# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"MIGRAÇÃO DE CARGA ESPACIAL EM COPOLÍMEROS P( VDF/TrFE )."

Haroldo Naoyuki Nagashima

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Paulo, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria



#### Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos -1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - 11050 FÍSICA



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

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **HAROLDO NAOYUKI** NAGASHIMA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22 DE ABRIL DE 1992.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarol

aos meus irmãos.

٦,

,

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, que me orientou neste trabalho, por seus ensinamentos, pela amizade e dedicação.

À Profa. Dra. Mariângela Tassinari de Figueiredo, pela colaboração e sugestões oferecidas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro, pelo estímulo e pela amizade.

Aos Professores do Grupo de Eletretos Prof. Bernhard Gross, pelo apoio e pelo estímulo.

Ao amigo José Antonio Malmonge, grande companheiro, pela amizade e pelo incentivo.

Aos amigos José de Souza Nogueira e Ismael Dantas, pelo apoio e pela amizade.

Ao Níbio, José Roberto e Ademir, pelo apoio técnico e amizade.

À lvone, pela amizade e pelos serviços prestados.

À todos os amigos, pela colaboração e pelo incentivo oferecido à realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

Lista de ilu	istrações e tabelas	I
R <b>esum</b> o		III
Abstract		IV
Capitulo	I - INTRODUÇÃO	1
	1.1 - Estrutura do PVDF	2
	1.1.1 - Configuração	3
	1.1.2 - Conformação	3
	$1.1.2.1 - 0 PVDF - \alpha$	6
	1.1.2.2 - O PVDF - $\beta$	6
	1.1.2.3 - O PVDF - $\gamma$	8
	1.1.2.4 - O PVDF - $\delta$	9
	1.2 - O copolimero P( VDF/TrFE )	
Capítulo	II - CARGA ESPACIAL EM POLÍMEROS	12
	2.1 - A importância da carga espacial em eletretos	12
	2.2 - Condutividade iônica e eletrônica	14
	2.3 - Polarização em filmes ferroelétricos	18
	2.4 - Contribuição da carga espacial para o efeito piezo	elétrico em
	filmes ferroelétricos	20
Capitulo	III - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	. 22
	3.1 - Introdução	22
	3.2 - Preparação das Amostras	22
	3.3 - Sistema de Medidas	23
	3.3.1 - A Estufa	24
·	3.3.2 - A.Fonte de Tensão	26
	3.3.3 - Medidor de Corrente	26
	3.3.4 - Sistema de Vácuo	27
	3.3.5 - Sistema de Controle e Aquisição de Dados	27
	3.3.6 - Controle da Umidade	28

Capítulo IV - CORRENTE DE CARGA E DESCARGA EM COPOLÍMERO		
	P(VDF/TrFE)	30
	4.1 - Introdução	30
	4.2 - Medidas de Carga e Descarga em Dielétricos	31
	4.3 - Carga Espacial e Armadilhas em Isolantes	34
	4.4 - A Transição Ferro-Paraelétrica em P(VDF/TrFE)	36
	4.5 - Comportamento da Corrente de Descarga no P( VDF/TrF	E <b>B</b> 7
	4.6 - Modelo	39
Capitulo	V - MODELO TEÓRICO	44
	5.1 - Introdução	44
	5.2 - Distribuição de Decréscimo Exponencial	44
	5.2.1 - Considerações Teóricas	44
	5.2.2 - Cálculos	49
	5.3 - Deslocamento de Delgadas Camadas de Carga	51
	5.3.1 - Aspectos Teóricos	51
	5.3.2 - Considerações do Programa Desenvolvido	64
Capitulo	VI - RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO MODELO	67
	6.1 - Resultados da Distribuição de Decréscimo Exponencial	67
	6.2 - Resultado do Modelo para o Deslocamento de Camadas	69
Capítulo	VII - DISCUSSÃO E COMENTÁRIOS	76
Tritulo	VIII - CONCLUSÃO GERAL	85
endice	I - Programa desenvolvido para a aplicação do modelo d	e
	migração de cargas, usando a distrubuição de decréscir	no
	exponencial.	86
Apêndice	II - Programa desenvolvido para a aplicação do modelo de	
	migração de cargas usando o deslocamento de delgadas	
	camadas de carga.	89
Referências	s Bibliográficas	102

.

.

-

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1.1	-	Esquemas das conformações moleculares TT, TG <sup>+</sup> TG <sup>-</sup> , $T_3G^+T_3G^-$ .	4		
Figura	1.2	-	Esquema de um cristalito composto de lamelas cristalinas			
			separadas por regiões amorfas	5		
Figura	1.3	-	Esquema de empacotamento molecular e disposição das lamelas			
			em filmesde PVDF - $\beta$ . As setas indicam os dipolos orientados	5		
Figura	1.4	-	a) Rede do PVDF - α; b) projeção da rede na conformação TG*TG-	;		
			c) Cadeia molecular.	6		
Figura	1.5	-	a) Rede elementar do PVDF - $\beta$ ; b) cadeia na conformação planar			
			ziguezague.	7		
Figura	1.6	-	Célula unitária do PVDF na fase $\gamma.$	8		
Figura	1.7	-	Célula unitária do PVDF na forma δ.	9		
Figura	2.1	-	- a) Modelo de banda de energia para um polímero; Te - armadilhas			
de elétrons, Th - armadilhas de buracos. b) Densidade de estados						
			localizados ( armadilhas ) estão hachurados; Ec e Ev - mobilidade			
			de borda.	15		
Figura	2.2	_	Típico teste do efeito e a interpretação física de três	:		
			importantes processos eletrônicos não-ôhmico.	16		
Figura	2.3	-	. Típico teste do efeito e a interpretação física de três	;		
			importantes processos eletrônicos não-ôhmico.	17		
Figura	2.4	-	- Curva de histerese do deslocamento contra o campo elétrico.	18		
Figura	2.5	-	- Modelo de cargas capturadas na superfície dos cristalitos nas			
			fornteiras da zona de polarização estabilizando a orientação dos			
			momentos de dipolos cristalinos.	19		
Figura	3.1	-	- O esquema do sistema de medidas.	23		
Figura	3.2	-	- Arranjo esquemático da estufa.	24		
Figura	3.3		- A base da estufa.	25		

I

. .

Figura	3.4 -	A cúpula da estufa.	26
Figura	3.5 -	Arranjo esquemático da bomba de vácuo.	27
Figura	4.1 -	Circuito utilizado em medidas de carga e descarga. V(t) e' a	
		fonte de tensão, C é a chave reversivel, $El_1$ e $El_2$ são os	3
		eletrodos, D é o dielétrico e A, o eletrômetro.	32
Figura	4.2 -	Esquema das curvas da corrente de carga ( Ic ) e descarga ( Id ).	
		A corrente de carga transiênte decai até atingir uma corrente	
		$\hat{o}$ hmice (V /R) $\cap$ curto-circuito foi realizado no instante t	33
Figura	4.3 -	- Corrente de carga e descarga em P(VDF/TrFE) na fase	55
8		paraelétrica (temperatura = 120° C).	38
Figura	4.4 -	- Corrente de carga e descarga em P(VDF/TrFE) na fase	e
		ferroelétrica (temperatura - 30° C).	38
Figura	4 <b>.</b> 5	- Portadores de carga capturados por armadilhas de superfície	
		durante o processo de carga.	40
Figura	4.6	- Portadores de carga capturadas por armadilhas de superfície	
		são representados pelo centróide de cargas.	41
<sup>~</sup> 'gura	4.7	- Instante inicial do processo de descarga (t = 0). Há duas	
		regiões de campo, E <sub>1</sub> e E <sub>2</sub> . Nenhuma carga foi liberada d	la
		camada fonte.	41
Figura	4.8	- Instante do processo de descarga ( t $\neq$ 0 ). Os portadores de	
		carga estão se deslocando em direção ao eletrodo El <sub>2</sub> .	
Figura	4.9	- Corrente de descarga resultante da superposição da corrente	
		gerada pelo deslocamento dos portadores de carga ( $ullet$ ) com $$ a	
		corrente de absorção dielétrica ( o ).	42
Figura	5.1	- Processo de descarga em t = 0. Duas regiões de campo se	
		estabelecem.	45
Figura	5.2	- Processo de descarga em t $\neq$ 0. A frente de carga separa a	
		região de campo $E_2$ da região $E_3$ .	46
Figura	a 5.3	- Aspecto da densidade volumétrica de carga usando a equação	
		(Eq. 5.5) para $s(t) = /.$	48

Π

ډ.

Figura	5.4	-	Processo de descarga em t = 0. Instante em que nenhuma	
			camada de carga saiu da camada fonte.	53
Figura	5.5	-	Processo de descarga em t = 1. A primeira camada assume a	
			posição x(1,1).	54
Figura	5.6	-	Processo de descarga em t = 2. O campo E <sub>4</sub> é o responsável	
			pelo deslocamento da camada x(2,2)	56
Figura	5.7	-	Processo de descarga em t = 3.	59
Figura	5.8	-	Regiões estabelecidas, no programa FORTAN, no interior da	
			da amostra. Onde a = -0,9. $s_1$ , b = 0, c = 1 - 3. $s_1$ , d = / - 1,1. $s_1$	65
Figura	6.1	_	Curva teórica () e experimental (••••) de um processo	ı
			de descarga utilizando a distribuição de decréscimo	
			exponencial. A curva teórica foi obtida com os seguintes	
			parâmetros: $\sigma_{\circ} = 3,0.10^{-6} \text{ C/cm}^2$ , $\tau = 24600$	s,
			$\mu = 8,17.\ 10^{-12} \ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V.s}$	68
Figura	6.2	-	Curva teórica () e curva experimental (• • • • ) de um	
			processo de descarga. A curva teórica foi obtida com os	
			seguintes parâmetros: $\sigma_{\circ}$ = 5,1. 10 <sup>-6</sup> C/cm <sup>2</sup> , $\tau$ = 10080 s,	
			$\mu_{\rm v} = 4,42.\ 10^{-12}\ {\rm cm}^2/{\rm V.\ s}$ , $\mu_{\rm s} = 1,7.\ 10^{-14}\ {\rm cm}^2/{\rm V.\ s}$ .	69
Figura	6.3	-	- Curva teórica () e curva experimental (• • • •) de um	
			processo de descarga. A curva teórica foi obtida com os	
			seguintes parâmetros: $\sigma_{\circ}$ = 3,28. 10 <sup>-6</sup> C/cm <sup>2</sup> , $\tau$ = 10200 s,	
			$\mu_{\rm v} = 7,0.\ 10^{-12}\ {\rm cm}^2/{\rm V.\ s}$ , $\mu_{\rm s} = 1,7.\ 10^{-14}\ {\rm cm}^2/{\rm V.\ s}$ .	70
Figura	6.4		- Campo elétrico sentido pelo eletrodo ${\rm El}_2$ como função do tempo.	72
Figura	6.5	; .	- Densidade volumétrica de carga de uma posição adjacente à	
			camada fonte x = 0 <sup>+</sup> até uma região muito próxima do eletrodo	
			El <sub>2</sub> .	73
Figura	6.6	; -	Densidade Superficial para cada camada de carga	74

.

Ш

- 4

Figura	6.7	- Campo elétrico dentro da amostra a partir de uma posição	
		adjacente à camada fonte até uma posição próxima do eletrodo	
		El <sub>2</sub> . Os campos estão mostrados para os instantes: A: t = 0 min,	
		B: $t = 12,5$ min, C: $t = 20,0$ min, D: $t = 35,0$ min, E: $t = 90$ min	l,
		F: $t = 180 \text{ min.}$	74

# Figura 6.8 - Campo elétrico numa posição adjacente à camada fonte como função do tempo.

- Figura 7.1 Medidas de descarga em P(VDF/TrFE) (60/40) para umidade relativa de 0 (vácuo), 43, 75 e 100% sob campo elétrico de 10<sup>4</sup> V/cm.
- Figura 7.2 Medidas de descarga em P(VDF/TrFE) (60/40) para umidade relativa de 0 (vácuo), 43, 75 e 100% sob campo elétrico de 10<sup>5</sup> V/cm. 78
- Figura 7.3 Medidas de descarga realizadas com amostras P(VDF/TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120º C sob campo de 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> V/cm realizadas no vácuo (10<sup>-5</sup> Torr). 79
- ~ura 7.4 Medidas de descarga realizadas com amostras P(VDF/TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> e 3. 10<sup>5</sup> V/cm em umidade ambiente de 43% UR. 80
- Figura 7.5 Medidas de descarga realizadas com amostras P(VDF/TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120º C sob campo de 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> e 3.10 <sup>5</sup> V/cm em umidade relativa de 75% UR. 80
- Figura 7.6 Medidas de descarga realizadas com amostras P(VDF/TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> e 3.10<sup>5</sup> V/cm em umidade relativa de 100% UR. 81

IV

75

77

#### LISTA DE TABELAS

Tabela	I - Momento dipolar por monômeros para a configurações			
	planares e não planares.	3		
Tabela	II – Umidade relativa fornecida por alguns sais	29		
Tabela	III - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das			
	curvas teóricas às experimentais utilizando a distribuição			
	de decréscimo exponencial.	67		
Tabela	IV - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das			
	curvas teóricas às experimentais utilizando a idéia do			
	deslocamento de armadilhas de camadas correspondentes			
	à figura (Fig. 6.2).	70		
Tabela	V - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das			
	curvas teóricas às experimentais utilizando a idéia do			
	deslocamento de armadilhas de camadas correspondentes			
	à figura (Fig. 6.3).	71		

I

#### RESUMO

Este trabalho apresenta um modelo teórico-experimental que procura explicar a origem de um pico anômalo de corrente, observado na fase paraelétrica do copolímero P( VDF/TrFE ), nos processos de descarga.

Quando uma voltagem tipo V(t) = V<sub>o</sub>. S(t) é aplicado em materiais isolantes, correntes elétricas medidas de carga-descarga decaem aproximadamente com t<sup>-n</sup> e obedecem o Principio de Superposição Linear (PSL). Esse comportamento é também observado em polímeros dielétricos. Entretanto, nos processos de descarga, acima da temperatura de Curie do copolímero P(VDF/TrFE), surge um pico anômalo de corrente que viola, aparentemente, o (PSL).

Apresentamos um modelo de migração de cargas de espaço em presença de armadilhas, que pode ser responsável pelo pico de corrente e que estaria superposta à corrente de descarga da absorção dielétrica. Conforme o modelo, durante os processos de carga, impurezas extrínsecas seriam varridas, pelo campo, do volume da amostra e ficariam, preferencialmente, presas em armadilhas de superfície. Nos processos de descarga, essas cargas se deslocariam em direção ao interior da amostra, devido a repulsão Coulombiana. Esse mecanismo de condução gera um pico de corrente.

O modelo foi trabalhado de duas maneiras distintas: i) adotando uma função densidade volumétrica de carga. ii) supondo que os portadores de cargas se desloquem como camadas delgadas a cada instante de tempo. A aplicação do modelo, permitiu-nos inferir valores de parâmetros como a mobilidade dos portadores de carga e o tempo de trânsito.

VI

#### ABSTRACT

A model based on space charge migration to explain an anomalous electric current peak on films of P( VDF/TrFE ) copolymer in its paraelectric phase is presented. In general step-voltage current measurements of insulating polymeric materials obey the Principle of Linear Super-position. However, an unexpected anoumalous peak was observed in discharge currents in measurements performed with P(VDF/TrFE) above the Curie temperature. We have assumed that space charges were dragged from the bulk of the sample by the external field during the charge measurement, and trapped close to the surface of the sample in a region where the concentration of traps would be very high. Two methods were developed to calculate the magnitude of the current peak: i) assuming a given space charge distribution during the discharge measurement, and ii) considering the movement of thin discrete layers of charge under the influence of the internal field.

## CAPÍTULO I

#### INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm apresentado, cada vez mais, um papel de destaque no desenvolvimento tecnológico. O mais tradicional envolvimento dos polímeros em aplicações elétricas tem sido como isolantes elétricos. Recentemente, uma grande enfase tem sido dada em estudos de propriedades elétricas na situação em que os polímeros são utilizados como elementos ativos. De todos os materiais poliméricos pesquisados, o PVDF é o que exibe o maior coeficiente piezoelétrico e piroelétrico quando adequadamente polarizado. Atualmente, este material tem sido usado em uma variedade de transdutores, tais como: microfones, fone de ouvido, auto-falantes e detectores de infra-vermelho. Muitas destas aplicações origina-se do fato de que o PVDF é flexível, tem baixa densidade, e é facilmente manufaturado na forma de filmes. Esse é um contraste com muitos materiais cerâmicos tradicionais.

A ferroeletricidade do PVDF foi primeiramente especulada por NAKAMURA & WADA<sup>1</sup> e BERGMAN et al<sup>2</sup> em 1971. Desde então, várias experiências confirmam a existência da ferroeletricidade, em particular as curvas de histerese do coeficiente piezoelétrico e da absorção infra-vermelha contra o campo elétrico. Materiais ferroelétricos normalmente têm uma transição de fase (transição de Curie) em que a polarização é perdida através da transição ordem-desordem e o material torna-se paraelétrico. Tais transições não são observadas para o PVDF, e é geralmente acreditado que esta transição permaneça acima do ponto de fusão<sup>3</sup>. Tais transições têm sido observadas em vários copolímeros de fluoreto de vinilideno com trifluoretileno<sup>3,4,5</sup>.

Essas transições ocorrem sobre uma ampla faixa de temperatura e é caracterizada pela mudança no espaçamento da rede, anomalias na constante dielétrica e o desaparecimento da polarização remanescente e da piezoeletricidade<sup>4</sup>.

Quando uma função degrau de tensão  $V(t) = V_0$ . S(t) é aplicada em um

dielétrico, a corrente de absorção dielétrica decresce com o tempo aproximadamente da forma t<sup>-n</sup>, e geralmente<sup>6,7,8</sup> obedece o Princípio da Superposição Linear(PSL)<sup>9</sup>. A corrente de absorção dielétrica de descarga é a imagem da corrente de carga (p/ t → ∞) a menos da corrente ôhmica.

Entretanto, em copolímeros de VDF-TrFE com vários conteúdos de comonômeros, a corrente de descarga apresenta, em temperaturas superiores à de Curie, isto é, na fase paraelétrica, um pico anômalo de corrente que difere de sua fase ferroelétrica, onde a corrente de descarga respeita o PSL<sup>9</sup>.

