrita na tese de doutorado de João S. C. Campos [1,5] e na referência [1].

mostrado na figura V.3 **[c]**. Na parte inferior do sistema tem-se o recipiente para se colocar silica, quando se deseja uma atmosfera seca, ou água para se obter uma atmosfera com 100% de umidade. A montagem do triodo permite ajustar a distância entre a grade e a amostra e também a distância entre a ponta e a grade. A figura V.4 apresenta um destaque do esquema do suporte de amostra e do bastidor. A amostra é metalizada apenas na parte inferior, para melhorar o contato com o eletrodo central, embora possam ser usadas amostras sem nenhuma metalização.

V.2.1 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Implantou-se também um sistema de aquisição de dados, atráves de um microcomputador tipo "Apple", como mostrado no diagrama de blocos da figura V.5. Registra-se o potencial de grade, fornecido pela fonte, $\mathbf{V_G}$, que a menos da constante, $\mathbf{V_\rho}$, é igual ao potencial de superfície. A evolução temporal do potencial é registrada a partir da saída da fonte $\mathbf{V_G}$ ($V_g \div 1000$), por uma interface A/D. A base de tempo é fornecida por uma placa TKCLOCK da Microdigital (circuito de "clock"). Os dados V_G versus tempo são armazenados em discos no micro "Apple" e a seguir transferidos, para um microcomputador tipo PC-AT. A transferência de dados é feita através de uma interface ligada na saída e entrada de "joystick" dos microcomputadores.

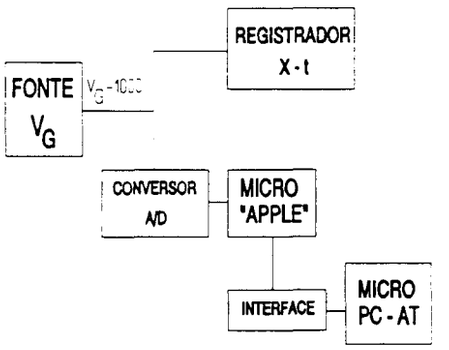


Figura V.5 Diagrama de bloco do sistema de aquisição.

---

c) *O cilindro metálico (polarizado elétricamente em relação a grade) e o disco metálico, que circunda a amostra, servem para melhorar a distribuição superficial de cargas.*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

V.3 SUBIDA DE POTENCIAL COM CORRENTE CONSTANTE

Considere uma amostra circular de um dielétrico, espessura **L** e área **A** (geometria planar) submetida à uma corrente constante I_0, conforme ilustrado na figura V.6. O potencial de superfície em circuito aberto é definido por

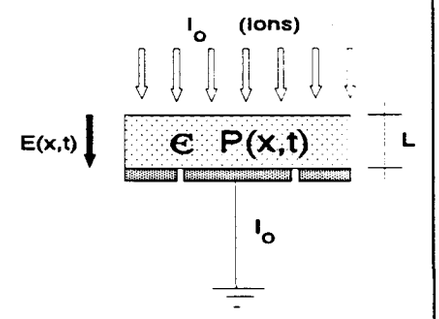


Figura V.6 - Amostra carregada com um feixe de ions.

$$V_s(t) = \int_0^L E(x,t)\,dx \qquad \textbf{(V.2)}$$

a corrente total através da amostra é escrita como:

$$I_0 = I_C(x,t) + A\frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \qquad \textbf{(V.3)}$$

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

$$D(x,t) = \epsilon E(x,t) + P(x,t) \qquad \textbf{(V.4)}$$

substituindo a equação V.4 na equação V.3, e integrando em x tem-se:

$$I_o = \overline{I_C} + C\frac{dV_s(t)}{dt} + \frac{A}{L}\int_0^L \frac{dP(x,t)}{dt}\,dx \qquad \textbf{(V.5)}$$

onde C é a capacidade elétrica e $\overline{I_C}$ é a corrente de condução média na amostra, dada por:

$$\overline{I_C} = \frac{1}{L}\int_0^L I_C(x,t)\,dx \qquad \textbf{(V.6)}$$

No caso de um dielétrico sem condução e polarização, $\overline{I_C} = 0$ e $P(x,t) = 0$, a equação V.5 pode ser simplifica para

$$I_0 = C\frac{dV_s(t)}{dt} \qquad \textbf{(V.7)}$$

Portanto, o potencial de superfície cresce linearmente no tempo com a taxa I_0/C (curva A da figura V.6). A existência de condução e/ou polarização causará uma diminuição na taxa de subida do potencial (veja eq. V.5). O efeito da condução é ilustrado na curva B da figura V.7; o potencial de superfície atinge um valor estacionário quando I_C se igualar a corrente de carga I_0. Conclui-se que a curva limite para à subida do potencial será, portanto, a reta determinada pela inclinação Io/C, o que permite identificar de maneira direta os efeitos de condução ou polarização.

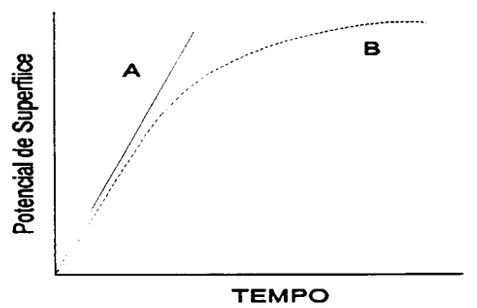


Figura V.7 Esboço das curvas para: a) dielétrico ideal e b) com corrente de condução.

V.4 POTENCIAL DE SUPERFÍCIE EM UM MATERIAL FERROELÉTRICO

A seguir será mostrada a forma da curva do potencial de superfície para um material ferroelétrico. No caso da existência de uma polarização ferroelétrica uniforme, $(P(x,t) = P(t))$, e sem condução $(I_C = 0)$, tem-se da equação V.5:

$$I_0 = C\frac{dV(t)}{dt} + \frac{A}{L}\frac{dP(t)}{dt} \qquad \textbf{(V.8)}$$

Supondo-se que os dipolos possuem um tempo de chaveamento

muito pequeno, e revertam sua orientação, imediatamente, quando o campo elétrico atinge o campo coercivo E_C. A partir dessas considerações e da equação V.8 obtem-se uma curva de potencial com três regiões distintas (figura V.8), descritas a seguir.

Região 1 - Tem-se um aumento linear do potencial de superfície $\mathbf{V_s(t)}$, no ínicio do processo devido ao comportamento capacitivo da amostra, até que um campo crítico (campo coercivo $\mathbf{E_C}$) é alcançado. Nesta região não ocorre polarização e portanto $\partial \mathbf{P}/\partial \mathbf{t}=\mathbf{0}$.

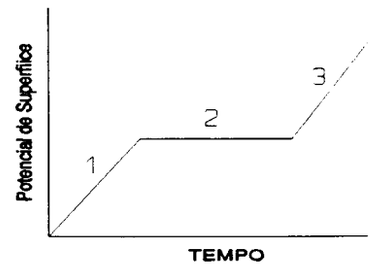


Figura V.8 - Esboço de uma curva em amostra ferroelétrica sem condução.

Região 2 - Nesta região os dipolos estão sendo orientados. Isto é, quando o campo elétrico alcança o campo coercivo, E_C, toda a carga depositada na amostra é compensada pela reorientação dos dipolos. O potencial de superfície durante o patamar é dado por:

$$V_S(t) = E_C L \qquad \textbf{(V.9)}$$

onde **L** é a espessura da amostra. Durante o período de tempo em que o patamar é observado, t_P, é depositada sobre a amostra a carga $J_0 t_P$, portanto:

$$P_R = \frac{J_0 t_P}{2} \qquad \textbf{(V.10)}$$

onde J_0 é a densidade de corrente ($J_0=I_0/A$). O fator 2 é colocado na equação quando a curva de carregamento é obtida com uma amostra reversamente polarizada (reversão de 180°).

Região 3 - Novamente há um aumento linear de $\mathbf{V_s(t)}$ com o tempo, uma vez que todos os dipolos já estão orientados.

V.5 DETERMINAÇÃO DE P_R e E_C ATRAVÉS DA CURVA DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

Na figura V.9 é mostrada uma curva de subida do potencial de superfície de uma amostra de P(VDF-TrFE)-60/40 carregada com a corrente -50 nA. Nesta curva observam-se claramente as três regiões descritas no ítem anterior. Contudo, o patamar de polarização não é bem definido como o da figura V.8, indicando que o campo coercivo no P(VDF-TrFE) não tem valor único.

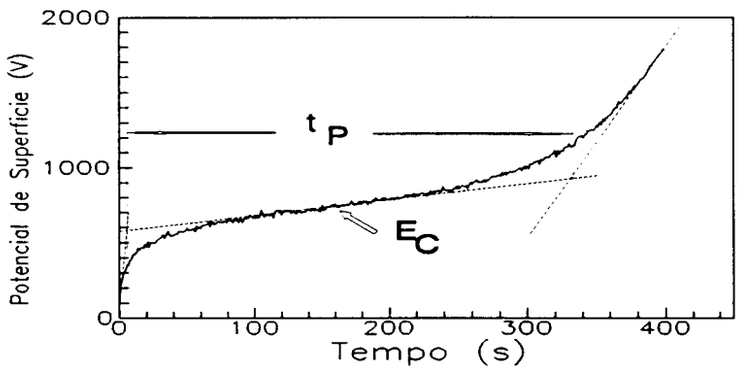


Figura V.9- *Processo para determinação de P_R e E_C. - Curva obtida numa amostra de P(VDF-TrFE)-60/40 tratada a 100°C por 1 ½ hora; I_0=-50nA, L=12.5μm e A=2cm². Portanto encontra-se P_R = 40 mC/m² e E_C = 55 MV/m.*

Em geral, os patamares observados em amostras de polímeros ferroelétricos não são bem definidos. Por esta razão, usa-se o seguinte procedimento, ilustrado na figura V.9, para estimar os valores de P_R e E_C: i) traçam-se retas tangentes à origem e ao final da curva, e ii) traça-se a secante no ponto médio do patamar. Considera-se que o patamar é dado pelo segmento desta secante entre os cruzamentos com as tangentes. Procedendo desta forma pode-se estimar E_C e P_R que são dados pelas equações V.9 e V.10.

V.6 REFERÊNCIAS

[1] J. A. Giacometti e J. S. Carvalho CAmpos, Rev. Sci. Instrum.

61, 1143(1990).

[2] J. A. Giacometti,J. S. Carvalho Campos, Neri Alves e Mauro M. Costa. em "Annual Report of Conference on Insulation and Dielectric Phenomena", out, 1990 pp. 77-82.

[3] N. Alves, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira Jr. e R. M. Faria. Proceedings do "7th International Symposium, on Electrets (ISE 7)", Berlim - Alemanha, out. 1991 pp. 454-459.

[4] Neri Alves, José. A. Giacometti e Osvaldo N. Oliveira Jr.. Rev. Sci. Instrum. **62**, 1840(1991).

[5] J. S. Carvalho Campos. Tese de doutorado. IFQSC-USP, 1990.

[6] Neri Alves, José A. Giacometti, Nilton G. Silva e Osvaldo N. Oliveira Jr. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo - SP, 5-7 de novembro de 1991, pp. 865-869.

[7] P. A. Ribeiro, J. A. Giacometti, M. Raposo e J. N. Marat-Mendes. Proceedings do "7th International Symposium, on Electrets (ISE 7)", Berlim - Alemanha, out. 1991 pp. 322-327.

[8] S. Fedosov e A. Serfeeva. Proceedings do "7th International Symposium, on Electrets (ISE 7)", Berlim - Alemanha, out. 1991 pp. 249-254.

[9] P. A. Ribeiro, M. Raposo, José A. Giacometti e J. N. Marat-Mendes. Artigo a ser publicado no IEEE Trans. Electrical Insulation.

[10] S. N. Fedosov, Phys. Stat. Sol. **115**, 293(1989).

[11] V. I. Arkhipov, S. N. Fedosov, d. V. Khramchenkov e A. I Rudenko. J. Electrostatics, **G22**, 177(1989).

[12] X. Zhong-fu, D. Hai e outros. IEEE Trans. Electrical Insulation. **26**, 35(1991).

[13] José Alberto Gaicometti e A. S. DeReggi, Submetido ao J. Appl. Phys.

[14] J. A. giacometti. J. Phys. D: Appl.n Phys., **20**, 675(1987).

CAPÍTULO VI

A EQUIVALÊNCIA ENTRE AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE E O CICLO DE HISTERESE

CAPÍTULO VI

A EQUIVALÊNCIA ENTRE AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE E O CICLO DE HISTERESE.

Desenvolvemos um novo método experimental para obter o ciclo de histerese ferroelétrica[1], no qual as amostras são polarizadas por descarga corona, no triodo de corona com corrente constante[2 3 4]. A ênfase deste capítulo é discutir a equivalência entre o método de corona e o método tradicional de Sawyer-Tower[5 6 7] na determinação do campo coercivo e da polarização remanente das amostras.

Será mostrada a maneira pela qual a curva de subida do potencial de superfície da amostra e a corrente de carga, podem ser convertidas de forma a obter-se as curvas de histerese. Também descreve-se a montagem experimental para a determinação de curvas de histerese pelo método convencional de Sawyer-Tower para permitir a comparação das curvas obtidas pelos dois métodos.

VI.1 MEDIDAS DO CICLO DE HISTERESE D x E

(D x E)

Materiais ferroelétricos são usualmente identificados por possuirem polarização permanente que é visualizada através do ciclo de histerese do deslocamento **D** versus campo elétrico **E**. Dos vários métodos experimentais usados para a medida do ciclo de histerese, o mais tradicional é o circuito de Sawyer-Tower. Ele consiste em submeter a amostra a uma voltagem de forma senoidal ou triangular, e registrar o deslocamento elétrico **D** [a] em função do campo

---

a) D é obtido da razão entre a carga elétrica Q (integral da corrente elétrica) e a área A da amostra (D = Q/A).

SERVIÇO DE DIS... INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

elétrico **E**. A figura VI.1 mostra o esboço de uma curva de histerese, através da qual mostra-se que o valor da polarização remanente, P_R, é determinado pelo ponto sobre o eixo de **D**, no qual **E = 0**. De forma similar o campo coercivo é determinado pelo ponto, sobre o eixo de **E**, no qual **D = 0**.

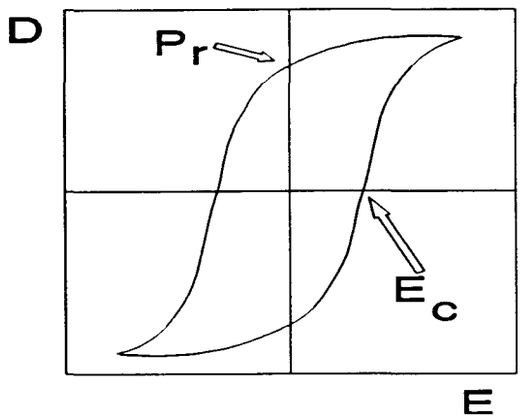


Figura VI.1 Esboço de uma curva de histerese típica.

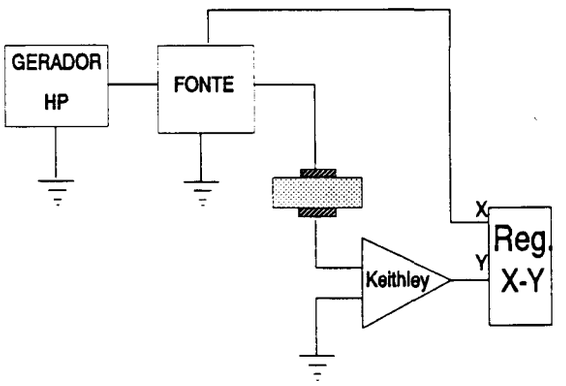


Figura VI.2 - *Diagrama da montagem para medidas de histerese.*

Conforme mostrado na figura VI.2, a montagem experimental do tipo Sawyer-Tower foi construída usando-se um gerador de sinal HP "SYNTHESIZED FUNCTION/SWEEP GENERATOR" 3324A, o eletrômetro Keithley 610-C operando no modo para medida de carga elétrica, a fonte de alta tensão Monroe Coronatrol e um registrador X-Y Philips.

