"EXPERIÊNCIAS DE POLARIZAÇÃO E
CONDUÇÃO NOS POLÍMEROS PVDF E
FEP".

Hermes Adolfo de Aquino

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

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1983

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Hermes Adolfo de Aquino

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28 DE abril DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira- Orientador

Dr. Bernhard Gross

Dr. Hari Mohan Gupta

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Guilherme Fontes Leal Ferreira - Orientador, pelo apoio, sugestões e discussões teóricas dos resultados e pela paciência na correção da dissertação.

Ao Prof.Dr.Bernhard Gross pela idéia inicial do trabalho e sugestões nos experimentos.

Ao Prof.Dr.Milton Soares de Campos pelo apoio inicial e sugestões para o aperfeiçoamento do sistema de medidas.

Ao Prof. Faria por ter transmitido experiência com relação ao sistema de medidas e incentivo.

A todos colegas, funcionários e demais Professores do Grupo pela colaboração e amizade.

Aos técnicos Dante e Marcos pela colaboração na parte técnica do trabalho.

À Yvone pelo eficiente trabalho de datilografia.

Ao CNPq e CAPES pelas bolsas durante o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Ilustrações	I
Lista de Tabelas	III
Resumo	IV
Abstract	V
INTRODUÇÃO	VI
CAPÍTULO I - SISTEMA DE MEDIDAS	01
1.1 - Fonte de tensão	02
1.2 - Sistema de aquecimento	02
1.2.1 - Estufa	02
1.2.2 - Controlador de temperatura	02
1.2.3 - Programador de temperatura	03
1.3 - Medidor e registrador	05
1.4 - Suporte da amostra	05
1.5 - Preparação da amostra	08
CAPÍTULO II - TEORIA: - POLARIZAÇÃO E CONDUTIVIDADE ...	11
2.1 - Dielétrico com um só tempo de relaxação..	12
2.2 - Distribuição em ω_0	14
2.3 - Processo não isotérmico	16
2.4 - Influência do tempo de polarização.....	19
2.5 - Distribuição em energia de ativação	20
2.6 - Condutividade d_c em dielétricos	25
CAPÍTULO III - CORRENTE DE CARGA E DESCARGA EM PVDF	27
CAPÍTULO IV - EFEITO DO TRATAMENTO NO PVDF	38
4.1 - Influência da temperatura na carga e des- carga	45
4.2 - Caso não isotérmico	56
CAPÍTULO V - MEDIDA DA CONDUTIVIDADE d_c NO PVDF	70
5.1 - Anomalia na condutividade d_c do PVDF	73

	5.2 - Constante dielétrica e capacitância da amostra	77
	5.3 - Medidas com PVDF de 60µm	79
	5.4 - Constante dielétrica do PVDF 60µm	81
CAPÍTULO	VI - CORRENTE DE POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO EM FEP 25µm.....	84
	6.1 - Efeito da temperatura nas correntes de polarização e despolarização no FEP	88
	6.2 - Correntes no FEP tratado termicamente ...	90
CONCLUSÃO	-	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		97

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rampa e temperatura	04
Figura 2 - Suporte da amostra	07
Figura 3 - Esquema do sistema	09
Figura 4 - Esquema elétrico do sistema	09
Figura 5 - Temperatura variando linearmente com o tempo	18
Figura 6 - Distribuição Gaussiana muito larga	23
Figura 7 - LogI x Logt polarização com 18, 36, 54, 72 e 90 V a mostra virgem	28
Figura 8 - $\text{Log}\sigma$ x Logt (condutividade) referente à Fig.7	29
Figura 9 - LogI x Logt despolarização referente às polariza - ções da Fig.7	30
Figura 10 - Comparação entre as correntes de despolarização , $i(t)=I(t)-i_c$ e a esperada (eq.II.41)	32
Figura 11 - LogI x Logt com 18, 36, 54, 72 e 90V 2 ^a amostra....	33
Figura 12 - LogI x Logt despolarização referente a polarização da Fig.11	34
Figura 13 - LogI x LogV com a 2 ^a amostra.....	36
Figura 14 - LogI x Logt com 18V para uma amostra virgem e trata da térmica e eletricamente	39
Figura 15 - LogI x Logt despolarização referente à Fig.14	40
Figura 16 - LogI x Logt com amostra tratada térmica e eletrica- mente	42
Figura 17 - LogI x Logt despolarização referente à Fig.16	43
Figura 18 - LogI x Logt de 3 amostras tratadas térmica e/ou ele tricamente	44
Figura 18a- LogI x Logt polarização para várias isotermas, a - mostra tratada	47
Figura 19 - LogI x Logt despolarização referente à Fig.18a.....	48
Figura 20 - Comparação entre as correntes (LogI): de despolari-	

II

	zação, $i(t)=I(t)-i_c$ e esperada (eq.II.41).....	49
Figura 21 -	Comparação entre polarização e despolarização , 18V, a 26°C e 69°C	51
Figura 22 -	LogI x Logt para várias isotermas com a 2 ^a amostra	52
Figura 23 -	Log i_c x $\frac{1}{T}$ da 1 ^a e 2 ^a amostra.....	53
Figura 24 -	LogI x Logt despolarização referente às polariza- ções da Fig.22	54
Figura 25 -	LogK x $\frac{1}{T}$ das 2 amostras	55
Figura 26 -	LogI x T com amostra tratada térmica e elétrica - mente	58
Figura 27 -	LogI x $\frac{1}{T}$ obtido da Fig.26	59
Figura 28 -	LogI x T 2 ^a amostra	60
Figura 29 -	LogI x 1/T da 2 ^a amostra	62
Figura 30 -	LogI x T com 200V amostra virgem	63
Figura 31 -	LogI x 1/T obtido da Fig.30	64
Figura 32 -	LogI x Logt, com 18V, amostra virgem a 25, 36 e 46°C	65
Figura 33 -	LogI x Logt despolarização referente à Fig. 32 ..	66
Figura 34 -	LogI x T, com a amostra usada nas medidas da Fig. 32 e 33	68
Figura 35 -	Log σ_c x $E^{1/2}$	71
Figura 36 -	LogI x Logt, anomalias	74
Figura 37 -	Carga x tempo PVDF - 25 μ m.....	78
Figura 38 -	LogI x Logt PVDF - 60 μ m.....	80
Figura 39 -	Carga x tempo PVDF 60 μ m.....	82
Figura 40 -	LogI x Logt com FEP polarização	85
Figura 41 -	LogI x Logt despolarização da Fig.40	86
Figura 42 -	LogI x Logt a 45°C e 18V em FEP	89
Figura 43 -	LogI x Logt FEP tratado, polarização	92
Figura 44 -	LogI x Logt despolarização referente à polariza -	

III

ção referente à polarização Fig.43	93
--	----

TABELAS

Tabela I - K em função da temperatura 1 ^a amostra	46
Tabela II - K em função da temperatura, 2 ^a amostra.....	55
Tabela III - Dados referentes à anomalia	76

RESUMO

Nesta dissertação relatamos os resultados de medidas elétricas realizadas, a maioria delas, em folhas de 25 μ m de polivinilidene de fluor (PVDF), e em menor número em folhas de tetrafluoretileno-hexafluorpropileno (Teflon FEP). Correntes de polarização sob variadas tensões e de despolarização foram medidas a várias temperaturas e com temperatura variável. O PVDF sofre modificações, possivelmente estruturais, sob aquecimento acima de 100°C quando um campo elétrico parece produzir uma limpeza elétrica, resultando uma condutividade menor. As polarizações são do tipo t^{-n} , indicando, no caso do PVDF uma distribuição em frequências e para o FEP tratado termicamente a 200°C, uma em energia. Apesar das amostras de PVDF fornecerem resultados pouco reproduzíveis, pode-se concluir que para os campos empregados o comportamento é razoavelmente linear na polarização e superlinear para a condutividade. Observou-se também um comportamento anômalo da corrente, no PVDF, sob ação prolongada de campo aplicado, mesmo para as menores tensões.

Para o FEP o comportamento da corrente para os diversos campos usados foi bastante irregular embora as polarizações e as subsequentes despolarizações coincidissem na maioria dos casos.

ABSTRACT

We present here the results of electrical measurements performed, most of them, in 25 μ m foils of polyvinylidene fluoride (PVDF), and fewer in foils of tetrafluorethylene-hexafluoropropylene (teflon FEP). Polarization currents under varied applied voltages and the corresponding depolarizations were measured at constant temperature and during heating and cooling. The PVDF exhibits modifications, possibly its structure changes, if heated above 100°C; in this case an electric field seems to clean the sample since its conductivity strongly decreases thereafter. The polarizations are of the t^{-n} type, pointing to a distribution of frequencies in PVDF and of energies in FEP previously annealed at 200°C. Although the results are poorly reproducible, some conclusions could be drawn for the PVDF: the polarization is nearly linear with the field but the conductivity shows a superlinear dependence. An anomalous behavior of the current was observed at long times under tension, even the smallest use here. In the case of FEP, the magnitude of the current in relation with the voltage has shown an irregular behavior, although polarization and the corresponding depolarization do indeed coincide in most cases.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho vamos relatar os resultados de medidas elétricas realizadas em Polivinilidene de Fluor (PVDF), a maior parte delas, e em menor número em tetrafluoretileno-hexafluorpropileno (Teflon FEP). É verdade que um número razoável de trabalhos existem sobre estes materiais e dessa forma poder-se-ia dizer ser desinteressante realizar outras. Porém, como se verá em seguida, os resultados indicam um comportamento complexo desses materiais, especialmente o PVDF, para cujo desejado entendimento se torna necessário que adquiramos intimidade, através de experiências, mesmo as mais simples. Um aspecto frustrante do trabalho com estes materiais é a infidelidade dos mesmos no sentido que amostras provenientes de uma mesma folha (as medidas foram realizadas em filmes de 25 e 60 μm), fornecerem respostas que podem diferir em uma ordem de magnitude.

Segundo a linha traçada pelo orientador, procurou-se em primeiro lugar explorar a região de comportamento linear (ou quase), tanto no que diz respeito à condução como à polarização. As anomalias eventualmente observadas foram posteriormente atacadas mas é verdade que, em muitos casos, sem chegar-se a conclusões ou melhor a explicações.

Como é comum em trabalhos com dielétricos, as medidas foram realizadas a diversas temperaturas, procurando-se extrair dos resultados informações sobre os processos microscópicos em ação. Um sistema de medidas para este fim foi construído, para cuja confecção muito contribuiu a experiência do Prof. Heinz von Seggern, a quem deixamos registrados os nossos agradecimentos.

Antes de relatarmos os trabalhos executados é interessante dar alguma informação sobre o complicado material PVDF, formado

de monômeros CH_2 e CF_2 .

Embora podendo ser encontrado inicialmente em sua forma estirada (até algumas vezes sua dimensão plana original) trabalhou-se com o material normal, chamado de fase α , que não possui momento de dipolo permanente e é semicristalino⁽¹⁾ (A fase estirada, β , pode se tornar piezoelétrica quando sujeita a um conveniente tratamento elétrico).

Nas nossas medidas, modificações do comportamento elétrico e mecânico foram notados sem que, no entanto, buscássemos por meios mais refinados identificar mudanças microscópicas no material. Essa é uma crítica que pode ser feita ao trabalho, embora possa ser dito em defesa que procurava-se mais entender o comportamento elétrico do material. Entretanto reconhecemos que aquelas mudanças poderiam ser mais facilmente entendidas se acompanhadas de mudanças estruturais.

Por fim, a conselho do orientador, decidiu-se exibir todos os resultados, julgados experimentalmente bons, independentemente de se satisfaziam ou não a um dado modelo teórico, ou se o comprova mais ou menos. Mesmo anomalias gritantes — como no caso do FEP em que voltagens maiores alimentavam correntes menores — foram normalmente mostradas.

CAPÍTULO I

SISTEMA DE MEDIDAS

O sistema usado nas medidas descritas nos próximos capítulos foi construído para medidas a temperaturas constantes (isotérmicas) e também em situações não isotérmicas, sendo a razão de aquecimento constante, mas que pudesse assumir valores diferentes.

As grandezas a serem medidas (corrente e carga elétrica) são extremamente pequenas (chegando a corrente no Teflon FEP atingir 10^{-14} Amp.). O circuito de medidas teve de ser muito bem isolado e protegido para se evitar fuga de corrente e indução elétrica, por exemplo.

