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

Transiente de Corrente Elé
trica em amostras de PVDF
devido a água de volume.

Neri Alves

Dissertação apresentada ao Insti
tuto de Física e Química de São
Carlos, USP, para obtenção do
Título de Mestre em Física Apli-
cada.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Departamento de Física e Ciência
dos Materiais

1987

USP / IPQC / 881

8-2-88/743

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

70

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Neri Alves

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE março DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Guilherme

Dr. Guilherme Fontes L.Ferreira - Orientador substo.

R. Sanches

Dr. Rosemary Sanches

Hari Mohan Gupta

Dr. Hari Mohan Gupta

Dedico esta tese a meus
pais, Jorge e Luzia e à
minha noiva, Roselaine .

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Roberto Mendonça Faria, meus sinceros agradecimentos pela orientação e também pela amizade, apoio e dedicação dispensada.

Ao Professor Guilherme Fontes Leal Ferreira, pela sua disposição, interesse e sugestões.

Ao Colega Tito Bonagamba, pela boa vontade, na tentativa de aplicar a este trabalho métodos de NMR.

Aos técnicos Dante Chinaglia, Marcos Semenzato e Níbio, pelos trabalhos prestados.

A Nêuri, pela prontidão nos trabalhos de datilografia e aos Marcos pela confecção dos desenhos.

Ao colega José Antonio Malmonge pela recepção quando cheguei à São Carlos e pelo coleguismo cultivado e vivido.

Aos colegas do Departamento de Ciências Ambientais do Instituto de Planejamento e Estudos Ambientais-UNESP

-Presidente Prudente, pelos incentivos oferecidos à realização deste trabalho.

A todos os colegas e professores do Grupo de Eletretos de uma maneira geral, por proporcionar tão agradável e frutífero clima de trabalho, com discussões e trocas de experiências.

E finalmente, expresso os meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, prestaram seu apoio e/ou sua colaboração. Parcela indispensável à realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
ABSTRACT	vii
RESUMO	viii
 I. <u>INTRODUÇÃO</u>	 1
1.1. Polifluoreto de Vinidileno (PVDF)	2
1.2. Comentários	4
 II. <u>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</u>	 6
2.1. Dificuldades experimentais	6
2.2. Sistema de medidas	7
2.2.1. Fonte de tensão	8
2.2.2. Medidor de corrente - Eletrômetro	8
2.2.3. Registrador	9
2.2.4. Criostato - Recipiente para a amostra ..	9
2.2.5. Sistema de vácuo	11
2.2.6. Sistema de Aquecimento para medidas iso- termas	12
2.2.7. Sistema de controle de temperatura em ambiente saturado de vapor de água	14

2.3. Amostra	16
III. <u>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	17
3.1. Transiente de corrente de absorção dielétrica em filmes do PVDF fase α	17
3.2. Transiente de corrente de absorção dielétrica no PVDF - β	23
3.3. Medidas de variação do tempo de máximo e cor- rente do pico para o transiente de absorção dielétrica do PVDF- α	24
3.4. Efeito do campo elétrico	28
3.5. Evidências Experimentais da inexistência de injeção	29
3.5.1. Medidas com diferentes eletrodos	
A. Eletrodos bloqueantes	30
B. Eletrodo de ouro	32
3.5.2. Relação entre corrente e tensão	33
3.6. Efeito da Temperatura	33
3.7. Efeito da Umidade	35
3.8. Medidas com amostras sem eletrodos	45
IV. ASPECTOS TEÓRICOS	51
4.1. Absorção dielétrica	51

4.2. Injeção de Cargas	52
4.3. Correntes geradas por dissociação iônica	54
4.4. Efeito Poole-Frenkel	56
V. DISCUSSÃO,.....	60
5.1. Relação entre a umidade e o excesso de cargas encontradas no PVDF	60
5.2. Modelo Teórico	62
5.3. Efeito Poole-Frenkel na dissociação	67
VI. <u>CONCLUSÃO</u>	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1.</u> Círculos grandes representam átomos de flúor; círculos pequenos, representam átomos de carbono e átomos de hidrogênio foram omitidos.	3
<u>Figura 2.</u> Circuito modo corrente.....	8
<u>Figura 3.</u> Corte vertical do criostato (sem escala) para medida de corrente de absorção no vácuo	10
<u>Figura 4.</u> Corte horizontal do criostato	11
<u>Figura 5.</u> Esquema de sistema de vácuo	12
<u>Figura 6.</u> Criostato adaptado para medidas isotermas ...	13
<u>Figura 7.</u> Diagrama do circuito para medidas isotermas .	14
<u>Figura 8.</u> Esquema do sistema para controle de temperatura em um ambiente com 100% UR.....	15
<u>Figura 9.</u> Corrente em função do tempo para quatro polarizações consecutivas, em sua amostra de PVDF- α	20
<u>Figura 10.</u> Corrente em função do tempo para as despolarizações relativas à primeira e quarta polarização mostradas na Figura anterior	20