VI.2 - CONVERSÃO DAS CURVAS DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE NO CICLO DE HISTERESE D x E.

Para ilustrar o procedimento de obtenção dos ciclos de histerese a partir das curvas de potencial de superfíce, mostra-se o caso hipotético de uma amostra de espessura L = 10 μm, constante dielétrica ϵ = 13, polarização ferroelétrica uniforme P_R = 70 mC/m^2, sem condutividade e submetida a uma corrente de carga de

I_o = ± 100 nA. Também assume-se que há um único campo coercivo, E_C = 70 MV/m, no qual todos os dipolos se reorientam cooperativamente com um tempo de chaveamento muito pequeno, produzindo, portanto, uma histerese quadrada.

Com os valores acima mencionados calcula-se a evolução do potencial de superfície empregando-se a equação da corrente total (eq. V.8). Os três ciclos de carregamento são mostrados na figura VI.3. No primeiro ciclo, a amostra (sem polarização) é "carregada" com a corrente de -100nA até o potencial de -1.6kV. O segundo ciclo consiste do "descarregamento" até a tensão nula, com a corrente de +100 nA, seguido do "carregamento" com polaridade oposta até +1.6 kV. Todos os demais ciclos são similares ao primeiro exceto que a amostra já estava reversamente polarizada e que a polaridade inicial do carregamento é diferente.

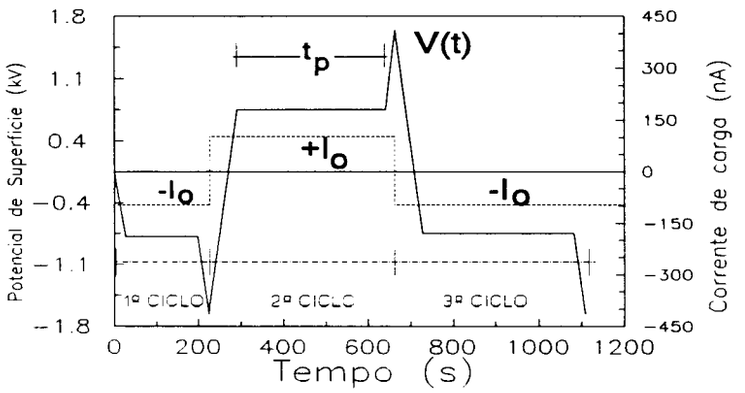
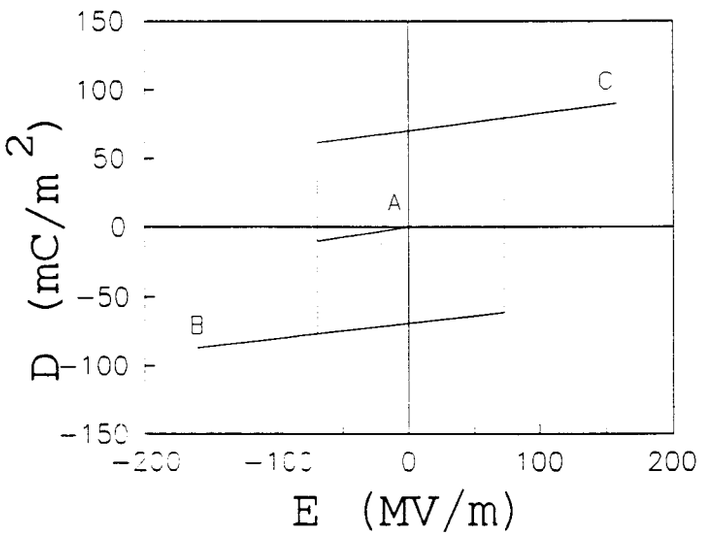


Figura VI.3 *Potencial de superfície calculado para três ciclos de carga e descarga. Os potenciais foram obtidos da equação V.8 usando corrente ±100nA, ϵ=13, L = 10μm, E_C=70MV/m e P_R=70mC/m^2, A=2cm^2.*

Em cada ciclo, como já discutido no item V.4, três regiões distintas podem ser identificadas: i) o potencial de superfície cresce linearmente até atingir o campo coercivo, ii) o patamar durante o qual ocorre a reorientação dipolar, e iii) após completar a polarização ferroelétrica o potencial cresce linearmente. A diferenca entre o primeiro ciclo e os subsequentes, é a duração do patamar (t_P). O valor t_P no segundo e terceiro ciclo correspondem a duas vezes o valor do primeiro ciclo. Nos dois últimos ciclos

os dipolos sofrem uma rotação de 180° (todos estão reversamente orientados), ao passo que no primeiro ciclo os dipolos possuiam orientação aleatória.

Figura VI.4 Ciclo de histerese obtido das curvas de potencial de superfície mostradas na figura VI.3. Os pontos A, B e C indicam o ínicio de cada ciclo de carregamento.



As curvas de potencial calculadas para o segundo e terceiro ciclo, figura V.3, podem ser convertidas no ciclo de histerese, considerando que:

a) Se for suposto que o valor de $I_C(x,t) = 0$, a integração da equação V.3 em x, fornece

$$D(t) = J_o t \qquad \textbf{(VI.1)}$$

portanto, o eixo do tempo pode ser convertido no deslocamento elétrico **D**, cujo valor é a carga total depositada na amostra.

b) O campo elétrico **E(t)** é calculado pela razão

$$E(t) = \frac{V_S(t)}{L} \qquad \textbf{(VI.2)}$$

c) elimina-se o tempo construindo um gráfico de D contra E, tomando-se Q = D = 0 no instante inicial do primeiro ciclo.

A curva obtida da eliminação do tempo das variáveis D(t) e

E(t) é mostrada na figura VI.4, onde tem-se um ciclo de histerese quadrado, como seria esperado pelas hipóteses feitas (único valor de campo coercivo e tempo de chaveamento muito pequeno).

VI.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A MEDIDA DA HISTERESE COM O TRIODO DE CORONA

Para a realização da medida de histerese o triodo de corona foi adaptado para permitir o "descarregamento" da amostra com corrente constante. Supondo uma amostra carregada positivamente, para descarregá-la com corrente constante é necessário utilizar uma corrente de polaridade negativa mantendo-se o potencial de grade positivo. A fonte Coronatrol da Monroe, responsável pelo controle da tensão de grade, só pode operar quando realimentada com uma corrente de mesma polaridade da tensão de saída. A solução encontrada foi inserir no triodo uma fonte auxiliar, $\mathbf{V_a}$, com polaridade contrária à fonte $\mathbf{V_g}$, de modo a deslocar o zero da fonte de grade (figura VI.5). A fonte $\mathbf{V_a}$ é sempre ajustada para fornecer uma tensão igual ao valor máximo desejado para o potencial de superfície. O procedimento experimental para a realização da medida é o seguinte: carrega-se a amostra até o potencial desejado, com a fonte auxiliar em curto ($V_a = 0$) (primeiro ciclo); inverte-se a polaridade das fontes $\mathbf{V_C}$ e $\mathbf{V_G}$, ajusta-se o valor de $\mathbf{V_a}$ e então inicia-se o segundo ciclo e da mesma forma obtém-se o terceiro ciclo.

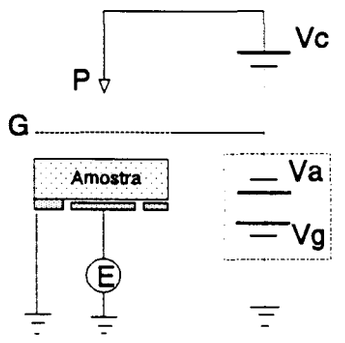


Figura VI.5 - Esquema do triodo de corona adaptado para as medidas de histerese.

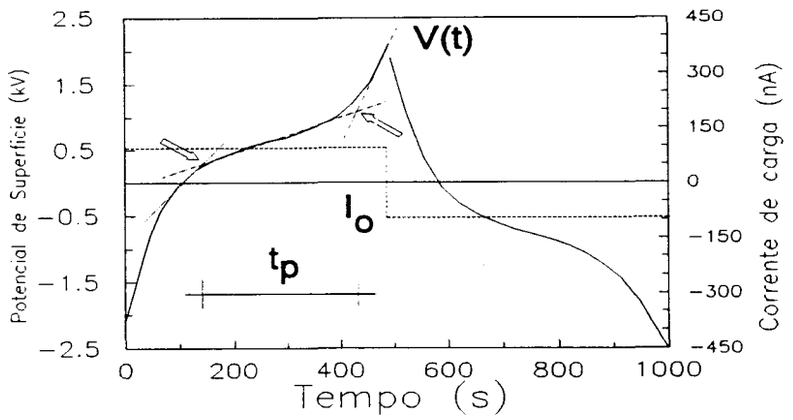


Figura VI.6 Curvas de potencial de superfície experimentais para amostras de PVDF-β com espessura de 10μm, A=2cm², submetido a corrente de ±100nA. O valor de t_P é estimado como indicam as setas.

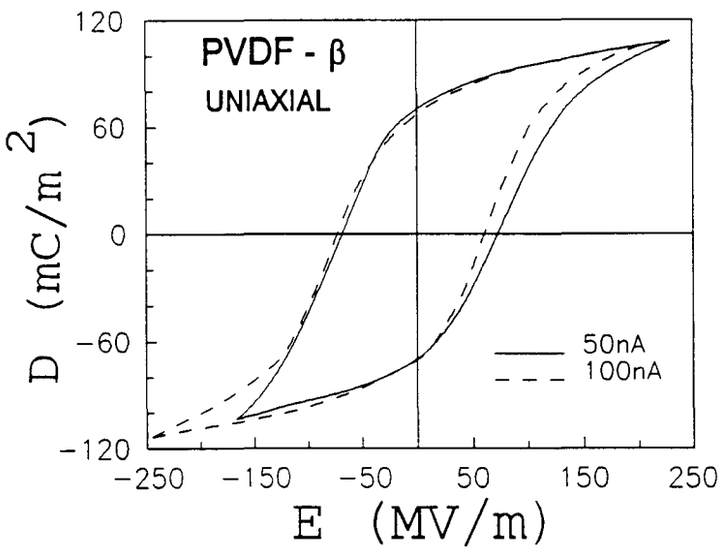


Figura VI.7 Ciclo de histerese obtido das curvas de potencial de superfície mostradas na figura VI.6. Também mostramos uma histerese onde o ciclo de carga e descarga foi obtido com uma corrente de 50nA. Os valores estimados para E_C e P_R foram 70MV/m e 70mC/m², respectivamente.

VI.4 MEDIDAS DA HISTERESE D x E COM O TRIODO DE CORONA

A figura VI.6 mostra as curvas de potencial obtidas em dois ciclos de carga e descarga para uma amostra de PVDF-β**[b]**. As principais características do comportamento ferroelétrico podem ser identificadas no segundo e terceiro ciclo da figura VI.6. Entretanto, a região do patamar não é tão definida como no caso das

---

b) As amostras de PVDF-β uniaxial foram obtidas, a partir de filmes na fase α (Bemberg-Folien), por estiramento a temperatura de 90°C.

curvas teóricas da figura VI.4.

A primeira estimativa dos valores de t_p e E_C pode ser feita pelo procedimento de extrapolar as partes lineares da curva como já foi descrito no item V.5. Os valores encontrados foram E_C = 80 MV/m e P_R = 70 mC/m^2.

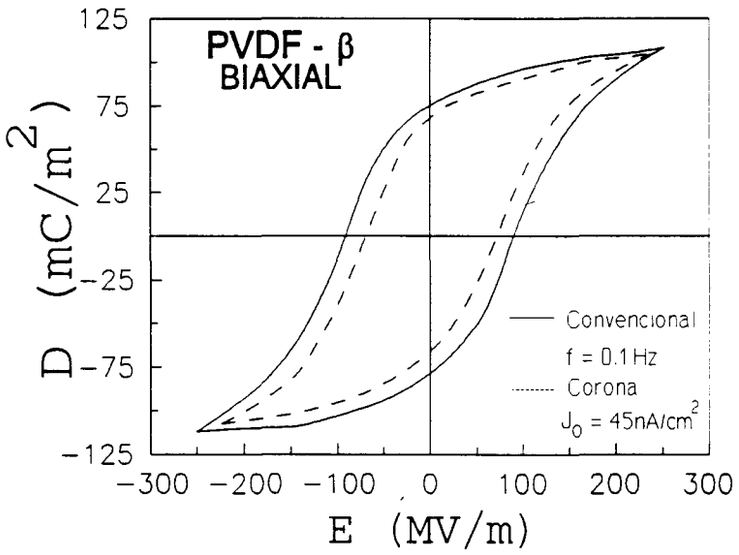
Seguindo o procedimento descrito no item VI.3 mostra-se na figura VI.7 a curva de histerese obtida dos resultados da figura VI.6 (I_0 = ± 100 nA). Inclui-se também na figura a curva de histerese obtida a partir do ciclo de carregamento com a corrente de ± 50 nA. Os ciclos foram completados em 1000 e 2000 segundos, que corresponderiam nas medidas de Sawyer-Tower, a frequências de 1 e 0.5 mHz. Os valores obtidos para E_C e P_r, a partir das curvas da fig. VI.7, foram 70 MV/m e 70 mC/m^2. O valor do campo coercivo difere de 80 MV/m, calculado diretamente da curva do potencial de superfície da figura VI.6, devido a uma ligeira assimetria em relação ao eixo **D**.

VI.5 COMPARAÇÃO DOS DOIS MÉTODOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Das curvas de histerese apresentadas na figura VI.8 pode-se ver que a hipótese de um único campo coercivo certamente não é confirmada, pois não se observa uma histerese quadrada. Os ciclos de histerese são, todavia, muito próximos àqueles publicados na literatura[3 8 9 10 11] para o PVDF-β. A ligeira assimetria observada na figura VI.7, a princípio, poderia ser relacionada ao de amostra possuir apenas um eletrodo [12]. Entretanto, este comportamento assimétrico foi também observado por Wang e outros[11] usando o método Sawyer-Tower. Os valores de E_C e P_R dependem fracamente da corrente de carga (entre 50 e 150nA), em concordância com a sugestão das referências 7 e 8 nas quais mostra-se que as

curvas de histerese do PVDF-β são independentes da frequência (10^{-3} a 10^{-4}Hz). Contudo, para baixas correntes de carregamento (< 50 nA) a condução através da amostra não é desprezível, o que reflete em alterações nos valores de $\mathbf{E_C}$ e $\mathbf{P_R}$. Para $\mathbf{I_0}$ = 25 nA, por exemplo, encontrou-se $\mathbf{E_C}$ = 90 MV/m e P_R = 100 mC/m^2. O valor da polarização remanente é superestimado uma vez que uma fração da carga total depositada na amostra é perdida por condução.

Figura VI.8 Curvas de histerese obtidas pelo processo convencional e pelo triodo corona com corrente constante em uma mesma amostra de PVDF-β biaxial de 12.5μm.



Com o intuito de fazer uma comparação direta entre os dois métodos, usou-se uma mesma amostra**[c]** para realizar medidas com as duas técnicas, cujos resultados estão mostrados na figura VI.8. Inicialmente fez-se a medida com o triodo usando-se a densidade de corrente de ± 45 nA/cm^2, (tempo total de carga aproximadamente 100 segundos que corresponderia à frequência de 1 mHz no método de Sawyer-Tower). Posteriormente, depositou-se o eletrodo**[d]** na outra face da amostra para a medida de histerese convencional (frequência de 0.1 Hz com amplitude máxima de 3kV). A figura VI.8

---

c) Nestas medidas usaram-se amostras de PVDF-β biaxialmente estiradas, de fabricação da Kureha.

d) Os eletrodos foram de alumínio metalizados a vácuo, com área de 2mm x 2mm.

mostra que a curva de histerese de Sawyer-Tower indica valores ligeiramente maiores para E_C e P_R. A diferença poderia ser atribuida ao fato de que no método Sawyer-Tower usou-se a frequencia de 0.1Hz enquanto que na corona corresponderia a 1 mHz. 0,001 Hz Saliente-se que medidas sistemáticas com os dois métodos não foram realizadas para se tentar compreender as pecularíedades de cada método[e].