Durante medidas não isotérmicas é importante que o gradiente de temperatura seja reduzido ao mínimo, face à sua implicação na corrente fornecida pela amostra⁽²⁾. Isto foi conseguido usando-se uma taxa de aquecimento constante $\approx 1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e colocando-se a amostra no centro da estufa como será visto mais adiante.

Procura-se que a taxa de aquecimento seja o mais possível constante para que a análise dos resultados seja mais simples, já que os modelos teóricos geralmente pressupõem-na constante.

Ainda nesta técnica de medida usa-se uma voltagem função degrau que também facilitará alguns cálculos e assegura que o termo capacitivo na corrente, em frações de segundo já tenha desaparecido.

Passamos a especificar cada parte do sistema que será dividido em 4 partes:

1.1 - Fonte de Tensão

A maioria das medidas foram feitas com uma fonte dc de pilhas secas, fornecendo no máximo 94V sendo divididos de 18 em 18V. O chaveamento (liga-desliga) sendo feito por platinados , que proporcionam rápidos contatos (função degrau) e praticamente não apresenta ruídos. Para voltagens superiores a 90V, foi usado uma fonte da Keithley Instruments que pode fornecer voltagens de 1 a 1.200 Volts. dc.

1.2 - Sistema de Aquecimento

O sistema de aquecimento é composto por

1.2.1- Estufa

De fabricação da Fanem pode fornecer 900 W e é alimentada por 220V. Seu volume útil é formado por $35 \times 40 \times 30 \text{ cm}^3$. A temperatura máxima que pode atingir é 300°C .

1.2.2- Controlador de Temperatura

Foi montado no próprio Instituto de Física e Química de São Carlos. Funciona separadamente ou através de uma chave seletora que pode ser aclopada a um programador de temperatura(1.2.3) Na primeira situação é usado em casos isotérmicos, enquanto que no segundo a temperatura aumenta a uma taxa constante escolhida.

A temperatura final desejada, tanto no caso isotérmico como do não isotérmico, é conseguido pela fixação de uma voltagem de referência através de um potenciômetro de precisão, contido no controlador. O termopar, que está fixo no interior da es

tufa, fornece ao controlador certa milivoltagem dependendo da temperatura, que através de um circuito amplificador a amplifica e um circuito comparador vai comparar esta voltagem com a fixada na referência (potenciômetro). Quando a voltagem fornecida pelo termopar for menor que a referência será fornecida energia à estufa, se for maior a estufa será desligada. Esse liga-desliga da estufa está relacionado com o tempo de resposta do termopar. Quanto menor for o diâmetro do termopar mais rápido será a resposta. Em nosso caso o diâmetro usado foi $\sim 0,1\text{mm}$, com um tempo de resposta muito pequeno.

Outra característica dos termopares usados aqui (ferro constantan e cobre constantan) é a relação praticamente linear entre a temperatura e a voltagem produzida pela mesma, nestes dispositivos.

1.2.3- Programador de Temperaturas

Feito o acoplamento controlador - programador, o funcionamento do controlador dependerá das ordens do programador. Um circuito elétrico gera uma rampa de voltagem desde zero até o valor fixado na referência. Ao atingir o valor final este será mantido. O controlador compara a voltagem do termopar com a rampa ponto a ponto. Como anteriormente, se a voltagem do termopar for maior que a da rampa a estufa é desligada, se menor lhe é fornecida energia, de maneira que a temperatura tende a crescer linearmente da mesma forma que a rampa. A Fig. 1 mostra a rampa do programador e a voltagem termoelétrica do termopar.

A inclinação da rampa ou a taxa de aumento é controlada através do tempo em que o valor máximo deve ser atingido. Por exemplo, se o valor máximo da voltagem é 5V e queremos uma taxa $\beta = 0,2\text{V/min.}$, o tempo deve ser 25min. Como a temperatura é propor-

FIG. 1 - Rampa fornecida pelo programador (curva 1, escala externa) e voltagem termoeletrica fornecida pelo termopar (curva 2, escala interna) x tempo em minutos.

cional à voltagem termoelétrica, a taxa de crescimento da temperatura será aproximadamente $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Este tempo, que chamaremos tempo de programa, é previamente fixado através de uma chave Thumbwheel. Através de um circuito conversor digital analógico este tempo é transformado em voltagem, a rampa, que será comparado com a do termopar. Como já mencionado a voltagem termoelétrico do termopar varia linearmente com a temperatura e por isso a temperatura da estufa cresce linearmente com o tempo.

1.3- Medidor e Registrador

Um eletrômetro da Keithley Instruments 610C, foi usado como medidor onde correntes de 10 a 10^{-15} Amp. podem ser medidas. Além de correntes pode-se medir, voltagens (10^{-3} - 100V), carga elétrica (10^{-5} - 10^{-14} Coulombs) e resistência elétrica (10^3 - $10^{14}\Omega$).

Quando altas voltagens foram usadas, uma resistência de proteção com $10\text{M}\Omega$ foi conectado na entrada do eletrômetro como proteção.

Somente medidas de carga e corrente elétrica são apresentadas neste trabalho. Essas grandezas foram registradas em um Registrador da Equipamentos Científicos do Brasil Indústria e Comércio (ECB). A temperatura, medida com termopar Ferro-constantan também pode ser registrada simultaneamente com as medidas sobre a amostra. Para isso o ponto quente do termopar foi fixado bem próximo à amostra, entre 1 a 2 mm de distância na parte inferior.

1.4- Suporte da Amostra

Além de ter a estufa como blindagem, a amostra tinha uma caixa metálica (latão) como outra blindagem, sendo esta toda per-

furada para permitir o fluxo de calor das paredes da estufa para a amostra. As medidas desta caixa são: altura 10cm, largura e comprimento 17cm cada. Foi colocada no centro da estufa onde a temperatura é mais homogênea, procurando-se reduzir ao mínimo os efeitos de gradiente de temperatura.

Para verificar a existência ou não do gradiente usamos 2 termopares de ferro constantan, previamente testados a várias temperaturas e que forneceram a mesma voltagem. Um foi colocado em contato com a parte superior e o outro em contato com a parte inferior da amostra. Como medidor foi usado um milivoltímetro da Philips que pode fornecer variações de 0,03 mV. Os termopares (superior ou inferior) podiam ser selecionados por uma chave H.

Inicialmente foi detectado uma diferença cerca de $0,5^{\circ}\text{C}$ (para temperaturas acima de 100°C chegou a 1°C), sendo menor na parte inferior. Este problema foi resolvido retirando-se uma plataforma que sustentava a caixa e retirando também uma blindagem do contato inferior (visto que não alterava o sistema). A caixa foi então fixada nas paredes da estufa, como veremos .

A parte inferior (assoalho) e traseira da caixa metálica formam um L e são fixas nas paredes da estufa, sendo que as demais são encaixadas neste L completando a caixa. Isto evita que a caixa seja retirada em caso de se trocar a amostra, esta ficando na parte inferior, sobre um anel, sustentado por um tripé com aproximadamente 4cm de altura e totalmente isolado do sistema por teflon . (Fig. 2)

Um dos contatos com o eletrodo da amostra está situado neste L e fica no centro do tripé. Também está totalmente isolado por teflon. É este contato que através de uma mola mantém a amostra pressionada contra o contato superior assegurando bom contato elétrico. É através desse eletrodo que são aplicado as voltagens na amostra.

FIG.2 - Suporte da amostra, 1-vedação de teflon, 2-contato infe_rior, 3-contato superior, 4-mola, 5-tripê.

O contato superior é fixo, formado de um condutor rígido de latão, com aproximadamente 3,0mm de diâmetro, blindado por um cano também de latão, com 10,0mm de diâmetro. O isolamento entre o condutor e a blindagem (cano) na parte interior da estufa é o ar, evitando-se o teflon pelo fato de que este pode dar interferência nas medidas, quando submetido a um gradiente de temperatura.

Para garantir o isolamento o condutor é fixo por um suporte que está preso na parte traseira do L (Fig. 2). Aqui uma pequena peça de teflon foi usada como isolante.

Antes da entrada do eletrômetro foi colocado uma resistência de $10^6 \Omega$ como proteção.

Esta resistência não interfere no circuito já que é muito menor que a resistência da amostra.

Esquemáticamente o sistema fica como na Fig.3

Com a chave CH na posição II a amostra é polarizada e na posição I é curto circuitada ou despolarizada.

O esquema elétrico está mostrado na Fig.4

1.5- Preparação da Amostra

Como amostras foram usadas, na maioria das observações, filmes de Polivinilidene de fluor (PVDF), fornecido pela Kureha Chemical Co.Ltd. e Politetrafluoretilenopropileno (FEP, fornecido pela Dupont, com 25 μ m de espessura e cerca de 10cm de diâmetro. Foram realizadas algumas medidas com PVDF de 60 μ m de espessura e 10cm de diâmetro.

Os eletrodos foram formados nas 2 faces pela deposição de alumínio sob vácuo em forma circular no centro da amostra e tem um diâmetro de 4,0cm, dando portanto uma área de 12,6cm² aproximadamente.

FIG.3 - Esquema do sistema: 1-estufa, 2-controlador de temperatura, 3-programador, 4-termopar, 5-registrador, 6-eletrômetro, 7-dielétrico, 8-caixa de latão, 9-fonte de tensão.

FIG.4 - Esquema elétrico do sistema: 1 - amostra, 2 - eletrômetro, 3 - fonte de tensão.

A deposição do alumínio foi feita sob um vácuo cerca de 10^{-4} torr. Para isso foi usado uma evaporadora da Metal-lux modelo ML-468-78UF.

Devido à grande diferença entre o diâmetro total da amostra e o da parte metalizada, não foi necessário o uso de anel de guarda, normalmente usado para cortar o efeito de correntes superficiais.

As amostras assim preparadas são presas em uma espécie de bastidor construído de latão com diâmetro interno de mais ou menos 9,0cm. Esse bastidor mantém a amostra levemente tensionada, facilitando o contato elétrico e seu manuseio.

As medidas com essas amostras foram realizadas sob pressão e atmosfera normais, sendo que na maioria das medidas as amostras não passaram por nenhum tratamento prévio, exceto em alguns casos que serão mencionados no momento oportuno.

CAPÍTULO II

TEORIA: - POLARIZAÇÃO E CONDUTIVIDADE

A corrente que flui no circuito externo após a aplicação de uma voltagem função degrau em um dielétrico, é função de - crescente do tempo, tendendo a um valor constante (às vezes difícil de ser alcançado). Assim a corrente total de carga $I(t)$, pode ser considerada como composta de dois termos: uma componente transiente $i(t)$ e uma outra de estado estacionário i_c ⁽³⁾, ou seja

$$I(t) = i(t) + i_c \quad \text{II.1}$$

A componente $i(t)$ é chamada corrente anômala, de absorção ou ainda de polarização, enquanto que i_c é atribuído à condução do dielétrico.

Se a amostra é ligada em curto-circuito depois de um tempo t_p de carga, obtem-se a corrente anômala $I_D(t, t_p)$ de descarga, sendo que a componente devido a condução não aparece. Se t_p for suficiente para completar a carga do dielétrico, isto é, t_p muito grande, $I_D(t, \infty)$ será a imagem da corrente durante a carga, ou seja

$$-i(t) = I_D(t, \infty) \quad \text{II.2}$$

No caso em que a carga não se completa, as correntes não serão imagens uma da outra, sendo que $I_D(t)$ decresce mais rapidamente para $t > t_p$, como será visto mais adiante.

Aqui será feito um estudo supondo que $i(t)$ é resultado do movimento de orientação de dipolos no volume do material devido a sua interação com o campo elétrico, correspondente à voltagem aplicada, à temperatura constante, isto é, processo isotérmico e depois será estendido para o caso não isotérmico.

2.1 - Dielétrico com um só Tempo de Relaxação

Os dipolos permanentes sob a ação de um campo elétrico , são gradual e parcialmente orientados, tendo seus movimentos de rotação dificultados por forças viscosas.