<u>Figura 11.</u> Diferença entre a primeira e quarta polari - zação apresentadas na Figura 9	21
<u>Figura 12.</u> Primeira polarização para quatro amostras e - fetuadas nas mesmas condições	22
<u>Figura 13.</u> Correntes em função do tempo para polariza - ções de uma amostra PVDF- β	23
<u>Figura 14.</u> Diferença das correntes de polarizações da Figura anterior	24
<u>Figura 15.</u> Medidas rápidas com aplicação de potências crescentes em uma mesma amostra	26
<u>Figura 16.</u> Medidas rápidas, com o mesmo potencial	26
<u>Figura 17.</u> Tempo do pico de corrente em função da ordem das medidas mostradas nas Figuras 16 e 17 ..	27
<u>Figura 18.</u> Corrente de pico em função da ordem das medi das apresentadas nas Figuras 16 e 17	27
<u>Figura 19.</u> Corrente em função do tempo para polariza - ções subsequentes com alternância de polari - dade	29
<u>Figura 20.</u> Correntes em função do tempo para amostras em eletrodo bloqueante de Mylar	31

<u>Figura 21.</u>	Circuitos de medidas com eletrodo bloqueante	
	a) bloqueio de cargas positivas	
	b) bloqueio de cargas negativas	31
<u>Figura 22.</u>	Corrente em função do tempo para uma amostra de PVDF com eletrodo de ouro	32
<u>Figura 23.</u>	$\log I \times \log V$ para correntes estacionárias a 100°C no PVDF- α	34
<u>Figura 24.</u>	Correntes de absorção em função do tempo , para 100°C e 10^{-6} Torr	35
<u>Figura 25.</u>	Correntes em função do tempo para uma amostra de PVDF- α após permanecer quarenta e três horas num vácuo de 10^{-6} Torr	37
<u>Figura 26.</u>	Correntes em função do tempo após a amostra descansar dez dias no vácuo	37
<u>Figura 27.</u>	Correntes em função do tempo para uma amostra de PVDF- α após permanecer oito dias no ar ambiente	39
<u>Figura 28.</u>	Correntes em função do tempo para as primeiras polarizações de cada etapa da série A ...	39
<u>Figura 29.</u>	Corrente em função do tempo para amostra virgem após permanecer doze horas em um recipi-	

ente a temperatura ambiente com 100% UR	40
<u>Figura 30.</u> Corrente em função do tempo para polariza - ções após a amostra permanecer oito dias num recipiente com 100% UR à temperatura am- biente	40
<u>Figura 31.</u> Corrente em função do tempo para polariza - ções após a amostra permanecer uma semana em um recipiente a 30°C com 100% UR	41
<u>Figura 32.</u> Corrente em função do tempo para as primei - ras polarizações da série B	41
<u>Figura 33.</u> Corrente em função do tempo para polariza - ções de uma amostra virgem após permanecer oito dias num recipiente a 30°C com 100% UR	43
<u>Figura 34.</u> Corrente em função do tempo, para polariza - ção, após a amostra descansar oito dias, de- pois das medidas anteriores, nas mesmas con- dições	44
<u>Figura 35.</u> Corrente em função do tempo para polariza - ções após a amostra já permanecer oito dias em descanso a 30°C mas no ar ambiente	45

<u>Figura 36.</u> Corrente em função do tempo para polarização após a amostra permanecer oito dias em descanso com 100% UR mas a uma temperatura de 30°C	46
<u>Figura 37.</u> Corrente em função do tempo após a amostra descansar oitodias nas mesmas condições que a primeira e segunda etapas	47
<u>Figura 38.</u> Correntes em função do tempo para as primeiras polarizações de cada etapa	48
<u>Figura 39.</u> Correntes em função do tempo para polarização de uma amostra sem eletrodos evaporados. Para a amostra virgem e após recuperar 12 h em recipiente com 100% UR à temperatura ambiente	51
<u>Figura 40.</u> Correntes em função do tempo para polarização de uma amostra com eletrodos, de alumínio, evaporados. Para a amostra virgem e após recuperar doze horas em recipiente com 100% UR à temperatura ambiente	51
<u>Figura 41.</u> Bandas de energia para um metal e isolantes antes e após o contato	
a) contato bloqueante para elétrons	
b) contato bloqueante para buracos.....	55