O objetivo deste trabalho é explicar a origem desse pico anômalo de corrente. Um modelo foi elaborado baseado na migração de cargas de espaço, em presença de armadilhas, que pode ser responsável pelo aparecimento do pico de corrente, e que estaria superposta à corrente de descarga de absorção dielétrica ordinária. A partir dos resultados obtidos da aplicação do modelo, podemos inferir alguns parâmetros, tais como: a mobilidade dos portadores, densidade volumétrica de carga e o campo elétrico como função da posição no interior da amostra.

#### 1.1 ESTRUTURA DO PVDF.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), conhecido também por  $PVF_2$ , é um polímero semicristalino cuja cadeia macromolecular consiste da repetição de unidades monoméricas (  $- CH_2 - CF_2 - )$ , chegando a ter duas mil unidades repetidas, que dá um comprimento médio de aproximadamente 0,5  $\mu$ m<sup>10</sup>. Para cada unidade monomérica, o momento de dipolo é igual a 7,56. 10<sup>-28</sup> C. cm que equivale a 2,27 Debye.

O PVDF é um polímero semicristalino formado de cristais lamelares embebidos em uma região amorfa. A percentagem cristalina de uma lamela fica em torno de  $50\%^{11}$ . A espessura e o comprimento de uma lamela são respectivamente, 100 Å e 100 µm.

2

#### 1.1.1 - Configuração

A configuração se refere às características estruturais de uma macromolécula que podem ser alteradas somente pela quebra e pela formação de ligações químicas. Ocorrem irregularidades ocasionais como ramificações, encadeamento cabeça-cabeça ( ...  $- CH_2 - CF_2 - CF_2 - CH_2 - ...$  ) ou cauda-cauda (...  $- CH_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - ...$ ) ou cauda-cauda (...  $- CH_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - ...$ ) imitando a cristalinidade do polímero. Estes são tratados como defeitos que ocorrem durante a síntese numa percentagem de 3 a 5%<sup>12</sup>, que são em efeito, imutáveis após a polarização.

#### 1.1.2 - Conformação

A conformação local numa cadeia é definida por arranjos espaciais no posicionamento entre três ligações carbono-carbono sucessivas. Podendo ser mudadas por uma rotação de parte da cadeia em torno de uma ligação química simples (sem quebrá-la). As conformações se apresentam nas formas: planar ziguezague (TT), e não planares TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup>, e T<sub>3</sub>G<sup>+</sup>T<sub>3</sub>G<sup>-</sup> (T = Trans e G = Gauche). Os dados moleculares são mostrados na tabela (Tab. I) e os esquemas das configurações moleculares, na figura (Fig. 1.1).

Tabela I - Momento dipolar por monômero para as configurações

		~	
nlanares	e	nao	nianares.
presses ec	-		promot out

Conformação	ТТ	TG⁺TG-	T₃G⁺T₃G⁻
momento dipolar médio por monô-	p <sub>⊥</sub> = 4. 10 <sup>-30</sup>	$p_{\perp} = 4. \ 10^{-30}$	p <sub>⊥</sub> = 7. 10 <sup>-30</sup>
meros (C.m)	p, = 0	$p_{\mu} = 3,4.\ 10^{-30}$	$p_{\mu} = 3,4.\ 10^{-30}$

3



1: conf. trans(T) 2: conf. gauche(G) 3: conf. gauche'(G')



Conformação TT (ziguezague planar)

Conformação TG<sup>+</sup> TG<sup>-</sup> (não planar)

Conformação

T<sub>3</sub>G<sup>+</sup>T<sub>3</sub>G<sup>-</sup> (não planar)

Figura 1.1 - Esquemas das conformações moleculares TT, TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup>, T<sub>3</sub>G<sup>+</sup>T<sub>3</sub>G<sup>-</sup>.

A conformação trans tambem chamada ziguezague planar é a que apresenta energia mínima para uma seção isolada de uma cadeia de hidrocarbono. A energia da forma trans é cerca de 0.8 kcal/mol menor que a forma gauche.

O PVDF se apresenta em quatro estruturas cristalinas distintas, identificadas como fases  $\alpha$  (ou fase II),  $\beta$  (I),  $\gamma$  (III) e  $\delta$  (IV). A fase  $\alpha$  é a mais comum e a partir dela pode-se obter as outras três através de um tratamento termo-mecânico ou puramente elétrico.

A fase cristalina do PVDF ( $\alpha e \delta$ ) apresenta uma morfologia formada por esferulitos<sup>13</sup>, como mostra a Fig. 1.2. A morfologia da conformação  $\beta$ , obtida através do estiramento mecânico da conformação  $\alpha$ , consiste provavelmente de um empacotamento de lamelas de tal maneira que as cadeias moleculares se orientam paralelamente à direção de estiramento<sup>14</sup>, como o esquema da figura (Fig. 1.3).



Fig. 1.2 - Esquema de um esferulito composto de lamelas cristalinas separadas por regiões amorfas.



Fig. 1.3 - Esquema de empacotamento molecular e a disposição das lamelas em filmes de PVDF-β. As setas indicam os dipolos orientados.

#### 1.1.2.1 - O <u>PVDF- $\alpha$ </u>

O cristal como um todo é não polar, a unidade celular consiste de duas cadeias de conformação TG\*TG<sup>-</sup> distorcidos ( $T = 179^{\circ}$  e  $G = 45^{\circ}$ )<sup>15</sup> de forma helicoidal, cujas componentes dipolares normais ao eixo da cadeia são antiparalelos, assim neutralizando cada um ao outro. A densidade média cristalina desta fase é de 1,92 g/cm<sup>3</sup> e a temperatura de fusão é de 170° C, o momento dipolar normal à cadeia é 4,0.  $10^{-30}$  C. m, e ao longo dela é de 3,4.  $10^{-30}$  C. m. Estudos de espectroscopias infravermelha e Raman<sup>16</sup>, estudos de raio-X<sup>17</sup>, determinaram ser uma célula unitária ortorrômbica com parâmetro de rede igual a: a = 4,96 Å, b = 9,64 Å e c = 4,62 Å, conforme mostra a figura (Fig. 1.4).



Fig. 1.4 - a) Rede do PVDF-α<sup>18</sup>; b) projeção da rede na conformação TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup>;
c) cadeia molecular.

1.1.2.2 - <u>O</u> <u>PVDF-B</u>

A fase  $\beta$  é a fase mais polar e é obtida a partir de um processo de

estiramento mecânico isotérmico de filmes com fase  $\alpha^{13}$ , apresentando características piezoelétricas e piroelétricas após polarização por campo elétrico. Sua célula unitária consiste de duas cadeias todas trans empacotadas com os dipolos apontados na mesma direção, a cadeia polimérica apresenta uma conformação planar ziguezague, com ligeiras deflexões de um ângulo médio de 7º dos grupos —CH<sub>2</sub> em relação a estrutura plana, conforme mostra a figura (Fig. 1.5), este desvio é devido ao fato de que o raio de Van der Waals dos átomos de fluor serem grandes ( aproximadamente 2,7 Å) comparados com a distância ao logo da cadeia ultrapassado o parâmetro de rede ( c = 2,56 Å)<sup>20</sup>.



Fig. 1.5 - a) Rede elementar do PVDF- $\beta^{18}$ ; b) cadeia na conformação planar ziguezague.

Todas as cadeias são orientadas essencialmente paralelas ao eixo c da célula unitária com os dipolos apontados na mesma direção, resultando um cristal não centrosimétrico. A componente do momento de dipolo paralelo ao eixo b vale 2,21 D.

A célula unitária é ortorrômbica com parâmetros de rede iguais a: a = 8,58 Å, b = 4,91 Å e c = 2,56 Å. Esta célula unitária deixa de ser hexagonal por uma diferença de 1% nas dimensões. Por isto, ocasionalmente é chamada de pseudohexagonal. Sua densidade é de 1,97 g/cm<sup>3</sup>, e os momentos de dipolos orientam-se perpendicularmente às cadeias e valem 7,0.  $10^{-30}$  C. m, como mostra a figura (fig. 1.5)<sup>18</sup>.

1.1.2.3 - <u>Ο</u> <u>PVDF-</u>γ

A fase  $\gamma$  é uma fase não planar e foi considerada por muito tempo como sendo uma mistura de fases  $\alpha \in \beta^{21}$ . TAKAHASHI & TADOKORO<sup>21</sup> apresentaram um trabalho indicando ser uma conformação  $T_3G^+T_3G^-$  onde as cadeias moleculares são empacotadas de maneira não centro-simétrica, sendo também um cristal polar. Sua célula unitária é monoclínica, tem as mesmas dimensões da base da fase  $\alpha$ , seus parâmetros de rede são iguais a: a = 4,96 Å, b = 9,23 Å, c = 9,23 Å e o ângulo  $\beta$  = 92,9°. Sua densidade cristalina vale 1,95 g/cm<sup>3</sup>, como mostra a figura (Fig.1.6).



Fig.1.6 - Célula unitária do PVDF na fase  $\gamma^{18}$ .

1.1.2.4 - <u>Ο</u> <u>PVDF-δ</u>

É uma fase polar e diferencia da fase  $\alpha$  na rotação de grupos polares no interior da célula unitária, tornando-o um cristal polar, essa transformação se faz pela aplicação de um campo elétrico<sup>22, 23</sup>, que provoca a rotação dos dipolos, que ao invés de serem anti-paralelos se tornam cooperativos, e se somam, resultando um momento dipolar de 1,3 Debye, por célula unitária, como mostra a figura (Fig. 1.7)<sup>18</sup>.



Fig. 1.7 - Célula unitária do PVDF na forma  $\delta^{18}$ .

## 1.2 - O COPOLÍMERO P( VDF/TrFE )

Os filmes de PVDF- $\beta$  alcançam elevados coeficientes piezoelétricos, sendo ele considerado um material de alto potencial em fabricação de dispositivos eletroacústicos. Entretanto para algumas aplicações se faz necessário aumentar o

9

acoplamento eletromecânico do PVDF. Um exemplo é a aplicação em cápsulas receptoras de microfone, onde o sinal acústico gerado é baixo. Para resolver este problema tecnológico, vários copolímeros de PVDF foram pesquisados com o objetivo de melhorar o fator de acoplamento eletro-mecânico, conservando as propriedades piezoelétricas do PVDF- $\beta$ . Entre eles está o fluoreto de vinilideno / trifluoretileno, (VDF/TrFE). Estes copolímeros são constituídos de uma seqüência aleatória de unidades monoméricas ( $-CH_2 - CF_2 - )$  e ( $-CHF - CF_2 - )$  em uma cadeia molécular.

Os copolímeros VDF-TrFE admitem uma conformação trans ou trans-like na região cristalina em uma composição molar de 12.5% a 85% de VDF. YAGI et al<sup>24</sup> observaram por espectroscopia de infra-vermelho, que a forma cristalina dos copolímeros VDF/TrFE mudam da forma  $\beta$  para a forma  $\alpha$  entre um conteúdo molar 85% para 90% de VDF.

A forma cristalina dos copolimeros VDF-TrFE pode ser classificada em três partes: (1) conformação TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup> (forma α) no PVDF e no copolimero com mais de 90% (molar) de VDF; (2) conformação trans ou trans-like (forma β ou β-like) em copolimeros de 12,5% a 85% (molar) de VDF; (3) conformação helicoidal, originada da cão da conformação trans na região cristalina do P(TrFE).

A forma cristalina  $\alpha \in \beta$  do PVDF pode ser transformada uma em outra por um tratamento térmico apropriado. Entretanto, o P(VDF/TrFE) (12,5% a 85% molar de VDF) mostra que a forma cristalina  $\beta$  não se transforma em  $\alpha$  por qualquer tratamento térmico.

Os copolímeros de VDF-TrFE são ferroelétricos e sofrem uma transição de fase ferro-paraelétrica bem abaixo do ponto de fusão. A transição tem um comportamento de primeira ordem para copolímeros de razão molar compreendidas entre 20 e 50% de TrFE.

TASHIRO et al<sup>24</sup> pesquisaram a mudança da estrutura cristalina que ocorre na transição de fase ferro-paraelétrica em copolímeros de VDF-TrFE por difração de raio-X e espectroscopia de infravermelho e Raman. A transição envolve uma mudança na conformação entre a forma estendida trans ziguezague (fase ferroelétrica) e a forma contraida gauche constituida pela combinação de isômeros rotacionais TG<sup>+</sup>, TG<sup>-</sup>,  $T_3G^+$  e  $T_3G^-$  (fase paraelétrica).

Estudos estruturais, realizados por LOVINGER et al<sup>26</sup>, com o copolímero VDF/TrFE de razão molar 52/48 mostraram que este exibe duas fases cristalinas antes da transição ferro-paraelétrica. Uma delas apresenta um empacotamento similar de cadeias polares trans-planar, e outra um empacotamento hexagonal de moléculas de forma helicoidal 3/1 (não polar). Acima da temperatura de Curie (transição ferro-paraelétrica), somente a conformação desordenada helicoidal 3/1 foi detetada.

## CAPÍTULO II

#### CARGA ESPACIAL EM POLÍMEROS

Há evidências de que a presença de carga espacial no PVDF desempenha um papel importante no comportamento piro e piezoelétrico deste polímero<sup>27-30</sup>. O mesmo pode ocorrer em seus copolímeros tais como o  $P(VDF/TrFE)^{31}$ , que possuem propriedades piro e piezoelétricas similares àqueles apresentadas pelo PVDF- $\beta$ . Além do PVDF, o efeito de carga espacial tem sido estudado em vários polímeros, tais como o PTFE, FEP, e o PET.

Veremos neste capítulo, as principais fontes da condução não-ôhmica, devido ao movimento de elétrons e buracos e ao movimento de ions em materiais isolantes. Veremos, também, a contribuição da carga espacial para o efeito piezoelétrico em filmes ferroelétricos.

#### 2.1 - A IMPORTÂNCIA DA CARGA ESPACIAL EM ELETRETOS

Certos polímeros são capazes de armazenar cargas elétricas por longo períodos de tempo. As cargas armazenadas podem ser cargas reais, cargas de polarização ou uma combinação de ambas. As cargas reais freqüentemente consistem de camadas de carga, positivas ou negativas, capturadas próximo à superfície do polímero (cargas superficiais) ou de uma nuvem de cargas armazenadas no volume do material (cargas de volume). Em alguns casos, as cargas de volume e de superfície estão simultaneamente presentes. Cargas reais podem também ser deslocadas ao longo das moléculas poliméricas ou domínios estruturais existentes nos filmes, assemelhando-se a uma polarização dipolar. A polarização de uma amostra consiste de um alinhamento congelado de dipolos que pode ser uniforme ou não uniforme no volume do material. As cargas espaciais correspondem às cargas reais livres.

Os materiais poliméricos carregados permanentemente, ou com um tempo de relaxação muito longo, são freqüentemente referidos como eletretos. Os polímeros podem ser carregados por vários métodos. O carregamento controlado é obtido pela aplicação de um campo elétrico em temperaturas elevadas, por descarga corona ou por irradiação de elétrons. Os eletretos têm sido utilizados em uma grande variedade de aplicações nas áreas industrial, biológica e médica.

Microfones de eletretos são usados convencionalmente em gravadores, fones de ouvido, e em dosímetros de ruído. Uma interessante pesquisa para a aplicação do microfone de eletretos está na detecção da poluição do ar<sup>32</sup>. Aplicações de eletretos poliméricos de grande potencial para o futuro estão no campo médico e biológico. Sabe-se que as paredes dos vasos sangüíneos e os ossos humanos têm as propriedades de um eletreto<sup>33</sup>. Entretanto, não é surpreendente que seja possível aperfeiçoar a compatibilidade de polímeros com o sangue pela deposição de cargas negativas<sup>34</sup>. Eletretos de Teflon (PTFE) colocados em contato com ossos de animais *in vivo* causam uma aceleração no crescimento de calos, necessário para cicatrizar fraturas<sup>35</sup>.

As cargas espaciais têm um papel crucial no comportamento elétrico de materiais isolantes. Contribuem para a polarização e modificam o campo elétrico local durante processos de carga e, portanto, dão origem a regiões heterogêneas, e podem contribuir para propriedades piro e piezoelétrica dos eletretos.

#### 2.2 - CONDUTIVIDADE IÔNICA E ELETRÔNICA

Muitos pesquisadores têm sugerido que polímeros relativamente puros, onde o

mecanismo de condução é predominantemente eletrônico, podem ser tratados como semi-condutores fazendo uma modificação no modelo de banda de energia. Entretanto, outros cientistas acreditam que a maioria dos polímeros não conjugados apresentam condução iônica. Nos polímeros, elétrons e íons contribuem para a condutividade total, entretanto em um dado caso provavelmente um tipo de condutividade predominará.

A condução no poli(etileno teraftalato) (PET) tem sido muito estudada, mas há uma relativa divisão entre aqueles que atribuem sua condutividade aos ions e aqueles que acreditam nos processos eletrônicos. Provavelmente ambos os tipos de condutividade estão envolvidos. O mecanismo iônico predominando a baixos campos e altas temperaturas, e os processos eletrônicos contribuindo significativamente em campos altos.

O armazenamento de cargas nos dielétricos, cuja condutividade é predominantemente eletrônica, ocorre devido à presença de estados de armadilhas que são capazes de reter elétrons e buracos por um longo período de tempo. Armadilhas em polímeros interpretadas em termos da modificação no modelo de banda de energia estão mostradas na figura (Fig 2.1)<sup>36</sup>.

De acordo com esse modelo, as armadilhas são estados localizados e separados dessas, há os estados deslocalizados, também referido como estados estendidos, que estão situados próximos do fundo da banda de condução e no topo da banda de valência (Fig. 2.1).

Os processos eletrônicos não-ôhmicos, caracterizados pela não linearidade da curva corrente x voltagem, podem ter como suas possíveis fontes<sup>37</sup> a emissão Schottky-Richardson, o efeito Poole-Frenkel e a emissão Fowler-Nordheim (tunelamento). Essas fontes estão ilustradas na figura (Fig. 2.2). Pode se notar que no efeito Schottky-Richardson e no efeito Poole-Frenkel as curvas log (J) x  $E^{0.5}$ são lineares, entretanto, a inclinação para o caso Poole-Frenkel, que envolve a separação elétron-buraco dentro do volume, é duas vezes mais inclinado que o caso Schottky que é devido à diminuição da barreira do potencial de superfície pela aplicação do campo elétrico. Se um intenso campo for aplicado de modo que, no caso Schottky, a barreira de potencial seja suficientemente fina, poderá ocorrer o tunelamento de elétrons. Isso é chamado de emissão Fowler-Nordheim. A curva tem uma dependência linear de log ( $J/E^{0.5}$ ) x  $E^{-1}$ .