Supondo que os dipolos possuem uma frequência de relaxação ω , a polarização $P(t)$ do dielétrico, à temperatura constante satisfaz a equação de Debye

$$\frac{dP(t)}{dt} + \omega P(t) = \omega \epsilon_0 \chi E \quad \text{II.3}$$

onde

χ é a susceptibilidade , ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo, E é o campo elétrico dado por V/ℓ (V a voltagem e ℓ a espessura da amostra)

A solução da equação II.3 será

$$P(t) = \chi \epsilon_0 E (1 - e^{-\omega t}) \quad \text{II.4}$$

A densidade de corrente fica sendo

$$J(t) = \frac{dP(t)}{dt} = \omega \chi \epsilon_0 E e^{-\omega t} \quad \text{II.5}$$

Como a corrente é dado por $I(t) = AJ(t)$, sendo A a área da amostra, tem-se

$$I(t) = A \chi \epsilon_0 E e^{-\omega t} \quad \text{II.6}$$

Geralmente ω depende da temperatura segundo a relação $\omega = \omega_0 e^{-u/kT}$, onde u é a energia de ativação e k a constante de Boltz

mann. A susceptibilidade também pode ser fracamente dependente da temperatura, na forma $1/T$ (Modelo Fröhlich) ⁽⁴⁾.

Num dielétrico real em vez de um só tempo de relaxação, o que se tem é uma superposição de tempos ou frequências de relaxação, ou seja, uma distribuição de frequências (ou tempos). Da expressão de $\omega(\omega = \omega_0 e^{-u/kT})$ os parâmetros ω_0 e u , separados ou simultaneamente, podem ser os responsáveis pela distribuição em ω . Seja v este parâmetro distribuição (ω_0 ou u).

Agora a susceptibilidade χ passa a ser substituída por uma densidade

$$\alpha(v) = \frac{d\chi}{dv} \quad \text{II.7}$$

Para $\alpha(v)$ igual à função delta, tem-se a situação descrita acima, isto é, um só ω .

Correspondentemente define-se uma densidade de polarização $p(v,t)$, cuja integral em v é a polarização total $P(t)$, logo:

$$P(t) = \int_0^\infty p(v,t) dv \quad \text{II.8}$$

Aqui a densidade $p(v,t)$ também obedece a equação de Debye

$$\frac{\partial p(v,t)}{\partial t} + \omega p(v,t) = \alpha(v) \epsilon_0 \omega E \quad \text{II.9}$$

A equação II.9 tem a solução

$$p(v,t) = \epsilon_0 \alpha(v) E (1 - e^{-\omega t}) \quad \text{II.10}$$

Substituindo II.10 em II.8, tem-se

$$P(t) = \varepsilon_0 E \int_0^{\infty} (1 - e^{-\omega t}) \alpha(v) dv \quad \text{II.11}$$

A densidade de corrente fica

$$J(t) = \varepsilon_0 E \int_0^{\infty} \omega e^{-\omega t} \alpha(v) dv \quad \text{II.12}$$

A equação II.12 abrange os casos em que v tanto pode ser ω_0 como u , agora cada caso será considerado separadamente.

O tratamento dado a seguir em boa parte se baseia na apostila do Prof. B. Gross "Teoria da Relaxação Dielétrica e Tópicos sobre a Teoria da Resposta Linear" e referências aí citados.

2.2 - Distribuição em ω_0

Aqui $\alpha(v) = \alpha(\omega_0)$. Chamando $e^{-u/kT}$ de $\beta(T)$ a equação II.12 torna-se

$$J(t) = \varepsilon_0 E \beta(T) \int_0^{\infty} \omega_0 \alpha(\omega_0) e^{-\beta(T) \omega_0 t} d\omega_0 \quad \text{II.13}$$

As correntes de polarização no PVDF são do tipo $K(T)t^{-n}$. Neste caso vamos tentar determinar a distribuição em frequência $\gamma(\omega_0) = \omega_0 \alpha(\omega_0)$ e substituindo em II.13, tem-se

$$K(T)t^{-n} = \varepsilon_0 \beta(T) \int_0^{\infty} \gamma(\omega_0) e^{-\beta(T) \omega_0 t} d\omega_0 \quad \text{II.14}$$

Seja $t' = \beta(T)t$, então $t = \frac{t'}{\beta(T)}$ e II.14 fica

$$\frac{K(T) \beta(T)^{n-1} t'^{-n}}{\varepsilon_0} = \int_0^{\infty} \gamma(\omega_0) e^{-\omega_0 t'} d\omega_0 \quad \text{II.15}$$

O lado direito da equação II.15 é a transformada de Laplace de $\gamma(\omega_0)$, isto é,

$$\frac{K(T) \beta(T) t^{n-1}}{\epsilon_0} = \mathcal{L}^{-1} \left[\gamma(\omega_0) \right] \quad \text{II.16}$$

A transformada inversa do lado esquerdo, $\mathcal{L}^{-1}$, dará $\gamma(\omega_0)$.

Como

$$\mathcal{L}^{-1} \left[t^{n-1} \right] = \frac{\omega_0^{n-1}}{(n-1)!} \quad \text{II.17}$$

$\gamma(\omega_0)$ será expresso por

$$\gamma(\omega_0) = \frac{K(T) \beta(T) \omega_0^{n-1}}{\epsilon_0 (n-1)!} \quad \text{II.18}$$

que essencialmente é a distribuição de Schweidler⁽⁵⁾.

Na realidade $\gamma(\omega_0)$ pode ter dependência na temperatura da forma $\gamma(\omega_0) = \frac{f(\omega_0)}{T}$ e usando $\beta(T) = e^{-u/kT}$, II.18 fica

$$\frac{K(T) e^{-(n-1) \frac{u}{kT}} \omega_0^{n-1}}{\epsilon_0 (n-1)!} T = f(\omega_0) \quad \text{II.19}$$

A dependência na temperatura pela exponencial, usualmente de longe suplanta a simples proporcionalidade, e por isso a situação descrita por II.19 recai na anterior. Neste caso fazendo $\gamma(\omega_0) = B \omega_0^{n-1}$ na equação II.18, obtem-se

$$B = \frac{K(T) e^{-(n-1) \frac{u}{kT}}}{\epsilon_0 (n-1)!} \quad , \quad \text{ou} \quad \text{II.20}$$

$$K(T) = B \epsilon_0 (n-1)! e^{-(n-1) \frac{u}{kT}} \quad \text{II.21}$$

Portanto conclui-se que o expoente n deve ser constante (independe da temperatura, porque se assim não fosse a distribuição $\gamma(\omega_0)$ dependeria dela) e também que o fator $K(T)$ experimental ,

tem a dependência exponencial em $1/T$.

2.3 - Processo Não Isotérmico

Supomos que a temperatura varia com o tempo segundo

$$dT = b(T) dt \quad \text{II.22}$$

A equação de Debye continua válida para a densidade $\alpha(\omega_0)$, (aqui será ignorado a dependência da susceptibilidade com a temperatura).

$$\frac{dp}{dt} + \omega_0 \beta(T) p = \gamma(\omega_0) \beta(T) \epsilon_0 E \quad \text{II.23}$$

Passando da variável t para a T , tem-se

$$\frac{dp}{dT} + \frac{\omega_0 \beta(T)}{b(T)} p = \gamma(\omega_0) \frac{\beta(T)}{b(T)} \epsilon_0 E \quad \text{II.24}$$

Integrando esta equação encontramos

$$p e^{\int_{T_0}^T \frac{\beta(T')}{b(T')} dT'} = \epsilon_0 E \gamma(\omega_0) \int_{T_0}^T e^{\omega_0 \int_{T_0}^{T'} \frac{\beta(T'')}{b(T'')} dT''} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' \quad \text{II.25}$$

Chamando $\int_{T_0}^T \frac{\beta(T')}{b(T')} dT'$ de $G(T, T_0)$ ou seja

$$\int_{T_0}^T \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' = G(T, T_0) \quad \text{ou} \quad \frac{dG}{dT} = \frac{\beta(T)}{b(T)} \quad \text{II.26}$$

a equação II.25 passa a ser escrita como

$$p e^{G(T, T_0)} = \epsilon_0 E \gamma(\omega_0) \int_{T_0}^T e^{\omega_0 G(T', T_0)} dG \quad \text{II.27}$$

A polarização fica sendo

$$P(T) = \int p d\omega_0 = \epsilon_0 E \int_0^\infty d\omega_0 \frac{\gamma(\omega_0)}{\omega_0} [1 - e^{-\omega_0 G(T, T_0)}] \quad \text{II.28}$$

Agora a densidade de corrente $J(T) = \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dP}{dT} b(T)$,
portanto

$$\frac{J(T)}{b(T)} = \epsilon_0 E \int_0^\infty d\omega_0 \gamma(\omega_0) \frac{dG}{dT} e^{-\omega_0 G(T, T_0)} \quad \text{II.29}$$

ou , colocando $G(T, T_0) = G$,

$$\frac{J(T)}{b(T)} = \epsilon_0 E \frac{\partial G}{\partial T} \int_0^\infty d\omega_0 \gamma(\omega_0) e^{-\omega_0 G} \quad \text{II.30}$$

Lembrando que $\gamma(\omega_0) = B \omega_0^{n-1}$

$$\frac{J(T)}{b(T)} = \epsilon_0 E \frac{\partial G}{\partial T} B \int_0^\infty d\omega_0 \omega_0^{n-1} e^{-\omega_0 G} \quad \text{II.31}$$

$$= \epsilon_0 E (n-1) \frac{\partial G}{\partial T} \frac{B}{G^n} \quad \text{II.32}$$

Este é o resultado que queríamos alcan^oçar, válido para a distribuição de Schweidler.

Tendo em mente a explicação de resultados futuros, podemos ver de II.32 que a corrente durante um aquecimento é superior a obtida num resfriamento, que segue ao aquecimento, com taxa negativa (com T_0 a T_1 com taxa b e de T_1 a T_0 com taxa $-b$, Fig. 5). Na subida a corrente $J_\uparrow$ na temperatura T é:

$$J_\uparrow(T) = \epsilon_0 E (n-1) \frac{B}{G^n} \beta(T) \quad \text{II.33}$$

FIG.5 - Temperatura variando linearmente com o tempo até T_1 , com taxa $b \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ e depois com $-b \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. T é atingido em t' no aquecimento e em t'' no resfriamento, sendo $t'' > t'$.

Na descida, à mesma temperatura, a equação da corrente $J_{\downarrow}(T)$ fica:

$$J_{\downarrow}(T) = -\epsilon_0 E(n-1)! \cdot b(T) \cdot B \frac{\partial G'}{\partial T} G'^{-n} \quad \text{II.34}$$

Como $b'(T) = -b(T)$ (Fig.5) então:

$$\frac{\partial G'}{\partial T'} = -\frac{\beta(T)}{b(T)} \quad \text{II.35}$$

Assim

$$G' = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' + \int_{T_1}^T \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' = \int_{T_0}^T \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' + \int_T^{T_1} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' + \int_T^{T_1} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT'$$

II.36

Logo

$$G' = G + 2 \int_T^{T_1} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT'$$

II.37

onde G é o mesmo que em II.26

Substituindo II.35 e II.37 em II.34 a expressão de $J_{\downarrow}(T)$ será:

$$J_{\downarrow}(T) = \frac{\epsilon_0 E (n-1)! B \beta(T)}{\left[G + 2 \int_T^{T_1} \frac{\beta(T')}{b(T')} dT' \right]^n}$$

II.38

Vê-se que $J_{\downarrow}(T)$ é menor que $J_{\uparrow}(T)$. Aliás este resultado é óbvio pois a polarização sendo decrescente no tempo, as correntes nas temperaturas decrescentes serão menores (pois já se realizam a mais tempo) que aquelas na subida.

2.4 - Influência do Tempo de Polarização

Em geral, a relação entre a corrente de despolarização $I_D(t, t_p)$, iniciada em $t=0$ após uma polarização de duração t_p , com corrente $i(t)$, segundo o princípio de superposição, é dado⁽⁶⁾ por

$$- I_D(t, t_p) = i(t) - i(t + t_p)$$

II.39

Para t_p muito grande $i(t+t_p)=0$, e a corrente de despolarização é igual à de polarização. Se t_p for finito $I_D(t, t_p)$ será menor que $i(t)$.

No caso em que $i(t) = K(T)t^{-n}AE$ a despolarização será da da por

$$- I_D(t, t_p) = AEK(T) \left[t^{-n} - (t + t_p)^{-n} \right] \quad \text{II.40}$$

ou

$$- I_D(t, t_p) = AEK(T) t^{-n} \left[1 - \left(\frac{t_p}{t} + 1 \right)^{-n} \right] \quad \text{II.41}$$

Quando $t \ll t_p$ a equação acima fica

$$- I_D(t, t_p) = AEK(T) t^{-n} \quad \text{II.42}$$

Por outro lado, se $t \gg t_p$

$$- I_D(t, t_p) = n t_p AEK(T) t^{-1-n} \quad \text{II.43}$$

Portanto, para tempos muito menores que t_p as correntes de polarização e despolarização são imagens uma da outra. Quando t se aproxima (ou supera) t_p , a corrente decresce mais acentuadamente.