<u>Figura 42</u> . Abaixamento da barreira pelo método de Poole- Frenkel	58
<u>Figura 43</u> . Ajuste ao modelo teórico da curva de corren- te em função do tempo para uma amostra de PVDF- α de 15 μm com 100KV/cm	69

ABSTRACT

A time dependent evanescent conductivity has been detected in Bemberg Folien PVDF films . After many polarization-depolarization cycles, the absorption current became strongly reduced, to the same level as the depolarization one. It is easily seen at higher fields by a bump appearing in the polarization current . Recovering is observed in samples left in humid atmosphere . We have interpreted these observations as an electric field ion cleaning of an electric field enhanced dissociation of bulk absorbed water molecules.

RESUMO

Uma condutividade evanescente, dependente do tempo, tem sido detectada nos filmes de PVDF da Bemberg Folien. Após muitos ciclos de polarização e despolarização, a corrente de absorção torna-se fortemente reduzida, para o mesmo nível das correntes de despolarização. Esta condutividade é facilmente observada, aparecendo na corrente de polarização pela aplicação de altos campos. É observada recuperação em amostras deixadas em atmosfera úmida. Nós interpretamos estas observações como sendo uma limpeza, pelo campo elétrico, dos íons gerados por uma acentuação da dissociação de moléculas de água absorvida no volume, pela ação deste campo.

I. INTRODUÇÃO

A extensa aplicação dos polímeros orgânicos sintéticos como dielétricos justifica o grande número de trabalhos publicados sobre estudos de suas propriedades.⁽¹⁾ Como exemplos de algumas aplicações de alguns polímeros isolantes, temos: dosímetros de eletreto, transdutores eletroacústicos, xerografia (gravação eletrostática), filtros de gás, detetores piroelétricos, motores e etc.^{(2),(3)} Embora seja tão difundida a literatura e a aplicação de tais materiais, muitos problemas ainda permanecem sem solução e sempre estão sendo descobertos novos efeitos pertinentes a estes materiais. Consequentemente novos estudos se fazem necessários, mais aplicações tecnológicas tornam-se possíveis e novos fenômenos são descobertos. Dentro deste contexto, um dos itens de maior importância é o armazenamento e o transporte de cargas elétricas. Entretanto, o estudo dos processos de armazenamento e transporte em filmes de polímeros dielétricos apresenta uma considerável dificuldade, o que se justifica levando em consideração: sua condutividade muito baixa, sua micro e macro estrutura amorfa complexa e além disto, contém uma série de impurezas, imperfeições e defeitos.⁽¹⁾

Esta tese estuda detalhadamente um excesso de corrente elétrica que aparecem nas medidas de correntes de

absorção dielétricas, em circuito fechado, no polifluoreto de Vinilideno (PVDF). Este efeito que é completamente novo, é possivelmente proveniente da dissociação de moléculas de água contidas em seu volume, que foram absorvidas da atmosfera. À medida que as experiências desenrolavam-se, este efeito foi se mostrando cada vez mais intrigante e surpreendente, motivando-nos cada vez mais. Consideramos este fenômeno como uma anomalia que se superpõe à corrente de absorção dielétrica. Para obtê-lo, medimos inicialmente a corrente proveniente de uma amostra virgem, devido a uma tensão aplicada tipo degrau de tal modo que gerasse um campo elétrico da ordem de 10^5 V/cm. Depois de manter o campo por cerca de 1h, e de realizada a despolarização, repetimos a medida. A diferença entre a primeira e a segunda polarizações nos dá o efeito a ser estudado.

1.1. Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

O polifluoreto de Vinilideno é formado pela polimerização do monômero $-CF_2 - CH_2 -$ em quatro fases estruturais distintas; α , β , γ e δ que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica; ou ainda obtidas cada uma delas diretamente por

processos de fusão ou solução.⁽⁴⁾ Todas essas fases são semi cristalinas, sendo que a fase α , a mais comum, apesar de possuir momento de dipolo permanente nas unidades de $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ não apresenta polarização residual, pois os dipolos se cancelam em sua célula unitária devido às orientações opostas. A fase β , polar, pode ser obtida a partir da fase α por estiramento uniaxial. Esta fase é a mais importante do ponto de vista tecnológico pois pode se tornar piezoelétrica, se tratada convenientemente.⁽⁵⁾ A Figura 1 mostra a projeção no plano normal ao eixo molecular das formas cristalinas α e β do PVDF. As fases γ e δ são também polares e de obtenção mais difícil, embora não apresentem nenhuma propriedade de relevante conhecida.