Figura 2.1 - (a) Modelo de banda de energia para um polímero; Te - armadilhas de elétrons, Th - armadilhas de buracos. (b) Densidade de estado para um polímero; estados localizados (armadilhas) estão hachurados; E<sub>c</sub> e E<sub>v</sub> - mobilidade de bordas. 15



Fig. 2.2 - Típico teste do efeito e a Interpretação Física de três importantes processos eletrônicos não-ôhmico.

Os processos iônicos não-ôhmicos podem ter como suas possíveis fontes<sup>37</sup> a teoria da razão modificada de Stern-Eyring, a teoria Onsager e a condução limitada pela carga espacial. Essas fontes estão ilustradas na figura (Fig. 2.3). Na teoria da razão, um ion encontra uma barreira menor no sentido do campo que no sentido oposto para se difundir.

A presença de umidade pode aumentar a condutividade dos polímeros por mais de seis décadas em alguns casos. A umidade tem dois importantes efeitos. Em baixa concentração ela contribui com portadores de carga pela própria dissociação e em altas concentrações ela aumenta a dissociação de outras espécies de íons presentes. Na teoria de Onsager, o campo elétrico retarda a recombinação produzindo uma elevação na curva log  $\sigma$  x log E. O campo elétrico tende a separar os ions antes da recombinação, aumentando a dissociação. O efeito Onsager se faz também presente em processos de criação de pares por radiação ionizante, influenciando a fotocorrente<sup>38</sup>.

Um efeito típico da condução limitada pela carga espacial é a redução da intensidade do campo no interior da amostra e o aumento deste próximo aos eletrodos. A curva é linear no gráfico J.b x V/b.



Fig. 2.3 - Típico teste do efeito e a Interpretação Física de três importantes processos iônicos não-ôhmico.

#### 2.3 - POLARIZAÇÃO EM FILMES FERROELÉTRICOS

O processo de polarização, em geral, consiste de aplicar um campo elétrico a

uma dada temperatura por um certo periodo de tempo. Estes parâmetros podem ser escolhidos apropriadamente de acordo com o mecanismo pela qual o material será polarizado.

Um material pode ser definido como ferroelétrico quando a relação entre a polarização P e o campo elétrico E não é linear, isto é, o material pode ser espontaneamente polarizado na ausência de campo. A figura (Fig. 2.4) mostra o ciclo de histerese do deslocamento elétrico contra o campo elétrico. Os pontos A e B são as configurações estáveis para E = 0 e representam a polarização remanescente  $P_r$ . Os pontos C e C' definem o campo coercivo  $E_c$ , o campo externo que deve ser exercido para inverter a polarização espontânea. A polarização espontânea ou de saturação P, é encontrada pela extrapolação da inclinação do deslocamento dielétrico em altos campos voltando para o campo zero.



Fig. 2.4 - Curva de histerese do deslocamento contra o campo elétrico.

No PVDF a polarização remanescente é tipicamente 50 - 70  $mC/m^2$ , e o campo coercivo é 0,3 - 0.6 MV/cm, dependendo da orientação do filme e da estrutura

cristalina<sup>39</sup>. A polarização remanescente começa a crescer em uma nova direção somente após todos os dipolos serem revertidos sob campo<sup>40</sup>.

Foi observado por WOMES, BIHLER & EISENMENGER<sup>40</sup> que a orientação de dipolos e sua estabilização são processos diferentes que ocorrem em diferentes escalas de tempo. A estabilização não é uma propriedade intrínseca do sistema de dipolos mas, por exemplo pode ser descrita por um modelo onde a polarização remanescente é fixada por cargas capturadas na fronteira dos cristalitos. As cargas são capturadas pelas extremidades dos dipolos na superfície dos cristalitos polares, conforme mostra a figura (Fig. 2.5)<sup>40</sup>.



Fig. 2.5 - Modelo de cargas capturadas. As cargas são capturadas na superfície dos cristalitos nas fronteiras da zona de polarização estabilizando a orientação dos momentos de dipolos cristalinos.

Dentro dessa estrutura, em filmes não polarizados, os dipolos alinham-se sob a ação de um campo externo, mas se rearranjam após a remoção do campo se eles não estiverem estabilizados por cargas capturadas. Assim, dois diferentes sistemas dipolares atuam em paralelo. Um sistema dipolar pode ser rapidamente orientado. Estes dipolos podem ser atribuídos aos cristalitos, que não são fixados em sua direção, ou às cadeias dipolares amorfas. Eles têm uma distribuição aleatória de orientação. Os dipolos, que formam uma polarização remanescente, pertencem ao segundo sistema dipolar. Eles estão orientados por cargas capturadas.

# 2.4 - <u>CONTRIBUIÇÃO DA CARGA ESPACIAL PARA O EFEITO PIEZOELÉTRICO EM</u> <u>FILMES FERROELÉTRICOS.</u>

A atividade piezoelétrica e piroelétrica é bem explicada (BROADHUST & DAVIS, 1980<sup>10</sup>; DAVIES, 1981<sup>41</sup>; WADA & HAYAKAWA, 1981<sup>42</sup>, TASHIRO et al.,1981<sup>43</sup>) por um modelo, assumindo que o cristal consiste de lamelas dispersas em um líquido amorfo. As cargas moleculares permanecem alinhadas desde que seus momentos dipolares sejam paralelos, e que uma certa quantidade de carga real seja capturada na interface cristalina-amorfa normal ao momento do cristal. Se estes assumem diferentes coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade para a parte cristalina e para a amostra como um todo, uma mudança nas dimensões da espessura da amostra obviamente causará uma mudança na carga do eletrodo ou da voltagem. Isto contribui para a atividade piezoelétrica.

Um intenso efeito piezoelétrico foi descoberto no PVDF em 1969 por KAWAI<sup>44</sup>. Mais tarde foi verificada uma histerese de polarização e de piezoeletricidade em amostras de PVDF sujeitas a um campo cíclico entre grandes valores positivos e negativos (TAMURA et al., 1974, 1977)<sup>45, 46</sup>.

É comumente aceito que a origem do alto coeficiente piezoelétrico no PVDF é oriundo da fase  $\beta$  do material. A maior parte da resposta piezoelétrica é devido às cargas na densidade de momento de dipolo dos cristalitos orientados. O momento de dipolo dos cristalitos pode ser permanentemente orientado pela aplicação de um alto campo elétrico em filmes de PVDF. Estas e outras propriedades indicam que o PVDF é um material altamente ferroelétrico.

O interesse científico no PVDF se deve ao fato de ser ele o primeiro polímero que conjumina à orientação cooperativa de dipolos, efeitos de cargas espaciais na construção de propriedades como piezo e piroeletricidade. A origem das cargas espaciais que contribuem às atividades piro e piezoelétrica, não é ainda bem compreendida.

Um modelo elaborado por WOMES, BIHLER & EISENMENGER<sup>40</sup> mostra que os dipolos cristalinos orientados são fixados em suas orientações pelo campo de cargas capturadas. As armadilhas são associadas com a orientação dipolar desde que eles sejam atribuídos a fins de dipolos na superfície dos cristalitos polares.

A enorme estabilidade da polarização no PVDF aparece como o resultado das interações ferroelétricas cooperativas entre dipolos nos cristalitos e cargas capturadas nas superfícies dos cristalitos.

## CAPÍTULO III

#### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Descreveremos, neste capítulo, o sistema de medidas empregado e o procedimento de como as amostras de P(VDF-TrFE), utilizadas neste trabalho, foram obtidas. Veremos, também, como foi feito o controle da umidade ambiente em que se encontrava a amostra durante a realização dos experimentos.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras do copolímero VDF-TrFE de razão molar 60/40, usadas nas medidas elétricas, foram obtidas através de grãos de resina fabricados pela companhia francesa ATOCHEM. Utilizamos uma prensa hidráulica constituída de duas placas de aço inox devidamente retificadas, contendo em seu interior resistências elétricas responsáveis pelo aquecimento. A temperatura de trabalho foi de 200° C, esta foi monitorada por meio de um controlador de potência.

Cinco grãos da resina foram colocados entre duas folhas de alumínio para evitar que os filmes ficassem colados nas placas da prensa. Aplicamos, então, um peso equivalente a 1,3 x 10<sup>5</sup> N durante 30 segundos. Os filmes assim obtidos foram resfriados à temperatura ambiente, e em seguida separados das folhas de papel alumínio. As amostras eram circulares com aproximadamente quatro centímetros de diâmetro e 55  $\mu$ m de espessura. Eletrodos, de geometria retangular (1,2 x 2,5 cm), foram evaporados em ambas as faces por deposição de alumínio sob alto vácuo.

#### 3.3 SISTEMA DE MEDIDAS

Utilizamos, neste trabalho, uma montagem experimental em circuito fechado. As medidas foram realizadas sob a condição de campo elétrico aplicado e a de curtocircuito. O propósito é analisarmos o comportamento da corrente elétrica com o tempo nos copolímeros de VDF-TrFE. As amostras foram colocadas no interior de uma estufa permitindo a realização de medidas elétricas no vácuo e em ambientes de umidade controlada.

Os processos de aquecimento são controlados por um microcomputador que regula a potência fornecida à estufa. Isto é feito via um controlador de potência que é conectado com as resistências fixadas nas paredes da estufa.



Fig. 3.1 - O esquema do sistema de medidas
O microcomputador tem também a função de coletar e armazenar dados obtidos durante o experimento, tais como: a corrente elétrica registrada pelo eletrômetro, tempo de medida e a temperatura em cada instante.

O sistema de medidas está esquematizado na figura (Fig. 3.1). Os componentes do sistema serão descritos a seguir.

3.3.1 A ESTUFA



Fig. 3.2 - Arranjo esquemático da estufa

A estufa mostrada na figura (Fig. 3.2) é composta de uma cúpula e de uma base. A base, esquematizada na figura (Fig. 3.3), é constituida de (a) uma abertura que permite a realização de vácuo, (b) dois conectores tipo UHF para fazer ligações com o eletrômetro e com a fonte de tensão, (c) uma entrada para o termopar, (d) um eletrodo inferior, que serve como base para amostra, e um outro superior. A cúpula (Fig. 3.4) é constituída de (a) quatro resistências de 200 Watt cada, com saída 'ateral tipo UHF para 220 V, (b) e duas válvulas, sendo uma para controlar a umidade e a outra servindo para a entrada de gases.



Fig. 3.3 - A base da estufa



Fig. 3.4 - A Cúpula da estufa

### 3.3.2 A FONTE DE TENSÃO

Para medidas sob campo aplicado utilizamos uma fonte de tensão DC fabricada pela companhia americana JOHN FLUKE MFG. CO. INC., fornecendo uma saída de até 10<sup>5</sup> Volts.

### 3.3.3 MEDIDOR DE CORRENTE

Usamos como amperímetro um eletrômetro fabricado pela KEITHLEY Instruments, modelo 610C que pode medir correntes desde a ordem de 10<sup>-15</sup> A até cerca de 10 A.

# 3.3.4 SISTEMA DE VÁCUO

O sistema de vácuo, esquematizado na figura (Fig. 3.5) é constituído basicamente por uma bomba mecânica rotativa, e uma bomba difusora.



A		BOMBA DIFUSORA
B	-	BOMBA DE VÁCUO MECÂNICA
C		TRANSFORMADOR DE ENTRADA
D	-	SAÍDA PARA O SISTEMA
E	-	PAINEL DE CONTROLE

Fig. 3.5 - Arranjo esquemático da bomba de vácuo.

# 3.3.5 SISTEMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS

O processo de aquecimento é controlado por um microcomputador Apple II -Plus, de fabricação nacional, con configuração mínima de 48 k bytes de memória RAM. O controle é feito por meio de uma placa interfacial constituída de um multiplexador de entrada analógica, um conversor analógico/digital, um temporizador, um seletor de funções e um acionador de carga.

Todas as seqüências de operações são realizadas pelo microcomputador em tempo real, auxiliado por circuitos e por programas<sup>47</sup> especialmente elaborados para esta finalidade.

Além do controle da temperatura da estufa, é realizada a aquisição de da leitura de corrente medida no sistema. Estes valores são obtidos sincronizadamente e armazenados em disquetes.

### 3.3.6 CONTROLE DA UMIDADE

Quando um líquido é colocado em um recipiente fechado, este evaporará parcialmente estabelecendo uma pressão de vapor acima do líquido. A pressão estabelecida dependerá da temperatura do líquido, e será constante a uma dada temperatura. O fenômeno é facilmente explicado em termos da teoría cinética. As moléculas dentro do líquido não possuem a mesma velocidade, em uma dada temperatura, mas uma faixa de velocidade (de zero a altas velocidades).

Quando certas moléculas dentro do líquido se deslocam em direção à superfície, possuem energia cinética suficiente para superar as grandes forças de atração do restante das moléculas, elas escapam da superfície e se estabelece uma pressão de vapor. O processo não segue indefinidamente, algumas moléculas na fase gasosa podem colidir com a superfície e, então, serão recapturadas pelo líquido. Quando a razão de escape do líquido começa a se igualar com a razão das moléculas que retornam ao líquido, um equilíbrio é estabelecido e a pressão permanece constante enquanto a temperatura permanecer constante. Esta pressão de vapor constante é denominada de pressão de vapor saturado. Uma solução aquosa em contato com um excesso de uma determinada fase sólida, em uma dada temperatura, manterá a umidade constante em um espaço fechado. A tabela (Tab. II) [STOKES AND ROBINSON (1949)]<sup>48</sup> mostra alguns sais convenientes para este propósito e suas correspondentes umidades relativas. Aqui a umidade relativa é o quociente da pressão parcial de vapor de água no ar pela pressão de vapor de água saturada, numa mesma temperatura.

Fase	Temperatura	Umidade
sólida	(°C)	% UR
NaCl	30	75
NaBr	30	56
KBr	30	85
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	43

Tab. II - Umidade relativa fornecida por alguns sais.

Em nossas medidas, colocamos a solução saturada em uma dessecadora e a interligamos com a estufa. Deixamos o sistema em repouso por dois dias para que o equilíbrio fosse estabelecido. Presumimos que neste intervalo de tempo a amostra, contida na estufa, tenha alcançado o equilíbrio com o ambiente (interior da estufa) absorvendo ou liberando moléculas de água. A umidade foi monitorada por um higrômetro colocado dentro da dessecadora.

# CAPÍTULO IV

## CORRENTE DE CARGA E DESCARGA EM COPOLÍMEROS DE P(VDF-TrFE)

# 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo discutiremos o comportamento da curva de corrente contra o tempo em medidas de carga e descarga da absorção dielétrica, bem como o efeito da carga de espaço no interior de um filme isolante.

Analisaremos o comportamento das medidas de descarga, realizadas em P(VDF/TrFE) nas fases ferroelétrica e paraelétrica. Na fase ferroelétrica há um comportamento previsto pelos modelos aplicáveis a dielétricos em geral. Entretanto, na fase paraelétrica observa-se uma corrente anômala, caracterizada por um pico de corrente, ausente em medidas de descarga obtidas na fase ferroelétrica.

Elaboramos um modelo que procura explicar o aparecimento do pico de corrente. Supomos que a carga espacial não saia da amostra sob efeito de campo elétrico, mas fica preferivelmente presas em armadilhas de superfície durante os processos de carga. Curto-circuitando a amostra, portadores de carga se movem em direção ao seu interior por repulsão Coulombiana estabelecida pela densidade de carga existente na superfície. O deslocamento dos portadores pode gerar um pico de corrente.

# 4.2 MEDIDAS DE CARGA E DESCARGA EM DIELÉTRICOS

A ciência da eletricidade é um típico produto do pensamento e da investigação científica que se formou e se estruturou na Europa entre os séculos XVI e XIX. Os estudos da eletricidade começou a se desenvolver nos fins do século XVII e, especialmente, no século seguinte. Datam desta época os primeiros trabalhos sobre a eletricidade estática. Entretanto, neste período da ciência pouca atenção foi dada aos estudos das propriedades de materiais isolantes elétricos, até que Faraday em 1837 publicou os primeiros resultados quantitativos com estes materiais, os quais ele chamou de dielétricos.

Maxwell chamou de dielétricos materiais que apresentam, simultaneamente, os fenômenos de condução e de indução (deslocamento elétrico). Distinguiu-o pois, com clareza, do isolante perfeito, onde nenhuma condução pode existir, e do condutor perfeito, que nenhuma indução (corrente de deslocamento) pode atravessar.

Algumas propriedades elétricas dos materiais dielétricos podem ser estudadas observando o comportamento da corrente elétrica em função do tempo quando uma fatia do material é submetida a um campo elétrico. Um circuito empregado em medidas de carga e descarga está esquematizado na figura (Fig. 4.1), onde  $El_1 e El_2$ são os eletrodos. Nesta configuração formam um capacitor de placas planas paralelas. D é a fatia do material dielétrico cuja espessura l é muito menor que as dimensões da superfície dos eletrodos.

A corrente elétrica que atravessa um dielétrico perfeito caracterizado pela condutividade  $\sigma$  e pela constante dielétrica  $\epsilon$ , é dada por

$$I(t) = A.\sigma.V(t)/1 + (\epsilon. A/1). dV(t)/dt$$
 (4.1)

onde A é a área do eletrodo e l a espessura da amostra. O primeiro termo do lado esquerdo da equação representa a corrente de condução, a única corrente existente nos condutores; e o segundo termo, a corrente de deslocamento, a única corrente que atravessa um isolante perfeito.



Fig. 4.1 - Circuito utilizado em medidas de carga e descarga.
V(t) é a fonte de tensão, C é uma chave reverssível, El<sub>1</sub> e El<sub>2</sub>
são os eletrodos, D é o dielétrico e A, o Eletrômetro.

Entretanto, nos dielétricos reais os fenômenos se afastam da simplicidade indicada apresentando um comportamento diferente. Quando uma tensão  $V_0$  é aplicada em um condensador plano, preenchido com um dielétrico, surge uma corrente de carga que decai com o tempo até que um valor constante ( $V_0/R$ ) seja atingido (R é a resistência da amostra). A curva corrente-tempo pode ser considerada como a superposição de dois termos: uma corrente ôhmica e uma corrente transiente de carga.

A corrente transiente, denominada corrente de absorção dielétrica, pode ter o

SERVIÇO DE LIBERGARA E COLONANÇÃO - POST

valor inicial, dependendo do material, muito maior que a corrente ôhmica.

Ligando o sistema (Fig. 4.1) à terra, conectando a chave C na posição 2, após o processo de carga, obtém-se a corrente de absorção dielétrica de descarga que é a imagem perfeita da corrente de carga para tempos de carga  $t_c \rightarrow \infty$ . Os processos de carga e descarga estão esquematizados na figura (Fig. 4.2).