2.5 - Distribuição em Energia de Ativação

Partindo da expressão da densidade da corrente

$$J(t) = \epsilon_0 E \int_0^\infty \omega \alpha(v) e^{-\omega t} dv \quad \text{II.12}$$

o parâmetro variável v será a energia de ativação, logo

$$J(t) = \varepsilon_0 E \int_0^\infty \omega \alpha(u) e^{-\omega t} du \quad \text{II.44}$$

Lembramos que α pode conter dependência fraca na temperatura, do tipo $\frac{1}{T}$. Mas apesar desta dependência, será usado $\alpha(u)$.

Agora $\omega = \omega_0 e^{-u/kT}$ e substituindo em II.44, fica

$$J(t) = \varepsilon_0 E \int_0^\infty \omega_0 e^{-u/kT} \alpha(u) e^{-\omega_0 t e^{-u/kT}} du \quad \text{II.45}$$

Fazendo $z = u/kT$ a equação II.45 torna-se

$$J(t) = \varepsilon_0 E \omega_0 kT \int_0^\infty e^{-z} \alpha(kTz) e^{-\omega_0 t e^{-z}} dz \quad \text{II.46}$$

O objetivo é obter uma expressão simplificada para $J(t)$ quando a distribuição $\alpha(u)$ é larga⁽⁷⁾. Para isto é suficiente verificar o comportamento do expoente $z + \omega_0 t e^{-z} = y$ em torno do seu máximo.

Então

$$\frac{dy}{dz} = 1 - \omega_0 t e^{-z_0} = 0 \quad \text{II.47}$$

Portanto

$$\omega_0 t = e^{z_0} \quad \text{ou} \quad z_0 = \log \omega_0 t \quad \text{II.48}$$

O desenvolvimento de y em torno de z_0 será

$$y = y(z_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 y}{dz^2} \bigg|_{z=z_0} (z-z_0)^2 \quad \text{II.49}$$

Com a substituição de II.48 na expressão de y , obtem-se $y(z_0) = 1 + \log \omega_0 t$.

Achando a derivada 2^a de y , a equação II.49 será explicitada, portanto

$$\frac{d^2 y}{dz^2} = \omega_0 t e^z \quad \text{e} \quad \left. \frac{d^2 y}{dz^2} \right|_{z=z_0} = \omega_0 t e^{-\log \omega_0 t} = 1 \quad \text{II.50}$$

Logo

$$y = \log \omega_0 t + 1 + \frac{1}{2} (z - \log \omega_0 t)^2 + O(z^3) \quad \text{II.51}$$

onde $O(z^3)$ são os termos de ordem superior a $(z - \log \omega_0 t)^2$

Agora a exponencial da equação II.46 fica sendo

$$e^{-(\log \omega_0 t + 1)} e^{-\frac{1}{2}(z - \log \omega_0 t)^2} = O(z^3) \quad \alpha(KTz) \quad \text{II.52}$$

Supondo $\alpha(u)$ uma distribuição tipo gaussiana, muito larga, Figura 6, então

$$\alpha(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a} e^{-\frac{(u-u_0)^2}{a^2}} \quad ; \quad \text{II.53}$$

ela está centrada em $u = u_0$

FIG.6 - Distribuição Gaussiana $\alpha(z)$ muito larga.

Desta maneira

$$\alpha(KTz) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{(a/KT)^2}} \quad \text{II.54}$$

onde $z_0 = u_0/KT$

A largura da gaussiana é a/KT e se " a " é da ordem de eV, $\frac{a}{KT} \gg 1$ já que $KT \approx 0,026$ eV

Retomando a equação II.52 e substituindo $\alpha(KTz)$ (eq II.54) obtêm-se

$$e^{-(\log \omega_0 t + 1)} e^{-\frac{1}{2}(z - \log \omega_0 t)^2 - O(z^3)} \frac{1}{\sqrt{\pi} a} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{(a/KT)^2}}$$

A largura da l^a gaussiana $(\frac{1}{2}(z - \log \omega_0 t)^2)$ é $\sqrt{2}$, que é $\ll a/KT$. Então a situação fica da seguinte forma: em primeira aproximação $O(z^3)$ pode ser desprezado e além disso $\alpha(KTz)$ pode ser considerado constante na região de máximo de y .

Portanto

$$\int_0^{\infty} e^{-z} \alpha(KTz) e^{-\omega_0 t} e^{-z} dz = \alpha(KTz_0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2}} = \sqrt{2\pi} \alpha(KTz_0)$$

II.56

onde o limite inferior foi extendido para $-\infty$ sem grande erro

Assim

$$J(t) = \epsilon_0 E \omega_0 K T \alpha(KT \log(\omega_0 t)) \sqrt{2\pi} e^{-1} (\omega_0 t)^{-1} \quad \text{II.57}$$

$$= \frac{\epsilon_0 E K T}{t} \alpha(KT \log \omega_0 t) \sqrt{2\pi} e^{-1} \quad \text{II.58}$$

Para uma gaussiana larga a dependência de $\alpha(KTz)$ no tempo é fraca. Se a gaussiana é tão larga que pode ser considerada constante, então

$$J(t) \propto \frac{T}{t} \quad \text{II.59}$$

Se $\alpha(KTz)$ for considerada como inversamente proporcional a T , $J(t)$ será independente da temperatura e cai segundo $\frac{1}{t}$ ou t^{-1} .

2.6 - Condutividade dc em Dielétricos

A condutividade dc em dielétricos geralmente é muito baixa à temperatura ambiente (chegando a atingir $10^{-22} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ no caso do teflon FEP). No entanto na maioria desses materiais, ela aumenta fortemente com a temperatura e depende do campo elétrico também.

Uma expressão para a condutividade σ é

$$\sigma = \frac{en_d p}{E} \sinh \frac{edE}{2KT} = \frac{b}{E} \sinh a E \quad \text{II.60}$$

com $b = en_d p$ e $a = ed/2KT$, onde e é a carga eletrônica, n a densidade de portadores móveis, d a distância de pulo, cuja frequência é p (dependente da temperatura), E o campo elétrico, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Usualmente $p = p_0 e^{-u/kT}$, onde u é a energia de ativação para os pulos.

Esta é uma expressão derivada de um modelo⁽⁸⁾ de difusão iônica por saltos na direção do campo e entre as posições inicial e final.

Para altos campos a equação II.60 torna-se

$$\sigma \approx e^{aE} \approx e^{\frac{edE}{2KT}} \quad \text{II.61}$$

Por outro lado se $edE \ll 2KT$, II.60 pode ser aproximada para

$$\sigma \approx ab \quad \text{II.62}$$

Se a condutividade vezes o campo elétrico é colocada em gráfico em função do campo elétrico num papel semilog, o valor constante a baixos campos dá o produto ab enquanto o comportamen-

to para altos campos elétricos, dá, pela inclinação o valor de $a (= \frac{ed}{2kT})$, de onde deduz a distância de pulo $\underline{d}$.

A corrente de condução i_c fica sendo

$$i_c = \sigma EA \quad \text{II.63}$$

Para altos campos temos

$$i_c \approx EAe^{\frac{edE}{kT}} \quad \text{II.64}$$

e para baixos campos

$$i_c = abEA \quad \text{II.65}$$

Lembrando que $b = \text{endp}$ com $p = p_0 e^{-u/kT}$ a equação II.65 fica

$$i_c = i_0 e^{-u/kT} \quad \text{II.66}$$

onde

$$i_0 = p_0 \text{ and } EA$$

CAPÍTULO III

CORRENTE DE CARGA E DESCARGA EM PVDF

Usando uma amostra virgem de PVDF, com 25 μm de espessura, foram obtidos correntes de cargas $I_p(t)$ à temperatura ambiente pela aplicação de voltagens dc V, função degrau de 18, 36, 54, 72 e 90V. Na Fig. 7 estão plotados os $\log I_p(t)$ em função do logaritmo do tempo t desde 1 segundo após a aplicação da voltagem, até cerca de 2×10^3 seg. (40 minutos), quando a voltagem foi desligada, a 26°C.

No seu aspecto geral as correntes são fortemente decrescentes (em escala linear) nos primeiros segundos, passando a decrescer cada vez mais lentamente para tempos maiores. Com esta amostra, embora isto nem sempre ocorra com outras amostras, um valor quase estacionário foi atingido e que será considerada como sendo devido à condutividade dc. Assim a corrente $I(t)$ será dividida em duas componentes: a transiente ou corrente de absorção ou anômala $i(t)$ e a corrente de condução i_c . (ver Cap. II)

A fim de saber-se até quando a amostra se comporta linearmente, na Fig. 8 está mostrado a condutividade $\sigma = \frac{I\ell}{VA}$ (ℓ a espessura e A a área da amostra) como função do tempo t. Para tempos grandes, $\sigma_c = \frac{i_c\ell}{VA}$ é uma constante ($9 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) para pequenos valores da voltagem, (18, 36, 54V), aumentando para crescentes valores de V. Há, portanto, afastamento do comportamento linear, que se acentua, como veremos depois para maiores valores da voltagem.

A corrente anômala $i(t)$ que prevalece para tempos pequenos, exhibe um comportamento mais linear, como se ve na Fig. 8.

As descargas às quais, só contribue a componente anômala estão mostradas na Fig. 9. Nota-se um comportamento t^{-n} , com $n \approx 0,55$, até tempos de 200 segundos. Como se verá abaixo, o afastamento que ocorre para tempos maiores pode ser atribuído ao tempo

FIG.7 - Log da corrente de polarização x Logt de uma amostra virgem de PVDF 25 μ m a 26 $^{\circ}$ C com ; + 90V; x 72 V; * 54 V; o 36 V; • 18 V.

finito de polarização.

As diferenças $i(t) = I(t) - i_c$ estão mostrados na Fig. 10, junto às correntes de despolarização $I_D(t)$ para as várias voltagens. A concordância entre elas, $I_D(t)$ e $i(t)$, para as voltagens menores (e até cerca de 200 seg.) é bem visível.

Para as voltagens mais altas, as correntes de despolarização $I_D(t)$ são um pouco maiores que $i(t)$ (para 90V elas são cerca de 12% maiores).

Ainda na Fig. 10 e para as mais baixas voltagens, vê-se as curvas de despolarização $I_D(t)$ coincidem com $i(t)$ até tempos da ordem de 2000 seg., ficando em seguida menores. Para verificar se isto poderia ser atribuído ao tempo finito de polarização, plotou-se a curva esperada de despolarização para um tempo finito de polarização (ver teoria), para voltagem de 36V. O acordo aqui é bom.

Para mais altas voltagens, surpreendentemente, as duas correntes se mantêm próximas mesmo para tempos maiores que 2000 seg.

Nas Figs. 11 e 12 são mostrados as correntes de uma 2ª amostra virgem, em gráfico $\log I \times \log t$, para as mesmas voltagens. Nota-se que só em média o comportamento t^{-n} é observado e que além de não se chegar a um valor estacionário as correntes são cerca de uma ordem de grandeza inferiores às fornecidas pela 1ª amostra.

Esta variação de comportamento, de amostra a amostra, foi constantemente observada neste trabalho, o que certamente, dificulta a interpretação dos resultados. A isto se soma mudanças que ocorrem nas amostras, quer por tratamento térmico, quer pela prolongada ação do campo elétrico, como será discutido adiante. Porém observou-se que a polarização por um tempo inferior a $3,0 \times 10^3$ s seguidos de despolarização por tempo igual, não afetavam a polarização seguinte, mesmo que aquela tivesse sido realizada a uma vol

tagem elevada.

Na Fig.13 mostra-se o log das correntes de polarização $I(t)$ e despolarização $I_D(t)$, como função do log da voltagem, para vários tempos (isócronas). Nota-se que $I(t)$ é sempre maior que $I_D(t)$ (apesar de nenhuma corrente de condução ter sido detectada e as diferenças entre $I(t)$ e $I_D(t)$ diminuem com o tempo e aumentam com a voltagem num tempo fixo) e que $I_D(t)$ é sensivelmente proporcional a V . Já $I(t)$ tem um comportamento, em relação a V , peculiar, pois parece, sistematicamente, diminuir para a voltagem de 56V, crescendo outra vez em seguida.