É interessante notar que a equivalência da técnica do triodo com o método de Sawyer-Tower para a obtenção do ciclo de histerese, torna claro que a técnica de corrente constante pode ser usada como ferramenta para o estudo da ferroeletricidade em polímeros. A possível vantagem do método de corona reside no fato de que não são necessários eletrodos para a realização das medidas, o que diminui os problemas de ruptura dielétrica da amostra.

Apesar de ser possível obter a curva de histerese medindo-se os vários ciclos de carregamento de uma amostra com o triodo de corona, menciona-se que os parâmetros $\mathbf{P_R}$ e $\mathbf{E_C}$ podem ser obtidos de uma curva da subida do potencial de superfície, como descrito no item V.5. Assim, nas medidas com o P(VDF-TrFE) a serem descritas no cap. VIII, por simplicidade, os valores de $\mathbf{P_R}$ e $\mathbf{E_C}$ serão sempre estimados diretamente de única curva do potencial e não de um ciclo completo de histerese.

---

e) Por exemplo, as medidas de histerese de Sawyer-Tower foram realizadas com as amostras envoltas em graxa de silicone (para evitar descargas elétricas) enquanto que no triodo usou-se a amostra em ambiente seco.

VI.5 REFERÊNCIAS

[1] N. Alves, J. A. Giacometti e Osvaldo N. Oliveira Jr. Rev. Sci. Instrum. **62**, 1840(1991)

[2] J. A. Giacometti, J. Phys. D, **20**,675(1987).

[3] J. A. Giacometti, J. Sinézio, N. Alves e M. M. Costa no "Annual Report of the Conference of Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Oct. 1990, pp 77-82.

[4] J. A. Giacometti, J. Sinézio C. Campos, REv. Sci. Instrum., **61** 1143(1990).

[5] T. T. Wang, J. M. Hebert, e A. M. Glass, em "Aplications of ferroelectrics Polymers" (Blakie, 1988), p 71.

[6] M. M. Berkens e T. Kwaaitaal, J. Phyus. E **16**,516(1983).

[7] C. B. Sawyer e C. H. Tower. Physical Review. **35**, 269(1930)

[8] G. T. Davis, M. G. Broadhurst, A. J. Lovinger e T. Furukawa. Ferroelectris, **57**,73(1984).

[9] T. Furukawa, M. Date e E. Fukada, J. Appl. Phys. **51**, 1135(1980).

[10] M. Date, T. Furukawa e E. Fukada. J. Appl. Phys., **51**, 3830(1980).

[11] T. T. Wang, M. M. Sondhi, H. V. Seggern e S. Tasaka, J. Appl. Phys., **62**, 4514(1987).

[12] J. A. Giacometti e A. S. DeReggi (não publicado)

CAPÍTULO VII

EFEITOS DE UMIDADE NO PVDF E P(VDF-TrFE)

CAPÍTULO VII

EFEITOS DE UMIDADE NO PVDF E P(VDF-TrFE)

As propriedades elétricas dos polímeros podem ser afetadas pela umidade atmosférica. No PVDF tem-se constatado a influência da umidade nas medidas de corrente de absorção[1 2 3 4 5] e nas medidas de potencial de superfície carregadas por descarga corona[6 7 8 9 10], no entanto, os efeitos encontrados são distintos. No primeiro caso tem-se uma condutividade evanescente devida aos ions gerados pela dissociação de moléculas de água induzida pelo campo elétrico. No carregamento com corona, embora o mesmo efeito exista, o fato mais importante é o aumento na condutividade em função do tempo de carga.

Neste capítulo faz-se um apanhado geral do efeito da umidade atmosférica e sua importância nas medidas do potencial de superfície com amostras de PVDF-α, PVDF-β e P(VDF-TrFE). O conhecimento do efeito da umidade é de vital importância para o trabalho desta tese, pois é necessário separá-los dos mecanismos da polarização ferroelétrica para não incorrer em erros nas análises dos resultados.

VII.1 EFEITO DA UMIDADE NAS AMOSTRAS DE PVDF-α

VII.1.1 EFEITO DA UMIDADE EM MEDIDAS DE CORRENTE DE ABSORÇÃO

Sabe-se que o PVDF-α absorve água da atmosfera e a mantém presa em sua estrutura[1 2 3 4 5]. A remoção da água de volume é conseguida pela aplicação de um campo elétrico, capaz de dissociá-

la e arrastar os íons para fora da amostra. A figura VII.1 ilustra os resultados obtidos nas medidas de corrente de absorção, por aplicação de um degrau de tensão sobre a amostra. Observa-se no início da medida, um pico na curva de corrente, que não aparece em polarizações subsequentes (a corrente diminui de cerca de uma ordem de grandeza) e essa diferença é atribuida à eliminação de íons dissociados pelo campo. Deixando a amostra em atmosfera úmida o efeito reaparece e não há recuperação quando a amostra é deixada no vácuo.

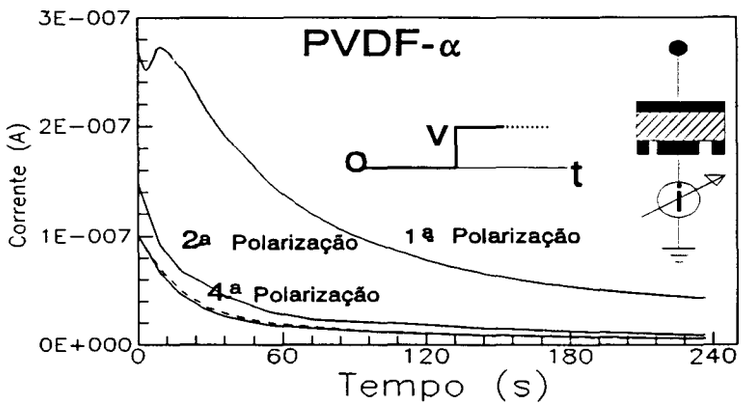


Figura VII.1 - Corrente em função do tempo para medidas de absorção dielétrica do PVDF-α, no vácuo, sob campo E=10MV/m. O tempo de cada polarização é 7900s. L=15μm, A=12.56cm^2. Fig. Extraída da ref. 1.

Recentemente apresentamos um modelo fenomenológico[1 2 3 5] no qual a geração de portadores é descrita por um equação cinética que descreve a dissociação das moléculas de água por efeito de campo e a recombinação (bi-iônica). A corrente elétrica é calculada supondo-se que a mobilidade dos portadores positivos (supostamente H^+) é muito maior que a mobilidade dos portadores negativos. A partir do modelo encontra-se que a mobilidade dos íons H^+ é da ordem de 10^{-10} cm^2/Vs, que é um valor apreciável para polímeros.

VII.1.2 - EFEITO DA UMIDADE NAS MEDIDAS DE POTENCIAL

Como mostrado por M. M. Costa[6], a subida do potencial de superfície, nas amostras de PVDF-α, carregadas com corrente

constante, é também dependente da umidade atmosférica e da polaridade da descarga corona[6 7 8]. A figura VII.2 ilustra a diferença existente entre curvas do potencial obtidas com corona positiva em ambiente seco e em úmido. Em atmosfera seca o potencial de superfície sobe continuamente até ocorrer a ruptura dielétrica da amostra. A umidade produz uma grande alteração na forma da curva do potencial de superfície; inicialmente há uma subida muito rápida, e a seguir há um decréscimo na taxa de crescimento, o potencial atinge o valor máximo e depois decai até o valor estacionário. O retardamento da subida pode ser atribuído ao aumento da condução provocado pela dissociação da água (como nas medidas de absorção o efeito desaparece após terminada a eliminação da água), enquanto que, o decaimento do potencial foi atribuído aos íons da corona**[a]** que são hidratados para o ar úmido[11]. Acredita-se que ao chegarem à superfície da amostra ocorre a adsorção da água que se dissocia aumentando a condução. Este processo seria acumulativo (a condução da amostra aumenta com o tempo) e alcançaria o equilíbrio para longos tempos de carga.

As curvas de potencial de superfície para amostras carregadas com corona negativa são similares às obtidas com corona positiva em atmosfera úmida. Entretanto, observa-se que as curvas são muito pouco dependentes da umidade. No caso de ambiente úmido a taxa de subida do potencial, o valor máximo e o valor do potencial estacionário são ligeiramente menores do que aqueles obtidos em ar seco. Portanto para a corona negativa, o decaimento da curva não pode ser atribuido apenas à umidade[12].

---

a) *Os íons gerados pela corona dependem da umidade e da polaridade. Na corona positiva no ar úmido são dominantes os íons hidratados* $(H_2O)_nH^+$ *e em ar seco predominam os íons* $(H_2O)_nNO^+$ *e* $(H_2O)_n(NO_2)^+$. *Na corona negativa o* CO_3^- *é o íon predominante, sendo que em ambiente com 50% de umidade, 10% dos íons são hidratados* $((H_2O)_nCO_2^+)$.

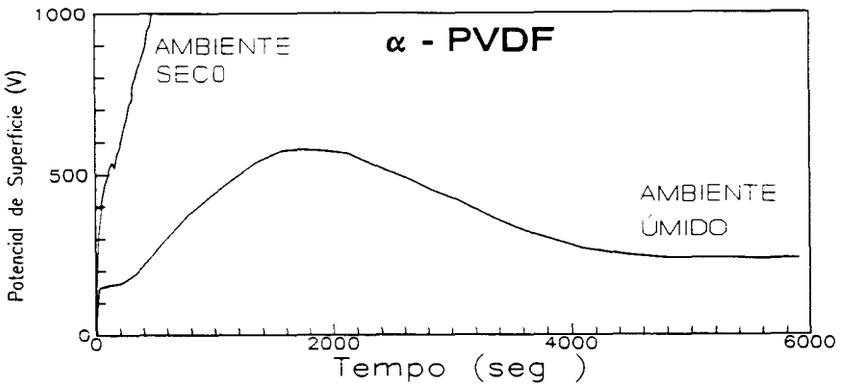


Figura VII.2 - Comportamento elétrico de filmes de PVDF na fase α, carregados com corona positiva, em ambiente seco e em úmido. J_o=26nA/cm^2, L=20μm. Fig. extraída da ref. 12.

VII.2 O EFEITO DA UMIDADE NO PVDF-β BIAXIAL.

Medidas do potencial de superfície com o triodo de corona em amostras de PVDF-β estiradas biaxialmente também são influenciadas pela umidade[9 10] (medidas realizadas em Portugal)**[b]**. A figura VII.3 mostra as curvas do potencial de superficie de amostras polarizadas positivamente, para diferentes umidades relativas do ar. Para atmosfera com grau de umidade maior que 30% o patamar das curvas de potencial (devido à polarização ferroelétrica) é alterado, tornando-se mais longo e mais baixo. Observa-se também que o potencial atinge um valor máximo, que é inversamente proporcional à umidade relativa. Em atmosfera seca (UR<20%), após completar a polarização ferroelétrica, o potencial sobe até ocorrer a ruptura dielétrica da amostra. É interessante notar que as curvas atingem um valor máximo e depois decaem lentamente, de forma similar ao α-PDVF, mas em muito menor escala. Além disto verificou-se que as curvas de potencial são praticamente independentes da polaridade da corona, ao contrário do α-PVDF. O

---

b) No triodo de corona construído na F.C.T. da Universidade Nova de Lisboa pode-se controlar, no valor desejado, o grau de umidade da câmara de corona.

aumento no comprimento e a diminuição na voltagem do patamar, bem como a diminuição do potencial máximo podem ser atribuídos à condutividade, devido à dissociação das moléculas de água; contudo, ainda há controvérsias sobre os fenômenos envolvidos.

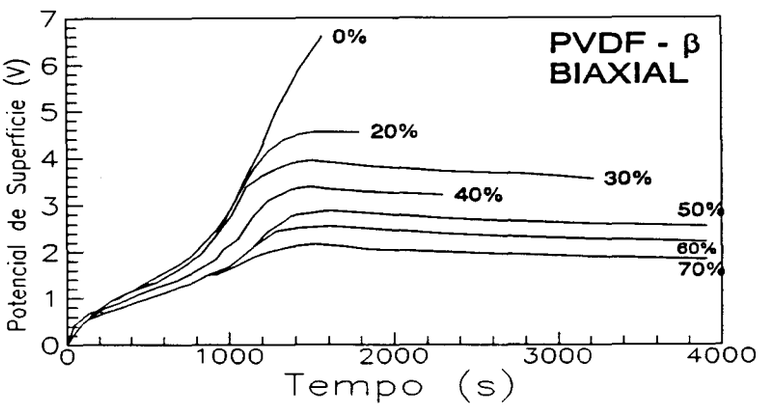


Figura VII.3 - Potencial de superfície no PVDF-β polarizados positivamente em diferentes umidades relativas. Cada amostra foi previamente polarizada com corona negativa em ar seco. L=12.5μm, A=1.76cm^2, I_C=30nA. fig. extraída da ref. 7

VII.3 EFEITO DA UMIDADE NO COPOLÍMERO P(VDF-TrFE)

Neste trabalho, observou-se que o potencial de superfície nas amostras de P(VDF-TrFE), também apresentam uma forte dependência com a umidade ambiente, conforme é mostrado na figura VII.4. As curvas do potencial de superfície em ambiente úmido[c], para amostras virgens, apresentam o patamar muito alongado e em potenciais com valores menores do que as obtidas em ar seco. Para baixas correntes o potencial de superfície passa por um máximo e atinge um valor estacionário. Dependendo do valor de corrente não se observa o patamar de polarização ferroelétrica, de forma similar ao β-PVDF. Além do efeito sobre o patamar, fig. VII.4, observaram-se resultados muito similares aos encontrados nas amostras α-PVDF,

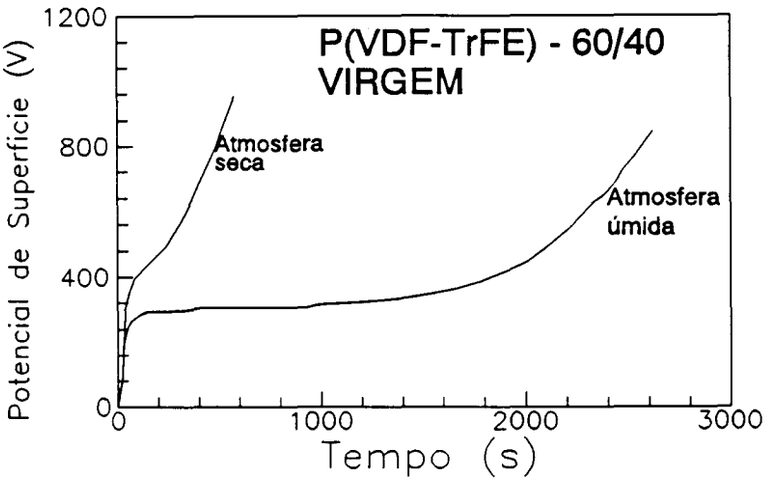
---

c) As medidas mostradas nas figuras VII.5 e 6 correspondem a terceira recarga, realizada após manter a amostra na câmara de corona por duas horas com sílica (atmosfera seca, UR≈5%) ou com água (atmosfera úmida, UR≈100%).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

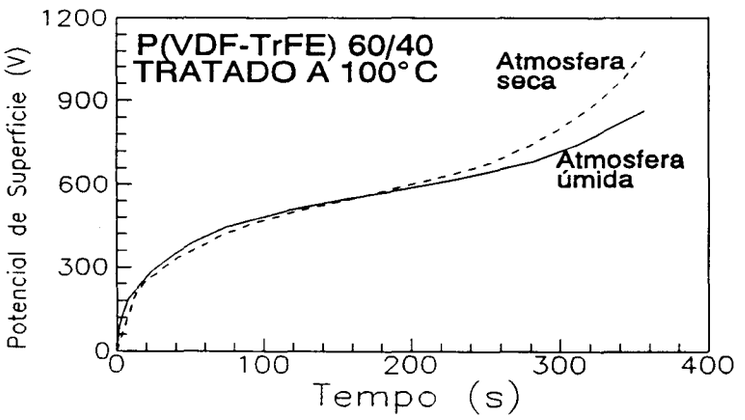
isto é, curvas nas quais o potencial sobe e depois decai lentamente no tempo. Ressalta-se que os resultados mostraram ser também independentes da polaridade de corona.