Fig. 4.2 - Esquema das curvas da corrente de carga ( $I_c$ ) e descarga ( $I_d$ ). A corrente de carga transiente decai até atingir uma corrente ohmica ( $V_o/R$ ). O curto-circuito foi realizado no instante t<sub>o</sub>.

A origem da corrente de absorção dielétrica é ainda um assunto de muita controvérsia nas literaturas e um certo número de mecanismos têm sido proposto<sup>49</sup>, os mais importantes são: a) relaxação dipolar

b) tunelamento de carga dos eletrodos para armadilhas vazias

c) injeção de cargas levando ao efeito de aprisionamento de cargas espaciais

d) polarização dos eletrodos

e) flexibilidade das cadeias poliméricas<sup>50</sup>.

Em muitos casos se observa que a corrente transiente decai no tempo segundo a lei de Curie-Schweidler

$$i(t) = K. t^{-n}$$
 (4.2)

onde i(t) é a corrente de absorção dielétrica, K é um fator que depende da temperatura e n é observado ser próximo de 1. Em polímeros reais, a corrente elétrica é dada pela equação (Eq.4.1) acrescida da corrente de absorção dielétrica i(t).

### 4.3 CARGA ESPACIAL E ARMADILHAS EM ISOLANTES

A corrente elétrica em materiais dielétricos é diretamente influenciada pela presença de sítios de armadilhas. Os portadores de carga podem ser capturados e eventualmente, delas liberados. A equação de balanço entre as cargas livres e as presas nas armadilhas é geralmente tomada da seguinte forma, para armadilhas com energia de ativação E<sub>1</sub>,

$$\partial \rho_{ti}(\mathbf{x},t)/\partial t = \rho(\mathbf{x},t)/\tau_{ci} - \rho_{ti}(\mathbf{x},t)/\tau_{ii}$$
(4.3)

onde  $\rho$  é a densidade de carga livre e  $\rho_{ti}$  é a densidade de carga presa na armadilha i, com tempo de captura e liberação  $\tau_{ci}$  e  $\tau_{ii}$ , respectivamente.

- - - - - -----

A natureza das armadilhas existentes nos isolantes não é bem conhecida mas pode ser atribuída à quebra de cadeias macromoleculares, terminações de cadeias, impurezas ou produtos de oxidação na superfície.

As armadilhas podem ser classificadas como energeticamente rasas (E << kT) ou profundas (E >> kT) dependendo do valor da energia de ativação necessária para que os portadores de carga sejam termicamente liberados. O tempo de liberação das armadilhas rasas é muito pequeno. Entretanto, em armadilhas profundas, o tempo de relaxação é grande, tornando os portadores praticamente imobilizados.

Em alguns polímeros as armadilhas de superfície são profundas e as de volume rasas, em outros ocorre uma situação oposta. Existem, também, aqueles com um único nível de armadilhas<sup>51</sup>.

Três mecanismos essencialmente diferentes de capturas são descritos por WOLTERS & SCHOOT<sup>52</sup>:

a) Captura de primeira ordem - A probabilidade dos portadores de carga serem capturados é constante. A razão de captura decresce devido à redução de armadilhas disponíveis.

b) Captura sob repulsão Coulombiana - A captura de carga torna-se menos provável quando as armadilhas estão próximas de armadilhas preenchidas devido à repulsão Coulombiana.

c) Geração de armadilhas - As armadilhas são geradas pela injeção de cargas pelos eletrodos.

Quando um material dielétrico é composto de duas ou mais diferentes fases ou contém regiões com impurezas macroscópicas dispersas, pode ocorrer o acúmulo de carga espacial nas interfaces macroscópicas como resultado da diferença na condutividade e permissividade dos materiais compreendidos nas interfaces. A água pode ocorrer como uma segunda fase em materiais dielétricos sólidos. Os polímeros semicristalinos são formados por regiões intercaladas cristalinas e amorfas, que seguramente apresentam grandezas elétricas distintas.

A origem de portadores de cargas livres (carga espacial) responsáveis pela corrente elétrica em polímeros após a aplicação da voltagem é muito discutida. E ainda não está claro se a corrente medida é controlada pelo movimento de portadores de carga inerente do dielétrico ou aqueles injetados dos eletrodos.

No entanto, informações importantes foram obtidas por ADAMEC & CALDERWOOD<sup>53</sup>, para campos baixos, comparando o resultado de duas medidas de corrente tomada sob diferentes condições; primeiro, quando eletrodos metálicos foram evaporados nas superfícies da amostra, e segundo, quando um gap de ar estava presente entre a amostra e os eletrodos. Foi encontrado que a condutividade determinada pela experiência com os eletrodos separados da amostra por um gap de ar é o mesma que a determinada com eletrodos evaporados aumentando a evidência de que os portadores de carga livres são originados do volume do dielétrico polimérico quando campos baixos são aplicados.

## 4.4 A TRANSIÇÃO FERRO-PARAELÉTRICA EM P(VDF/TrFE)

O PVDF na conformação  $\beta$  e os copolímeros P(VDF/TrFE), têm sido muito estudados por apresentarem propriedades piroelétrica e piezoelétrica. São classificados como ferroelétricos pois contém cristais polares (cristalitos) que possuem polarização espontânea devido ao alinhamento perpendicular aos eixos da cadeia cuja direção pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico (ver em detalhes no capítulo 2).

Os materiais ferroelétricos normalmente têm uma transição de fase na qual a polarização é perdida e o material torna-se paraelétrico. Esta transição não é

observada no PVDF, mas o é em vários copolimeros de fluoreto de vinilideno e trifluoretileno.

A transição ferro-paraelétrica, que ocorre sobre uma ampla faixa de temperatura, é caracterizada pela mudança de uma conformação ordenada de cadeias (TT) para uma conformação desordenada consistindo de sequências aleatórias TT, TG<sup>+</sup> e TG<sup>-</sup>. É caracterizada, também, pelo desaparecimento da polarização remanescente e da piezoeletricidade.

#### 4.5 COMPORTAMENTO DA CORRENTE DE DESCARGA NO P(VDF/TrFE)

Medidas por nós realizadas em amostras de copolímero P(VDF/TrFE) na razão molar 60/40 ( obtidas de grãos da ATOCHEM) em temperaturas acima da temperatura de transição ferro-paraelétrica mostrou uma aparente violação da lei de Curie-Schweidler bem como do princípio da superposição<sup>9</sup>. Estas medidas concordam inteiramente com os resultados experimentais obtidos por MURATA & KOIZUMI<sup>54</sup> em polímeros de razão molar 58/42 (fabricado pela DAIKIN).

Basicamente estas medidas apresentam um decaimento muito lento e irregular para medidas de carga, e um saliente pico nas medidas de descarga que surge depois de algumas dezenas de minutos de se ter curto-circuitado a amostra. A Fig. 4.3 mostra as correntes de cargas e descarga características do P(VDF/TrFE) em sua fase paraelétrica.

Para medidas realizadas abaixo da temperatura de transição ferro-paraelétrica, as curvas apresentam um comportamento ordinário geralmente observados em medidas de carga e descarga em dielétricos. A figura (Fig. 4.4) mostra medidas típicas em copolímeros de VDF/TrFE na fase ferroelétrica. Este resultado significa que diferentes mecanismos estão envolvidos durante o processo de descarga quando realizados abaixo e acima da temperatura de transição ferro- paraelétrica.



Fig. 4.3 - Corrente de carga (0 0 0 0) e descarga ( $\bullet \bullet \bullet$ ) em P(VDF/TrFE) na fase paraelétrica (Temperatura =  $120^{\circ}$  C).



Fig. 4.4 - Corrente de carga (0000) e descarga (0000) em P(VDF/TrFE) na fase ferroelétrica (Temperatura =  $30^{\circ}$  C).

### 4.6 MODELO

Elaboramos um modelo que procura descrever a origem e o comportamento do pico de corrente observado em medidas de descarga realizadas em amostras de P(VDF/TrFE). Através de sua aplicação, comparando seus resultados com dados experimentais, podemos estimar os valores dos parâmetros envolvidos nos cálculos e inferir o comportamento e as propriedades do fenômeno.

Consideramos a existência de cargas espaciais extrínsecas, inicialmente distribuída no volume, em amostras de P(VDF/TrFE) e que somente um tipo de portador de carga seja móvel.

A origem das cargas espaciais extrínsecas não é conhecida. Pode ter sua origem em impurezas iônicas, como sugerido por MURATA & KOIZUMI<sup>54</sup>, sendo geradas por reações químicas ocorridas na interface do polímero com o eletrodo, ou resmo gerada durante o processo de fabricação e processamento dos filmes. ALVES<sup>55</sup> ...ostrou a existência de correntes, em filmes de PVDF, devido à dissociação iônica de moléculas de água absorvidas do meio ambiente.

Pressupomos, também, que exista uma densidade de armadilhas profundas nas regiões próximas à superfície. Durante o processo de carga, a carga espacial existente na amostra é varrida do volume em direção a um dos eletrodos, e praticamente todos os portadores de carga são ,então, capturados por armadilhas de superfície ali existentes. Representamos a densidade de carga (Fig. 4.5) existente na região próxima à superfície pelo centróide de cargas (Fig. 4.6), uma densidade superficial  $\sigma_o$  localizada a uma pequena distância do eletrodo El<sub>1</sub>. Quanto maior for a intensidade do campo elétrico aplicado, mais próximo o centróide de cargas estará do eletrodo El<sub>1</sub>.



Fig. 4.5 - Portadores de carga capturados por armadilhas de superfície durante o processo de carga.

Colocando a amostra em curto-circuito (medida de descarga), alguns portadores de carga são liberados de armadilhas profundas e se deslocam em direção ao eletrodo  $El_2$ . Isto ocorre devido à contribuição de dois efeitos: a força eletrostática e o gradiente de concentração. A difusão estabelecida pelo gradiente de concentração pode ser desprezada, pois sua contribuição é muito pequena para o transporte total de cargas<sup>56</sup> Portanto, podemos descrever o fenômeno, com boa aproximação, considerando somente o deslocamento devido às forças eletrostáticas.

A figura (Fig. 4.7) mostra o instante inicial do processo de descarga (t = 0), quando nenhum portador de carga foi liberado das armadilhas de superfície. A figura (Fig. 4.8) mostra um instante t diferente de 0, ocasião em que alguns portadores de carga se deslocam em direção à outra superfície.

O mecanismo de movimento de cargas, descrito acima, é responsável pelo aparecimento do pico de corrente. Logo, teríamos uma corrente, superposta à corrente de descarga ordinária, que é nula no início da medida de descarga, cresce, atinge o máximo e para tempos longos tende lentamente a zero (Fig. 4.9).



Fig. 4.6 - Portadores de carga capturados por armadilhas de superfície são representados pelo centróide de cargas.



Fig. 4.7 - Instante inicial do processo de descarga (t=0).
Há duas regiões de campo E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. Nenhuma carga foi liberada da camada fonte.



Fig. 4.8 - Instante do processo de descarga (t  $\neq$  0). Os portadores de carga estão se deslocando em direção ao eletrodo El<sub>2</sub>.



Fig. 4.9 - Corrente de descarga resultante da superposição da corrente gerada pelo deslocamento dos portadores de carga (•) com a corrente de absorção dielétrica (o).

No modelo, consideramos a densidade superficial de carga, localizada a uma pequena distância do eletrodo El<sub>1</sub> como a "camada fonte" de onde os portadores de carga são liberados. Supomos que a variação de distribuição superficial de carga com o tempo é proporcional à densidade de carga conforme a equação abaixo,

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = -\frac{\sigma}{\tau} \tag{4.4}$$

Integrando, de 0 a t, temos

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(\frac{-t}{\tau}), \qquad (4.5)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $\sigma_o$  é a densidade em t = 0.

A mudança no comportamento da corrente de descarga da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica pode ser explicada através do modelo elaborado por WOMES, BIHLER & EISENMENGER<sup>40</sup> onde as cargas espaciais na fase ferroelétrica,

...pturadas pelas extremidades dos dipolos na superfície dos cristalitos polares durante processos de carga. Estes são responsáveis pela estabilização da orientação dipolar. Desta forma, ficam impedidos de se locomoverem.

Uma das características da fase paraelétrica é o desaparecimento da polarização remanescente. Isto levou-nos a supor que as cargas espaciais, responsáveis pela fixação da orientação dipolar na fase ferroelétrica, teriam a liberdade de se locomoverem sob a ação do campo na fase paraelétrica.

# CAPÍTULO V

## MODELO TEÓRICO

## 5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, veremos duas maneiras distintas de como as idéias do modelo, descritas anteriormente, foram trabalhadas. Como foi mostrado, no instante t = 0 da medida de descarga, a carga espacial está localizada numa lâmina de densidade superficial  $\sigma_0$ , próxima a um dos eletrodos. Nos instantes seguintes, portadores de carga, originados da densidade superficial, se deslocam em direção ao eletrodo oposto gerando uma corrente que vem se superpor à corrente transiente. Inicialmente discutiremos o modelo empregando uma distribuição volumétrica de carga específica gerada pelo decréscimo de  $\sigma_0$ , que varia com o tempo e com a posição. Ulteriormente discutiremos o modelo baseando na idéia de que delgadas camadas de carga, originadas da densidade de carga superficial, se deslocam segundo a condição de curto circuito (V = 0) e a equação de Poisson (para cada camada).

### 5.2 DISTRIBUIÇÃO DE DECRÉSCIMO EXPONENCIAL

#### 5.2.1 Considerações Teóricas

O modelo considera que durante o processo de carga, portadores extrínsecos são arrastados em direção a um dos eletrodos e são, então, capturados por armadilhas de superfície. Estas cargas são representadas por uma densidade superficial de carga localizada a uma pequena distância do eletrodo El<sub>1</sub>.

Quando a amostra é curto-circuitada, duas regiões de campo se estabelecem inicialmente, conforme mostra a figura (Fig. 5.1). Após alguns instantes, a distribuição de carga se assemelha com a figura (Fig. 5.2). A posição da densidade superficial de carga s<sub>o</sub> é muito menor que a espessura da amostra /. Assumimos que não haja processos de condução na região de campo  $E_1$ , pois aí, o tempo de captura das armadilhas é extremamente pequeno. Na região  $E_2$  existe condução de portadores em direção ao eletrodo  $El_2$ , com uma cinética que respeita a expressão

$$\frac{d\mathbf{s}(\mathbf{t})}{d\mathbf{t}} = \mu. \ \mathbf{E}_2 \tag{5.1}$$

onde s(t) é a frente da densidade volumétrica de carga  $\rho(x,t)$ .



Fig. 5.1 - Processo de descarga em t = 0. Duas regiões de campo se estabelecem.



Fig. 5.2 - Processo de descarga em t $\neq 0$ . A frente de carga separa a região de campo  $E_2$  da região  $E_3$ .

O campo  $E_3$  se estabelece após s(t) e o campo  $E_{20}$ , na região adjacente à densidade superficial de carga  $\sigma_0$ . A densidade superficial de carga varia com o tempo exponencialmente, como vimos no capítulo anterior, da forma

$$\sigma(t) = \sigma_0, \quad \exp(\frac{-t}{\tau}), \tag{5.2}$$

A densidade volumétrica de carga é dada por  $\rho(x,t) = \rho(x, s(t))$ .  $\rho(t)$ , onde escolhemos  $\rho(x, s(t)) = C$ . [1 - exp((x - s(t))/s(t))]. As posições x e s(t) têm suas origens na densidade superficial de carga. Pela conservação da carga, temos

$$\rho(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{s(t)}, \qquad (5.3)$$

Podemos determinar C a partir da equação

$$\int_{0}^{s(t)} \rho(\mathbf{x},t). \, d\mathbf{x} = \sigma_{0} - \sigma(t), \qquad (5.4)$$

stuindo  $\rho(x,t)$  na integral e resolvendo-a obtemos C = exp(1), portanto a densidade volumétrica de carga é dada por

$$\rho(x, s(t)) = \exp(1) - \exp(x/s(t)).$$
 (5.5)

A curva de  $\rho(x, s(t))$  versus x é mostrada na figura (Fig. 5.3), quando a frente de carga s(t) atinge o eletrodo El<sub>2</sub>. A densidade volumétrica parte de um valor igual a exp(1) - 1 em x = 0 e chega a zero na frente de carga.

O objetivo, agora, é encontrar uma expressão para a densidade de corrente como função do tempo que reproduza, de forma aproximada, o comportamento da corrente de descarga observado experimentalmente. Com este intuito, desenvolvemos os cálculos de acordo com os seguintes passos:

- a) Calcular do campo  $E_2(x,t)$  como função de  $E_2(0,t)$ ,  $\sigma(t)$  e x, usando a equação de Poisson
- b) Calcular do campo  $E_3(x,t)$  como função de  $E_2(0,t)$  e  $\sigma(t)$
- c) Calcular da densidade de corrente J(t) como função de  $E_2(0,t)$  e  $\sigma(t)$
- d) Determinar  $E_2(0,t)$  como função de  $\sigma(t)$  partindo da condição de curto-

circuito na lei de Kirchhoff

- e) Determinar J(t) e ds(t)/dt. Estas duas expressões formam um sistema de equações diferenciais que pode ser resolvido numericamente.
- f) Determinar a expressão para J(t) quando a frente de carga já tenha alcançado o eletrodo El<sub>2</sub>.



Fig. 5.3 - Aspecto da densidade volumétrica de carga usando a equação (Eq. 5.5) para s(t) = 1.

# 5.2.2 Cálculos

- --- -

A densidade de corrente, antes que a frente de carga s(t) chegue no eletrodo  $El_2$ , pode ser escrita como

$$J(x,t).l = \mu \int_{0}^{s(t)} \rho(x,t). E_{2^{(x,t)}} dx, \qquad (5.6)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores e l é a espessura da amostra.