Discussão

De uma maneira geral o comportamento do PVDF, para as voltagens mais baixas (para 18V o campo é 7-2 KV/cm) é razoavelmente linear. Na 1^a amostra, a condutividade é ligeiramente dependente do campo e isto pode ser devido ou à injeção de cargas ou a uma condutividade não linear como discutido em capítulo vindouro.

Quanto à polarização ela também é linear e em princípio se ajusta à teoria desenvolvida no capítulo II, para uma distribuição de frequências de relaxação. Para as amostras 1 e 2 deduzimos os valores numéricos: escrevendo a condutividade $\sigma(t)$

$$\sigma(t) = K t^{-n}$$

temos com a amostra 1

$$\sigma(t) = 2,2 \times 10^{-14} t^{-0,55} (\Omega \text{cm})^{-1} \quad e$$

para a amostra 2

FIG.13 - LogI x LogV para a 2^a amostra virgem de PVDF 25 μ m, para: ● Polariz. 10seg.; x despolar.10seg.; o Polariz. 100 seg.; *Despolar. 100seg.; + Polariz. 1000seg.; ‡ Despo lar. 1.000seg.

$$\sigma(t) = 1,35 \times 10^{-14} t^{-0,65} (\Omega \text{cm})^{-1}$$

A função distribuição $\gamma(\omega_0)$ (eq.II-18) depois da substituição dos valores numéricos das constantes, fica sendo:
para a amostra 1

$$\gamma(\omega_0) = 1,53 \times 10^{-2} e^{0,45u/kT_0} \omega_0^{-0,45} \quad e$$

para a amostra 2

$$\gamma(\omega_0) = 1,10 \times 10^{-2} e^{0,35 \frac{u}{kT_0}} \omega_0^{-0,35}, \quad T_0 \text{ temp. ambiente}$$

O afastamento da corrente de descarga, para tempos grandes, da lei t^{-n} , foi razoavelmente explicado pelo tempo finito de polarização (eq.II-40, Cap. II).

Na amostra 2 a diferença entre as correntes de polarização e despolarização não pode ser atribuída à condutividade.

Poderia aqui haver injeção de cargas (cuja carga espacial contribui muito pouco na despolarização, como é sabido⁽⁹⁾). Quanto à diminuição que se observa aos 56V pode não ser real, mas * causado por um erro accidental.

CAPÍTULO IV

EFEITO DO TRATAMENTO NO PVDF

O comportamento das amostras de PVDF após serem aquecidas (amostras tratadas termicamente) acima de 60°C aproximadamente, muda quando sujeitas às mesmas condições que antes do aquecimento. São apresentados na Fig.14 as correntes de carga com 18V, cerca de 2×10^3 seg. e 26°C de uma mesma amostra ainda virgem (curva 1), depois de aquecida a 80°C em curto-circuito (curva 2) e depois de um novo aquecimento, sendo mantida a 105°C por 40 min. e sob 90 V, mantidos também durante o resfriamento a 25°C , quando a amostra foi despolarizada. Verificou-se que a amostra, por meio deste tratamento, ficou tensionada no bastidor.

A diferença entre as três correntes é bem nítida. A curva 1 cai mais lentamente que as outras e atinge um valor quase estacionário (corrente de condução), no final da observação. Na curva 2 a corrente estacionária não é atingida. A corrente aqui é inferior à da curva 1, chegando a diferir em uma ordem de grandeza no final. A corrente da curva 3 é a menor, com a que é a mais acentuada e não apresenta também corrente de condução. É cerca de 2 ordens de grandeza menor que a 1.

Na Fig.15 estão as correntes de descarga $I_D(t)$ correspondentes às cargas da Fig.14 (com os mesmos números). A curva 1 (amostra virgem) se comporta como a de uma outra amostra virgem, cujos resultados já temos anteriormente (Cap.III). Com a amostra 2 (tratada térmica mas não eletricamente) a corrente de despolarização coincide com a de polarização só nos primeiros 20 seg., ficando então menor. Já a amostra tratada de ambas as formas, fornece correntes que coincidem durante todo o tempo de observação (surpreendentemente, mesmo para tempos grandes); a condutividade efetiva é $1,4 \times 10^{-15} t^{-0,87} \text{ mhocm}^{-1}$.

Com esta amostra (3) realizamos polarizações e despolarizações com voltagens de 18,54, 72 e 90V a 25°C. A medida não parece muito boa, na polarização (Fig.16). De qualquer maneira elas coincidem para 18V, mas para maiores voltagens a corrente de polarização é maior que a de despolarização; porém estas são, para tempos fixos, bem proporcionais às voltagens, Fig.17.

As experiências relatadas a seguir confirmam as mudanças que o PVDF sofre com o tratamento térmico e elétrico.

A limpeza elétrica foi verificada usando-se 3 amostras. Uma delas, já aquecida anteriormente, foi aquecida a 120°C e aplicou-se 90V por 3 horas a essa temperatura.

Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e aí curto circuitada por aproximadamente 2 horas, depois polarizada com 90V e a corrente observada por mais ou menos 10^5 seg.

Uma segunda amostra, virgem, também foi aquecida a 120°C, ficando nesta temperatura uma hora e meia em curto-circuito e depois aplicou-se 90V por mais uma hora e meia e então foi resfriada até a temperatura ambiente com essa voltagem. Depois de curto circuitada por cerca de 2 horas foi tensionada com 90V e a corrente observada por 10^5 seg.

A terceira amostra, também virgem foi aquecida a 120°C durante 3 horas e depois resfriada até a temperatura ambiente mas sem a aplicação de voltagem. Em seguida foi polarizada por um intervalo igual aos anteriores. O $\log I \times \log t$ dessas correntes estão na Fig.18. Observou-se que no início as correntes são praticamente iguais e se separam posteriormente. No final de 10^4 seg. a corrente da 3ª amostra é cerca de 80% superior à da 1ª e 50% a da 2ª. Quanto mais tempo a amostra ficou tensionada a 120°C, menor foi a corrente na Fig.18.

Discussão

A temperatura é um importante parâmetro no comportamento de um dielétrico fortemente polar. As experiências descritas neste parágrafo foram seguidas pelos resultados obtidos ao se aquecer a amostra. Verificou-se que o PVDF sofre uma modificação séria (talvez envolvem transição parcial de fase $\alpha \rightarrow \beta$), pelo aquecimento, sendo o indicador mais evidente disto, o estado de tensão dele no bastidor (como uma membrana de tamborim).

Consultando a literatura, vimos que por técnica de relaxação dielétrica⁽¹⁰⁾ a modificação do PVDF por efeito de temperatura e campo já era conhecida (também a ref.10 se refere a modificações na condutividade por tratamento térmico). Na ref. 11 é sugerido que o campo promove uma limpeza iônica que faz diminuir a condutividade. As nossas experiências mostram que tanto a condutividade como a polarização diminuem sensivelmente, já com o tratamento térmico — variações observadas entre as amostras 1 e 2 — e mais ainda pelo adicional tratamento elétrico — da 2 para a 3 — . O expoente n , da dependência da corrente com o tempo, cresce (de 0,65 $\rightarrow$ 0,87).

A amostra 3, tratada de ambas as formas, parece porém comportar-se linearmente com relação ao campo elétrico.

A nossa conclusão coincide essencialmente com a da ref. 8 no sentido de haver uma limpeza elétrica. Porém o tratamento térmico tem também efeitos profundos no comportamento de PVDF.

4.1 - Influência da Temperatura na Carga e Descarga

Duas amostras foram usadas para estudar o efeito da temperatura sobre as correntes de carga e descarga. Uma amostra tratada térmica e eletricamente (ver Fig.14 e15) e a outra virgem.

Fixou-se a temperatura no valor desejado e aplicou-se a tensão de 18V sendo a corrente observada por cerca de 2×10^3 seg. para a amostra tratada e 4×10^3 seg. para a outra.

Na Fig.18a mostramos $\log I(t) \times \log t$, da amostra tratada, para temperaturas de 26, 44, 56 e 69°C . No início as correntes têm valores de mesma ordem de grandeza, mas a diferença entre elas aumenta no tempo e com a diferença entre as temperaturas, chegando a mais de 3 ordens de grandezas entre 26 e 69°C .

O responsável por este fato é a corrente de condução que aumenta fortemente com a temperatura, sendo que a 69°C ela já predomina sobre a anômala por quase todo tempo de medida.

As correntes de descargas, Fig. 19, são praticamente paralelas durante os primeiros 300 seg. e seguem a equação Kt^{-n} AE com $n \approx 0,65$. Os valores de $K(T, 1 \text{ seg.})$ para cada temperatura estão na Tabela I

TABELA I

T ($^\circ\text{C}$)	27	44	56	69
$K(T, 1 \text{ seg.}) \times 10^{-14} (\Omega\text{cm})^{-1}$	1,65	1,82	2,10	3,30

Na Fig.20 estão as diferenças $i(t) = I(t) - i_c$ e as correntes de despolarização $I_D(t)$, para cada temperatura. Até 200 seg. existe boa concordância entre elas, sendo que daí em diante a corrente de polarização $i(t)$ é inferior.

As correntes $I_D(t)$, Fig. 19, a partir de 300 seg. aproximadamente têm uma queda mais acentuada. Na Fig.20 verifica-se que este fenômeno é devido ao tempo finito de carga, comparando $I_D(t)$ com a curva esperada eq.II-40 para 69°C . A concordância é muito boa por todo intervalo de tempo de observação. Observe-se a diferença

de tempo de concordância entre as correntes de polarização e despolarização a 69°C e a 26°C (Fig.21)

Os log das correntes de carga versus logt da amostra virgem com 18V, estão na Fig.22 . As isotermas correspondem a 25, 47, 66, 91 e 114°C . Logo no início a diferença entre elas já é considerável. A dependência da corrente com a temperatura aqui é mais forte desde o início da observação, mas mesmo para tempos de 10^4 seg. não foi atingido a corrente quase estacionária para 26 e 114°C . Note-se que a amostra, antes virgem, já deve ter sofrido mudança nas duas últimas temperaturas.

A Fig.23 é o logaritmo da corrente de condução i_c por $1/T$ das 2 amostras, e daí nota-se que as duas correntes seguem a equação II.61 , onde: para a amostra tratada $u=1,0\text{eV}$ e $i_0 = 4,9 \times 10^2 \text{A}$ e para a amostra virgem $u = 0,86\text{eV}$ e $i_0 = 5,21 \times 10^2 \text{A}$.

Na Fig.24 estão as despolarizações para a amostra virgem. Para as 3 menores temperaturas (i.e., até 70°C , enquanto as amostras podem ser consideradas virgens) as correntes são paralelas até cerca de 400 seg. e são do tipo t^{-n} com $n \approx 0,53$. A 91 e 114°C as inclinações são maiores, sendo $n(91^{\circ}\text{C}) \approx 0,6$ e $n(114^{\circ}\text{C}) \approx 0,7$. Os valores de K estão na Tabela II . Na Fig.25 estão $\log K \times \frac{1}{T}$ das duas amostras. As inclinações de $\log K$ das 2 amostras são praticamente iguais, e usando a equação II-21, foi obtido $(1-n)u = 0,36 \text{ eV}$ e o fator pré exponencial $1,82 \times 10^{-8} \text{ mho cm}^{-1}$, amostra 1 e com a amostra 2 $(1-n)u = 0,35 \text{ eV}$ com o fator pré exponencial igual a $2,30 \times 10^{-8} \text{ mho cm}^{-1}$.

Discussão

De um modo geral podemos dizer que as correntes, às várias isotermas, ficaram dentro do esperado. São oriundos de processos termicamente ativados, tanto as correntes de polarização $i(t)$

FIG.21 - $\text{Log} I \times \text{Log} t$ da 1^a amostra com
 18V: o Polarização a 26°C, •
 Despolarização a 26°C, * Pola
 rização a 69°C e + Despolari
 zação a 69°C.

FIG.22 - LogI x Logt da 2^a amostra du -
 rante a polarização com 19V e:
 o 25°C, x 47°C; ● 66°C, + 91°C ,
 * 114°C.

FIG.24 - Correntes de despolarização 2^a amostra durante a despolarização de 19V; $\circ$ 25°C, $+$ 47°C, $\bullet$ 66°C, $*$ 91°C, $\times$ 114°C.