Figura VII.4 - Potencial de superfície para polarizaçoes com corrente de 50nA no P(VDF-TrFE) 60/40 virgem, em atmosfera seca (UR≈5%) e úmida (UR≈100%). L=10.5μm, A=2cm2, I_C=50nA.



Amostras de P(VDF-TrFE) - 60/40 tratadas em temperaturas acima da temperatura de Curie (100°C durante 3 horas), apresentam um comportamento muito diferente das não tratadas e a dependência dos resultados com a umidade é de menor importância. Isso é ilustrado através da figura VII.5, onde tem se as curvas obtidas em ambiente seco e em ambiente úmido. Os resultados são interessantes pois parecem indicar que o aumento da cristalinidade inibe a absorção de água.

Figura VII.5 - Potencial de superfície no P(VDF-TrFE)-60/40, tratado a 100°C por 3 horas, em atmosfera seca (UR≈5%) e atmosfera úmida (UR≈100%). L = 11μm, A=2cm^2, I_C=50nA.



VII.4 DISCUSSÃO

Os efeitos da umidade sobre as curvas de potencial de superfície no PVDF e o P(VDF-TrFE) são bastante complexos, e são diferentes para cada tipo de material (PVDF-α, PVDF-β biaxial, PVDF-β uniaxial, P(VDF-TrFE)). No PVDF-α o efeito é muito mais intenso e depende fortemente da polaridade da corona. No PVDF-β a dependência com a polaridade é fraca, o potencial máximo é inversamente proporcional à umidade e o patamar da polarização ferroelétrica pode ser afetado quando a umidade for alta. No copolímero são observados efeitos similares ao α-PVDF e β-PVDF, mas a grande diferença é que o tratamento térmico das amostras elimina a influência da umidade nos resultados. Ressalta-se que a fenomenologia da interação da água com esses materiais, durante a polarização com corona, ainda não é completamente entendida.

Como o objetivo principal desta tese é o estudo da polarização ferroelétrica do P(VDF-TrFE), a eliminação da condução elétrica induzida pela umidade é muito importante pois permite simplificar sobremaneira a análise teórica dos resultados experimentais (ver capítulo X). Portanto, todas as medidas com P(VDF-TrFE), foram realizadas em ar com baixo grau de umidade (ver capítulo VIII).

VII.5 REFERÊNCIAS

[1] Neri Alves. Dissertação de mestrado -IFQSC-USP, 1987.

[2] R. M. Faria, N. Alves e G. F. Leal Ferreira. Solid State Ionics, **28-30**, 1038(1988).

[3] J.S. Nogueira, N. Alves e R. M. Faria. Proceedings do ISE-7, pg 233, editado por R. Gerhard-Multhaupt e outros.

[4] J. S. Nogueira. Dissertação de mestrado, IFQSC-USP, 1991.

[5] R. M. Faria, J. S. Nogueira e N. Alves. Trabalho a ser submetido ao J. Phys. D: Appl. Phys.

[6] M. M. Costa. dissertação de mestrado, IFQSC-USP, 1991.

[7] José A. Giacometti, M. M. Costa e Gerson Minami. "7th International Symposium on Electrets (ISE 7)", Berlim - Alemanha, Out. 1991. Pg432-437.

[8] J. A. Giacometti e M. M. Costa trabalho a ser publicado.

[9] P. A. Ribeiro, J. A. Giacometti, M. Raposo e J. N. Marat-Mendes. "7th International Symposium on Electrets (ISE 7)", Berlim - Alemanha, Out. 1991. Pg 322-327.

[10] P. A. Ribeiro, J. A. Giacometti, M. Raposo e J. N. Marat-Mendes. A ser publicado no IEEE Transactions on Electrical Insulation.

[11] José A. Giacometti e Osvaldo N. Oliveira Jr. Artigo a ser publicado no IEEE Transactions Electrical Insulations. Digest of Literature on Dielectrics.

[12] G. F. Leal Ferreira e M. T. Figueiredo. Trabalho a ser publicado no IEEE Transactions on Electrical Insulations.

CAPÍTULO VIII

ESTUDO DA POLARIZAÇÃO FERROELETRICA NO P(VDF-TrFE) COM O TRIODO DE CORONA: EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

CAPÍTULO VIII

ESTUDO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA DO P(VDF-TrFE) COM O TRIODO DE CORONA: EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

O objetivo deste capítulo é mostrar as curvas de subida de potencial de amostras de P(VDF-TrFE), com diferentes composições molares 60/40, 70/30 e 80/20, em função da temperatura de tratamento. As medidas foram feitas em ambiente com um valor baixo de umidade (sílica na câmara do triodo). Conforme será mostrado no item VIII.1, este procedimento experimental permitirá desprezar os efeitos de condução, fato este que facilitará a interpretação teórica dos resultados.

Das curvas de potencial de superfície calculam-se os valores dos parâmetros ferroelétricos E_C e P_R dos filmes de P(VDF-TrFE), em função da temperatura de tratamento e do teor de VDF, usando-se o procedimento descrito no item V.5, . Os resultados de P_R e E_C são também mostrados em função do grau de cristalinidade dos filmes.

Os resultados experimentais apresentados aqui serão analisados nos capítulos seguintes. No capítulo X será discutida a relação entre a polarização ferroelétrica no P(VDF-TrFE) e a estrutura cristalina do material. No capítulo IX serão discutidos os modelos teóricos para descrever as curvas de potencial de superfície.

VIII.1 NORMALIZAÇÃO DAS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

A figura VIII.1 mostra as curvas de subida do potencial de superfície de uma amostra de P(VDF-TrFE) carregadas com corrente

negativa[a] variando entre -10 e -50 nA. Observa-se que o comprimento do patamar é inversamente proporcional à corrente de carga enquanto que o campo coercivo é independente da corrente. A figura VIII.2 mostra que essas curvas de potencial podem ser normalizadas graficando-se o potencial de superfície versus I_0t, isto é, a carga depositada na superfície da amostra. No caso das medidas com corona positiva, o gráfico de potencial versus carga, não produzem curvas normalizadas, veja figura VIII.3. Observa-se que as curvas obtidas apresentam patamares cujo comprimento, na escala de I_0t, aumenta ligeiramente com a diminuição da corrente de carregamento.

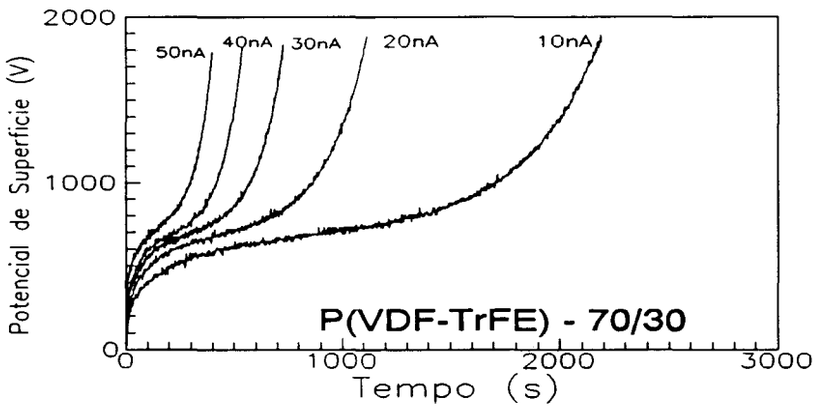


Figura VIII.1 Potencial de superfície para cargas de -10nA e -50nA no P(VDF-TrFE)-70/30, tratado a 105°C por 1 ½ hora. L=12,5μm, A=2cm2.

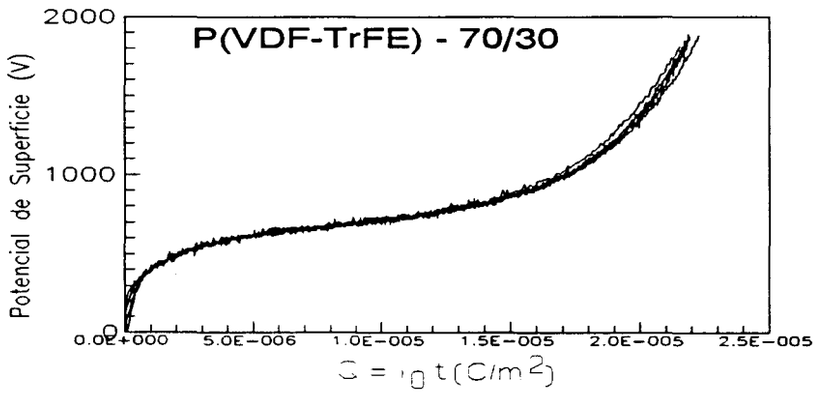


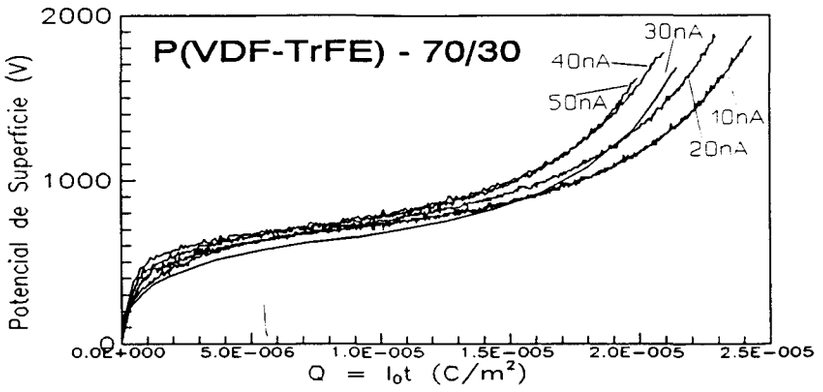
Figura VIII.2- Potencial de superfície, mostrado na fig. VIII.1, normalizadas pela corrente de carregamento.

---

a) Optou-se por apresentar o módulo do potencial de superfície em todas as figuras, para facilitar a análise dos resultados.

SERVIÇO DE INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Figura VIII.3 - Potencial de superfície para correntes positivas de 10 a 50nA, normalizados pela corrente. Obs. mesma amostra da figura VIII.1.



Como é discutido no Apendice A, a normalização das curvas é possível desde que a corrente de condução através da amostra seja desprezível e que a polarização ferroelétrica tenha um tempo de chaveamento muito rápido (comparado com o tempo de medida da subida do potencial), isto é a polarização é função apenas do campo elétrico. Portanto, sendo as curvas experimentais, normalizáveis conclui-se que os efeitos de condução podem ser desprezados e por esta razão também pode-se estimar P_R (comprimento do patamar) e E_C (valor do potencial no patamar) sem incorrer em erros apreciáveis.

Como pode ser visto da figura VIII.2 as curvas de potencial para a polaridade negativa são normalizáveis enquanto que no caso positivo, figura VIII.3, os resultados da normalização são piores. A condução através da amostra causa a perda de carga levando a um aumento do comprimento do patamar. Desta forma os resultados mostrados na figura VIII.3 indicam que para correntes menores o efeito da condução é maior. Portanto, para minimizar os efeitos de perdas por condução devem se realizar medidas com correntes maiores (50 nA neste trabalho) e as estimativas de P_R e E_C devem ser feitas a partir das curvas de subida de potencial de polaridade negativa.

VIII.2 CURVAS DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE - DEPENDÊNCIA COM O TRATAMENTO TÉRMICO E COM O TEOR DE VDF.

As figuras VIII.4, VIII.5 e VIII.6 mostram a evolução temporal do potencial de superfície para amostras do P(VDF-TrFE) 60/40, 70/30 e 80/20, tratadas a diferentes temperaturas. Observa-se, com o aumento da temperatura de tratamento, um aumento no comprimento do patamar e também uma melhoria na sua definição (um valor de campo coercivo mais determinado). A comparação das curvas mostra que o comprimento do patamar para amostras 70/30 (tratadas) é mais longo quando comparado com as demais porcentagens de VDF. Este resultado indica que a polarização remanente deve ser proporcional ao grau de cristalinidade do filme, pois conforme mostrado na figura IV.14 a maior cristalinidade (da ordem de 90%) é obtida nas amostras 70/30.

A figura VIII.7 mostra as curvas do potencial de superfície para amostras, tratadas a 140 ^{o}C durante 1½ hora, com diferentes teores de VDF. Nesta figura pode-se constatar que o patamar de polarização aumenta com o conteúdo de VDF, e que esse patamar é muito mais bem definido nos filmes 60/40, 70/30 e 80/20 do que no β-PVDF (100% de VDF). Entretanto uma comparação quantitativa dos comprimentos dos patamares mostrados na figura deve ser feita com mais rigor, considerando os diferentes graus de cristalinidade de cada amostra (80/20 tem ≈65% e as 70/30 e 60/40 tem ≈80%, enquanto que no β-PVDF tem-se aproximadamente 50%). Normalizando-se os resultados pela cristalinidade ver-se-á que (fig. IX.6 capítulo IX) a polarização remanente (comprimento do patamar) é crescente com o aumento de VDF.

Figura VIII.4 Potencial de superfície no P(VDF-TrFE) - 60/40, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora. L=≈12.5μm, I_o= 50nA, A=2cm².