Usando a equação de Poisson

$$\frac{dE_2(x,t)}{dx} = \frac{\rho(x,t)}{\epsilon},$$
(5.7)

obtém-se

$$E_{2}(x,t) = E_{20}(t) + (1/\epsilon) \int_{0}^{s(t)} \rho(x,t) dx$$
 (5.8)

onde  $E_{20}(t) = E_2(0^+,t)$  e  $0^+$  é a posição ligeiramente deslocada da densidade superficial de carga. Resolvendo a integral do segundo membro, resulta

$$E_{2}(x,t) = E_{20}(t) + [(\sigma_{\circ} - \sigma(t))/(\epsilon \cdot s(t))] \cdot [e \cdot x + s(t) \cdot (1 - exp(x/s(t)))] \cdot (5.9)$$

Como  $E_3(t) = E_2(s(t),t)$  temos que

.

$$E_{3}(t) = E_{20}(t) + [\sigma_{0} - \sigma(t)]/\epsilon$$
 (5.10)

Substituindo  $E_2(x,t)$  na expressão da densidade de corrente(Eq. 5.6) e resolvendo a integral, resulta

SERVIÇO DE BIEL! - C. ENTRACONG L'IPOSTA TIDICA

$$J(t) = (\mu/l). [\sigma_{\circ} - \sigma(t)]. [(\sigma_{\circ} - \sigma(t))/2.\epsilon + E_{20}(t)]$$
(5.11)

Usando a lei de Kirchhoff no circuito esquematizado na figura (Fig. 5.2) e a condição de curto circuito (V = 0) temos

$$E_{1} \cdot s_{0} + \int_{0}^{s(t)} E_{2}(x,t) \cdot dx + \int_{s(t)}^{l} E_{3}(t) \cdot dx = 0$$
 (5.12)

Substituindo  $E_2(x,t)$  e  $E_3(t)$  na primeira e na segunda integral, respectivamente, o campo  $E_{20}(t)$  é expresso pela seguinte equação:

$$E_{20}(t). (l+s_{o}) = \sigma(t). s_{o}/\epsilon - [(\sigma_{o} - \sigma(t))/2\epsilon]. [2.s(t) - e.s(t) + 2.l]$$
(5.13)

Como  $s_{\circ}$  é muito menor que l, podemos fazer a seguinte aproximação,

$$E_{20}(t) = \sigma(t) \cdot s_0 / \epsilon \cdot l - [(\sigma_0 - \sigma(t)) / 2 \cdot \epsilon \cdot l] \cdot [2 \cdot s(t) - \epsilon \cdot s(t) + 2 \cdot l]$$
(5.14)

Finalmente, podemos escrever a densidade de corrente J(t) como

$$J(t) = (\mu/\epsilon . l^2). (\sigma_{\circ} - \sigma(t)). \{\sigma(t).s_{\circ} - (\sigma_{\circ}-\sigma(t)), [2.s(t) + l - e.s(t)]/2\}$$
(5.15)

Se assumirmos que a frente de carga se move a uma velocidade igual a

$$v = ds(t)/dt = \mu. E_3(t),$$
 (5.16)

•

chegamos ao seguinte sistema de equações:

$$J(t) = (\mu/\epsilon J^2), (\sigma_0 - \sigma(t)), \{\sigma(t).s_0 - (\sigma_0 - \sigma(t)), [2.s(t) + / - e.s(t)]/2\}$$
(5.15)

$$ds(t)/dt = (\mu/\epsilon./) [\sigma(t). s_o - (\sigma_o - \sigma(t)). [2.s(t) - e. s(t)]/2]$$
(5.17)

onde  $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\tau)$ .

Para tempos maiores que o tempo de trânsito ( $t > t_t$ ), o valor de s(t) será constante e igual a /. A densidade de corrente pode ser determinada, para estes instantes, pela equação

$$J(t) = (\mu/\epsilon J^2) . (\sigma_0 - \sigma(t)) . \{\sigma(t), s_0 - (\sigma_0 - \sigma(t)), J, (3-e)\}$$
(5.18)

Elaboramos um programa em BASIC que grafica a corrente elétrica em função do tempo e fornece o tempo de trânsito dos portadores de carga.

A aplicação e a análise dos resultados deste método serão feitas no próximo

### 5.3 DESLOCAMENTO DE CAMADAS DELGADAS DE CARGA

### 5.3.1 Aspectos teóricos

O modelo assume que, durante o processo de carga, portadores de carga iônica são capturados por armadilhas profundas existentes nas proximidades da superfície e, que estes possam ser representados por uma densidade superficial  $\sigma_o$ situada a uma distância s<sub>1</sub> do eletrodo El<sub>1</sub>.

Consideramos que o tempo flua de forma discreta e que os instantes de

tempo sejam igualmente espaçados. Assim t = 3, por exemplo, significa três passos de tempo do instante inicial. O passo pode, a princípio, assumir um valor arbitrário.

O objetivo dos cálculos realizados a seguir é o de encontrar uma equação que descreva o comportamento de cada camada de carga em cada instante. Poderemos, então, analisar o comportamento da corrente em função do tempo.

A densidade de corrente pode ser escrita como

$$J(t) = J_c(x,t) + \epsilon \cdot \frac{dE}{dt}$$
(5.19)

onde  $J_c(x,t)$  é a densidade de corrente de condução; e o uítimo termo, a corrente de deslocamento. O fato de supormos que os portadores de carga não saiam da amostra permite-nos medir a densidade de corrente que flui no sistema, conhecendo apenas a derivada do campo elétrico em relação ao tempo, no eletrodo  $El_2$ , isto simplifica a equação (Eq. 5.19) para

$$J(t) = \epsilon \cdot \frac{dE}{dt}$$
(5.20)

Veremos a seguir, como o modelo foi desenvolvido. Serão mostradas as etapas iniciais do processo e então por extrapolação poderemos determinar a posição de cada camada em cada instante.

Ao curto-circuitarmos a amostra, após o processo de carga, duas regiões de campo inicialmente se estabelecem, conforme mostra a figura (Fig. 5.4).



- - - - - ----

Fig. 5.4 - Processo de descarga em t = 0. Instante em que nenhuma camada de carga saiu da camada fonte.

Consideremos este instante como t = 0. Usando a lei de Kirchhoff na condição de curto-circuito e aplicando a equação de Poisson, temos

$$E_1 \cdot s_1 + E_2 \cdot (1 - s_1) = 0$$
  
e (5.21)  
 $E_2 - E_1 = \sigma_0 / \epsilon$ 

onde  $\sigma(0) = \sigma_0$  a densidade superficial inicial. Resolvendo o sistema de equações temos,

$$E_1(0) = (\sigma(0)/\epsilon), [(s_1/l) - 1]$$
 e  $E_2(0) = \sigma(0), s_1/\epsilon, l$  (5.22)

Em cada instante de tempo, uma camada de carga sai da camada fonte, localizada em s<sub>1</sub>, com densidade superficial  $\sigma(t - 1) - \sigma(t)$ . Em t=1 a primeira camada de carga assume a posição x(1,1) com velocidade v(1,1), onde o primeiro índice indica o número da camada e o segundo, o instante de tempo. Isto está ilustrado na figura (Fig. 5.5).



Fig. 5.5 - Processo de descarga em t = 1. A primeira camada assume a posição x(1,1).

Usando a lei de Kirchhoff na condição de curto-circuito e a equação de Poisson na camada fonte e na camada 1 obtemos,

$$E_{1} \cdot s_{1} + E_{3} \cdot x(1,1) + E_{2} \cdot (1 - x(1,1) - s_{1}) = 0 ,$$

$$E_{3} - E_{1} = \sigma(1)/\epsilon$$

$$e$$

$$E_{2} - E_{3} = (\sigma(0) - \sigma(1))/\epsilon$$
(5.23)

Resolvendo o sistema de equações (Eq. 5.23) temos,

-----

$$E_{1}(1) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon, 1) - \frac{\sigma(0) - \sigma(1)}{\epsilon l} (1 - x(1, 1)) - \sigma(1)/\epsilon$$
(5.24)

$$E_{2}(1) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon, l) + \frac{\sigma(0) - \sigma(1)}{\epsilon, l}, x(1, 1)$$
(5.25)

$$E_{3}(1) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon, l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(1)}{\epsilon, l} (l - x(1, 1))$$
(5.26)

O campo  $E_3(t)$  é aquele que atua na camada 1, então, considerando que

$$v(1,1) = \mu. E_3(1),$$
 (5.27)

e que a camada tenha um movimento uniforme, isto é, a posição varia com o tempo da forma x = v.  $\Delta t$ , onde  $\Delta t$  é o tempo de existência da camada. Em t = 0<sup>+</sup>, um instante ligeiramente deslocado de zero, a primeira camada sai da camada fonte, então, num instante t o tempo de existência  $\Delta t = t - 0^+ = t$ . Desta forma, para qualquer camada podemos escrever  $\Delta t = t - c + 1$  onde c é o número da camada. A posição da camada 1 no instante t = 1 pode ser escrita como

$$x(1,1) = v(1,1), \Delta t_1, \qquad \Delta t_1 = 1.$$
 (5.28)

Substituindo v(1,1) (equações 5.26 e 5.25) na equação (Eq. 5.28) resulta

$$\mathbf{x}(1,1) = \frac{\mu. \{ \sigma(0). \mathbf{s}_1 - [ \sigma(0) - \sigma(1) ] . \lambda \mathbf{t}_1 \}}{\epsilon. \ell - \mu. [ \sigma(0) - \sigma(1) ] . \Delta \mathbf{t}_1}, \qquad \Delta \mathbf{t}_1 = 1.$$
(5.29)

No instante t=2 a posição da primeira camada é dada por

$$\mathbf{x}(1,2) = \frac{\mu \cdot \{\sigma(0). \mathbf{s}_1 - [\sigma(0) - \sigma(1)]. \} \cdot \Delta \mathbf{t}_1}{\epsilon \cdot I - \mu \cdot [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \Delta \mathbf{t}_1}, \qquad \Delta \mathbf{t}_1 = 2.$$
(5.30)

Logicamente o valor de x(1,2) é um valor aproximado, pois, neste instante a segunda camada, que se originou em t = 1<sup>+</sup>, assume a posição x(2,2). Isto modifica o valor de x(1,2). Devemos, então, rearranjar a sua posição. Vejamos a disposição das camadas no instante t = 2 observando a figura (Fig. 5.6).



Fig 5.6 - Processo de descarga em t = 2. O campo  $E_4$  é o responsável pelo deslocamento da camada x(2,2).

Os campos podem ser calculados usando a condição de curto-circuito na lei de Kirchhoff e a equação de Poisson em cada uma das camadas, temos

. . . . . . . . . . . . . . .

$$E_{1}(2) = (\sigma(0), s_{1}^{*}/\epsilon, l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(2)}{\epsilon, l}, (l - x(1, 2)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(2)}{\epsilon, l}, [x(1, 2) - x(2, 2)] - \sigma(2)/\epsilon$$

$$- \sigma(2)/\epsilon$$
(5.31)

$$E_{2}(2) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon./) + \frac{\sigma(0) - \sigma(2)}{\epsilon./} \cdot x(1,2) - \frac{\sigma(1) - \sigma(2)}{\epsilon./} \cdot [x(1,2) - x(2,2)]$$
(5.32)

$$E_{3}(2) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon.l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(2)}{\epsilon.l}, (l - x(1,2)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(2)}{\epsilon.l}, [x(1,2) - x(2,2) - l]$$

۰.

(5.33)

l

$$(\sigma(0), s_1/\epsilon, l) = \frac{\sigma(0) - \sigma(2)}{\epsilon, l}, (l - x(1, 2)) = \frac{\sigma(1) - \sigma(2)}{\epsilon, l}, [x(1, 2) - x(2, 2)]$$

(5.34)

A posição x(2,2) pode ser calculada usando

$$x(2,2) = \mu. E_4. \Delta t_2, \qquad \Delta t_2 = 1$$
 (5.35)

Substituindo  $\rm E_4$  na equação (Eq. 5.35), temos

•

$$\mathbf{x}(2,2) = \frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot \mathbf{s}_1 - [ \sigma(0) - \sigma(2) ] \cdot / + [ \sigma(0) - \sigma(1) ] \cdot \mathbf{x}(1,2) \} \cdot \Delta \mathbf{t}_2}{\epsilon \cdot / - \mu \cdot [ \sigma(1) - \sigma(2) ] \cdot \Delta \mathbf{t}_2}, \qquad \Delta \mathbf{t}_2 = 1$$

Observando a equação (Eq. 5.36) podemos notar que a posição da segunda camada depende de x(1,2), a posição de primeira camada no instante 2. Por outro lado, a posição x(1,2) é alterada pela influência de x(2,2) que se originou neste instante. Devemos, então, fazer o rearranjo destas posições.

No instante t = 2 o campo que atua na camada 1 tem o valor alterado de  $E_3(1)$  para  $E_3(2)$ , desta forma, a posição x(1,2) fica

$$\Delta t_1 = 2.$$

$$\frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot s_1 - [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot I + [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot x(2,2) \} \cdot \Delta t_1}{\epsilon \cdot I - \mu \cdot [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \Delta t_1}, \qquad \Delta t_1 = 2.$$

Assim x(2,2) toma novo valor, entretanto, sua posição é a mesma da equação (Eq. 5.36).

No instante t = 3 a posição da primeira camada é dada pela equação 5.35 com  $\Delta t_1 = 3$  e da segunda, pela equação (Eq. 5.36) com  $\Delta t_2 = 3$ . Neste instante, a terceira camada assume a posição x(3,3) com velocidade v(3,3). As posições de cada camada estão esquematizadas na figura (Fig. 5.7).



Fig. 5.7 - Processo de descarga no instante t = 3.

Os campos podem ser calculados usando a lei de Kirchhoff, com a condição de cuto-circuito, e, a equação de Poisson para cada uma das camadas. As expressões obtidas são;

$$E_{1}(3) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon.l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(3)}{\epsilon.l} (l - x(1,3)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon.l} [x(1,3) - x(2,3)] - \frac{\sigma(2) - \sigma(3)}{\epsilon.l} [x(2,3) - x(3,3)] - \sigma(3)/\epsilon$$
(5.38)
$$E_{2}(3) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon, l) + \frac{\sigma(0) - \sigma(3)}{\epsilon, l}, x(1,3) - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon, l}, [x(1,3) - x(2,3)] - \frac{\sigma(2) - \sigma(3)}{\epsilon, l}, [x(2,3) - x(3,3)]$$
(5.39)

$$E_{3}(3) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon./) - \frac{\sigma(0) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot (/ - x(1,3)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3) - /] - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} - \frac{$$

$$-\frac{\sigma(2) - \sigma(3)}{\epsilon . l} [x(2,3) - x(3,3)]$$
(5.40)

$$E_{4}(3) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon./) - \frac{\sigma(0) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot (/ - x(1,3)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3)] - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3)] - \frac{\sigma(3)}{\epsilon./} - \frac{\sigma(3)}{\epsilon$$

$$-\frac{\sigma(2) - \sigma(3)}{\epsilon . /}. [x(2,3) - x(3,3) - /]$$
(5.41)

$$E_{5}(3) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon./) - \frac{\sigma(0) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot (/ - x(1,3)) - \frac{\sigma(1) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(1,3) - x(2,3)] - \frac{\sigma(2) - \sigma(3)}{\epsilon./} \cdot [x(2,3) - x(3,3)]$$
(5.42)

A posição x(3,3) é dada por x(3,3) =  $\mu$ . E<sub>5</sub>.  $\Delta t_{3}$ , então, substituindo E<sub>5</sub>(3), resulta

$$\mathbf{x}(3,3) = \frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot \mathbf{s}_1 - [\sigma(0) - \sigma(3)] \cdot I + [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \mathbf{x}(1,3) + [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot \mathbf{x}(2,3) \} \cdot \Delta \mathbf{t}_2}{\epsilon \cdot I - \mu \cdot [\sigma(2) - \sigma(3)] \cdot \Delta \mathbf{t}_3},$$

$$\operatorname{com} \Delta t_3 = 1. \tag{5.43}$$

Podemos notar que a posição da terceira camada depende das posições x(1,2)e x(2,3). No entanto, com a saída da camada x(3,3) as posições x(1,3) e x(2,3) são alteradas e há, então o rearranjo da posição x(3,3).

Recalculando x(1,3) pela expressão x(1,3) =  $\mu$ . E<sub>3</sub>(3).  $\Delta t_1$  e substituindo E<sub>3</sub>(3) dada pela equação (Eq. 5.40), obtém-se

$$\mathbf{x}(1,3) = \frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot s_1 - [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot / + [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot \mathbf{x}(2,3) + [\sigma(2) - \sigma(3)] \cdot \mathbf{x}(3,3) \cdot \Delta t_1}{\epsilon \cdot / - \mu \cdot [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \Delta t_1},$$

$$\operatorname{com} \Delta t_1 = 3. \tag{5.44}$$

Para x(2,3) =  $\mu$ . E<sub>4</sub>(3).  $\Delta t_2$  onde E<sub>4</sub>(3) é substituido pela equação (Eq. 5.41), temos

$$x(2,3) = \frac{\mu \cdot \{\sigma(0).s_1 - [\sigma(0) - \sigma(2)] \cdot I + [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot x(1,3) + [\sigma(2) - \sigma(3)] \cdot x(3,3) \cdot \Delta t_2}{\epsilon \cdot I - \mu \cdot [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot \Delta t_2},$$

$$\operatorname{com} \Delta t_2 = 2. \tag{5.45}$$

O rearranjo de x(3,3) pode ser calculado usando a mesma equação (Eq. 5.43), substituindo os valores de x(1,3) e x(2,3).

Com as expressões das posicões obtidas até aqui, é possível encontrar uma única expressão geral de recorrência. Analisando a primeira posição assumida de cada camada tem-se,

$$\mathbf{x}(1,1) = \frac{\mu. \{ \sigma(0). \mathbf{s}_1 - [\sigma(0) - \sigma(1)]. / \}. \Delta \mathbf{t}_1}{\epsilon. / - \mu. [\sigma(0) - \sigma(1)]. \Delta \mathbf{t}_1}$$

$$\mathbf{x}(2,2) = \frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot \mathbf{s}_1 - [\sigma(0) - \sigma(2)] \cdot / + [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \mathbf{x}(1,2) \} \cdot \Delta \mathbf{t}_2}{\epsilon \cdot / - \mu \cdot [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot \Delta \mathbf{t}_2},$$

$$\mathbf{x}(3,3) = \frac{\mu \cdot \{ \sigma(0) \cdot \mathbf{s}_1 - [\sigma(0) - \sigma(3)] \cdot / + [\sigma(0) - \sigma(1)] \cdot \mathbf{x}(1,3) + [\sigma(1) - \sigma(2)] \cdot \mathbf{x}(2,3) \cdot \mathbf{\Delta t}_3}{\epsilon \cdot / - \mu \cdot [\sigma(2) - \sigma(3)] \cdot \mathbf{\Delta t}_3},$$

$$x(c,t) = \frac{\mu . \{ \sigma(o).s_{1} - [\sigma(o)-\sigma(c)] . / + \sum_{i=0, i\neq c-1}^{t-1} [\sigma(i) - \sigma(i+1)] . x(i+1, t) \} . \Delta t_{c}}{\epsilon . / - \mu . [\sigma(c-1) - \sigma(c)] . \Delta t_{c}},$$

$$\operatorname{com} t \ge c.$$
 (5.46)

A expressão para x(c,t) descrita pela equação (Eq. 5.46), foi obtida a partir da primeira posição assumida de cada camada, em cada instante. Entretanto, ela é válida para qualquer camada em qualquer instante, desde que t seja maior ou igual a c.