T°C	25	47	66	91	114
K(T,1seg.)x10 ⁻¹⁴ (Ωcm) ⁻¹	1,10	3,97	7,73	17,80	60,60

como as de estado estacionário ic.

A corrente de condução a 114°C com a amostra não tratada, não foi atingida mesmo para tempos cerca de 10^4 seg., mas como já vimos o comportamento do PVDF é completamente alterado para temperaturas altas. Isto também pode ser visto pelo comportamento da corrente de despolarização desta amostra na Fig.23, onde o expoente n é aparentemente dependente da temperatura a 91 e 114°C.

Abaixo de 70°C as correntes de despolarização são do tipo $Kt^{-n}EA$, onde n é praticamente o mesmo que nas amostras virgens (independem da temperatura).

Para a amostra tratada a expressão de K fica:

$$K(T) = 1,82 \times 10^{-8} e^{-\frac{1,03 \text{ eV}}{KT}} \text{ mho cm}^{-1},$$

e a corrente de condução

$$i_c(T) = 2,0 \times 10^5 e^{-\frac{1,00 \text{ eV}}{KT}} \text{ Amp.}$$

Sendo KT dado em eV

Com a amostra não tratada

$$K(T) \approx 2,30 \times 10^{-8} e^{-\frac{0,75 \text{ eV}}{KT}} \text{ mho cm}^{-1} \quad e$$

$$i_c(T) = 3,6 \times 10^3 e^{-\frac{0,86 \text{ eV}}{KT}} \text{ Amp.}$$

Com KT em eV

4.2 - Caso Não Isotérmico

Nas medidas que seguem, as amostras foram aquecidas e resfriadas sob tensão aplicada. Com uma primeira amostra, já tratada termica e eletricamente a 90V, pode-se comparar os resultados então obtidos com as medidas isotérmicas. Uma segunda amostra (semi-tratada) que já fora aquecida para medidas isotérmicas, mas sob mais baixa tensão, 18V, foi submetida ao mesmo ciclo que a primeira, para verificação do efeito do campo elétrico (limpeza) em temperatura elevada. A terceira amostra, inicialmente virgem

foi submetida ao ciclo sob mais alta voltagem, 200V, — cerca de 10 vezes maior que nos dois anteriores —. Numa 4^a amostra, virgem, a voltagem aplicada durante o ciclo foi "pequena", cerca de 10V.

Segue-se um relato destas quatro medidas:

A 1^a é a mesma que produziu os resultados mostrados na Fig.18 (tratada). Nesta amostra foram aplicados 18V por um período de aproximadamente $2,0 \times 10^3$ s. à temperatura ambiente (26°C) e em seguida foi aquecida até cerca de 100°C com uma razão de $1,1^\circ\text{C}/\text{min}$, e então resfriados até 26°C , sem controle, com os 18 V mantidos.

O $\log I \times T$ se encontra na Fig.26. Nota-se que acima de 60°C , as correntes durante o aquecimento e resfriamento são praticamente iguais. Para temperaturas menores, a corrente no aquecimento é maior. Neste experimento quando a temperatura passa por 69°C , a corrente é de mesmo valor que aquela exibida pela mesma amostra (Fig. 18) nesta temperatura, no caso isotérmico e em regime estacionário. Para as temperaturas inferiores (44 e 56°C) as correntes isotérmicas são menores que durante o aquecimento, mas maiores que no resfriamento.

Na Fig.27 está plotado $\log I \times \frac{1}{T}$ para os casos de aquecimento e resfriamento. Um ajuste linear leva aos valores da energia de ativação $u \approx 1,0$ eV e um fator pré exponencial (médio) $I_0 = 3,4 \times 10^8$ A ou em termos de condutividade $4,5 \times 10^3$ mho cm^{-1} .

A Fig. 28 é o $\log I \times T$ de uma 2^a amostra, tratada termicamente (já fora aquecida em medidas isotérmicas, mostradas na Fig.22 até 114°C , sob 18V aplicados) submetida ao mesmo procedimento que a anterior. A corrente no aquecimento é superior a obtida com a amostra 1, mas no resfriamento já se equivalem. As correntes isotérmicas medeiam aqueles no aquecimento e resfriamento.

FIG.26 - Log da corrente durante: ● aquecimento com $1,1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, o resfriamento e os pontos em x são i_c isotérmico obtido da Fig.18a.

FIG.27 - $\text{Log} I \times \frac{1}{T}$ da amostra tratada térmica e eletricamente (10^5 e 90V): ● durante o aquecimento, ○ durante o resfriamento.

FIG.28 - Corrente durante: ● aqueci -
mento, o resfriamento, com a
2^a amostra, depois das medi-
das da Fig.22, x corrente de
condução isotérmica.

Dos gráficos de $\log I \times \frac{1}{T}$, Fig. 29 obteve-se $u=0,86$ eV e a condutividade pré exponencial é $4,8 \times 10^4 \text{ mho cm}^{-1}$ para o aquecimento, sendo $u=1,20$ eV e condutividade pré exponencial $1,2 \times 10^2 \text{ mho cm}^{-1}$ durante o resfriamento.

A 3^a amostra, virgem, também foi submetida a um processo análogo aos anteriores mas sob 200V. No início do aquecimento, até cerca de 50°C , Fig.30, a corrente cresce fortemente com a temperatura e depois torna-se quase constante até cerca de 90°C , formando um joelho para depois crescer novamente. Durante o resfriamento a corrente é sensivelmente menor e sempre decrescente (curva 1'). Ainda na Fig.30 está o $\log I \times T$ (curva 2) da mesma amostra, submetida ao mesmo ciclo depois de cerca de 5 horas em curto circuito à temperatura ambiente (curva 2 para o aquecimento e 2' para o resfriamento).

A corrente na fase de aquecimento é da ordem de grandeza, embora maior, que a de resfriamento no 1º ciclo (curva 1') e no resfriamento (curva 2'), praticamente igual à do 1º ciclo (curva 1'). A energia de ativação obtida no 2º aquecimento é 0,71 eV e no 2º resfriamento é 0,91 eV, Fig. 31.

Com a 4^a e última amostra, também virgem, o procedimento foi o seguinte: a amostra foi polarizada com 10V a 25°C e a corrente observada por mais ou menos $3,0 \times 10^3 \text{ s}$. Em seguida a amostra foi curto circuitada e a corrente observada por um tempo igual. Esse procedimento foi repetido para 36 e 46°C . Os $\log I \times \log t$ das polarizações estão na Fig.32 e na Fig.33 estão os $\log I \times \log t$ das despolarizações.

Depois de resfriada à temperatura de 25°C em curto circuito, a amostra foi novamente polarizada com 10V por um período igual ao anterior, sendo em seguida aquecida até 90°C com a taxa de $0,7^\circ\text{C/min}$.

FIG.29 - $\text{Log} I \times \frac{1}{T}$ da 2^a amostra

(depois das medidas da

FIG.22): ● aquecimento

a 1,1^oC/min.; ○ resfriamento.

FIG.30 - $\text{LogI} \times T$ com 200V amostra virgem; 1 1ª aquecimento $1,1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$; 1' 1ª resfriamento, 2 2ª aquecimento $1,1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ 2' 2ª resfriamento.

Não foi exibido o joelho durante o aquecimento, onde a corrente também foi maior que no resfriamento (Ver Fig.34).

As correntes estacionárias no caso isotérmico são inferiores às daquelas durante o aquecimento nas respectivas temperaturas e superiores às de resfriamento.

Depois do resfriamento e à temperatura ambiente a corrente era de $1,35 \times 10^{-11}$ A comparada com $1,90 \times 10^{-11}$ A antes do aquecimento.

Discussão

Nesta série de medidas pudemos constatar que a amostra tratada termica e eletricamente torna-se bem estável (reproduzível); as correntes no aquecimento e resfriamento são próximas, as primeiras um pouco maiores, — talvez refletindo o fato, discutido no capítulo II, seção 2.3 , de que no aquecimento a polarização contribue mais acentuadamente —.

A 2ª amostra já tinha sido aquecida a 114°C para se medir correntes isotérmicas (Fig. 22), mas sob 18V. Julgou-se que o tratamento elétrico não tivesse sido completo, o que parece ser o caso já que no aquecimento a corrente ainda é maior que a de regime estacionário. Observa-se que no resfriamento a corrente se aproxima dos valores da amostra 1, possivelmente indicando que o tratamento elétrico já se completou.

As experiências realizadas com as amostras 3 e 4, ambas inicialmente virgens, são esclarecedoras sobre o papel do campo elétrico na limpeza elétrica. Com a amostra 3, aquecida e resfriada sob 200V, a diferença entre as correntes é muito acentuada. Com a amostra 4, submetida a 10V, a diferença entre elas, apesar de existente, é bem menor. No resfriamento a corrente em 46°C é $1,05 \times 10^{-10}$ A enquanto a estacionária é $1,25 \times 10^{-10}$ A; para temperaturas menores a diferença é maior mas não estamos seguros de que a

FIG.34 - $\text{LogI} \times T$ com 10V, taxa de aquecimento $0,7^{\circ}\text{C} / \text{min}$, amostra já aquecida até 46°C , polarizada e despolarizada com 10V.

corrente na medida isotérmica alcançou o valor estacionário. Nesta 4^a amostra houve uma outra diferença: a temperatura máxima foi de 90°C, enquanto que na 3 ela foi de 150°C. Mas note-se na Fig. 26 que já aos 70°C a amostra parece mudar.

Os resultados obtidos não permitem formular uma interpretação definitiva a temperaturas altas (maiores que 120°C) causam uma modificação estrutural (transformação $\alpha \rightarrow \beta$), a qual no entanto não tem uma imediata consequência na condução elétrica, a não ser que um campo elétrico seja aplicado. Para temperaturas menores a amostra pode se modificar eletricamente, se sujeita a campos elétricos intensos (seria muito difícil produzir-se uma afirmativa mais precisa pela grande variabilidade de comportamento observados entre as amostras).

O efeito do campo elétrico aplicado de forma prolongado parece ser muito significativo mesmo a temperaturas baixas, como a ambiente. Num capítulo seguinte voltaremos a esse ponto.

Para finalizar, gostaríamos de comentar que as energias de ativação obtidas são altas ($> 0,7$ eV) indicadoras de processo de condução (cujas energias de ativação são dessa ordem). A eles estão superpostos outros efeitos (como o de limpeza) que tornam difícil a interpretação dos valores em cada caso obtido.

CAPÍTULO V

MEDIDA DA CONDUTIVIDADE dc NO PVDF

A condutividade dc em dielétricos pode ser obtida aguardando-se até que a corrente de polarização atinja um valor desprezível, esta corrente final (geralmente quase estacionária) i_c é a corrente de condução e a condutividade é dada por $\sigma_c = \frac{i_c \ell}{AV}$ (onde ℓ é a espessura, A a área da amostra e V a voltagem aplicada).

Para baixos campos elétricos σ_c deve ser constante, mas para campos maiores a condutividade pode aumentar (ver condutividade no Cap. II). Isto ocorre com o PVDF, como as medidas descritas a seguir mostram.

À temperatura ambiente, 25°C, tomou-se uma amostra, inicialmente virgem, e aplicou-se em degraus voltagens crescentes de 10 a 100V, esperando-se tempo suficiente para que a corrente se estabilizasse (cerca de 10^3 seg.).

O campo elétrico esteve situado entre 4×10^3 V/cm e 4×10^4 V/cm. Aplicou-se também maiores tensões, porém as correntes não atingiram valores constantes e por isso não estão incluídos nos resultados exibidos a seguir.

A condutividade obtida não foi constante e por isso decidimos usar os resultados da teoria que prevê comportamento de σ_c do tipo $\frac{\sinh aE}{E}$. Um gráfico de $\log \sigma_c \times E$ — que para grandes valores de E dariam uma reta — conduziram a um valor de "a" que quando usado no argumento de seno hiperbólico não ajustou a condutividade calculada com a medida. Pensou-se que isto pudesse ser devido insuficiente variação de E, que não permitiria a extração correta de valores do gráfico $\log \sigma_c \times E$.

Procurou-se então ver se a aproximação $\sigma_c = \sigma_0 (1 + \frac{aE^2}{6})$ se aplicara, obtendo-se de um gráfico σ_c (medido) $\times E^2$, o valor de "a".

Dois fatos desagradáveis ocorreram então: primeiro o valor da distância de pulo d ($d = \frac{2KT}{e} a$) ficou sendo mais de $500 \text{ \AA}$; segundo, para o valor obtido de "a" o termo seguinte do desenvolvimento do seno hiperbólico não era desprezível frente aos dois anteriores, levados em conta. Parece, portanto, que o modelo de pulo para a condutividade não se aplica.