Figura 1. Círculos grandes representam átomos de flúor, círculos pequenos, representam átomos de carbono e átomos de hidrogênio foram omitidos.

Estrutural e morfológicamente, o PVDF exibe muitas características que são raras ou ausentes entre outros polímeros. Além das propriedades de eletretos, o mais extraordinário é seu comportamento ferroelétrico que se manifesta após o alinhamento de dipolos cristalinos, provocados pela aplicação de um campo elétrico em condições adequadas. O PVDF é um material versátil para aplicações piezoelétricas e piroelétricas, e devido às suas propriedades mecânicas oferece para dados fins, grandes vantagens em relação aos materiais cerâmicos.

1.2. Comentários

No capítulo seguinte, fazemos uma descrição detalhada dos sistemas de medidas. Os resultados experimentais (medidas de corrente em função do tempo em diversas condições) são apresentadas no Capítulo III. No Capítulo IV, teremos um breve comentário sobre os aspectos teóricos dos vários processos responsáveis pela absorção. No Capítulo V, discutimos os resultados obtidos e os processos físicos que provavelmente possam explicá-los, e com base nestes resultados, desenvolvemos um modelo teórico que procura explicar o efeito anômalo citado no parágrafo anterior.

Faz-se necessário um comentário a respeito da nomenclatura utilizada: por facilidade de expressão usamos os termos carga e descarga como sinônimos de polarização e despolarização, embora eles não signifiquem exatamente a mesma coisa.

II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Dificuldades experimentais

Os valores de correntes apresentadas pelo PVDF nas condições em que trabalhamos, são pequenos, geralmente compreendidos no intervalo entre 10^{-6} a 10^{-11} A. Por isso, é necessário o maior cuidado ao efetuar as medidas de corrente, evitando-se ao máximo qualquer espécie de perdas que pudesse mascarar as correntes reais. Nesta tentativa colocamos a amostra em um recipiente blindado eletricamente e usamos em todas as ligações cabos coaxiais, com a blindagem aterrada para evitar a indução de correntes no circuito por radiações eletromagnéticas espúrias. Também tomamos a cada medida o máximo cuidado com a limpeza do circuito, e da amostra, pois qualquer sujeira presente pode eventualmente ocasionar fugas de correntes e/ou ruídos nas medidas.

O efeito ora observado no PVDF é de difícil reprodutibilidade, o que nos dificulta estudá-lo variando controladamente importantes parâmetros, tais como: campo elétrico, temperatura, espessura da amostra e etc. Isto se torna mais sério quando a amostra é perturbada pela medida a ponto de destruir o efeito que observamos, não sendo possível assim verificá-lo uma segunda vez, da mesma forma, em uma mesma amostra. Como o efeito é ainda observado mesmo com amos-

tra no vácuo, então optamos por realizar todas as medidas no vácuo, eliminando assim a influência da umidade que é um parâmetro de difícil controle.

2.2. Sistema de medidas

As medidas de absorção foram efetuadas em um circuito modo corrente esquematizado na Figura 2. O sistema de medida é constituído pelos seguintes instrumentos e componentes:

1. Fonte de tensão
2. Eletrômetro - medida de corrente
3. Registrador
4. Criostato - Recipiente onde se possa fazer vácuo, apropriado para colocar a amostra
5. Sistema de vácuo
6. Sistema de aquecimento para medidas isotermas
7. Sistema para controle de temperatura em ambiente saturado de vapor de água.

A seguir, passamos a descrever cada uma das partes do sistema citado acima, com todos os seus detalhes.

Figura 2. Circuito modo corrente.

2.2.1. Fonte de Tensão

Utilizamos uma fonte fabricada pela Keithley Instruments (High Voltage Supply) modelo 246, com as seguintes especificações: saída de até 3100 Volts e corrente máxima de 10 mA.

2.2.2. Medidor de corrente - Eletrômetro

Usamos como amperímetro um eletrômetro fabricado pela Keithley Instruments Modelo 610C que pode medir cor-

rente desde a ordem de 10^{-15} A até cerca de 10 A. Este eletrômetro tem um alcance de sensibilidade que atinge até 10^{-3} .