Uma expressão pode ser encontrada para cada  $E_k(t)$  pela análise dos campos anteriormente obtidos, da mesma forma feita para determinar a expressão de x(c,t). Assim, temos

$$E_1(t) = (\sigma(0), s_1/\epsilon) - \sum_{i=1}^{t-1} \frac{\sigma(i) - \sigma(t)}{\epsilon} [x(i,t) - x(i+1, t)] - \sigma(t)/\epsilon,$$

onde 
$$x(0,t) = /$$
 (5.47)

$$E_{2}(t) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon.l) - \sum_{i=1}^{t-1} \frac{\sigma(i) - \sigma(t)}{\epsilon.l} [x(i,t) - x(i+1, t)],$$

onde 
$$x(0,t) = 0$$
 (5.48)

$$E_{3}(t) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon.l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(1)}{\epsilon.l}, l - \sum_{i=1}^{t-1} \frac{\sigma(i) - \sigma(t)}{\epsilon.l} [x(i,t) - x(i+1, t)],$$

onde 
$$x(0,t) = 0$$
 (5.49)

$$E_4(t) = (\sigma(0), s_1/\epsilon l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(2)}{\epsilon l} l - \sum_{i=1}^{t-1} \frac{\sigma(i) - \sigma(t)}{\epsilon l} [x(i,t) - x(i+1, t)],$$

onde 
$$x(0,t) = 0$$
 (5.50)

$$E_{k}(t) = (\sigma(0), s_{1}/\epsilon.l) - \frac{\sigma(0) - \sigma(k-2)}{\epsilon.l} \cdot l - \sum_{i=1}^{t-1} \frac{\sigma(i) - \sigma(t)}{\epsilon.l} \cdot [x(i,t) - x(i+1, t)],$$

onde 
$$x(0,t) = 0$$
 para  $k \ge 2$ . (5.51)

O campo elétrico de maior interesse é o  $E_2(t)$ , pois este atua no eletrodo  $El_2$ . De modo que, a densidade de corrente pode ser expressa por

$$J(t) = \epsilon \cdot dE_2(t)/dt.$$
 (5.52)

Portanto a corrente elétrica será,

$$I(t) = A. \epsilon. dE_2(t)/dt, \qquad (5.53)$$

onde A é a área do eletrodo.

#### 5.3.2 - Considerações do programa desenvolvido

Elaboramos um programa em linguagem FORTRAN que simula os movimentos dos portadores de carga em amostras de P(VDT/TrFE) durante processos de descarga realizadas em temperaturas acima da temperatura de transição Curie. As principais etapas serão descritas a seguir.

a) Dados de entrada: mobilidade dos portadores no volume e nas proximidades da superfície da amostra, tempo de relaxação da camada fonte e sua densidade superficial.

b) Cálculo das posições de cada camada,

c) Cálculo do campo elétrico no eletrodo El<sub>2</sub>

d) Cálculo da corrente elétrica como função do tempo.

e) Geração de arquivos: campo elétrico sentido pelo eletrodo, distribuição de campo dentro da amostra, a corrente elétrica e a densidade volumétrica de carga.

Consideramos a existência de duas regiões de armadilhas, uma no volume, com armadilhas rasas e outra na superfície com armadilhas profundas.

A figura (Fig. 5.8) mostra as regiões delimitadas que foram utilizadas no programa. A camada fonte, localizada em b é o ponto de origem (x = 0) das camadas delgadas de carga. Na região b-c, entre as posições b e c, as mobilidades dos portadores é a mobilidade  $\mu_v$ . Na região c-d, onde existem armadilhas profundas, os portadores de carga possuem mobilidade  $\mu_s$ . Entretanto, se os portadores alcançarem a posição d, este serão permanentemente capturados. Assim, não existe condução na região d-El<sub>2</sub>.

As camadas de carga têm a liberdade de se locomoverem entre as posições a e d. A região a-b, da mesma forma que c-d, possui armadilhas profundas e os portadores que chegarem em a são permanentemente capturados. Não há condução na região El<sub>1</sub>-a.



Fig. 5.8 - Regiões estabelecidas, no programa FORTRAN, no interior da amostra. Onde a = - 0,9.  $s_1$ , b = 0, c = / - 3.  $s_1$ , d = / - 1,1.  $s_1$ .

O decréscimo da mobilidade nas regiões próximas à superfície é simulada no programa por uma função que varia com a posição, da forma (vide apêndice B)

$$W = \exp \left[ 1 - \frac{x(c, t-1)}{l - 3. s_1} \right] \qquad p/ x(c,t-1) > 0 \qquad (5.54)$$
$$d < x(c,t-1) < El_2$$
$$e$$
$$W = \exp \left[ 2. x(c, t-1)/s_1 \right] \qquad p/ x(c,t-1) < 0,$$
$$a < x(c,t-1) < b$$

onde l - 3. s<sub>1</sub> é a fronteira das armadilhas de volume com as armadilhas de superfície. Quando os portadores de carga estiverem nesta posição, a mobilidade passa de  $\mu_v$  para  $\mu_s$ . A partir de então, a mobilidade começa a decrescer até que na posição l - 1,1. s<sub>1</sub> os portadores de carga não mais se movem.

As regiões delimitadas utilizadas no programa e as funções W que simulam o decréscimo da mobilidade foram escolhidas para fornecer um ajuste mais refinado.

Veremos alguns ajustes de curvas obtidas pelo método de camadas com curvas experimentais. Os resultados serão analisados no próximo capítulo.

## CAPÍTULO VI

## RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO MODELO

Curvas teóricas, obtidas por duas maneiras distintas pela qual o modelo foi trabalhado anteriormente, foram ajustadas às curvas experimentais. Com o ajuste podemos tirar alguns resultados decorrentes da execução dos respectivos programas.

#### 6.1 Resultados da distribuição de decréscimo exponencial

O sistema de equações diferenciais (Eq. 5.15 e 5.17) utilizado no programa em linguagem BASIC, foi resolvido pelo método de Runge-Kutta de 4a. ordem.

A figura (Fig. 6.1) mostra uma curva teórica e outra experimental do processo de descarga (somente o pico de corrente). A curva experimental foi obtida de uma amostra de 5,5. 10<sup>-3</sup> cm de espessura após o processo de carga cujo campo aplicado foi de 10<sup>5</sup> V/cm. A curva teórica obtida foi o melhor ajuste fornecido pelo modelo e foi obtida com os parâmetros mostrados na tabela (Tab. III).

Tab. III - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das curvas teóricas às experimentais utilizando a distribuição de decréscimo exponencial.

Densidade	Mobilidade dos	Tempo de	Posição do	Tempo de
superficial	portadores de	transito	Centróide de	relaxação
σ <sub>o</sub>	carga: μ	t <sub>t</sub>	cargas: s <sub>o</sub>	τ
3,0. 10 <sup>-6</sup>	8.17 E - 12	1980	0,1. /	24600
C/cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup> /V.s	s	cm	s



Fig. 6.1 - Curva teórica (\_\_\_\_\_) e experimental (• • • •) de um processo de descarga utilizando a distribuição de decréscimo exponencial. A curva teórica foi obtida com os seguintes parâmetros:  $\sigma_{o} = 3,0.10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>,  $\tau = 24600$  s,  $\mu = 8,17.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/V.s

O mecanismo de condução apresentado gera um pico de corrente que se assemelha com os observados experimentalmente nos processos de descarga em amostras de P(VDF-TrFE). O valor da mobilidade dos portadores obtido pelo ajuste está de acordo com os valores de mobilidades iônicas em materiais isolantes poliméricos.

6.2 <u>Resultados do modelo para o deslocamento de camadas.</u>

Conforme o modelo, o conhecimento da posição das camadas delgadas de carga, que saem da camada fonte, a cada instante, permite o cálculo do campo elétrico sentido por um dos eletrodos. Esta variação gera uma densidade de corrente que pode ser apresentada como função do tempo. As figuras (Fig. 6.2 e 6.3) mostram os picos de corrente de descarga obtidos após um processo de carga cujo campo aplicado foi de 10<sup>4</sup> V/cm e 3 x 10<sup>5</sup> V/cm, respectivamente. Os parâmetros utilizados para os ajustes estão mostrados nas tabelas (Tab. IV e Tab. V).



Fig. 6.2 - Curva teórica (\_\_\_\_\_) e curva experimental (• • • • ) de um processo de descarga. A curva teórica foi obtida com os seguintes parâmetros:  $\sigma_{o} = 5,1.10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>,  $\mu_{v} = 4,42.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/V. s,  $\mu_{e} = 1,7.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/V. s,  $\tau = 10080$  s.

69

SERVIÇO DE BIBLICIECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA



Fig. 6.3 - Curva teórica (-----) e curva experimental (••••) de um processo de descarga. A curva teórica foi obtida com os seguintes parâmetros:  $\sigma_0 = 3,28. \ 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ ,  $\mu_v = 7,0. \ 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}$ . s,  $\mu_s = 1,7. \ 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}$ . s,  $\tau = 10200 \text{ s}$ .

Tab. IV - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das curvas teóricas às experimentais, utilizando a idéia do deslocamento de camadas, correspondentes à figura (Fig. 6.2).

Densidade	Mobilidade dos	Mobilidade dos	Tempo de
superficial	portadores de	portadores de	relaxação
σ <sub>0</sub>	carga: μ <sub>ν</sub>	carga: $\mu_s$	τ
5,1. 10 <sup>-6</sup>	4,42. 10 <sup>-12</sup>	1,7. 10 <sup>-14</sup>	10080
C/cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup> /V.s	cm <sup>2</sup> /V. s	s

Tab. V - Tabela com os parâmetros obtidos do melhor ajuste das curvas teóricas às experimentais, utilizando a idéia do deslocamento de camadas, correspondentes à figura (Fig. 6.3)

Densidade	Mobilidade dos	Mobilidade dos	Tempo de
superficial	portadores de	portadores de	relaxação
σ <sub>o</sub>	carga: μ <sub>ν</sub>	carga: μ <sub>s</sub>	τ
3,28. 10 <sup>-6</sup>	7,0. 10 <sup>-12</sup>	1,7. 10 <sup>-14</sup>	10200
C/cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup> /V.s	cm <sup>2</sup> /V. s	s

As curvas teóricas tiveram um bom ajuste com as experimentais. Desta forma, podemos determinar a quantidade de carga presas em armadilhas de superfície(durante o processo de carga), o valor da mobilidade dos portadores, e o empo de relaxação da camada fonte.

O programa mostra, durante a sua execução, os números das camadas, os instantes de tempo e os valores da posição de cada camada. Podemos, então, verificar o instante em que a camada 1 alcança o eletrodo El<sub>2</sub>. E observando os gráficos de corrente x tempo notamos que neste instante a corrente atinge o pico. Assim, o tempo de trânsito pode ser determinado pelo ponto de máximo da corrente de descarga.

Os resultados que serão mostrados abaixo são correspondentes a figura (Fig. 6.2), no entanto, estes mostram características gerais obtidas de um ajuste teóricoexperimental pelo método de camadas.

A corrente de descarga é obtida pela derivação da curva do campo elétrico, sentido por um dos eletrodos, em relação ao tempo. O campo que atua no eletrodo El<sub>2</sub> como função do tempo está mostrado na figura (Fig. 6.4).



Fig. 6.4 - Campo elétrico sentido pelo eletrodo El<sub>2</sub> como função do tempo.

Podemos notar que inicialmente a campo elétrico cresce de forma muito lenta, e em torno de 20 minutos, começa a cresce rapidamente. Porém, num determinado instante, ocorre uma inversão na concavidade e isto gera um ponto de máximo na corrente de descarga. O programa fornece as posições de cada camada em cada instante e as suas respectivas densidades superficiais. A figura (Fig. 6.5) mostra a distribuição volumétrica de carga, após 180 minutos de medida(teórica), de uma posição adjacente à camada fonte ( $x = 0^+$ ) até a posição x = l - 0,11. l (próxima ao eletrodo El<sub>2</sub>), desta forma podemos avaliar como a densidade volumétrica de carga se comporta em cada instante.



Fig. 6.5 - Densidade Volumétrica de carga de uma posição adjacente à camada fonte x = 0<sup>+</sup> até uma região muito próxima do eletrodo El<sub>2</sub>.

A descontinuidade ocorre devido à existência de armadilhas profundas próxima à superfície. Há um acúmulo de cargas nessa região devido à redução da mobilidade(vide apêndice 2). Como era imaginado, a densidade volumétrica de carga decresce com a posição. Houve uma constante redução na quantidade de carga nas camadas, sendo a carga da primeira maior que a da segunda, esta maior que a terceira, e assim por diante, conforme mostra a figura (Fig. 6.6). No entanto, o espaçamento destas são maiores também. O resultado é uma distribuição volumétrica

Uma outra informação decorrente da execução do programa é a distribuição do campo elétrico dentro da amostra. A figura (Fig. 6.7) mostra os campos nos instantes 0, 12,5, 20,0, 35,0, 90,0 e 180,0 min. A curva A corresponde ao instante t=0, quando nenhuma camada saiu da camada fonte. Em B e em C, a frente de carga se desloca no volume, em D atinge a região de armadilhas profundas. As curvas E e F correspondem a instantes em que os portadores da frente de carga e os subseqüentes atingiram a posição x = / - 0,11. /.



Fig. 6.6 - Densidade de carga correspondente a cada camada em função da posição.



Fig. 6.7 - Campo Elétrico dentro da amostra . A partir de uma posição adjacente à camada fonte até uma posição próxima do eletrodo El<sub>2</sub>. Os campos estão mostrados para os instantes:
A: t = 0 min, B: t = 12,5 min, C: t = 20,0 min, D: t = 35,0 min, E: t = 90 min, F: t = 180 min.

Pode-se observar que o campo elétrico numa posição adjacente à camada fonte(x=0<sup>+</sup>) parece decrescer com o tempo. Vejamos o que ocorre, com mais detalhes, observando a figura (Fig. 6.8) obtida da execução do programa.

O campo elétrico  $E_{20}$  decai com o tempo até um instante em que começa a tomar valores muito baixos, mas antes que  $E_{20}$  tome o valor zero ou mesmo negativos, observa-se que camadas de carga soltam-se da camada fonte e começam a se deslocar em direção ao eletrodo  $El_1$ . Isto acarreta um pequeno aumento em  $E_{20}$  e um aumento na densidade de cargas na região entre o eletrodo  $El_1$  e a camada inicial de carga(camada fonte). Num determinado instante, a repulsão Coulombiana torna-se forte o suficiente e portadores de carga recomeçam a se deslocar em direção do eletrodo  $El_2$ . Isto causa um pequeno decréscimo em  $E_{20}$ . Como o modelo considera camadas discretas de carga, o gráfico (Fig. 6.8) aparece na forma de dentes de serra.



Fig. 6.8 - Campo elétrico numa posição adjacente à camada fonte como função do tempo.

#### CAPITULO VII

## DISCUSSÕES E COMENTÁRIOS

Apresentamos nesta dissertação um modelo de migração de cargas de espaço na presença de armadilhas, que pode ser responsável pelo aparecimento de um pico anômalo de corrente que se superpõe à corrente de absorção dielétrica no P(VDF-TrFE), na fase paraelétrica.

O modelo apresentado no capítulo V simula o movimento dos portadores de carga dentro da amostra. Quando usamos a idéia do deslocamento de camadas delgadas de carga, o fluxo de corrente é determinado pela variação do campo elétrico em um dos eletrodos. A presença de armadilhas profundas nas proximidade das superfícies da amostra é simulada pelo programa, através da redução, nestas regiões, da mobilidade dos portadores de carga. Este mecanismo de condução gera um pico de corrente que quando ajustadas às curvas de medidas experimentais fornece algumas informações importantes, como a mobilidade dos portadores de carga, o tempo de transito, a distribuição do campo elétrico e a densidade volumétrica de carga como função da posição dentro da amostra.

As curvas teóricas puderam ser bem ajustadas com as curvas obtidas experimentalmente, sendo que os parâmetros decorrentes destes ajustes foram coerentes com os valores obtidos das medidas experimentais ou com valores já publicados, tais como: a quantidade de carga responsável pelo fluxo de corrente que gerou o pico de corrente e a mobilidade das impurezas iônicas. Isto indica que o modelo explica, de modo significativo, a origem do pico de corrente.

O pico anômalo de corrente de descarga não foi observado nos copolimeros de P(VDF-TrFE) em temperaturas abaixo da temperatura de Curie, provavelmente porque na fase ferroelétrica, as cargas espaciais presentes na amostra são capturadas pelas extremidades de dipolos, nas superfícies dos cristalitos polares durante os processos de carga e ficam impedidas de migrarem. Entretanto, na fase

paraelétrica a polarização remanescente desaparece, e assim, as cargas espaciais teriam a liberdade de se locomoverem, sob a ação do campo elétrico.

De acordo com o modelo apresentado, o pico anômalo de corrente está associado à migração de impurezas iônicas nos processos de descarga. Uma hipótese para a origem dessas impurezas é a presença de água absorvida do ambiente.



Fig. 7.1 - Medidas de descarga em P(VDF-TrFE) (60/40) para umidade relativa de 0 (vácuo), 43, 75 e 100% sob campo elétrico de 10<sup>4</sup> V/cm.

Baseando nesta suposição, realizamos medidas de carga e descarga em P(VDF-TrFE) de composição molar 60/40, durante 180 minutos em cada um dos processos, a uma temperatura de 120° C, sob umidade ambiente controlada para 0 (vácuo), 43, 75 e 100% de umidade relativa (UR). Observamos que medidas de descarga realizadas em ambientes umidade relativa 43%, 75%, 100% UR apresentam entre si um comportamento semelhante, conforme mostram as figuras (Fig. 7.1 e Fig. 7.2). As medidas realizadas no vácuo mostram um pico menor guando comparados com medidas realizadas em ambientes úmidos. Isto mostra que a água contribui significativamente para o aparecimento do pico.



Fig. 7.2 - Medidas de descarga em P(VDF-TrFE) (60/40) para umidade relativa de 0 (vácuo), 43, 75 e 100% sob campo elétrico de 10<sup>5</sup> V/cm.

As medidas de carga e descarga foram realizadas, também, com três diferentes intensidades de campo elétrico ( $10^4$ ,  $10^5$  e 3.  $10^5$  V/cm ) em umidade ambiente de 0 (com exceção do campo 3.  $10^5$  V/cm), 43, 75, e 100% UR, conforme mostram as figuras (Fig. 7.3 - Fig. 7.6). O pico se desloca para a direita quanto maior for o campo aplicado na amostra. Isto foi observado por MURATA & KOIZUMI<sup>53</sup> no copolímero VDF/TrFE contendo 42% de TrFE a 100° C para várias intensidades de campo elétrico.