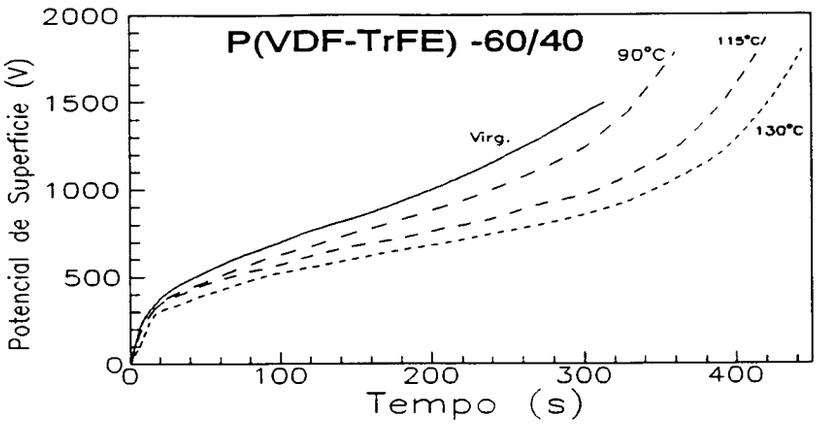


Figura VIII.5 - Potencial de superfície no P(VDF-TrFE)- 70/30, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora. L=≈12.5μm, I_o=50nA, A=2cm²

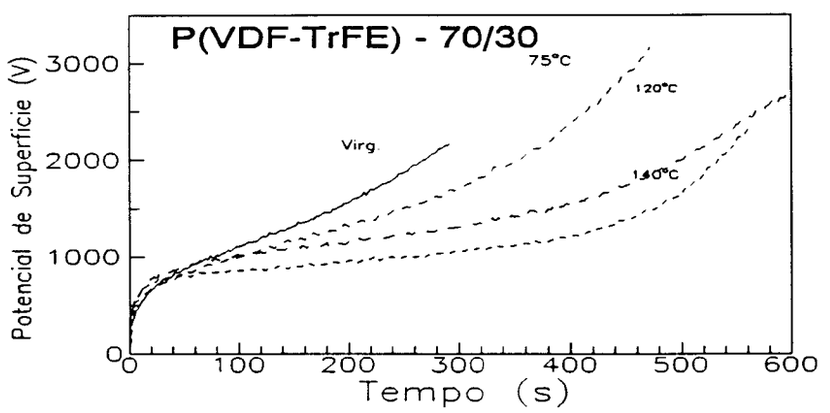


Figura VIII.6 - Potencial de superfície no P(VDF-TrFE) - 80/20, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora. I_0=50nA, L=12.5μm, A=2cm²

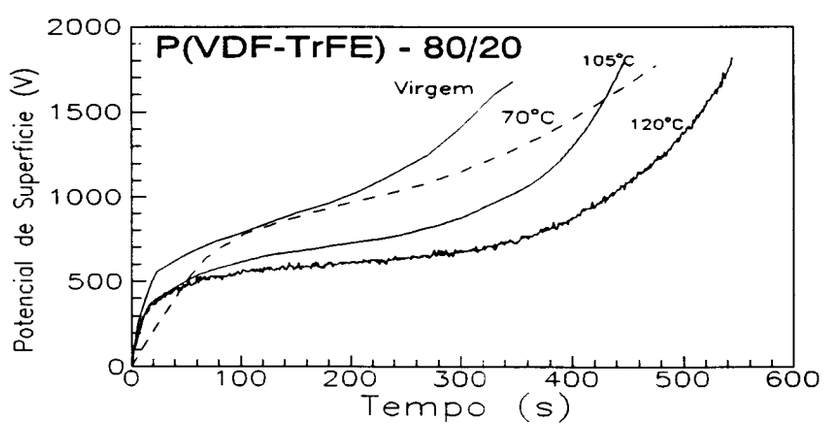
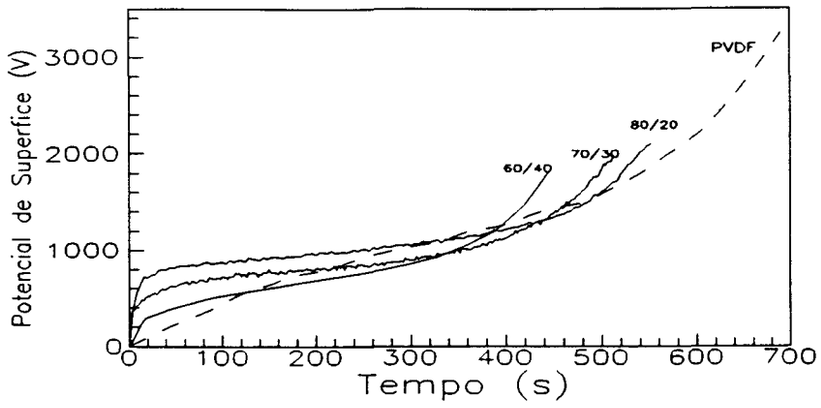


Figura VIII.7 - Potencial de superfície nos copolímeros 60/40, 70/30, 80/20 e PVDF. I_0=50nA, L≈12.5μm, A=2cm²



VIII.3 POLARIZAÇÃO REMANENTE E DO CAMPO COERCIVO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

A seguir descrevem-se os resultados obtidos dos cálculos da polarização remanente P_R e do campo coercivo E_C. Os seus valores foram calculados usando-se o procedimento descrito no V.5, isto é, a partir das curvas de subida de potencial. Todas as medidas foram realizadas em ar seco e para os cálculos sempre se utilizaram as curvas obtidas (carregamento com polaridade negativa) durante o terceiro ou quarto processo de carregamento (de uma série de processos consecutivos). Cada ponto de P_R e E_C plotado nos gráficos representa a média dos resultados estimados de, no mínimo, cinco curvas obtidas de amostras diferentes (as barras indicam o desvio médio).

As figuras VIII.8, VIII.9 e VIII.10 apresentam a dependência da polarização remanente P_R, em função da temperatura de tratamento, nas amostras de P(VDF-TrFE) 60/40, 70/30 e 80/20. Observa-se que P_R cresce com o aumento da temperatura e a máxima variação ocorre a uma temperatura próxima ao ponto de Curie (veja Tabela III.1).

Figura VIII.8 Polarização remanente no copolímero P(VDF-TrFE)-60/40, tratado a diferentes temperaturas por 1½ hora.

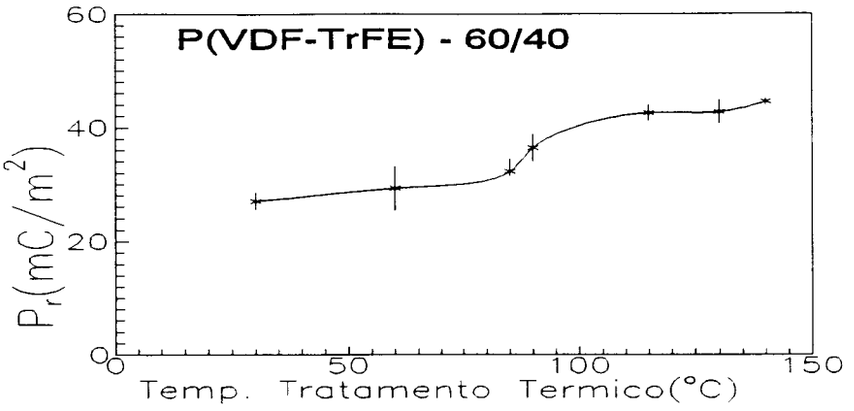


Figura VIII.9- Polarização remanente no copolímero 70/30, tratado a diferentes temperaturas por 1½ hora.

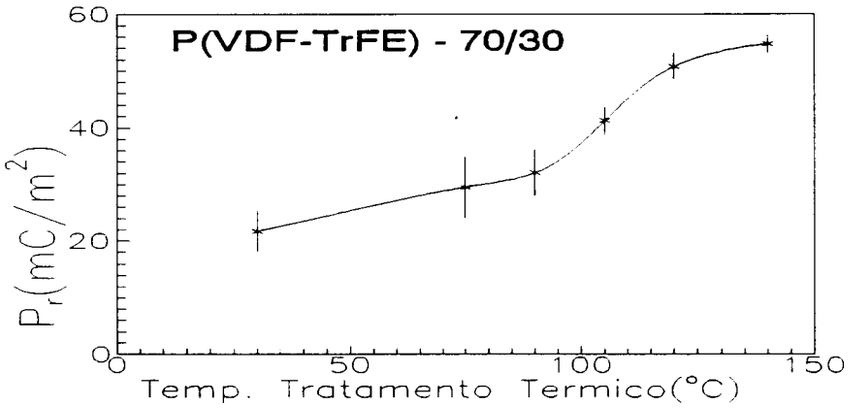
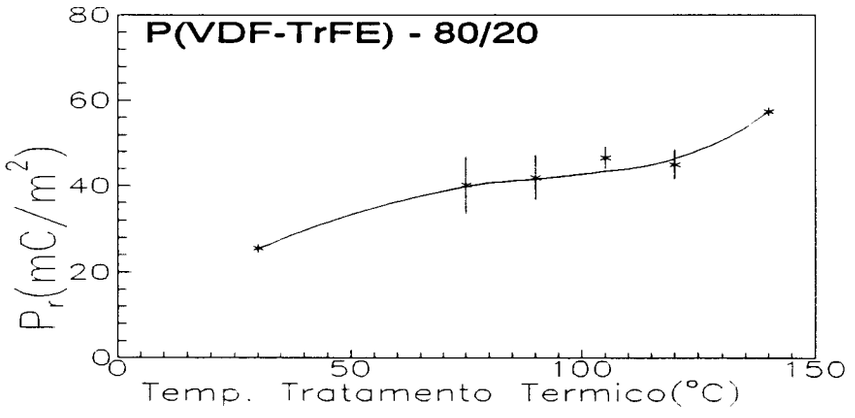


Figura VIII.10 - Polarização remanente no copolímero P(VDF-TrFE)-80/20, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora.



As figuras VIII.11, VIII.12 e VIII.13 mostram os resultados do valor do campo coercivo para as amostras 80/20, 70/30 e 60/40.

Apesar do valor de E_C apresentar uma dependência fraca com a temperatura, os resultados indicam um valor máximo para temperaturas de tratamento próximas às temperaturas de Curie (veja na Tabela III.1).

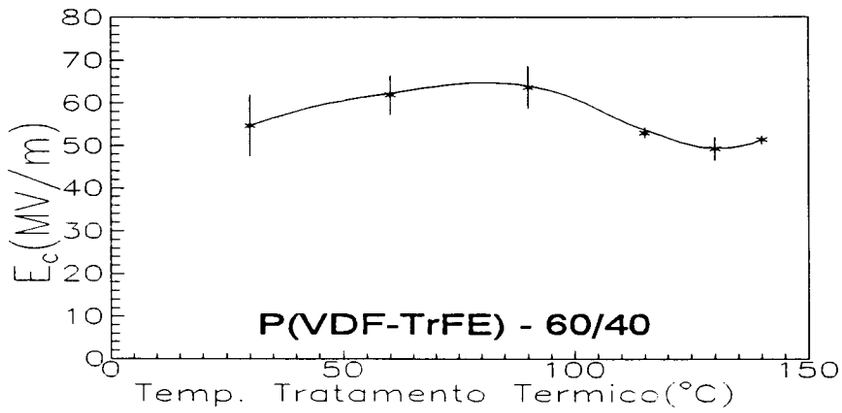


Figura VIII.11 *- Campo coercivo no P(VDF-TrFE)-60/40, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora.*

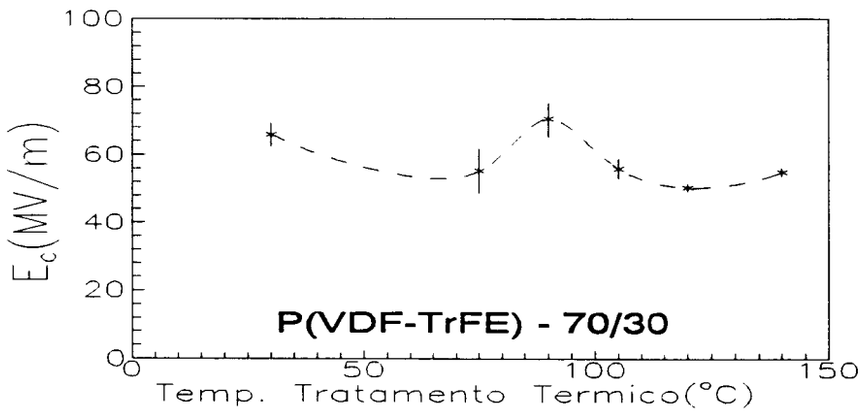


Figura VIII.12 *- Campo coercivo no P(VDF-TrFE)-70/30 tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora.*

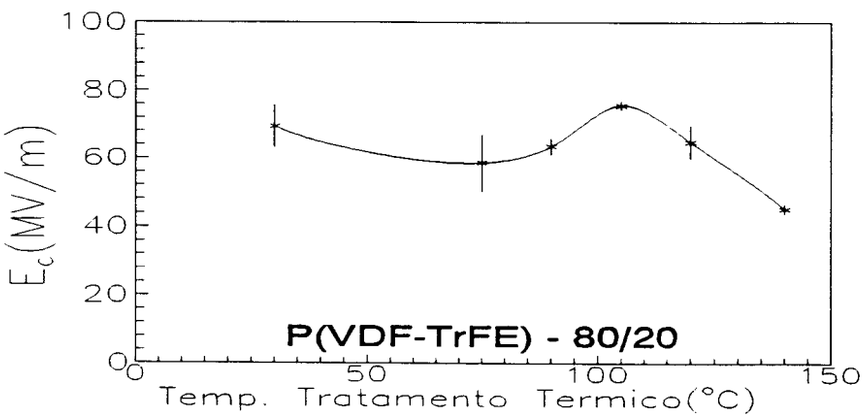


Figura VIII.13 *- Campo coercivo no P(VDF-TrFE)-80/20, tratado a diferentes temperaturas por 1 ½ hora.*

VIII.5 DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO REMANENTE E DO CAMPO COERCIVO COM A CRISTALINIDADE.

Neste item apresenta-se a dependência da polarização remanente e do campo coercivo em função do grau de cristalinidade total (a soma da cristalinidade relativa às fases **A** e **B**), para os copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20. Os gráficos são construídos tomando-se os pontos obtidos dos experimentos, em função da temperatura de tratamento, das curvas de P_R (figuras VIII.8, 9 e 10) e das curvas de E_C (figuras VIII.11, 12, 13). Para cada temperatura de tratamento toma-se o grau de cristalinidade X_C a partir da curva da figura IV.14.

As figuras VIII.14, VIII.15 e VIII.16 indicam que para todas as composições encontra-se uma depêndencia aproximadamente linear da polarização com a cristalinidade do filme. Observa-se que o valor de P_R tem valores maiores para a composição 80/20. Uma discussão mais detalhada desses resultados, levando em conta os valores das cristalinidades parciais das duas fases cristalinas, será apresentada no capítulo IX.

Nas figuras VIII.17, VIII.18 e VIII.19 é apresentada a dependência do campo coercivo em função da cristalinidade para os filmes 60/40, 70/30 e 80/20. Destes resultados pode se notar que o campo coercivo tende a diminuir com o aumento da cristalinidade.

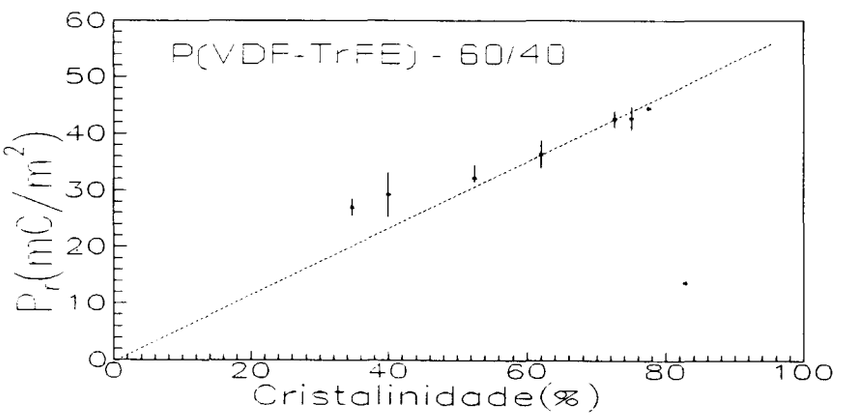


Figura VIII.14 *- Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 60/40.*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

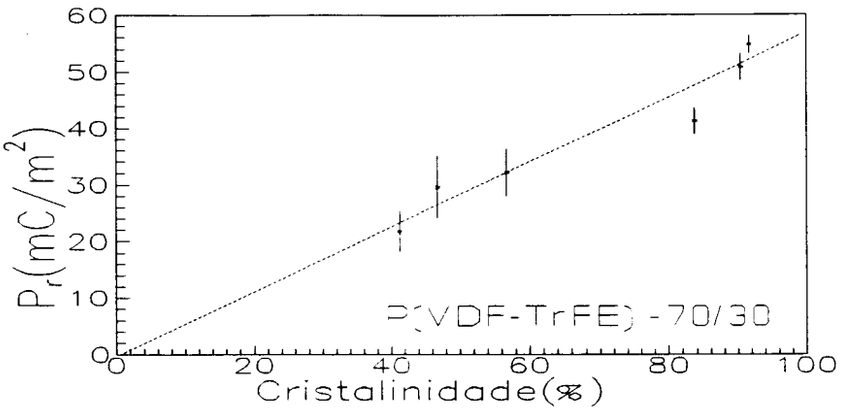


Figura VIII.15 *- Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)-70/30.*

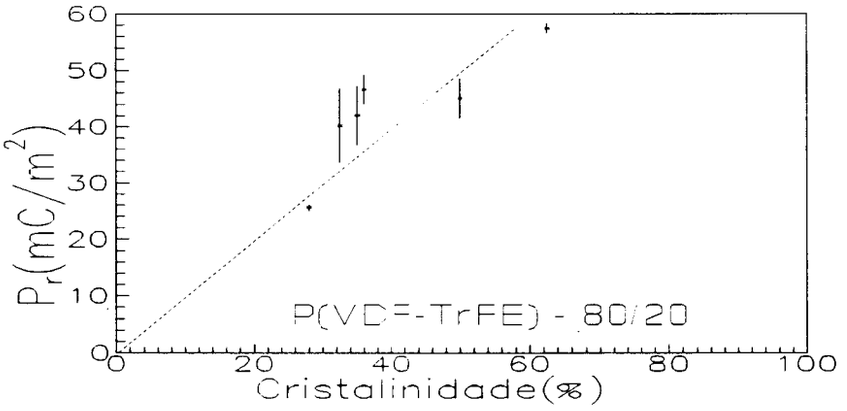


Figura VIII.16 *- Polarização remanente em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)-80/20.*