2.2.3. Registrador

Usamos para registrar a variação de corrente com o tempo um dos canais de um registrador de dois canais fabricado pela Equipamentos Científicos do Brasil (ECB) - modelo RB-102, que apresenta vinte velocidades, indo de 1 cm/s até 1cm/hora.

2.2.4. Criostato - Recipiente para a amostra

Para instalar a amostra durante as medidas construímos um criostato bastante simples, no qual podemos alcançar um vácuo de até 10^{-6} Torr. Sua estrutura é cilíndrica e foi manufaturada com metal (latão). A Figura 3 mostra seu corte vertical; a amostra (A) se encontra sobre um suporte de teflon (I) isolando-a da carcaça metálica, os terminais dos eletrodos (B,C) são envoltos por fitas de teflon (E) para evitar faiscamento. Sobre a amostra, encontra-se

uma placa de vidro (E) que tem a função de assentá-la contra o disco de teflon e garantir um bom contato elétrico. Um pino móvel (M) que mantém-se levemente pressionado pela ação de uma pequena mola (N) efetua o contato da amostra com o eletrodo superior (C). O orifício (G) é responsável pela comunicação entre os dois compartimentos do sistema garantindo a existência de um bom vácuo nas duas partes, evitando que o sistema de vácuo sugue a amostra. As ligações com o circuito externo são efetuadas através de conectores de UHF (F).

A - Amostra PVDF	I - O'Rings
B - Eletrodo inferior	J - Disco de Teflon para suporte da amostra
C - Eletrodo superior	K - Tampa móvel
D - Peso de vidro	L - Abertura para encaixe na bomba de vácuo
E - Fita de Teflon para isolamento	M - Pino móvel
F - Conector UHF	N - Mola
G - Furo para saída de ar da parte superior	
H - Alumínio metalizado na amostra	

Figura 3. Corte vertical do criostato (sem escala) para medida de corrente de absorção no vácuo.

Figura 4. Corte horizontal do criostato.

2.2.5. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo, esquematizado na Figura 5 , é constituído basicamente por uma bomba mecânica rotativa, e uma bomba difusora. Com o criostato que utilizamos, o vácuo alcançado pela bomba mecânica fica em torno de 10^{-4} Torr e fazendo uso da bomba difusora é possível alcançar até 10^{-6} Torr.

Figura 5. Esquema de sistema de vácuo.

2.2.6. Sistema de Aquecimento para medidas isotermas

A Figura 6 mostra as adaptações que fizemos no criostato para que pudéssemos fazer medidas de correntes de absorção em isotérmicas a altas temperaturas. Uma resistência elétrica de ferro de soldar tipo machadinha (o), que fornece uma potência de 250 Watts quando ligada à rede de

220V, é colocada sobre a amostra. Entre esta e a resistência, para efeito de isolamento, colocamos apenas uma folha de Mylar de 90 μm (Q). Instalamos também um termopar de chromel-alumel entre a resistência e a amostra (P). Para manter a temperatura constante usamos um controlador de temperatura fabricado pelo próprio grupo de eletreto. Na Figura 7, temos um diagrama mostrando o circuito utilizado para estas medidas.

Figura 6. Criostado adaptado para medidas isotérmicas.

Figura 7. Diagrama do circuito para medidas isotermas.

2.2.7. Sistema de controle de temperatura em ambiente saturado de vapor de água.

Algumas medidas foram feitas após a amostra permanecer um certo tempo (uma semana) em ambiente com umidade relativa fixada em 100 %UR. Para obtermos esta umidade, tomamos um recipiente (becker), colocamos em seu interior uma pequena quantidade de água e a amostra sobre um suporte, de maneira que não entrasse em contato direto com a água e tapamos a boca do recipiente com uma folha de polietileno. Quando nos interessamos em manter a amostra descansando com

100% UR e a uma temperatura constante, (30°), colocamos o sistema descrito acima em uma estufa, como esquematizado na Figura 8. A estufa utilizada é de fabricação da Fanem e tem como especificações os seguintes dados: potência de 900W, quando ligada à rede de 220V, fornece uma temperatura máxima de 300°C em um volume de 35 cm x 30 cm x 40 cm. O controle de temperatura à qual a amostra deveria permanecer, também foi feito por um Termopar chromel-alumel e um controlador de temperatura construído pelo próprio laboratório de eletreto.

Figura 8. Esquema do sistema para controle de temperatura em um ambiente com 100% UR.