Baseando-se no modelo, podemos dizer que o centróide de cargas tende a ficar mais próximo do eletrodo El<sub>1</sub>, quanto maior for a intensidade do campo. Os portadores de carga são capturados por armadilhas mais profundas onde o tempo de liberação é maior, isto ocasiona o deslocamento do pico de corrente para tempos maiores.



Fig. 7.3 - Medidas de descarga realizadas com amostras de P(VDF-TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup> e 10<sup>5</sup> V/cm realizadas no vácuo (10<sup>-5</sup> torr).



Fig. 7.4 - Medidas de descarga realizadas com amostras de P(VDF-TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> e 3. 10<sup>5</sup> V/cm em umidade ambiente de 43% UR.



Fig. 7.5 - Medidas de descarga realizadas com amostras de P(VDF-TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> e 3. 10<sup>5</sup> V/cm em umidade ambiente de 75% UR.



Fig. 7.6 - Medidas de descarga realizadas com amostras de P(VDF-TrFE) (60/40) em uma temperatura de 120° C sob campo de 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> e 3. 10<sup>5</sup> V/cm em umidade ambiente de 100% UR.

De acordo com os resultados experimentais (Fig. 7.1 e Fig. 7.2), as cargas espaciais no P(VDF-TrFE) podem ter uma de suas mais prováveis origens a dissociação iônica da água, estimulada pela ação do campo elétrico e/ou agitação térmica durante os processos de carga. De modo geral, líquidos polares se autodissociam, e auto-recombinam mantendo-se em equilíbrio cinético.

$$AB = A^{+} + B^{-}$$
(7.1)

Este equilíbrio pode ser deslocado para a direita se os líquidos polares sofrerem a ação de um campo externo e/ou pelo aquecimento. Para a água, a

dissociação iônica é representada por

$$H_2O \xrightarrow{K_d} H^+ + OH^-$$
 (7.2)

onde Kd é a constante de dissociação.

A eficiência da geração de portadores aumenta com o campo (Efeito Wien), diminuindo provavelmente a recombinação geminal, isto é, a recombinação entre os portadores originários da mesma molécula (Efeito Onsager). Há , então, um aumento do número de íons dissociados que ficam sujeitos à ação de uma força que poderá fazê-los migrar.

Podemos supor que, durante os processos de carga, os ions H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> migram em sentidos opostos em direção às superfícies da amostra e lá são capturados por armadilhas profundas. Nos processos de descarga os portadores de carga migram, por repulsão Coulombiana, em direção ao interior da amostra, entretanto, é admissível esperar que os ions H<sup>+</sup> tenham uma mobilidade muito maior que a dos ions OH<sup>-</sup>. Assim, a contribuição para o fluxo de corrente, devido aos ions OH<sup>-</sup> é muito pequena quando comparada com a contribuição devido aos ions H<sup>+</sup>. A migração dos ions H<sup>+</sup> gera um pico de corrente de modo similar ao descrito no capítulo V. Desta forma, na possibilidade dos ions dissociados das moléculas de água contribuirem significativamente para o aparecimento do pico, a não consideração da presença de portadores de carga negativa, na amostra, torna-se uma das limitações do nosso modelo.

A área sob a curva de um gráfico, corrente contra tempo, pode ser calculada usando um programa em linguagem BASIC . A área corresponde a quantidade de carga que se deslocou para a geração do pico de corrente. Esta quantidade de carga é aquela que saiu da camada fonte, em nosso modelo.

Pela distribuição de decréscimo exponencial a área calculada sob a curva da figura (Fig 6.1) é de aproximadamente 65 nA. min (3,9. 10<sup>-6</sup> C). Dividindo este valor pela área do eletrodo ( 3,0 cm<sup>2</sup> ) resulta numa densidade superficial de carga

equivalente a

$$\sigma_{\rm e} = 1,3. \ 10^{-6} \ {\rm C/cm}^2. \tag{7.3}$$

A densidade superficial obtida pelo melhor ajuste é  $\sigma_0 = 3,0. \ 10^{-6} \ C/cm^2$  e o tempo de relaxação  $\tau = 410$  min e o tempo de medida foi de 180 min, assim, a equação (Eq. 4.5 )

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\tau) \tag{4.5}$$

a densidade superficial de carga  $\sigma(180)$  é igual a 1,9.  $10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>. Então a quantidade de carga que saiu da camada fonte dividida pela área do eletrodo resulta numa densidade superficial equivalente a

$$\sigma_{\rm s} = \sigma_{\rm o} - \sigma(_{180}) = 1, 1. \ 10^{-6} \ {\rm C/cm}^2 \tag{7.4}$$

Os valores das equações (Eq. 7.3 e Eq. 7.4) são da mesma ordem de grandeza. Isto mostra que o modelo trabalhado desta forma está coerente com as medidas experimentais apesar de não oferecer um bom ajuste.

Pelo modelo desenvolvido usando o deslocamento de camadas delgadas de carga as áreas calculadas (quantidade de carga) sob as curvas das figuras (Fig. 6.2 e Fig. 6.3) são, respectivamente, iguais a 7,3.  $10^{-6}$  C e 4,8.  $10^{-6}$  C. Calculando  $\sigma_{e}$  e  $\sigma_{s}$  da mesma forma como descrita para a distribuição de decréscimo exponencial, temos,

$$\sigma_e = 2,4.\ 10^{-6} \ \text{C/cm}^2$$
 (7.5)

$$\sigma_{\rm s} = 3.4. \ 10^{-6} \ \rm C/cm^2 \tag{7.6}$$

para a figura (Fig. 6.2), e

SERVICO DE PIRCI		പ്രവാര
	TOTOA	
the second s	A Distant	

$$\sigma_{\rm e} = 1.6. \ 10^{-6} \ \rm C/cm^2 \tag{7.7}$$

.....

$$\sigma_{\rm s} = 2.1.\ 10^{-6} \ \rm C/cm^2 \tag{7.8}$$

para a figura (Fig. 6.3).

Os valores de  $\sigma_s$  são um pouco maiores que os de  $\sigma_s$ . Isto está coerente com as limitações do modelo, pois consideramos que cada umas das camadas que saem da camada fonte, em tempos discretos, não se abrem durante o deslocamento, ou seja, as cargas contidas nas camadas não sofrem auto-repulsão Coulombiana. A densidade de corrente calculada pelo modelo seria, portanto, menor que a densidade de corrente real que flui na amostra, se  $\sigma_s$  fosse igual a  $\sigma_s$ . Assim, para um bom ajuste da curva teórica com a experimental (de acordo com as limitações do modelo),  $\sigma_s$  deve ser maior que  $\sigma_s$ .

## CAPÍTULO VIII

#### CONCLUSÃO GERAL

Medidas de correntes de descarga realizadas acima da temperatura de Curie em copolímeros ferroelétricos de P(VDF-TrFE) apresentam um pico anômalo de corrente. Este trabalho teve como objetivo explicar a origem desse pico. Para isso, elaboramos um modelo de condução e desenvolvemos um programa que permite o ajuste às curvas experimentais. Pudemos, então, tirar as seguintes conclusões:

a) Apresentamos um modelo de migração de cargas de espaço em presença de armadilhas, que explica o aparecimento do pico anômalo de corrente observado em processos de descarga do copolímero P(VDF-TrFE) acima da temperatura de transição ferro-paraelétrica.

b) Mostramos de uma forma analítica que o mecanismo de condução descrito pelo modelo gera um pico de corrente para a distibuição volumétrica de carga de iecréscimo exponencial.

c) Um segundo mecanismo de condução, baseado na idéia do deslocamento de camadas delgadas de carga, gera também um pico de corrente e fornece um bom ajuste às curvas experimentais com o uso de parâmetros físicos coerentes com os literatura. Obtivemos assim, valores de mobilidade de portadores iônicos e o tempo de liberação de armadilhas profundas.

d) As medidas experimentais, por nós realizadas, indicam que a água contribui significativamente para o aparecimento do pico anômalo de corrente.

# APÊNDICE I

.....

# PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA A APLICAÇÃO DO MODELO DE MIGRAÇÃO DE CARGAS, USANDO A DISTRIBUIÇÃO DE DECRÉSCIMO EXPONENCIAL

10 REM************************************
20 REM* DISTRIBUICAO DE DECRESCIMO EXPONENCIAL *
30 REM*
40 REM* O programa utiliza o METODO DE RUNGE KUTTA *
50 REM* de 4a. ordem. *
60 REM* Haroldo Naoyuki Nagashima *
70 REM*
80 REM* Grupo de Eletretos - IFQSC - USP - Sao Carlos, Outubro/91.
90 REM************************************
100 CLS
120 DIM Y( 500 ), PY( 500 ), PX( 500 ), S( 500 ), I( 500 )
130 ES = $5.5E-5$ : EP = $1.0E-10$ : TPD = $180$
140 EX = 2.7182818#
$150 \ S0 = 0.1 * ES$
160 $H = 1$
170  AREA = 3E-4
180 PRINT "ENTRE COM OS VALORES DAS VARIAVEIS": PRINT
190 PRINT "MOBILIDADE ";: INPUT MOB
200 PRINT "DENSIDADE SUPERFICIAL";: INPUT DS
210 PRINT "TEMPO DE RELAXACAO";: INPUT TAU
220  KK = DS/(EP * ES)
230 TAX = TPD
240 $S(0) = 0$
260 REM *** RUNGE - KUTTA ***

```
270 FOR T = 0 TO TPD - 1
280 K1 = MOB * KK * ( ( ( EX^(-T/TAU) ) * S0 ) - ( ( ( 1 - (EX^(-T/TAU) ) ) * ( S(
T) * (2 - EX) ) ) / 2) )
290 K2 = MOB * KK * (((EX^( -(T + (H * 0.5))/TAU)) * S0) - (((1 - (
EX^{(-(T + (H * 0.5))/TAU))} * ((S(T) + (H * 0.5) * K1) * (2 - EX))
)/2))
300 K3 = MOB * KK * ((( EX^{(-(T + (H * 0.5))/TAU})) * S0) - (((1 - (
EX^{(-(T + (H * 0.5))/TAU))) * ((S(T) + (H * 0.5) * K2) * (2 - EX))
)/2))
 + H ) / TAU ) ) * ( ( S( T ) + H * K3 ) * (2 - EX) ) )/2 ) )
 320 S(T + 1) = S(T) + (H/6) * (K1 + (2 * K2) + (2 * K3) + K4)
 330 IF S(T + 1) >= ES THEN TT = T: TAX = T + 1: GOTO 360
 340 NEXT T
 350 REM *** CALCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE ANTES DE S( T** L
 360 FOR T = 1 TO TAX
 370
                      P1 = (MOB * DS * KK/ES) * (1 - (EX^{(-T/TAU)}))
                        ^{2} = ((EX^{-T/TAU})) * SO) - ((1 - (EX^{-T/TAU}))) * (S(T) + (CT^{-T/TAU}))) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU})) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU}) + (CT^{-T/TAU})) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU}) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU})) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU}) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU})) * (S(T)) + (CT^{-T/TAU}) * (S(T)) 
 (23/2) - ((EX * S(T))/2))
  390
                     Y(T) = P1 * P2
 400
                                  Y(T) = \langle 0 \rangle THEN PRINT "TENTE OUTROS PARAMETROS":
                        IF
 GOTO 560
  410
                      IF T = 1 THEN MAX = Y(T)
  420
                      IF MAX < Y(T) THEN MAX = Y(T)
  430 NEXT T
  440 IF TAX = TPD THEN GOTO 560
  450 REM*** CALCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE APOS S(T) = L
  ***
  460 FOR T = TAX TO TPD
  470
                 P1 = (MOB * DS * KK/ES) * (1 - (EX^{-T/TAU}))
```

```
480
      P2 = ((EX^{-T/TAU}) * S0) - ((1 - (EX^{-T/TAU}))) * ES * (3 - EX)/2)
     Y(T) = P1 * P2
490
      IF Y(T) =< 0 THEN PRINT "TENTE OUTROS PARAMETROS": GO TO
500
560
      IF T = 1 THEN MAX = Y(T)
510
      IF MAX < Y(T) THEN MAX = Y(T)
520
530 °
      PRINT T, Y(T)
      NEXT T
540
550 REM ***
                GRAFICO CORRENTE X TEMPO
                                                ***
560 SCREEN 2 : CLS: KEY OFF
570 LINE ( 0 , 0 ) - ( 639, 0 ): LINE ( 639, 0 ) - ( 639, 199 ): LINE ( 639, 199 ) -( 0,
199)
580 LINE (0, 199) - (0, 0)
590 FOR T = 2 TO TPD
        PY(T) = Y(t) * 198/MAX: PX(T) = T * 638/TPD
600
        LINE (PX(T), 198 - PY(T)) - (PX(T) + 1, 198 - PY(T) +1)
610
620 NEXT T
630 M = (MAX * AREA/60)/1.0E-9
640 PRINT M
650 PRINT TT
                GRAVACAO DOS DADOS
660 REM ***
                                                  ***
670 PRINT " DIGITE ENTER PARA GRAGAR";
680 INPUT T$
690 OPEN "DENCOR.DAT" FOR OUTPUT AS #1
700
        FOR T = 2 TO TPD
           I(T) = (Y(T) * AREA/60)/1.0E-9
71 0
           WRITE #1, T, I(T)
720
       NEXT T
73 0
 740 CLOSE
```

750 END

### APÊNDICE II

# PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA A APLICAÇÃO DO MODELO DE MIGRAÇÃO DE CARGAS, USANDO O DESLOCAMENTO DE DELGADAS CAMADAS DE CARGA

\_\_\_\_\_

```
**
     DESLOCAMENTO DE CAMADAS DELGADAS DE CARGA
                 HAROLDO N. NAGASHIMA
  Grupo de Eletretos - IFQSC - USP - Sao Carlos, Novembro/91
******
                 PROGRAMA PRINCIPAL
****
                                       *****
PARAMETER U=362
DIMENSION DECAR(U), SIG(U), X(U,U), E(U,U), CA1(U)
DIMENSION DENS(U), CAMPO(U), DJ(U), DD(U), DE(U), EG(U,U)
      : ON E10( U, U )
 DUBLE PRECISION DECAR, SIG, X, DENS, CAMPO, DJ, DD, DE
REAL * 8 EPS, SIGO, ELE, S1, MI, AX, BX, A1, A2, SOMA, ADI, SOM, CAM
REAL * 8 AK, XK, SG, AREA, MIS, MIV, G, H, MU, TP, Z, W, FT, DX
INTEGER T, C, J, F, I, P, R, CH, K, MA, INI, IT, N, TF, HH
MU = 0.5
R = U - 1
EPS = 1E - 10
ELE = 55.0E-6
- S1 = 0.1 * ELE
AREA = .0003
 T = 1
 C = 1
 HH = 1
 FT = 1
```

\_\_\_\_\_

```
CH = U
```

XK = 0

INI = 0

W = 1

MA = 0

K = 1

AK = 0

TP = MU \* T

H = TP

TYPE '(A)', '\$ DENSIDADE SUPERFICIAL = '

ACCEPT \*, SIGO

TYPE '(A)', '\$ MOBILIDADE V ='

ACCEPT \*, MIV

TYPE '(A)', '\$ MOBILIDADE S ='

ACCEPT \*, MIS

TYPE '(A)', '\$TAU ='

ACCEPT \*, TAU

SIG(0) = SIGO

MI = MIV

\* \*\*\* ORIGEM DA PRIMEIRA CAMADA DE CARGA \*\*\*

CALL CALCULO ( T, C, MI, SIGO, H, S1, ELE, EPS, TAU, AK, CH, XK, SG, MU,

```
C TP, MIS, MIV, MA, W, FT, INI )
```

X(C,T) = XK

SIG(T) = SG

\* \*\*\* CALCULO APROXIMADO DAS POSICOES EM T + 1 \*\*\*

49 DO 50, C = 1, T, 1

AK = X(C, T)

H = TP + MU

CALL CALCULO (T, C, MI, SIGO, H, S1, ELE, EPS, TAU, AK, CH, XK, SG, MU,

C TP, MIS, MIV, MA, W, FT, INI )

```
X(C,T) = XK
```

SIG(T) = SG

- 50 CONTINUE
- \* \*\*\* ORIGEM DAS CAMADAS \*\*\*

T = T + 1

TP = MU \* T

K = C

H = TP

CALL CALCULO (T, C, MI, SIGO, H, S1, ELE, EPS, TAU, AK, CH, XK, SG, MU,

. . . . . . . . . . . .