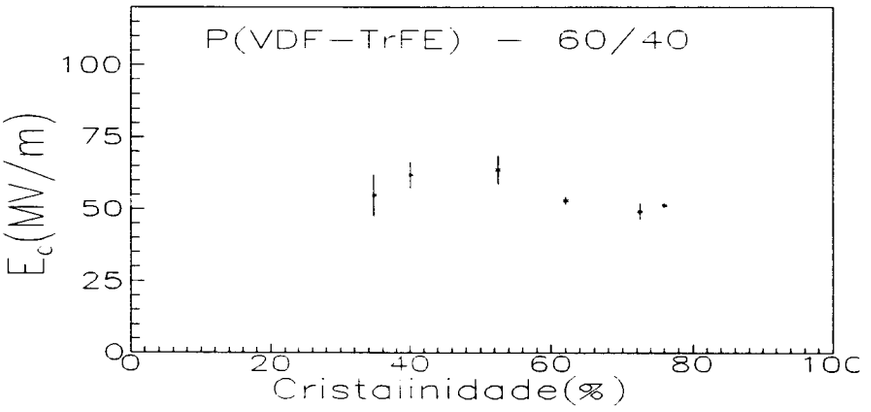


Figura VIII.17 *- Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 60/40.*

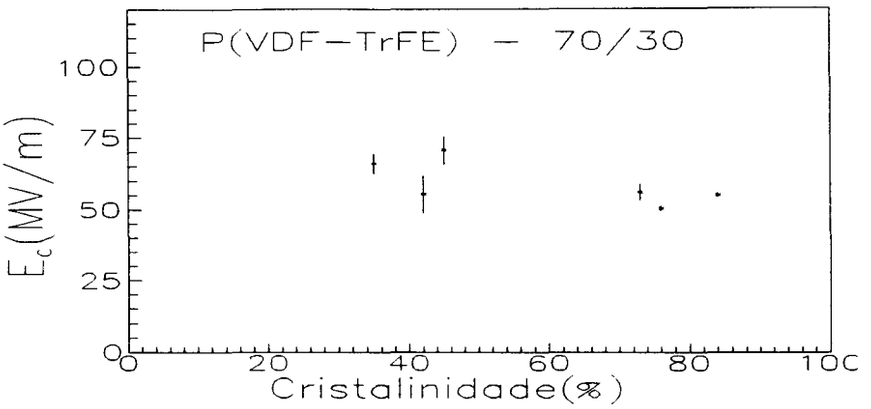


Figura VIII.18 *- Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE)-70/30.*

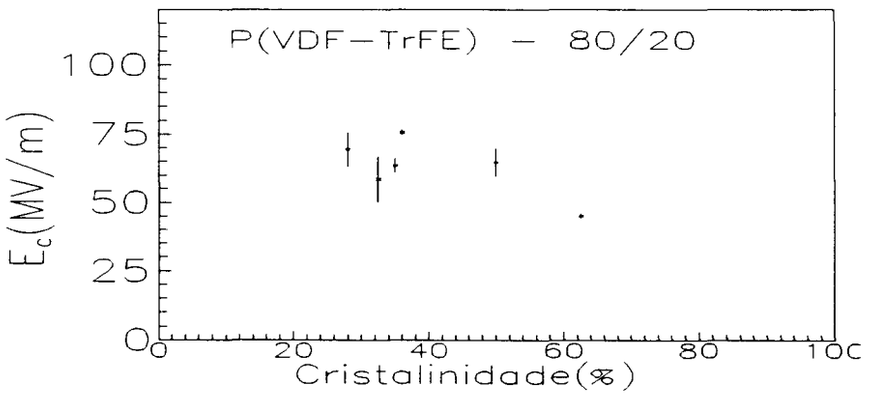


Figura VIII.19 *- Campo coercivo em função da cristalinidade total do P(VDF-TrFE) - 80/20.*

CAPÍTULO IX

RELAÇÃO ENTRE A POLARIZAÇÃO (P_R) E A CRISTALINIDADE (X_C)

CAPÍTULO IX

RELAÇÃO ENTRE A POLARIZAÇÃO (P_R) E A CRISTALINIDADE (X_C)

Em geral, as atividades piezoelétrica e piroelétrica dos polímeros PVDF e P(VDF-TrFE) têm sido atribuídas à polarização ferroelétrica, que por sua vez, é relacionada com a orientação dipolar das regiões cristalinas dos filmes. Desta forma espera-se que o valor de P_R seja proporcional ao grau de cristalinidade X_C, o que concorda com os resultados mostrados no item VIII.5.

Neste capítulo compara-se o valor da polarização remanente, P_R, medida em função do grau de cristalinidade dos filmes 60/40, 70/30 e 80/20 (capítulo VIII), com o calculado considerando a estrutura polar do material. Denominaremos polarização espontânea, P_S, a polarização no vácuo (μN), corrigida pelo fator de Lorentz e calculada a partir dos parâmetros microscópicos do material (parâmetros de rede, momento de dipolo da cela unitária e porcentagem molar de VDF e TrFE). P_C será o valor calculado em função do grau de cristalinidade, considerando as correções devido ao campo local, coeficiente de orientação dos dipolos e conteúdo molar de VDF e TrFE.

IX.1 - DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA COM O GRAU CRISTALINIDADE.

Se a polarização ferroelétrica for proveniente apenas da parcela cristalina do polímero, espera-se que ela seja linearmente dependente do grau de cristalinidade. A relação entre a polarização e o grau de cristalinidade é determinada pelos

seguintes fatores[1 2 3 4]: i) polarização espontânea ($\mathbf{P_S}$); ii) coeficiente do campo local ($\mathbf{L_E}$) e; iii) coeficiente de orientação dos dipolos (**F**). Assim pode-se escrever que:

$$P_C = P_S\, L_E\, F\, X_C \qquad \textbf{(IX.1)}$$

Portanto, é necessário obter-se os valores de $\mathbf{P_S}$, $\mathbf{L_E}$ e **F**.

IX.1.1 POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA - $\mathbf{P_S}$

O cálculo da polarização espontânea $\mathbf{P_S}$ é feito somando os momentos de dipolos no vácuo, μ, resultante da cela unitária por unidade de volume. Entretanto um dipolo sofre a influência do campo elétrico de outros dipolos, o que levaria a um momento efetivo maior que no vácuo (campo de Lorentz). Considerando a contribuição do efeito de Lorentz, $\mathbf{P_S}$ pode ser escrito como:

$$P_S = [1 + L(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} - 1)]\, N\, \mu \qquad \textbf{(IX.2)}$$

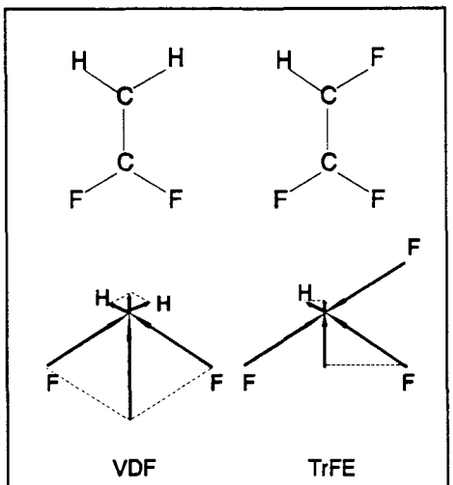


Figura IX.1 - Momento de dipolo das unidades monoméricas de VDF (μ=7x10^{-30}Cm) e TrFE (μ=3,5x10^{-30}Cm).

onde N é a densidade de dipolos, L é o fator de Lorentz, definido como o coeficiente que relaciona a polarização macroscópica com o campo local ($L = \epsilon_0 E_{loc}/P$), e $\epsilon(\infty)$ é a permissividade instantânea. Considerando um sistema com simetria cúbica, que leva a L = 1/3 e $\epsilon(\infty)/\epsilon(o) = 3$, Broadhurst[5] encontrou P_S = 210 mC/m^2 para o PVDF. Evidentemente esta não é uma boa aproximação, pois o PVDF possui um sistema cristalino com simetria ortorrômbica. Al-Jishi e

Taylor[6 7 8] calcularam o fator de Lorentz usando os parâmetros de rede reais do PVDF-β e encontraram L = -0.007, que é praticamente zero. Ogura e Chiba[9 10] extenderam estes cálculos para os copolímeros e encontraram um pequeno reforço do campo local para os copolímeros com o alto teor de TrFE. Sendo o fator de Lorentz muito pequeno para o PVDF e para os copolímeros, $\mathbf{P_S}$ será aproximadamente igual à soma dos momentos no vácuo .

$$P_S = N\,\mu \qquad \textbf{(IX.3)}$$

No caso do β-PVDF, que corresponde a 100% de VDF, cada cela unitária contém 2 dipolos (μ = 7x10^{-30} Cm) (item II.2.1), portanto, a densidade de dipolos (**N**) por unidade de volume é **2/abc** (a, b e c são os parâmetros de rede). O valor da polarização $\mathbf{P_S}$ para a amostra com 100% de cristalinidade seria 130mC/m^2, o qual é o valor frequentemente utilizado, para o PVDF-β.

P(VDF-TrFE)	P_S (mC/m^2)
60/40	92
70/30	97
80/20	103
100/00 (PVDF - β)	130

TABELA IX.1 - *Valores de P_S para as diferentes composições (100 % de cristalinidade).*

Conforme é mostrado na figura IX.1, o momento de dipolo do monômero de TrFE é metade do momento de dipolo do monômero VDF. Para se calcular $\mathbf{P_S}$ para os copolímeros, deve-se levar em consideração a proporção de VDF na cadeia molecular. Os valores

calculados para P_S, considerando os parâmetros de rede da fase **FB[a]** (item II.2.2) e a proporção dos monômeros de VDF e TrFE, são dados na Tabela IX.1 (amostra com 100% de cristalinidade).

IX.1.2 O EFEITO DO CAMPO DE DESPOLARIZAÇÃO - L_E

Como os polímeros possuem a parte amorfa e a cristalina pode ocorrer uma polarização interfacial. O efeito dessa polarização é diminuir o campo elétrico local. Define-se L_E como sendo a razão do campo local no interior do cristalito e o campo médio sobre todo o material. Considera-se um sistema de duas fases no qual a parcela cristalina é constituída de cristalitos em forma de elipsóides alongados dispersos no meio amorfo. Se a constante dielétrica da região cristalina (ϵ_c) é diferente da região amorfa (ϵ_a) a polarização dielétrica modifica P_S pelo fator L_E[11], dado por:

$$L_E = \frac{N\,\epsilon_a}{(N-1)\,\epsilon_a + \epsilon_c + X_c(\epsilon_a - \epsilon_c)} \qquad \textbf{(IX.4)}$$

onde N é o parâmetro que relaciona a razão axial dos cristalitos. Por exemplo se os cristalitos forem esféricos tem-se N = 3. Para os copolímeros assume-se que os cristalitos são elipsóides alongados, ou seja, N será muito grande e consequentemente $L_E \approx 1$. Isto é, não há efeito de despolarização pois o campo no interior dos cristalitos é igual ao campo médio sobre o material.

---

a) *Neste momento, assume-se que existe apenas a fase cristalina FB. Isto é feito uma vez que a fase FA não é muito bem conhecida e, portanto, não existem todos os dados necessários para os cálculos.*

IX.1.3 O COEFICIENTE DE ORIENTAÇÃO DOS DIPOLOS (F)

Para se compreender mais facilmente o cálculo a ser feito, mostra-se na figura IX.2 o desenho esquemático de um cristalito. Escolhe-se o sistema de coordenadas XYZ de tal forma que o plano determinado pelos eixos X e Y é paralelo a superfície do filme. É traçado um sistema de coordenadas auxiliar ABC, correspondente aos eixos **a**, **b** (direção do dipolo) e **c** (direção da cadeia) da cela unitária. A orientação dos cristalitos é definida pelos ângulos χ e ϕ. Sendo B′ um eixo no plano ZOC, perpendicular ao eixo C, θ é o ângulo entre B e B′. Tem-se, portanto, a seguinte relação entre os ângulos ϕ, χ e θ:

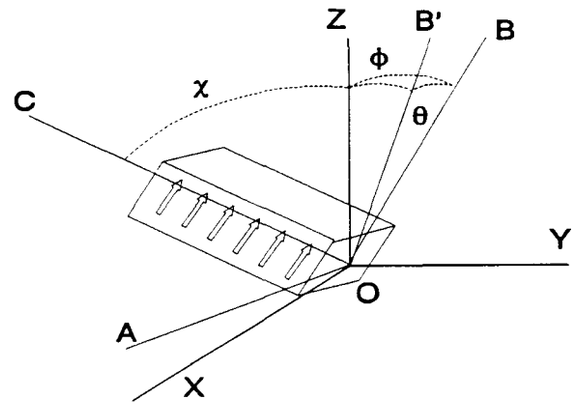


Figura IX.2 - Ângulos ϕ, χ e θ descrevendo a orientação do cristalito.

$$\cos \phi = sen\, \chi \cos \theta \qquad \textbf{(IX.5)}$$

A contribuição para $\mathbf{P}_C$ é dada pela projeção dos dipolos na direção do eixo Z. A razão do valor médio da polarização, $\langle P_Z \rangle$, (em relação ao eixo Z) pela polarização espontânea ($P_S = \mu N$) representa a fração de dipolos orientados. Assim tem-se:

$$F = \frac{\langle P_Z \rangle}{P_S} = \langle sen\, \chi \rangle \langle \cos \theta \rangle \qquad \textbf{(IX.6)}$$

Imagens de microscopia eletrônica[1] mostram que, nos copolímeros, as lamelas crescem na direção da espessura. Isto

indica que o eixo **c** encontra-se no plano XY. Assim pode-se assumir que

$$\langle \, sen \, \chi \, \rangle = 1 \qquad \textbf{(IX.7)}$$

Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas giram ao redor do eixo **c** dentro de cada cristalito para minimizar θ. Assumindo-se o modelo de orientação dipolar no qual o dipolo possui 6 posições de equilíbrio[12], as rotações ocorrem em saltos de 60°. Assim os dipolos originalmente distribuídos aleatoriamente se orientarão, através da ação do campo, ocupando uma distribuição uniforme dentro de um ângulo $\theta = \pm 30°$ em relação ao eixo B. Portanto tem-se

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int \cos \theta \, d\theta}{\int d\theta} = \frac{3}{\pi} \qquad \textbf{(IX.8)}$$

Desta forma os resultados das equações IX.6, 7 e 8 indicam que o valor F é aproximadamente 0,95.

Considerando as aproximações, $L_E = 1$ (coeficiente de despolarização) e $F \approx 0,95$ (coeficiente de orientação dos dipolos), a equação IX.1 é reescrita como:

$$P_C = 0,95 \, P_S \, X_C \qquad \textbf{(IX.9)}$$

onde $\mathbf{P_S}$ para os copolímeros (com 100% de cristalinidade), são os valores listados na TABELA IX.1. Portanto, esta equação representa o valor máximo esperado para a polarização ferroelétrica.