2.3. Amostra

A amostra de α -PVDF fabricado pela Bemberg-Folien consistiu de um disco de 6 cm de diâmetro com espessuras de 15 μm ou 25 μm . Neste disco depositamos por evaporação sob um vácuo de 10^{-4} Torr os eletrodos metálicos, de forma circular com diâmetro de 4 cm, que foram evaporados em ambos os lados das amostras, tendo portanto, uma área de contato de aproximadamente $12,6\text{ cm}^2$. Para fazer esta deposição dos eletrodos metálicos usamos uma evaporadora da Metal-Lux modelo MV-468-78 UF.

Algumas amostras na fase β também foram usadas para efeito de comparação. Obtivemos os filmes na fase β a partir de um filme na fase α por estiramento de aproximadamente quatro vezes à uma temperatura em torno de 80°C .

Salvo especificações em contrário, não fizemos nenhum tratamento prévio na amostra, a não ser os usuais tratamentos de limpeza com álcool etílico ou álcool isopropílico, mas este processo não introduziu nenhuma alteração perceptível em nossas medidas.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Transiente de corrente de absorção dielétrica em filmes de PVDF fase α

A obtenção dos resultados experimentais , visando sempre reproduzir as mesmas condições, seguiu regularmente o seguinte procedimento:

- a) colocamos a amostra no sistema;
- b) realizamos vácuo de $\sim 10^{-4}$ Torr, por aproximadamente trinta minutos;
- c) aplicamos o campo elétrico e registramos a corrente de polarização.

Para valores de campos em torno de 10^5 V/cm, o gráfico de corrente em função do tempo numa amostra virgem apresenta visivelmente uma corrente anômala que se superpõe à corrente de polarização. Em algumas medidas, esta superposição provoca um pico, nos primeiros segundos da corrente de polarização. Inicialmente suspeitamos que este pico era devido à injeção de cargas elétricas através dos eletrodos para a amostra. Esta suspeita começou a ser desfeita quando numa segunda medida realizada após uma longa despolarização obtivemos uma corrente bastante inferior à primeira. Para uma terceira polarização já não observamos dife-

rença significativa em relação à segunda, e entre a quarta e a terceira, a diferença é menor ainda. Aumentado o número de polarizações, este excesso de corrente vai desaparecendo até que as curvas tornam-se coincidentes.

Entre medidas de despolarização não se observa nenhum pico anômalo e se existir alguma diferença entre a primeira e a segunda medida, esta é ínfima se comparada com aquela existente para polarizações correspondentes.

Após cada repetição das medidas, observamos que a curva de corrente em função do tempo para a polarização aproxima-se cada vez mais da despolarização.

A Figura 9 mostra o gráfico de corrente em função do tempo obtido para uma amostra do PVDF na fase α com espessura de $15 \mu\text{m}$ sob um campo aplicado de 100 KV/cm . Podemos observar que para a primeira polarização o referido pico anômalo aparece logo no início da medida ($t_p = 7,2 \text{ s}$). Já a segunda e a terceira curvas se aproximam bastante uma da outra, e são menores que a primeira. A esta diferença, entre as curvas de corrente, associamos uma retirada de cargas da amostra pela ação do campo elétrico, que chamamos de variação de carga (ΔQ). Sendo que neste caso, ΔQ é igual a $5 \times 10^{-5} \text{ C}$ para a polarização total, isto é, de 0 a 4300 s.

A Figura apresentada ilustra o efeito por 300 segundos, intervalo em que é mais acentuado. Para esta amostra especificamente a variação de carga no trecho mostrado é de $2,3 \times 10^{-5}$ C representando portanto praticamente 50% da variação total.

A Figura 10 apresenta as despolarizações respectivas à primeira e última polarização mostrada na Figura 9. Na maioria das medidas as curvas de despolarização são coincidentes. Algumas vezes, como neste caso, encontramos uma pequena diferença entre elas, mas pelo menos dez vezes menor que aquela encontrada na polarização.

Por se tratar de um fenômeno que é destruído pelo fato de medi-lo, o estudo do pico anômalo observado se torna bastante difícil, pois às vezes, mesmo para duas amostras preparadas e observadas em idênticas condições, ele pode aparecer somente em uma, ou então aparecer com formato e grandeza muito diferente. Mas apesar disto, um fato presente em todas as medidas é a diferença marcante entre a primeira e segunda polarização. Devido a estas dificuldades, passamos então a investigar não apenas o pico anômalo, mas o porquê desta diferença entre duas medidas subsequentes. A Figura 11 apresenta a diferença entre a primeira e a última polarização mostrada na Figura 9. Esta é a curva que ressalta o efeito anômalo real, aquele associado ao excesso de cargas existen-

Figura 9. Corrente em função do tempo para quatro polarizações consecutivas, em uma amostra de PVDF- α .