C MIS, MIV, MA, W, FT, INI )

X(C, T) = XK

SIG(T) = SG

\* \*\*\* REARRANJO DAS POSICOES \*\*\*

DO 52, C = 1, K, 1

H = TP

CALL CALCULO (T, C, MI, SIGO, H, S1, ELE, EPS, TAU, AK, CH, XK,

SG, MU, TP, MIS, MIV, MA, W, FT, INI )

 $\ldots$ C,T) = XK

SIG(T) = SG

```
52 CONTINUE
```

```
* *** Calculo do CAMPO ELETRICO nos eletrodos EL1, EL2, ***
```

```
* *** no interior da amostra e numa posicao adjacente a camada fonte ***
```

X(0,T) = 0

AX = (SIGO \* S1)/(EPS \* ELE)

SOM = 0

```
54 DO 51, J = 0, (T - 1), 1
P = J + 1
SOM = SOM + ( (SIG(J) - SIG(T) )/(EPS * ELE) ) * (X(J,T) -
C X(P, T) )
```

51 CONTINUE

```
IF (X(0, T). EQ. 0) THEN
      X(0, T) = ELE
      CAM = SOM
      SOM = 0
      GOTO 54
   ENDIF
   X(0, T) = 0
   CA1(T) = AX - SOM - (SIG(T)/EPS)
   \Im X = ((SIGO - SIG(T))/EPS)
   IF (T. GE. 2) THEN
     IF (X(K, T). LT. 0) THEN
        IF (HH. EQ. 1) THEN
          TF = T - 1
          HH = 0
        ENDIF
                   ELSE
        E(T + 2, T) = AX - BX - CAM
      ENDIF
   ENDIF
   CAMPO(T) = AX - CAM
    IF (T. EQ. R) THEN
       GOTO 53
    ELSE
       GOTO 49
    ENDIF
53
   DO 55, C = 1, T - 1, 1
      P = C - 1
      DECAR(C) = SIG(P) - SIG(C)
55 CONTINUE
```

```
GERACAO DE AROUIVOS
                                         ***
    ***
   *** DISTRIBUICAO DA DENSIDADE DE CARGA DE CADA CAMADA
                                                                    ***
   OPEN (10, FILE = 'CARGA.DAT', STATUS = 'NEW')
       DO 56, C = 1, T - 1, 1
         WRITE (10, *, ERR = 70) X(C, T - 1), DECAR(C)
       CONTINUE
56
   ENDFILE 10
   CLOSE (10)
   *** DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA ***
    C = T - 1
    DENS(F) = 0
    DO 57, F = C, 1, -1
      IF (X(F,C)). EQ. X(F + 1, C)) THEN
      GOTO 58
      ENDIF
      DENS(F) = (DECAR(F)/(ABS(X(F, C) - X(F + 1, C))))
57 CONTINUE
78 OPEN (20, FILE = 'DENSI.DAT', STATUS = 'NEW')
        DO 59, C = T - 1, F + 1, -1
          IF (X(C, T - 1). LT. 0) THEN
             GOTO 59
          ENDIF
          WRITE (20, *, ERR = 70) X(C, T - 1), DENS(C)
59
          CONTINUE
   ENDFILE 20
    CLOSE (20)
    *** CAMPO EM UMA POSICAO ADJACENTE A CAMADA FONTE ***
    OPEN (35, FILE = 'E20.DAT', STATUS = 'NEW')
        DO 75, C = 2, TF-1, 1
          Z = C * MU
```

WRITE (35, \*, ERR = 70) Z, E(C + 2,C) 75 CONTINUE DO 93, IT = TF, 180, 1 Z = IT \* MUX(0, IT) = 0SOM = 0DO 82, J = 0, IT - 1, 1  $\mathbf{P} = \mathbf{J} + \mathbf{1}$ SOM - SOM + ( (SIG(J) - SIG(IT))/(EPS \* ELE) ) \* ( X(J,IT) -X(P, IT) ) С 82 CONTINUE AX = (SIGO \* S1)/(EPS \* ELE)DO 92, N = 3, IT + 2, 1 IF ( X(N - 2, IT). GT. O ) THEN IF (X(N - 1, IT). LT. O) THEN BX = ((SIGO - SIG(N - 2))/EPS)E(N,IT) = AX - BX - SOMWRITE (35, \*, ERR = 70) Z, E(N, IT) ENDIF ENDIF 92 CONTINUE 93 CONTINUE **ENDFILE 35** CLOSE (35) **\*\*\*** CAMPO NO ELETRODO EL2 \*\*\* OPEN (30, FILE = 'CAMPO.DAT', STATUS = 'NEW') DO 60, C = 2, T - 1, 1Z = C \* MUWRITE (30,\*,ERR = 70) Z, CAMPO(C)

60 CONTINUE

```
ENDFILE 30
    CLOSE (30)
    *** CORRENTE ELETRICA COMO FUNCAO DO TEMPO ***
ж
    DO 61, K = 4, T - 3, 1
   DJ(K) = ((CAMPO(K - 2) - (8 * CAMPO(K - 1)) + (8 * CAMPO(K + 1)))
  C - CAMPO( K + 2 ) * (AREA/60) * EPS)/( ( MU * 12) * 1E - 9)
61 CONTINUE
    OPEN (40, FILE = 'CORREA.DAT', STATUS = 'NEW')
         DO 62, C = 5, T - 4, 1
           Z = C * MU
           WRITE (40, *, ERR = 70) Z, DJ(C)
 62
         CONTINUE
     ENDFILE 40
     CLOSE (40)
    *** CAMPO ELETRICO NO INTERIOR DA AMOSTRA ***
     TYPE '(A)','$ INSTANTE PARA O CALCULO DO CAMPO '
     ACCEPT *, IT
     () IT) = 0
     O = MOC
     DO 81, J = 0, IT - 1, 1
         P = J + 1
         SOM = SOM + ((SIG(J) - SIG(IT))/(EPS * ELE)) * (X(J, IT) -
    С
         X(P, IT))
 81 CONTINUE
     AX = (SIGO * S1)/(EPS * ELE)
     DO 90, N = 3, IT + 2, 1
       BX = ((SIGO - SIG(N - 2))/EPS)
       EG(N, IT) = AX - BX - SOM
 90 CONTINUE
120 OPEN (60, FILE = 'EGERAL.DAT', STATUS = 'NEW')
```
DO 125, N = 3, IT, 1 Z = IT - N + 5P = Z - 2IF (X(P, IT). LT. 0) THEN **GOTO 125 ENDIF** WRITE (60, \*, ERR = 70) X(P, IT), EG(Z, IT) 125 CONTINUE **ENDFILE 60** CLOSE (60) STOP 70 WRITE (\*, 4) 4 FORMAT(1X, 'ERR GRAV') END ###\*\*\* SUBROTINA - CALCULO DA POSIÇÃO DAS CAMADAS \*\*\*### SUBROUTINE CALCULO ( T, C, MI, SIGO, H, S1, ELE, EPS, TAU, AK, CH, C XK, SG, MU, TP, MIS, MIV, MA, W, FT, INI) PARAMETER U = 362DIMENSION X( U, U ), SIG( U ), XG( U ), TX( U ) DOUBLE PRECISION X, SIG, AN, XG, TX INTEGER I, CH, C, T, P, PRI, MA, INI REAL \* 8 A1, A2, SOMA, ADI, MI, SIGO, S1, ELE, EPS, TAU, AK, XK, SG, MIS, С MIV REAL \* 8 G, H, MU, TP, FT, W, ZZ TP = MU \* TSIG(T) = SIGO \* EXP(-TP/TAU)SIG(0) = SIGO\*\*\* REGIAO LIMITE PROXIMA AO ELETRODO EL2 \*\*\* IF (X(C, T - 1). GE. (ELE - (1.1 \* S1))) THEN

X(C, T - 1) = ELE - (1.1 \* S1)

96

```
ENDIF
*** MOBILIDADE DA REGIAO DE ARMADILHAS E DO VOLUME ***
PRI = 1
SG = SIG(T)
G = (C * MU) - MU
IF (C. EQ. 1) THEN
   IF (X(C, T - 1). GE. (ELE - (3 * S1))) THEN
      IF (X(C, T - 1). LT. X(C, T - 2)) THEN
          FT = X(C, T - 2)
                           ELSE
          FT = X(C, T - 1)
      ENDIF
      ZZ = EXP(1 - (FT/(ELE - (3 * S1))))
      MI = MIS * ZZ
                               ELSE
      ZZ = 1
       MI = MIV
    ENDIF
    GOTO 2
 ENDIF
IF (C. EQ. T) THEN
    ZZ = 1
    GOTO 2
 ENDIF
 IF ( ( C.GE.CH ).OR.( INI. EQ. U ) ) THEN
    W = EXP(2 * X(C,T - 1)/S1)
    MI = MIS * W
    GOTO 2
                       ELSE
```

IF (X(C, T - 1). GE. (ELE - (3 \* S1))) THEN

-----

97

IF ( X(C, T - 1 ). LT. X(C,T - 2) ) THEN

FT = X(C, T - 2)

-----

```
FT = X(C, T - 1)
```

ENDIF

```
ZZ = EXP(1 - (FT/(ELE - (3 * S1))))
```

MI = MIS \* ZZ

#### ELSE

```
ZZ = 1
```

```
MI = MIV
```

ENDIF

## ENDIF

IF ( (C. GE. INI). OR. (CH. EQ. U) ) THEN IF ( X(C, T - 1 ). GE.(ELE - (3 \* S1) ) ) THEN

> IF ( X(C, T - 1).LT. X(C, T - 2) ) THEN FT = X(C,T-2)

#### ELSE

FT = X(C,T-1)ENDIF ZZ = EXP(1 - (FT/(ELE - (3 \* S1))))MI = MIS \* ZZ

```
ELSE
```

```
ZZ = 1
```

MI = MIV

ENDIF

GOTO 2

### ENDIF

\* \*\*\* CALCULO DE X(C, T) \*\*\*
IF ( X(C, T - 1). GE.(ELE - (3 \* S1 ) ) ) THEN
G = ( TX( C ) \* MU )- MU

ENDIF

```
2 A1 = MI * (H - G) * ((SIGO * S1) - (SIGO - SIG(C)) * ELE)
   A2 = (EPS * ELE) - (MI * (SIG(C - 1) - SIG(C)) * (H - G))
   I = 0
   SOM A = 0
5 IF (I. EQ.( C - 1) ) THEN
     I = I + 1
      IF ( I. GT. (T - 1) ) THEN
        GOTO 10
      NDIF
   LINDIF
   IF (T. EQ. 1) THEN
      GOTO 10
   ENDIF
   SOMA = SOMA + (SIG(I) - SIG(I + 1)) \star X(I + 1, T)
   I = I + 1
   IF (I. GT. (T-1) ) THEN
      GOTO 10
    ENDIF
    GOTO 5
10 CONTINUE
    ADI = SOMA * MI * (H - G)
    X(C,T) = (A1 + ADI) / A2
    IF (X(C, T). GT. (ELE - (1.1 * S1))) THEN
        X(C,T) = ELE - (1.1 * S1)
    ENDIF
    *** CONTROLE DA MOBILIDADE ***
    IF (X(C,T). LT. 0) THEN
       IF ( X(C - 1, T). GT. 0 ) THEN
          CH = C
```

ELSE

- - -

INI = U

ENDIF

ELSE

IF (X(C - 1, T). LE. 0) THEN

INI = C

ELSE

CH = U

ENDIF

ENDIF

\*\*\* PRIMEIRA CAMADA DE X(C, T) < 0 \*\*\*</li>
 IF (PRI. EQ. 1) THEN

IF ( X(C,T). LT. 0 ) THEN IF ( X(C - 1, T). GE. 0 ) THEN W = EXP(2 \* X(C, T - 1 )/S1) MI = MIS \* W PRI = 0 GOTO 2

ENDIF

ENDIF

ELSE

PRI = 1

ENDIF

\* \*\*\* INSTANTE DE TEMPO NA REGIAO DE ARMADINHAS \*\*\* IF (X(C, T - 1). GE.(ELE - (3 \* S1))) THEN

TX(C) = TP - (1 \* MU)

X(C,T) = X(C,T) + X(C, T - 1)

ENDIF

IF ( (C. EQ. 1). OR. ( X(C, T - 1). EQ. 0) ) THEN

GOTO 333

\*\*\* CAPTURA DOS PORTADORES DE CARGA \*\*\* IF ( X(C, T). GE.( ELE - (3 \* S1) ) ) THEN IF (X (C, T). LT. X(C, T - 1)) THEN X(C, T) = X(C, T - 1)**ENDIF** IF (X(C,T). LT. X(C + 1, T - 1)) THEN X(C,T) = X(C + 1, T - 1)ENDIF ENDIF \*\*\* REGIAO LIMITE PROXIMA AO ELETRODO EL1 \*\*\* 333 IF (X(C,T). LT. - (0.9 \* S1)) THEN X(C,T) = -(0.9 \* S1)ENDIF \*\*\* REGIAO LIMETE PROXIMA AO ELETRODO EL2 \*\*\* IF (X(C,T), GT, (ELE- (1.1 \* S1))) THEN X(C,T) = ELE - (1.1 \* S1)ENDIF \*\*\* CONTROLE PARA O CALCULO APROXIMADO E PARA O "REAL" \*\*\* IF (H. NE. TP) THEN P = T + 1X(C,P) = X(C,T)X(C,T) = AKENDIF XK = X(C,T)TYPE \*, X(C, T), C, T

RETURN

END

**ENDIF** 

101

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. NAKAMURA, K. & WADA, Y., J. Polym. Sci. A-2, 9, 161 (1971).
- 2. BERGMAN, J. H. McFee, & CRANE, G. R., Appl. Phys. Lett., 18, 203 (1971).
- 3. LOVINGER, A. J., FURUKAWA, T., DAVIS, G. T. & BROADHURST, M. G., Ferroelectrics, 50, 227 (1983).
- 4. YAMADA, T., YEDA T. & KITAYAMA, T., J. Appl. Phys., 52, 948 (1981).
- 5. LOVINGER, A. J., FURUKAWA, T., DAVIS, G. T. & BROADHURST, M. G., Polymer., 24, 1225 (1983).
- 6. KITANI, I. & ARII K., Jpn. J. Appl., 24, 285 (1985).
- 7. KITANI, I., TSUJI, Y. & ARII, K., Jpn. J. Appl. Phys., 23, 855, (1984).
- 8. YAMADA, T., MIZUTANI, T. & IEDA, M., Jpn. J. Appl. Phys., 23, 738 (1984.
- 9. GROSS, B. & ROCHA, P. S., Estudos sobre Dielétricos Annaes da

Academia Brasileira de Ciências (1937).

10. BROADHURST, M. G. & DAVIS, G. T., Electrets, topic in Applied Physics, 33, 285 (1980).

- 11. NAKAGAWA, K. & ISHIDA, Y. J., Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 11, 2153 (1973).
- 12. NIX, E. L., HOLT, L., Mc Granth J. C. & Ward I. M., Ferroelectrics, 32, 103 (1981).
- 13. PREST, W. M. & LUCA, J. D., J. Appl. Phys., 46, 4136 (1975).
- 14. LOVINGER, A. J., Polymer, 22, 412 (1981).
- 15. HASEGAWA, R., TAKAHASHI, Y., CHATANI, Y. & TADOKORO, H., Polymer J., 3, 600 (1972).
- 16. KOBAYASHI, M., TASHIRO, K. & TADOKORO, H., Macromolecules, 8, 158 (1975).

17. BACHMANN, M. A. & LANDO, J. B., Macromolecules, 14, 40 (1981).

18. LOVINGER J. A., DEVELOPMENTS IN CRYSTALINE POLYMERS-1, 195 ed.

BASSETT, D. C. (1982).

 CAMPOS, J. S. C. & FARIA, R. M., 2<sup>o</sup> Encontro sobre Materiais na Industria Eletrônica e de Comunicação, CPqD/TELEBRAS-Campinas,

Proc. 263 (1986).

- 20. HASEGAWA, R., KOBAYASHI, M. & TADOKORO, H., Polymer J., 3, 591 (1972).
- 21 TAKAHASHI, Y. & TADOKORO, H., Macromolecules, 13, 1317 (1980).
- 22. NAEGELE, D. & YOON, D. Y., J. Appl. Phys. Lett. 33, 132 (1978).
- 23. DAVIS, G. T., McKINNEY, J. E., BROADHURST, M. G. & ROTH, S. C.,
   J. Appl. Phys., 49, 4998 (1978).
- 24. YAGI, T., TATEMOTO, M., & SAKO J. I., Polymer Journal, 12, 209 (1980).
- 25. TASHIRO, K., TAKANO, K., KOBAYASHI, M., CHATANI Y., & TADOKORO, H.,

Polymer, 25, 195 (1984).

- 26. LOVINGER, A. J., DAVIS, G. T., FURUKAWA, T. & BROADHURST M.G., Macromolecules, 15, 323 (1982).
- 27. FURUKAWA, T. UEMATSU, U., ASAKAWA, K. & WADA, Y., J. Appl. Polym. Sci. 12, 2675 (1968).
- 28. MURAYAMA, N., OIKAWA, T., KATO, T. & NAKAMURA, K., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13, 1033 (1975).
- 29. SUSSNER, H. & DRANSFELD, K., J. Polym. Sci., Polym. Phys. 16, 529 (1978).
- 30. WADA, Y., Electronic Properties of Polymers ed MORT, J. & PFISTER, G.

( New York: Wiley ) (1982 ).

31. IKEDA, S., FUKADA, T. & WADA, Y., J. Appl. Phys., 64, 2026 (1988).

32. PATER, C. K. N. & KERL, R., J. Appl. Phys. Lett., 30, 578 (1977).

33 MASCARENHAS, S., in Electrets, SESSLER, G. M., Ed., SPRINGER, HEIDELBERG,

321 (1980).

34. MURPHY, P. V. & MERCHANT, S., in Electrets, Charge Storage and Transport in

Dieletrics, PELMAN, M. M., Ed., Electrochemical Society, PRINCETON, N. J., 627 (1973).

- 35. FUKADA, E., TAKAMATSU, T. & YASUDA, I., Jpn. J. Appl. Phys., 14, 2079 (1975).
- 36. BAUSER, H., Kunststoffe, 62, 192 (1972).
- 37. BARKER, R. E. Jr., Pure & Appl. Chem., 46, 157 (1976).
- 38. GROSS, B. FARIA, R. M., FERREIRA, G. F. L., J. Appl. Phys., 52, 2, (1981).
- 39. MARCUS, M. A., Fifth International Meeting on Ferroelectricity at Pennsylvania State University, August, 17 - 21 (1981).
- 40. WOMES, M., BIHLER, E. & EISENMENGER, W., IEEE Transactions on Eletrical Insulation, 24, 461 (1989).
- 41. DAVIES, G. R., in "Physics of Dielectric Solids"., Institute of Physics Conf. Ser. 58, 50, (1981).
- 42. WADA, Y. & HAYAKAWA, R., Ferroelectrics, 32, 115 (1981).
- 43. TASHIRO, K., TADOKORO, H. & KOBAYASHI, M., Ferroelectrics, 32, 167.
- 44. KAWAI, H., Jpn. J. Appl. Phys., 8, 975 (1969).
- 45. TAMURA, M., OGASAWARA, K., ONO, N. & HAGIWARA, S., J. Appl. Phys., 45, 3768 (1974).
- 46. TAMURA, M., HAGIWARA, S., MATSUMOTO, S., & ONO, N., J. Appl. Phys., 48, 513 (1977).
- 47. JAIME, M., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos.
  48. STOKES & ROBINSON, Ind. Eng. Chem., 41, 2013 (1949).
- 49. Das GUPTA, D. K. & JOYNER, K. J. Phys. D: Appl. Phys., 9, 829 (1976).
- 50. LOWELL, J., J. Phys. D: Apply. Phys., 23, 205 (1990).
- 51. SEGGERN H. von, J. Appl. Phys., 52, 4086 (1981).
- 52. WOLTERS, D. R. & SCHOOT, J. J. van der, J. Appl. Phys., 58, 831 (1985).
- 53. ADAMEC, V. & CALDERWOOD, J. H., J. Phys. D: Appl. Phys., 11, 781 (1978).
- 54. MURATA, Y. & KOIZUMI, N., IEEE Transactions on Electrical Insulation, 24, 449

(1989).

55. ALVES, N., Dissertação de mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos.
56. REISER, A., LOCK, M.W. B. & KNIGHIT, J., Trans. Faraday Soc., 65, 2168 (1969).