IX.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IX.2.1 RELAÇÃO ENTRE POLARIZAÇÃO E O GRAU DE CRISTALINIDADE

Nas figuras VIII.3, 4 e 5 são mostrados os resultados experimentais de $\mathbf{P_R}$, obtidos através de medidas de potencial de superfície para os copolímeros nas composições 60/40, 70/30 e 80/20 (ver cap. VIII). Observa-se que $\mathbf{P_R}$ varia linearmente com o grau de cristalinidade total e as retas contínuas mostram os valores de $\mathbf{P_C}$, calculados através da equação IX.9, onde os valores de $\mathbf{P_S}$, para cada composição são dados pela tabela IX.1. Lembramos que as retas representam o valor máximo esperado para a polarização supondo que toda a parcela cristalina é constituída da fase **FB**.

Os pontos experimentais de $\mathbf{P_R}$ encontram-se abaixo da reta limite, com exceção do P(VDF-TrFE)-80/20. Nesse copolímero, conforme descrito no item IV.2, a parcela cristalina é constituída apenas da fase **FB**. Na figura IX.3 observa-se que os pontos experimentais de $\mathbf{P_R}$ estão em torno da reta limite, dada pela equação IX.9.

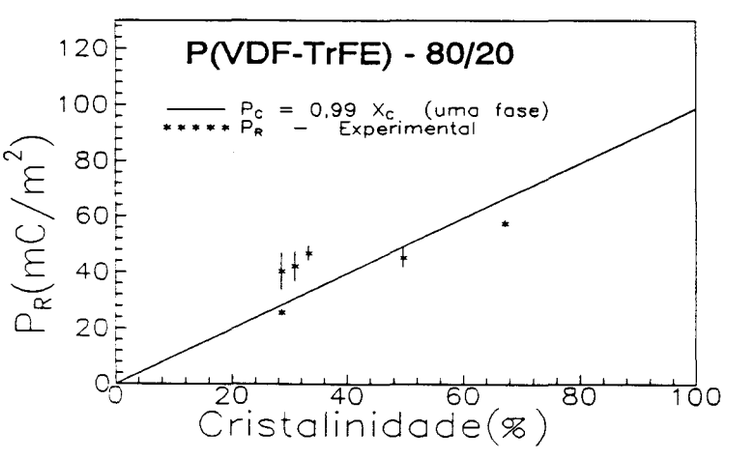


Figura IX.3 - Os Asteriscos mostram a polarização remanente, P_R, no copolímero 80/20. A linha contínua indica a polarização calculada, P_C.

Figura IX.4 - Os asteriscos mostram a polarização remanente, P_R, para o copolímero 60/40 e a linha tracejada a reta média. A linha contínua indica a polarização calculada, P_C, considerando apenas a existência de uma fase polar.

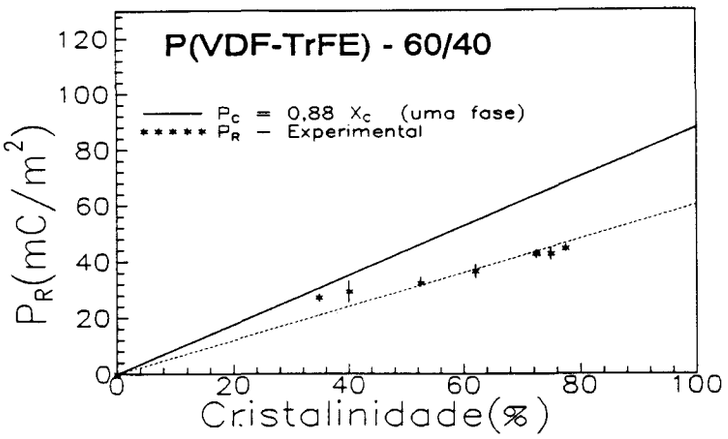
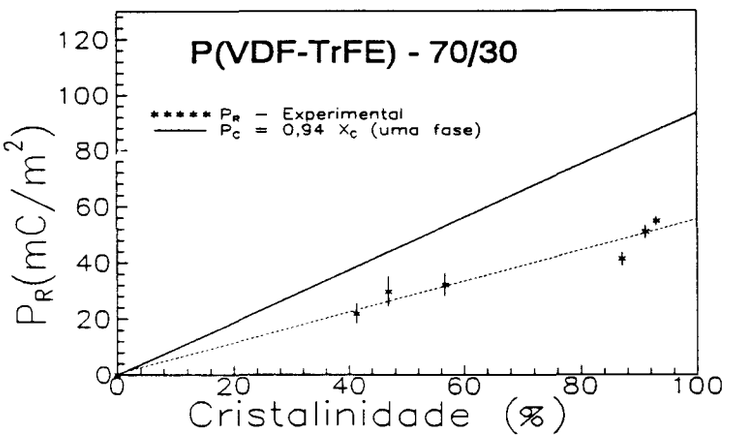


Figura IX.5 - Os asteriscos mostram a polarização remanente, P_R, no P(VDF-TrFE) - 70/30 e a linha tracejada é a reta média. A linha contínua indica a polarização calculada, P_C, considerando apenas uma fase.



As diferenças entre os valores experimentais de $\mathbf{P_R}$ e $\mathbf{P_C}$, para as amostras de P(VDF-TrFE)-60/40 e 70/30, podem ser explicadas considerando que os copolímeros possuem as fases **FA** e **FB**. A relação entre a polarização e cristalinidade é conhecida para a fase **FB** (equação IX.9), mas não se conhece o fator de proporcionalidade para a fase **FA**. A seguir descreve-se o procedimento para avaliar a contribuição da fase **FA** para a polarização medida.

Considerando que os valores de P_R possuem contribuições das fases **FA** e **FB** a polarização $\mathbf{P_C}$ pode ser escrita como:

$$P_C = A\, X_C^{FA} + B\, X_C^{FB} \qquad \textbf{(IX.10)}$$

onde A e B são os fatores de proporcionalidade de cada fase; sendo

X_C^{FA} é o grau de cristalinidade da fase **FA** e X_C^{FB} da fase **FB**. Sendo o fator B conhecido, equação IX.6, o fator A é obtido da diferença entre a polarização calculada pela equação IX.10 e a polarização medida ($\mathbf{P_R}$). Nestes cálculos, as cristalinidades parciais são obtidas diretamente dos resultados determinados no cap. IV, figuras IV.6 e IV.10.

Para o P(VDF-TrFE)-60/40, tem-se B = 0,87 mC/m^2 que resulta em **A** = 0,41 mC/m^2. No caso do 70/30, tem-se B = 0,90 e A = 0,10. Os valores encontrados para **A**, mostram que a **FB** apresenta a maior contribuição para a polarização. No copolímero 60/40 a fase **FA** contribui de forma significativa enquanto que no 70/30 a contribuição da fase é muito pequena, podendo até ser desprezada.

IX.2.2 RELAÇÃO ENTRE A POLARIZAÇÃO E O TEOR DE VDF NO COPOLÍMERO

A dependência da polarização remanente, $\mathbf{P_R}$, com o teor de VDF, é ilustrada na figura IX.6, para amostras tratadas a temperatura de 140 °C. Nesta figura é mostrada também a polarização calculada $\mathbf{P_C}$ conforme o procedimento descrito no item anterior (losangos). Isto é, considerando o grau de cristalinidade de cada material, e os valores de A e B para determinar a contribuição de cada fase. Este resultado é compatível com o fato de que se aumentando o teor de VDF aumenta-se a contribuição à polarização da fase FB.

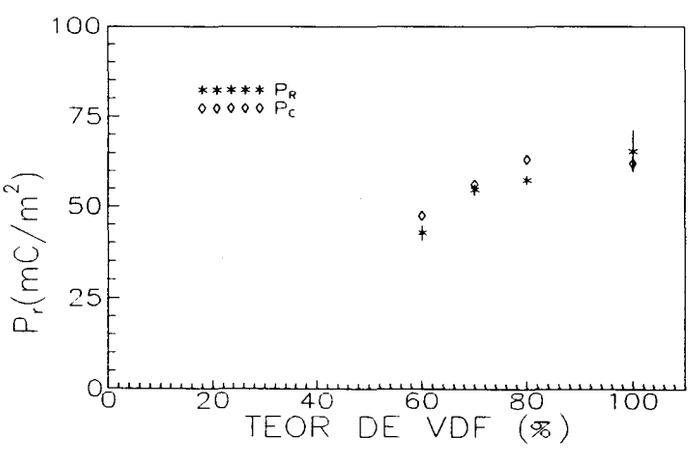


Figura IX.6 - Os asteriscos mostram a polarização remanente para filmes de P(VDF-TrFE) - 60/40, 70/30 e 80/20 tratados a 140°C e PVDF. Os losangos indicam a polarização calculada, P_C, considerando a cristalinidade relativa a fase polar de cada composição.

IV.3 DISCUSSÃO

As análises apresentadas na literatura, em geral, ignoram a existência da fase **FA** para o cálculo do grau de cristalinidade e também não a consideram quando se procura explicar a origem da polarização ferroelétrica dos copolímeros. Mostramos que o valor esperado P_C para a polarização remanente, considerando apenas a existência da fase **FB**, equação IX.6, é maior que o medido P_R, para o P(VDF-TrFE)-60/40 e 70/30. Uma possiblidade para explicar a diferença ao fato de termos desprezado no cálculo a contribuição do campo de despolarização, item IX.1.2. Neste trabalho atribuiremos a diferença a existência de duas fases cristalinas nos filmes.

A fase **FB**, semelhante a fase β do PVDF é sempre considerada como uma fase polar. Quanto a fase **FA**, existe bastante controvérsia sobre sua natureza, alguns autores[13 14] afirmam que ela é polar pois é constituída de moléculas com conformação trans-planar, enquanto outros[15 16] supõem uma conformação helicoidal 3/1, portanto não polar (veja item II.2.2). Nossos resultados indicam que a fase **FA** é polar e pode contribuir para a polarização total dependendo do teor molar de VDF.

A seguir comparam-se os resultados com os publicados na literatura. Os resultados de Furukawa e colaboradores, mostrados na figura IX.7, indicam uma relação linear para altos graus de cristalinidade enquanto que para baixos valores encontra-se um queda abrupta para zero. Esse fato é justificado pela existência do campo de despolarização cujo valor cresce com a diminuição do grau de cristalinidade. Nossos resultados, ao contrário dos encontrados por Furukawa, apresentam um dependência linear mesmo para baixos valores de cristalinidade o que nos levou a desprezar

o efeito do campo de despolarização e considerar a contribuição das duas fases. Saliente-se que a análise aqui feita é coerente com os dados estruturais das medidas de raios-X mostrados no capítulo IV.

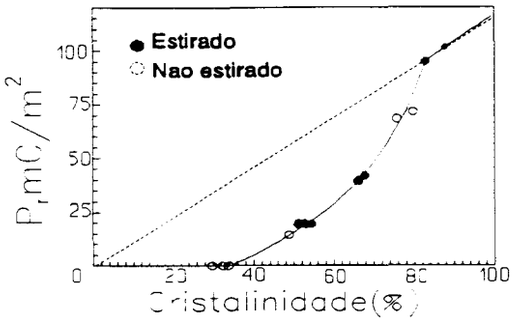


Figura IX.7 - Dependência da polarização remanente com a cristalinidade para amostras estiradas e não estiradas do copolímero 70/30, publicado por Furukawa[1-4].

REFERÊNCIAS

[1] T. Furukawa. Phase Transitions, **18**, 143(1989) - Gordon and Breach Science Publishers, Inc. Impresso na Inglaterra.

[2] T. Furukawa. Ferroelectrics, **104**, 229(1990).

[3] T. Furukawa. IEEE Transactions on Electrical Insulation, **24**, 375(1989).

[4] Y. Tajitsu, H. Ogura, A. Chiba e T. Furukawa. Japan. J. Appl. Phys. **26**, 554(1987).

[5] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. Mckinney e R. E. Collins. J. Appl. Phys. **49**, 4992(1978).

[6] R. Al-Jishi e P. L. Taylor. Ferroelectrics, **73**,343(1987).

[7] R. Al-Jishi e P. L. Taylor. J. Appl. Phys. **67**, 897(1985).

[8] R. Al-jishi e P. L. Taylor. J. Appl. Phys. **57**, 902(1985).

[9] H. Ogura e A. Chiba. Ferroelectrics, **74**, 374(1987).

[10] H. Ogura e K. Kase. Ferroelectrics, **110**, 145(1990).

[11] T. Furukawa, K. Fujino e E. Fukada. Jap. J. Appl. Phys., **15**, 2119(1976).

[12] M. G. Broadhust e G. T. Davis. Ferroelectrics, **32**, 177(1981).

[13] K. Tashiro, K. Takano, Y. Chatani e H. Tadakoro. Ferroelectrics, **57**, 297(1984).

[14] H. Tanaka, H. Yukawa e T. Nishi. Macromolecules, **21**, 2469(1988).

[15] A. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa e M. G. Broadhurst. Macromolecules, **15**, 323(1982).

[16] G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger e M. G. Brodhurst. Macromolecules, **15**, 329(1982).

CAPÍTULO X

MODELOS TEÓRICOS PARA AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

CAPÍTULO X

MODELOS TEÓRICOS PARA AS CURVAS DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

Nos últimos capítulos foram mostradas e discutidas as dependências do valor da polarização remanente e do campo coercivo com o grau de cristalinidade dos filmes. Um outro ponto de interesse a ser discutido são os mecanismos de chaveamento dipolar, isto é, a dinâmica do processo de orientação dos dipolos. Informações sobre a dinâmica de polarização podem ser obtidas ajustando-se curvas teóricas da subida de potencial com as curvas obtidas experimentalmente.

Em trabalho recente, as curvas de potencial de superfície do β-PVDF foram ajustadas[1] por um modelo que considera as seguintes hipóteses (baseadas em resultados experimentais): i) a corrente de condução é devida ao movimento de carga espacial; ii) a permissividade elétrica ϵ é dependente do campo elétrico e; iii) a dinâmica de polarização empregada é aquela utilizada para explicar as medidas de chaveamento dipolar. Apesar de se ter conseguido uma boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais, o resultado da análise é pouco confiável pois são usados vários parâmetros de ajuste.

Conforme foi mostrado no capítulo VIII, a condução através dos filmes de P(VDF-TrFE) pode ser desprezada realizando-se as medidas em ar seco. Isto simplifica sobremaneira a abordagem do problema, pois o campo elétrico no interior da amostra é independente da posição (desde que a polarização também não dependa da posição).

Como ponto de partida da discussão serão utilizados os modelos que têm sido empregados para explicar os resultados experimentais das medidas de chaveamento dipolar. Apresentam-se dois tipos de modelos para descrever a dinâmica de polarização: i) modelo de nucleação e crescimento de domínios ferroelétricos[2]; ii) modelo elétrico, no qual é usada uma equação empírica para a polarização. Verificou-se que ambos devem ser adaptados para a condição experimental de corrente constante. Para finalizar, mostra-se na seção X.4 o ajuste da curva de subida de potencial obtido usando-se o modelo elétrico.

X.1 A EQUAÇÃO DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

Para se escrever as equações que determinam o valor do potencial de superfície das amostras, assume-se que: i) a geometria é planar; ii) não há condução ($I_C(x,t) = 0$) e ii) $P(x,t) = P(t)$. Integrando-se a corrente total no tempo, equação V.3, tem-se que:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{1}{C}\left[I_0 - \frac{A}{L}\frac{dP(t)}{dt} \right] \qquad \textbf{(X.1)}$$

onde as condições iniciais usadas são $E(t=0) = P(t=0) = 0$. Desprezando-se a corrente de condução e assumindo-se a polarização independente da posição, o campo elétrico também será independente de x**[a]**. A equação X.1 mostra que a determinação da evolução do potencial reduz-se, portanto, ao problema de descrever os mecanismos da polarização ferroelétrica, o que será discutido a seguir.

---

a) Se for assumida a dependência $P(x,t)$ a equação X.1, continuaria a depender unicamente do tempo, mas a polarização seria dada pelo seu valor médio ($\overline{P}(t)$).