Figura 10. Corrente em função do tempo para as despolarizações relativas à primeira e quarta polarização mostradas na Figura anterior.

Figura 11. Diferença entre a primeira e quarta polarização apresentadas na Figura 9.

te no interior do material.

Na Figura 12 mostramos a primeira polarização para medidas realizadas com quatro amostras de um mesmo lote e efetuadas nas mesmas condições (dentro de nossos padrões de controle). Nesta Figura, observamos a grande variação que exis-

te, de amostra para amostra, isto traz como consequência a impossibilidade de fazermos um estudo de como varia a corrente de polarização com o campo, com a espessura e etc. Esta não reprodutibilidade impede uma análise mais quantitativa do fenômeno.

Figura 12. Primeira polarização para quatro amostras efetuadas nas mesmas condições.

3.2. Transiente de corrente de absorção dielétrica no

PVDF- β

Na Figura 13 apresentamos medidas realizadas com uma amostra PVDF- β de 13 μm com potencial aplicado de 130 V (100 kV/cm). Neste caso, podemos observar que não só a diferença entre as correntes é proporcionalmente muito menor como também os valores das correntes observadas são muito inferiores aqueles obtidos para a amostra α nas mesmas condições (ver gráfico Figura 9). Na Figura 14 temos o gráfico da diferença das correntes, onde a variação de carga associada a estas diferenças é de $2,1 \times 10^{-6}$ C, portanto muito menor que no caso da amostra α .

Figura 13. Correntes em função do tempo para polarizações de uma amostra PVDF- β

Figura 14. Diferença das correntes de polarização da Figura anterior.

3.3. Medidas da variação do tempo de máximo e corrente do pico para o transiente de absorção dielétrica do PVDF- α

Como já citamos no item 3.1, inicialmente pensávamos que o pico observado sugeria injeção de cargas por um dos eletrodos provocando uma corrente que atravessa a amostra, estando o pico ligado ao tempo de trânsito. Por isso, realizamos uma série de medidas de curta duração, com

o objetivo de verificar a dependência deste pico com o tempo para diferentes campos elétricos aplicados. Na Figura 15, apresentamos medidas realizadas desta maneira em uma amostra de 15 μm de espessura. Notamos que o tempo de pico é menor para campos mais altos. Este resultado está, em princípio, de acordo com o transporte de cargas de um eletrodo ao outro sob o efeito do campo elétrico. Mas como sabemos que uma medida altera o resultado de uma outra subsequente, repetimos o experimento aplicando sempre o mesmo campo elétrico (Figura 16). Deste último resultado, podemos ver que nesta série de medidas o tempo de pico também diminui para medidas subsequentes. Concluimos então que mesmo sendo muito curto o tempo de aplicação da voltagem, já existe uma modificação perceptível nas suas condições iniciais alterando o resultado para uma segunda medida. Este resultado coloca por terra a interpretação do resultado como devido ao voo de portadores injetados. Na Figura 17 apresentamos um gráfico que mostra o tempo do pico de corrente em função da ordem das medidas mostradas nas Figuras 15 e 16. Comparando as duas curvas, verificamos que são aproximadamente paralelas, o que significa que não é o campo elétrico o responsável pela alteração no tempo do pico de corrente. Na Figura 18, mostramos gráfico semelhante para o valor do pico de corrente; as correntes de máximo também diminuem ligeiramente para aplicações sucessivas de um campo constante sobre a amostra.

Figura 15. Medidas rápidas com aplicação de potências crescentes em uma mesma amostra.

Figura 16. Medidas rápidas, com o mesmo potencial.

Figura 17. Tempo do pico de corrente em função da ordem das medidas mostradas nas Figuras 16 e 17.

Figura 18. Corrente de pico em função da ordem das medidas apresentadas nas Figuras 16 e 17.

3.4. Efeito do campo elétrico

Nas medidas apresentadas a seguir, o campo elétrico parece não participar somente como mobilizador dos portadores presentes no interior da amostra, mas também como um fator importante na geração destes portadores. Tanto isso é verdade, que para campos pequenos, inferiores a 10^4 V/cm, o efeito em discussão é quase imperceptível.