Um outro modelo que prediz variação da condutividade com o campo é o de Poole-Frenkel; ele, no entanto, é mais comumente aplicado à condutividade eletrônica de banda em presença de armadilhas, atribuindo o seu aumento à diminuição da barreira — que a carga na armadilha tem que vencer — causado pelo campo elétrico.

FIG.35 - $\text{Log} \sigma_c \times E^{1/2}$ de uma amostra polarizada com voltagens entre 10 e 100V (E de 10^3 a 10^4 V/cm).

Segundo este modelo deve-se ter⁽¹²⁾:

$$\sigma_c = \sigma_0 e^{\frac{\beta E^{1/2}}{KT}}, \quad \text{sendo}$$

$$\beta = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon}\right)^{1/2}$$

O gráfico da Fig. 35 mostra a dependência de $\log \sigma_c$ com $E^{1/2}$, que não é linear; em vez disso, duas retas podem ser traçadas, sendo que a 2ª tem coeficiente $\beta/KT = 7,3 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{cm}}{\text{V}}\right)^{1/2}$. Pondo para a permissividade $\epsilon = 13 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$, o valor esperado de β/KT é $8,1 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{cm}}{\text{V}}\right)^{1/2}$, que concorda bem com o valor experimental.

DISCUSSÃO

A princípio este experimento seria feito com um intervalo de voltagem bem maior (até 1.000V), do que o apresentado aqui, porém, a partir de voltagens acima de 100V em vez da corrente estacionária a amostra apresentou uma corrente sempre (dentro do observado) decrescente.

Durante essas medidas evitou-se um tempo muito grande de observação em cada valor da voltagem para que não sobreviesse a anomalia já observada em medidas anteriores para tempo muito longo; portanto a corrente estacionária pode na realidade apresentar valores menores do que os aqui mostrados.

A condutividade não satisfaz ao modelo de pulos, aproximando-se mais do modelo de Poole-Frenkel. Neste, o elétron preso na armadilha tem sua saída facilitada pelo campo elétrico, que diminui a altura da barreira.

O elétron livre caminhará numa banda, até um novo evento de captura acontecer.

Da mesma forma que o modelo de pulos — originalmente elaborado para o movimento de vacância num cristal iônico — pode ser aplicado ao pulo eletrônico também, em princípio, o modelo

de Poole-Frenkel pode ser aplicado à condutividade iônica, a diminuição da altura da barreira tendo como análogo o aumento na dissociação entre o íon e o seu par de sinal oposto. Aqui, a captura na armadilha é substituída pela aproximação das cargas de sinais opostos e depois de se separar o íon poderia migrar por pulos.

Embora em ordem de grandeza o comportamento da condutividade se aproxime mais ao modelo de Poole-Frenkel, não se pode afirmar que as medidas realizadas e os resultados exibidos para o PVDF definitivamente consagrem o modelo. Na ref. 8 a conclusão foi inversa da nossa.

5.1 - Anomalia na Condutividade dc do PVDF

Em algumas medidas anteriores com o tempo de observação relativamente grande ($> 10^4$ seg.) em que se pretendia obter a corrente de estado estacionário, surpreendentemente a corrente depois de tornar-se constante por algum tempo, passou a aumentar, atingindo um máximo e depois caindo novamente.

As medidas a seguir foram realizadas com o objetivo de se estudar esta anomalia com relação ao campo e temperatura, usando-se várias amostras (uma para cada medida). Antes da medida essas amostras foram testadas à temperatura ambiente com baixa voltagem (10V) e verificou-se que as mesmas tiveram comportamento homogêneo.

A Fig. 36 é o $\log I \times \log t$ das várias observações, com as respectivas voltagens e temperaturas.

De um modo geral as correntes com 10 e 92V se comportaram como as descritas no Cap. III (com amostras virgens), mas a amostra polarizada com 54V, forneceu uma corrente maior que a de 92V, o que é surpreendente (apesar de, no teste com 10V, não ter manifestado nenhuma excepcionalidade).

Para voltagens acima de 200V e 25°C, as correntes são praticamente paralelas, mas não proporcionais às voltagens, e decrescentes no tempo durante um intervalo cerca de uma ordem de grandeza maior que a baixas voltagens.

A corrente com 1.000V e a 51°C é praticamente a mesma que a corrente de outra amostra polarizada com 1.000V mas a 25°C (esta porém já fora usada para levantar a característica como descrito no item anterior).

Consideramos anomalia ao crescimento da corrente após o longo decaimento inicial. A sua identificação às vezes torna-se difícil quando um patamar está presente. A elevação da corrente é seguido de um novo decréscimo, havendo mesmo uma oscilação. Na Fig. 36 estão indicados, para cada curva, o tempo em que atribuiu-se o aparecimento da anomalia. Na tabela III colocamos dados que relevantes sobre o comportamento anômalo. Ela dá informações sobre correntes (inclusive com amostras não virgens) não mostradas em Figuras aqui.

Os resultados não parecem ter significado transparente ; no entanto poder-se-ia dizer que para menores voltagens menor é o tempo (da ordem de 100min) para se verificar a anomalia.

Discussão

Como já mencionamos em capítulos anteriores a diferença de comportamento de amostra para amostra, torna difícil a interpretação dos resultados, o que acontece novamente aqui. Como exemplo a corrente com 54V foi superior à de 92V. Neste caso era de se esperar a 92V uma corrente ~ 2 vezes maior. Outro exemplo é a corrente com 1KV e 25°C ser praticamente igual (às vezes maior) à de 51°C e 1KV. Foi visto em capítulo anterior que no PVDF o processo responsável pela corrente é termicamente ativado, logo a 51°C a

TABELA III DADOS OBTIDOS DA FIG. 36 COM RELAÇÃO À ANOMALIA APRESENTADA PELAS AMOSTRAS DE PVDF 25 μ m

Tempo de início da anomalia (min.)	Corrente mínima antes da anomalia (Amp.)	Corrente máxima antes da anomalia (Amp.)	Tempo entre o 1º mínimo e 1º máximo (min.)	Voltagem aplicada em Volts	Tempo entre o 1º máximo e o 2º mínimo (min.)	Tempo entre o 2º mínimo e o 2º máximo (min.)	Temperatura de polarização (°C)	Observação sobre a mostra.
290	$8,2 \times 10^{-9}$	$9,6 \times 10^{-9}$	125	1.000	*128	40	26	Polarizada de 10 a 1.000V sem despolarização.
500	$2,4 \times 10^{-9}$	3×10^{-9}	250	600	-	-	25	virgem
971	$3,1 \times 10^{-10}$	$4,3 \times 10^{-10}$	386	55	-	-	25	virgem
120	$7,30 \times 10^{-11}$	$7,9 \times 10^{-11}$	260	92	-	-	25	virgem
*105	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,32 \times 10^{-10}$	75	10	-	-	46	Já Polarizada a 36°C com 10V
170	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-8}$	116	1.000	-	-	51	Já polarizada com 1.000V a 25°C
117,0	$8,6 \times 10^{10}$	$1,05 \times 10^{-9}$	383	200	-	-	25	virgem

* não estão na Fig. 36

corrente deveria ser superior.

O termo anomalia foi usado com uma certa liberdade. A - qui tomamos como representando um aumento da corrente, enquanto que em seção anterior, no levantamento da característica , foi tido como um decréscimo da corrente.

Pode ser que o decaimento prolongado observado em maiores voltagens já tenha dentro dele embutida uma anomalia, talvez ligada a uma limpeza elétrica. Isto talvez torne intelegível o fato de que menores voltagens dão (aparentemente) tempos menores.

A subida da corrente talvez esteja ligado a uma ativação dos eletródios, que passariam a prover, por efeito de campo, corrente mais copiosa para o interior da amostra. Isto porém são conjecturas.

Registremos, por fim que as despolarizações efetuadas após o aparecimento da corrente anômala, parecem ser extremamente lentas no final do processo, as correntes permanecem altas depois de alguns dias.

5.2 - Constante Dielétrica e Capacitância da amostra PVDF 25 μ m

A capacitância da amostra usada nas medidas com PVDF - 25 μ m foi inferida dividindo-se o valor extrapolado da carga (medido logo após a aplicação da voltagem, pelo valor desta (18V , Fig. 37). Usando as equações

$$C = Q_0/V$$

onde

$$Q_0 \text{ a carga igual a } = 1,05 \times 10^{-7} \text{ coul.}$$

FIG .37 - Carga x Tempo PVDF 25 μ m.

18V, 25°C ; o descarga

• carga

V a voltagem aplicada = 18V

C a capacitância da amostra = $5,83 \times 10^{-9}$ F

A constante dielétrica ϵ foi obtida com a equação

$$\epsilon = \frac{Cl}{\epsilon_0 S}$$

onde

ϵ_0 permitividade do vácuo $8,85 \times 10^{-14}$ F/cm

C a capacitância $5,83 \times 10^{-9}$ F

l espessura da amostra = 25 μ m

S a área efetiva da amostra 12,6 cm²

O valor de ϵ obtido foi 12,8 concordando muito bem com os valores de literatura que ficam entre 12 e 13.

5.3 - Medidas com PVDF de 60 μ m

Uma amostra de PVDF com 60 μ m de espessura, virgem, preparada como as de 25 μ m, foi usada nas medidas apresentadas nas Fig. 38 e 39. Na primeira estão as correntes de polarização com 18V por um intervalo de tempo cerca de 10^4 segundos sendo depois aplicado mais um ΔV de 18V (portanto 36V) sem antes ser despolarizada. Depois de aproximadamente 10^3 segundos a amostra foi colocada em curto circuito e a corrente monitorada por mais ou menos 2×10^3 segundos.

Como pode ser observado as correntes de polarização caem lentamente e no tempo de 10^2 segundos praticamente atinge o valor estacionário, sendo esta a corrente devido a condução ôhmica da amostra.

A condutividade σ_c desta amostra foi obtida da equação:

$$Q_c(T) = \frac{I_c \ell}{VS}$$

onde

I_c a corrente no estado estacionário

ℓ a espessura

S a área efetiva da amostra

V a voltagem aplicada

$\sigma(T) = 1,7 \times 10^{-14} (\Omega \text{cm})^{-1}$, muito maior que a da amostra de $25 \mu\text{m}$.

A corrente de despolarização cai bem mais rapidamente com o tempo, embora o expoente n seja inferior ao da amostra de $25 \mu\text{m}$.

Fica bem claro que amostras de diferentes espessuras comportam-se, tanto no que diz respeito à polarização como à condutividade, de forma diferente.

5.4 - Constante Dielétrica do PVDF $60 \mu\text{m}$

Com a mesma amostra usada nas medidas da Fig. 38, foi realizado medida da carga elétrica (integral da corrente no tempo) que possibilitou o cálculo da capacitância e constante dielétrica da amostra, tomando-se o valor da carga logo após a aplicação da voltagem (Fig. 39) (36 Volts) e usando a equação

$$Q_0 = CV$$

ou

$$C = Q/V$$

onde

Q_0 a carga elétrica = $1,02 \times 10^{-7}$ Coul.

V a voltagem aplicada = 36V

C a capacitância da amostra = $2,8 \times 10^{-9}$ Farad

A corrente de condução também pode ser calculada através da inclinação $\Delta Q/\Delta t$ da curva no final da observação onde o aumento da carga deve ser unicamente devido a corrente de condução.

O valor da corrente de condução encontrado foi 1.33×10^{-9} A. A condutividade σ calculado usando a corrente de condução obtida acima foi praticamente a mesma encontrada da Fig. 39, isto é, $1,7 \times 10^{-14} (\Omega \text{cm})^{-1}$.

A constante dielétrica do material foi obtida com a equação

$$\epsilon = \frac{C\ell}{\epsilon_0 S}$$

onde

ϵ_0 permissividade do vácuo $8,85 \times 10^{-14}$ F/cm

ℓ espessura do material 58 μm

S área efetiva da amostra 12.6 cm^2

C capacitância de amostra $2,8 \times 10^{-9}$ F.

Foi encontrado para ϵ o valor de 14,56.

CAPÍTULO VI

CORRENTE DE POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO EM FEP 25 μ m

Com Teflon FEP o número de medidas foi bem menor do que as realizadas com o PVDF e conseqüentemente menor será o número de informações sobre este material, quando submetido a várias voltagens (entre 18 e 90V) em diferentes temperaturas (isotérmicas).