X.2. MODELOS DA DINÂMICA DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA

O modelo mais simples para a dinâmica da polarização ferroelétrica é quando os dipolos podem ser orientados num tempo muito pequeno e quando o campo elétrico, E, atinge o valor do campo coercivo. Este mecanismo é representado pela seguinte equação:

$$\frac{dP}{dE} = P_R \, \delta(E - E_C) \qquad \textbf{(X.2)}$$

onde $\delta(E-E_C)$ é a função delta de Dirac. Para este caso obtem-se uma curva de potencial de superfície com três regiões, já mostradas na figura V.8. Uma subida inicial linear determinada pela capacitância da amostra; uma região na qual o potencial não varia (patamar) pois a carga depositada é neutralizada pela orientação dipolar e, no fim do carregamento, novamente se obtém o crescimento linear capacitivo.

Tendo em vista que nos copolímeros o campo coercivo não tem um único valor, uma equação mais realista para descrever a polarização é aquela que foi obtida empiricamente de medidas do tempo de chaveamento[3]. Essa dinâmica da polarização é dada por:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_R - P)}{\tau} \qquad \textbf{(X.3)}$$

onde τ é o tempo de chaveamento, dado por:

$$\tau = B \, E^{-n} \qquad \textbf{(X.4)}$$

onde **B** e **n** são constantes.

Figura X.1 - Simulação das curvas do potencial de superfície, através da equação IX.3. Com diferentes P_R. $L = 12.5\mu$, $A=2cm^2$ e $\epsilon=11$, $B=3.7e(V/m)^n s$, $n=3$ e $I_0=20nA/cm^2$.

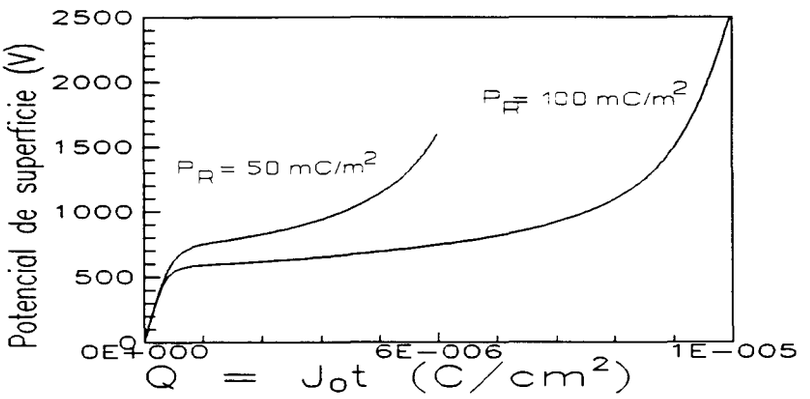
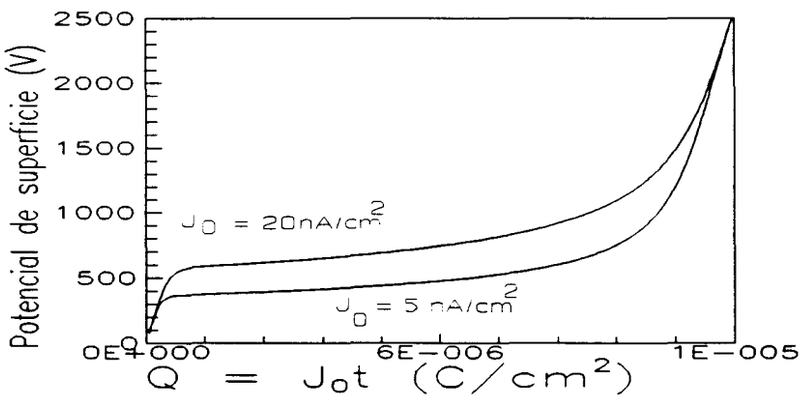


FIGURA X.2 - Simulação das curvas de potencial de superfície através da eq. X.3, com diferentes correntes. $L=12.5\mu m$, $A=2cm^2$, $\epsilon=11$, $B=5x10^{19}$ $(V/cm)^n s$, $P_R=100mC/m^2$ e $n=3$.



Para valores de **n** grande, a equação X.3, em princípio, representa uma polarização com um tempo de chaveamento rápido. Das curvas de potencial calculadas, verificou-se que o valor do potencial no patamar ($V_C = E_C L$) é dependente do valor da corrente de carga J_0, figura X.2, e do valor de usado para $\mathbf{P_R}$, figura X.1. Esses resultados são inconsistentes com as hipóteses do modelo de ferroeletricidade. Contudo, verificou-se que se a equação X.3 for modificada para:

$$\frac{dP}{dt} = J_0 \left(1 - \frac{P}{P_R} \right) \left(\frac{E}{E_C} \right)^n \qquad \textbf{(X.5)}$$

obtem-se o comportamento esperado para as curvas; V_C independente de J_0 e P_R. A equação X.5 prevê que a máxima taxa de variação da polarização deve ser igual a corrente de carga (quando $E = E_C$ e $P<<P_R$, tem-se $dP/dt = J_0$).

X.3 - MODELO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS

O modelo de nucleação e crescimento de domínios ferroelétricos foi desenvolvido para as medidas de chaveamento dipolar no Colemanite por Wieder[4] e tem sido aplicado também nos polímeros ferroelétricos[5 6 7]. Descreve-se de forma resumida o modelo e discute-se o seu uso para descrever as curvas do potencial de superfície[2] de polímeros ferroelétricos.

O modelo de nucleação e crescimento, depende basicamente de dois parâmetros: a razão de nucleação, **R**, e a velocidade de crescimento dos núcleos, **v**. Para o tempo **t** tem-se que o número de núcleos, **N**, é dado por:

$$N = N_0 \; (1 - e^{-Rt}) \qquad \textbf{(X.6)}$$

onde $\mathbf{N_0}$ é o numero total de núcleos por unidade de volume. O volume total, **W**, ocupado pelos domínios sem considerar as suas intersecções, é dado por:

$$W = \int_0^t \left(\frac{dN}{dt}\right)_s F \, v^m \, (t-s)^m ds \qquad \textbf{(X.7)}$$

onde **m** = 1,2,3 é a dimensão em que ocorre o crescimento, **F** é um fator relacionado com a forma do crescimento dos domínios. Por exemplo, para um crescimento bidimensional tem-se $F=\pi$. No caso de

medidas de chaveamento,em geral, usa-se que a velocidade de crescimento é constante para um dado campo elétrico. Assim a equação X.7 pode ser integrada analiticamente; tendo-se que

$$W = \frac{N_0 F v^m}{R^m}\{(Rt)^m - m(Rt)^{m-1} + m(m-1)(Rt)^{m-2} - \ldots (-1)^m m!(1 - e^{-Rt})\} \quad \textbf{(X.8)}$$

A polarização será diretamente proporcional ao volume de núcleos. A correção para levar em conta a intersecção dos núcleos é feita usando-se a equação de Avrami[8], dada por:

$$P = 2P_R\,(1 - e^{-W}) \quad \textbf{(X.9)}$$

Observou-se que nos polímeros, o processo de nucleação e crescimento na condição de campos elétricos de baixa intensidade tende a ser unidimensional (**m = 1**) e governado apenas pela velocidade de crescimento (**Nv/R « 1**) [6]. Nas medidas com o triodo de corona, o chaveamento dos dipolos ocorre durante o patamar, onde a condição de campo baixo é obedecida pois E = $\mathbf{E_C}$. Portanto, para **m = 1** e **Nv/R « 1,** a equação X.8 pode ser aproximada para **W = $\mathbf{N_0}$vt.** Da equação de Avrami, em primeira aproximação, obtem-se que:

$$J \approx N_0 v \quad \textbf{(X.10)}$$

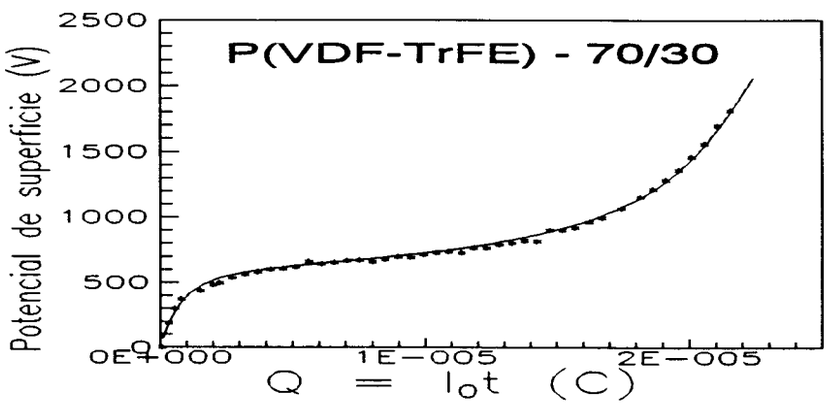
Este resultado indica que a velocidade de crescimento dos núcleos é determinada pela corrente. Portanto conclui-se que o tempo no qual ocorre a reorientação dipolar (comprimento do patamar) é inversamente proporcional à corrente de carregamento da amostra.

X.4 AJUSTE DE CURVAS COM O MODELO ELÉTRICO

Como referência para a comparação dos resultados experimentais com as curvas de potencial calculadas a partir dos modelos teóricos utilizaremos a curva universal mostrada na figura VIII.2, obtida da normalização dos resultados usando-se diferentes valores de corrente de carregamento.

Usando-se a equação X.5, que descreve dP/dt sob a condição de corrente constante, observou-se que apesar das curvas de potencial calculadas possuirem um formato parecido da curva universal, não se consegue um bom ajuste. A diferença principal é que a curva teórica tem variações muito mais abruptas do que a experimental.

FIGURA X.3 - Ajuste da curva do potencial de superfície, usando as equações X.5 e X.11 para a polarização. L=12.5μm, A=2.0cm², I_0= 40nA.



Para se tentar melhorar o ajuste optou-se por incluir no modelo um segundo tipo de polarização. Escolheu-se uma polarização do tipo reversível, dada pelo modelo de Debye:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\chi E - P}{\tau} \qquad \textbf{(X.11)}$$

onde χ é a suscetibilidade dielétrica e τ é o tempo de relaxação. Na figura X.3 apresenta-se o ajuste da curva universal (figura VIII.2) obtido com os seguintes parâmetros: P_R = 80 mC/m², E_C = 50 MV/m, n = 3.0, χ = 1.12E^{-12} C/Vm, τ = 25 s e ε = 11. Usaram-se como parâmetros conhecidos os valores de P_R (determinado do comprimento do patamar), E_C (valor da voltagem durante o patamar) e ϵ da figura

III.11. Saliente-se que o valor de n não é importante para o ajuste desde que ele seja maior que 3.

Para se avaliar a importância da polarização de Debye, P_D, a qual permitiu obter-se um bom ajuste das curvas, compara-se o seu valor com a polarização remanente. Os cálculos mostram que para t = 450 segundos, que corresponde ao final do patamar de polarização, tem-se P_D = 10 mC/m^2, portanto bem menor que P_R.

X.5 DISCUSSÃO

Estudos iniciais realizados com o modelo de nucleação e crescimento de domínios ferroelétricos mostram que ele pode ser aplicado para a condição de corrente constante. Conclui-se que os núcleos crescem em uma dimensão com uma velocidade determinada pela corrente de carregamento[2]. Entretanto, estudos detalhados não foram feitos e por esta razão não são apresentados os ajustes das curvas de potencial.

No caso do modelo elétrico verificou-se que a equação X.3, obtida das medidas de chaveamento não pode ser usada sob a condição de corrente constante. Ela teve de ser modificada para descrever uma taxa de orientação dos dipolos proporcional a corrente na amostra. Nas medidas de chaveamento, o processo de orientação dipolar ocorre sob ação de um campo constante, não ocorrendo nenhuma limitação de corrente para a neutralização dos dipolos. É interessante notar que uma outra alternativa para descrever os mecanismos de polarização é escrever a sua variação com o campo elétrico, como por exemplo:

$$\frac{dP}{dE} = \alpha P_R \, sech^2 \, [\alpha (E-E_C] \qquad \textbf{(X.12)}$$

Uma equação deste tipo corresponde a um chaveamento rápido com campo coercivo E_C. Apesar de não conter explicitamente a corrente elétrica ela fornece resultados coerentes com a condição de corrente constante.

A inclusão de uma polarização de Debye para se conseguir ajustar as curvas de potencial poderia ser atribuída à parcela amorfa do polímero. Uma outra hipótese seria atribuir esta polarização à fase **FA**, a qual poderia ser reversível, de acordo com resultados publicados[5].

É interessante salientar que uma análise muito mais detalhada de interpretação dos resultados será necessária para se chegar a uma conclusão definitiva a respeito dos mecanismos. Este tema é a linha de trabalho da dissertação de mestrado do aluno G. Minami[9].

REFERENCIAS

[1] J. Sinézio C. Campos. Tese de Doutorado. IFQSC-USP, 1990.

[2] N. Alves, José A. Gicometti, O. N. Oliveira Jr. e R. M. Faria. Proceedings do "7th International Symposium on Electretes (ISE-7)", Berlim - Alemanha, out. 1991. Pg 454.

[3] T. Furukawa e M. Date. J. Appl. Phys. **54**, 1540(1983)

[4] H. H. Wieder. J. Appl Phys. 13, 180(1960).

[5] T. Furukawa, Phase Transition, **18**, 143(1989).

[6] Y. Takase, A. odagima e T. T. Wang. J. Appl. Phys. **60**, 2920(1986).

[7] Y. Takase, J. I. Scheinbeim e B. A. Newman. Polym. Sci. Phys. **28**, 1599(1990).

[8] M. Avrami. J. Chemical Physics, **8**, 212(1940).

[9] G. Minami. Dissertação de mestrado, a ser denfendida em 1992. IFQSQ-USP

SERVIÇO DE BIBL
FÍSICA

APÊNDICE A

NORMALIZAÇÃO DAS CURVAS DO POTENCIAL

Considere uma amostra de material ferroelétrico submetida ao carregamento com corrente constante. A equação da corrente total através da amostra é dada pela equação V.5, que aqui é transcrita para facilitar a discussão

$$I_0 = C\frac{dV}{dt} + A\frac{d\,\overline{p}(t)}{dt} + \overline{I_c}(t) \qquad \textbf{(A.1)}$$

onde C é capacitância geométrica da amostra ($C = \epsilon A/L$), $\overline{P}(t)$ é polarização média e $\overline{I}_C$ é a corrente de condução média; dados por:

$$\overline{P}(t) = \frac{1}{L}\int_0^L P(x,t)\,dx \qquad \textbf{(A.2)}$$

$$\overline{I}_c = \frac{1}{L}\int_0^L I_c(x,t)\,dx \qquad \textbf{(A.3)}$$

integrando a equação A.1 no tempo considerando as condições iniciais V(t=0) =0 e P(t=0) = 0, tem-se

$$V(t) = \frac{1}{C}[Q(t) - A\overline{P}(t) - \int_0^t I_c(t)\,dt] \qquad \textbf{(A.4)}$$

onde Q(t) é carga total depositada sobre a amostra ($Q=I_0t$).

No caso mais simples, condução nula e sem polarização, é óbvio, que a curva V(t) versus Q(t) é universal. Caso contrário, as curvas de subida de potencial só poderão ser transformadas numa curva universal quando a função polarização P(t) e a condução não são dependentes explicitamente do tempo.

Se a polarização apresentar uma constante de relaxação muito grande o termo P(t) poderá ser função do tempo. Entretanto, se ele for muito rápido P(t) só dependerá do campo elétrico, ou seja independente do tempo.

Se analisarmos o último termo vê-se que a condução dará uma contribuição crescente no tempo (a corrente de condução cresce pois, em geral, nas medidas o potencial sempre aumenta com o tempo de carga). Portanto, o último termo indica que a quantidade de carga perdida será crescente no tempo, ou seja dependerá do valor da corrente de carga. Isto indica que neste caso as curvas de V(t) não podem ser normalizadas.

Assim, se as curvas de V(t) forem normalizáveis, tem-se a indicação de que a condução através da amostra é desprezível e ainda que a polarização deverá ter um tempo de relaxação rápido.