Na Fig.40 foi plotado os $\log I$ x $\log t$ obtidos com uma amostra virgem para as voltagens de 19, 37, 54 e 90V (foram usadas nessa ordem), a partir de 1 seg. até cerca de 3×10^3 seg. à temperatura ambiente (26°C). Neste intervalo de voltagens a corrente no FEP é cerca de 3 ordens de grandeza menor do que no PVDF; elas são do tipo t^{-n} com uma queda mais acentuada ($n > 8$) e no tempo de medida o estado estacionário não é atingido.

Como já mencionamos a resistividade deste material pode ser muito grande (até $10^{22} \Omega \text{cm}$) e a corrente de estado estacionário i_c , seria da ordem da corrente de off set do eletrômetro ($\approx 10^{-15}$ Amp), portanto não foi encontrado o σ_c neste material.

As medidas foram realizadas em ordem crescentes das voltagens e todas transcorreram normalmente (i.e. não tivemos motivos para desconsiderar nenhuma delas). Entretanto ocorreram várias anomalias no que tange à grandeza da corrente: em ordem crescente, as correntes são correspondentes a 19, 90, 54 e 37V. Poder-se-ia dizer que as polarizações sucessivas produziram um efeito cumulativo ou que — isto é menos provável — houve uma limpeza progressiva que sistematicamente diminuiu uma certa condutividade, mas não temos provas disto. Segue um relato mais detalhado dos resultados destas medidas.

As correntes de polarização e despolarização (Fig.41) a

FIG.40 - LogI x Logt de uma amostra
de FEP 25 μ m virgem com : ●
19V, ○ 37V, x 54V, *90V.

54 e 90V são imagens uma da outra por quase todo período de observação (até $\sim 10^3$ seg.), obtendo-se de $I = K(t/t_0)^{-n}$, $t_0 = 1$ seg. , $K(90V) = 2,65 \times 10^{-17} \text{ mho cm}^{-1}$, $K(54V) = 7,00 \times 10^{-17} \text{ mho cm}^{-1}$, $n(90V) = 0,80$ e $n(54V) = 0,87$.

Com 37V surpreendentemente a corrente no início é cerca de 10 vezes maior que a de 19V (deveria no máximo ser 2 vezes). Ainda com relação às corrente fornecidas com estas 2 voltagens, até 20 seg. aproximadamente, as correntes de polarização são superiores (cerca de 2 vezes), e a partir daí são praticamente iguais (a 37V durante a polarização a corrente é levemente superior). Aqui foi encontrado $n(19V) = 0,86$, $n(37V) \approx 0,90$, $K(19V) = 6,70 \times 10^{-17} \text{ mho cm}^{-1}$ e $K(37V) = 1,13 \times 10^{-16} \text{ mho cm}^{-1}$. Para 37V os valores de n e K foram obtidos da despolarização com vista a dúvida na polarização.

Notemos que sendo as correntes medidas muito pequenas , uma resistência alta deve ser usada no eletrômetro. No gráfico só estão mostrados pontos para as quais a influência do "RC" de medida já é desprezível.

DISCUSSÃO

Só podemos concatenar umas poucas idéias. Apesar dos valores incoerentes que resultam para as diversas voltagens, as correntes de polarização e despolarização sempre ficaram bem próximas uma da outra. Isto indicaria que, apesar das anomalias, sempre estavam em jogo dipolos (por isto dissemos que a hipótese de limpeza era menos provável) e não cargas livres. Aliás podemos acrescentar, uma distribuição de dipolos deve estar em jogo, embora não podemos afirmar, se em frequência ou energia.

6.1 - Efeito da Temperatura nas Correntes de Polarização e Despolarização no FEP.

Na Fig. 42 é mostrado o logarítmos das correntes de polarização e despolarização por logarítmo do tempo da mesma amostra usada nas medidas da Fig. 41, a 45°C por um intervalo de tempo cerca de $3,0 \times 10^3$ seg. Foram usadas as voltagens de 19, 55 e 74V.

Nesta medida o objetivo é a verificação da linearidade da corrente com a voltagem e ainda sua dependência no tempo, nesta temperatura.

De início verificamos que a corrente depende de t^{-1} e é praticamente proporcional ao campo elétrico. Com 19V as correntes de polarização e despolarização são praticamente iguais. Nesta voltagem estamos considerando $t > 10$ seg. onde o resultado é mais confiável.

Com as voltagens de 55 e 74V as correntes de polarização são cerca de 60% superiores às respectivas despolarizações, aumentando a diferença no final da observação. Notamos aqui que o efeito do tempo finito de polarização não foi tão acentuado como no PVDF.

A corrente de estado estacionário não foi atingida com nenhuma das voltagens no intervalo de tempo de medida.

O valor de K (da eq. $Kt^{-1}EA$) encontrado foi $\sim 1,5 \times 10^{-16}$ mho cm^{-1} , de modo que para o FEP a corrente é dado por

$$I(t) \approx 1,5 \times 10^{-16} t^{-1} EA$$

Discussão

Neste experimento as medidas parecem razoavelmente boas. Para maior segurança as análises foram baseadas em tempos acima de 10seg. O valor de K foi obtido através da extrpolação da curva para obter $I(t)$ em 1 seg.

Em parte as correntes satisfazem o modelo teóricos (Cap. II) onde dipolos apresentam tempos de relaxação com distribuição em energias de ativação, decrescendo com t^{-1} .

A superioridade das correntes de polarização sobre as de despolarização com 55 e 74V, não pode ser atribuído à corrente de condução, já que o estado estacionário, que permitiria a identificação, não foi atingido. Aventamos a hipótese de que na polarização pode ter havido injeção de carga espacial, com captura posterior nas armadilhas de forma a se ter uma corrente decrescente ; na despolarização, sabe-se, a contribuição à corrente de carga espacial é bastante pequena comparado com a da polarização^(9). Isto poderia ser uma explicação.

6.2 - Correntes no FEP Tratado Termicamente

Nesta série de medidas trabalhamos com a mesma amostra usada nas experiências anteriormente descritas. Primeiro, ela foi mantida a 200°C por aproximadamente 10 horas em curto circuito ; em seguida foi resfriada à temperatura ambiente e então sujeita a uma série de medidas isotérmicas com 18V, nas temperaturas de 26, 40, 61, 95 e 154°C por um intervalo cerca de $2,0 \times 10^3$ seg.

O objetivo da medida foi o de verificar o efeito do tratamento térmico no comportamento da amostra a exemplo do que fizemos com o PVDF. Devemos ressaltar que medidas da corrente realizadas durante aquecimento deram resultados inesperados — e não mostrados aqui — havendo até mesmo inversão da corrente. Isto nos fez suspeitar de gradientes de temperatura, o sistema foi melhora

do, os gradientes se existentes ficaram inferiores a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (isto já foi relatado no Cap.I). Mas mesmo assim não pudemos obter resultados em que as correntes fossem sempre crescentes durante o aquecimento.

Os $\log I \times \log t$ dessas medidas são mostrados na Fig. 43 , polarização e Fig. 44 despolarização. Salvo a referente a 154°C , as correntes de polarização aqui mostradas são praticamente independentes da temperatura e de coeficiente -1, as de despolarização são suas imagens. Para 154°C ela é levemente superior às demais e levemente maior que a de despolarização, mas podem ser considerados paralelas.

Durante a polarização em nenhuma das medidas foi obtido o valor de estado estacionário.

Para o fator K, que é independente da temperatura, foi encontrado o valor de $5,8 \times 10^{-17} \text{ mho cm}^{-1}$, de maneira que as correntes até 95°C podem ser expressas por:

$$I(t) = 5,8 \times 10^{-17} E A t^{-1}$$

Para 154°C (ou temperaturas maiores) o processo responsável pela corrente é termicamente ativado e K passa a ser $2,1 \times 10^{-16} \text{ mho cm}^{-1}$.

Discussão

Com o tratamento térmico as correntes fornecidas pelo FEP não se alteram se comparados com a corrente fornecida pela amostra virgem a 18V e 26°C , embora sejam cerca de 4 vezes menores do que a corrente com 18V e 45°C (Fig. 42)

A invariância da corrente com a temperatura, pelo menos no intervalo $26-95^{\circ}\text{C}$ foi bastante surpreendente — até termos co

nhecimento de que a distribuição em energia, largas comparadas com KT , previam o resultado. Por outro lado, já a 154°C a corrente foi maior - cerca de 70% — o que complica a explicação sugerida pelos resultados no intervalo $26 - 95^{\circ}\text{C}$. Além disso, como os valores absolutos da corrente no FEP não parecem ser confiáveis, toda explicação é temerária. De qualquer forma é o que podemos dizer.

CONCLUSÃO

Neste trabalho procuramos relatar o resultado de medidas realizadas, em sua maior parte com polivinilidene de fluor, das quais nem sempre foi possível extrair informações que esclarecessem a natureza dos processos em andamento. Em parte isto de deveu à infidelidade do material, cujas amostras não produziram as mesmas respostas quando sujeitas às mesmas condições e em outra parte as modificações surgidas nas amostras durante o desenrolar das medidas. Algumas conclusões podem, no entanto, ser tiradas, às quais, em alguns aspectos, coincidem com as de B.Gross, J.A.Giacometti e G.F.Leal Ferreira através de experiências com o triodo de corona constante, segundo informações do orientador.

- 1 - Para baixos campos elétricos os fenômenos que se desenvolvem no PVDF são razoavelmente lineares. Na condutividade já se observa um comportamento algo super-linear, que poderia ser explicado pelo efeito Poole-Frenkel, ou eletrônico ou iônico.
- 2 - A polarização parece ser devido a uma distribuição em frequência (ou tempos de relaxação) do tipo Schweidler, tanto antes como depois da modificação que sofre a amostra por tratamento térmico e elétrico.
- 3 - O aquecimento da amostra a temperaturas superiores a 100°C causa possivelmente mudança estrutural (evidenciado pelo estado de tensão da amostra no bastidor). No entanto, sob o ponto de vista elétrico, a mudança só se evidencia claramente se um campo elétrico é empregado. A isto chamou-se limpeza elétrica.
Esta limpeza elétrica se faz sentir, embora de forma mais branda, mesmo que a temperatura não tenha excedido 100°C .
- 4 - Mesmo pequenos campos elétricos podem gerar à temperatura ambiente e se aplicados por tempos suficientemente longos, efei

tos irreparáveis.

- 5 - No que concerne ao Teflon FEP o resultado mais interessante é que parece ter uma distribuição em energia de tempos de relaxação. Pelo menos isto é o que se depreende do comportamento de amostras temperadas a 200°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SESLER, G.M. - J.Acoust. So.Am. 70 (1981)1596
- 2 - SWORAKOWSKI,J.; FIGUEIREDO,M.T.; LEAL FERREIRA,G.F.; CAMPOS, M.S. - Termally stimulated currents in polymers driven by temperature gradient - a ser publicado no J.Appl.Phys.
- 3 - GROSS,B. & ROCHA,P.S. - Anaes da Academia Brasileira de Ciências, nº 3. 1937.
- 4 - DEKKER,A.J. - Solid State Physics, Prentice-Hall,Inc. New Jersey. pg.150.
- 5 - SCHWEIDLER,E.V. - Ann. der Phys. 24 (1907)711
- 6 - ADAMEC,V. & CALDERWOOD,H. - J.Phys.D:Appl.Phys.,11 (1978) 781
- 7 - GROSS,B. - J. of Electroch.So. 115 (1968) 376
- 8 - GUPTA, D.K.Das; DOUGHTY,K. ; BROCKLEY,R.S. - J.Phys.D:Appl. Phys., 13 (1980)2101
- 9 - CAMARGO,P.C. & LEAL FERREIRA,G.F. - International Simposium on eletrets and dielectrics, Ed. Academia Brasileira de Ciências - Rio de Janeiro,R.J. 1977 p.59
- 10 - SHIGUJACHI,O.;SHINSAKU, U.;YOICHI,I. - J.Pol.Sci. part. A₂ 9(1971)
- 11 - SACHER,E. - The dc conductivity of poly(vinilidene fluoride) films . Annual Report Conf.Electr.Insul.Dielec.Phenomena . IEEE, New York, 1982, p.114-20
- 12 - MURGATROYD,P.N. - J.Phys.D:Appl.Phys., 3 (1970)151-6.