Apresentamos na Figura 19 medidas realizadas com uma amostra de 25 μm , que sofreu um tratamento térmico de 130°C durante cerca de cinco horas, e descansou durante doze horas à temperatura ambiente antes de se realizar a medida. Primeiramente aplicamos um potencial negativo de 250 V ($E = 10^5$ V/cm) durante dez minutos e registramos a corrente de carga. Após a respectiva descarga, o potencial é invertido, e repete-se a medida. Realiza-se esta sequência por dez vezes. Observa-se que, independente da polaridade da tensão aplicada, os valores de corrente vão sendo cada vez menores, coincidindo com as medidas realizadas com só um sinal de polaridade de tensão. Estes resultados indicam a inexistência de efeitos de polarizações junto a eletrodos, devido possíveis acúmulos de cargas.

Figura 19. Corrente em função do tempo para polarizações subseqüentes com alternância de polaridade.

3.5. Evidências Experimentais da inexistência de injeção

Com o intuito de esclarecer definitivamente a ausência de injeção de portadores dos eletrodos para o interior da amostra, realizamos as seguintes experiências relata

das a seguir.

3.5.1. Medidas com diferentes eletrodos

A. Eletrodos bloqueantes

Tomamos uma amostra α -PVDF de 25 μm de espessura metalizada em um único lado e uma amostra de Mylar de 1,8 μm , também metalizada em apenas um lado. Colocamos as duas faces não metalizadas em contato, e sobre as duas amostras aplicamos um potencial de tal forma que apesar da associação capacitiva o campo sobre o PVDF seja aproximadamente 100 kV/cm. Duas séries de medidas foram realizadas ; primeiro aplicamos o potencial positivo no Mylar e numa outra amostra, aplicamos o potencial positivo no PVDF. A Figura 20 mostra os circuitos de medidas.

Na Figura 21 apresentamos os resultados obtidos para estas medidas, onde observamos a presença do excesso de corrente na primeira medida de absorção dielétrica. Como se pode observar, o efeito estudado apareceu em ambas as medidas, independente do sinal de polarização. Esta experiência vem corroborar a hipótese de que o excesso de corrente é devido a portadores contidos na amostra.

Figura 20. Correntes em função do tempo para amostras com eletrodo bloqueante de Mylar.

Figura 21. Circuitos de medidas com eletrodo bloqueante
 a) bloqueio de cargas positivas
 b) bloqueio de cargas negativas.

B. Eletrodo de ouro

Em uma amostra de α -PVDF, ao invés de metalizar o eletrodo com alumínio, como nas demais medidas, metalizamos com ouro, na tentativa de verificar se existe ou não alguma relação entre o efeito estudado e o material do eletrodo. O resultado apresentado na Figura 22, mostra que o efeito independe se o eletrodo é de ouro ou de alumínio.

Figura 22. Corrente em função do tempo para uma amostra de PVDF com eletrodo de ouro.

3.5.2. Relação entre corrente e tensão

Interessados ainda em verificar se existe ou não a injeção, procuramos traçar um gráfico $\log I \times \log V$, tomando o valor da corrente estacionária para cada potencial desejado. As medidas foram realizadas a 100°C para facilitar a possível injeção. O vácuo para estas medidas foi inferior a 10^{-3} Torr. Inicialmente, aplicamos sobre uma amostra de $15\text{ }\mu\text{m}$ um potencial de 450 V , gerando um campo elétrico igual a 300 kV/cm . Em seguida, registramos a corrente de carga por vinte horas, tempo que foi necessário para que a corrente alcançasse o valor estacionário. A partir daí, diminuímos a tensão para 300 V , e novamente esperamos o valor estacionário. Repetimos o procedimento para vários valores de tensão. Estes resultados estão apresentados na Figura 23, onde observamos que a tangente no gráfico $\log I \times \log V$ está próxima de 1. Se houvesse injeção, conforme a teoria de corrente limitada por carga espacial ⁽⁶⁾, o coeficiente deveria ser próximo de 2.

3.6. Efeito da Temperatura

As medidas de polarização apresentadas na Figura

Figura 23. $\log I \times \log V$ para correntes estacionárias a 100°C no PVDF- α .

19 foram efetuadas após a amostra sofrer um tratamento térmico como já descrito no item 3.4. Este tratamento não alterou em absoluto os resultados. Para certificarmos que realmente o aquecimento não destrói o excesso de corrente, fizemos, em outra amostra, medidas da corrente de absorção dielétrica nas seguintes condições: Deixamos a amostra imersa num vácuo de 10^{-6} Torr a uma temperatura de 100°C desde 1,5h antes de iniciarmos a aplicação do campo elétrico (Figura 24). Observamos que, mesmo nestas condições, o efeito continua existindo.

Figura 24. Correntes de absorção em função do tempo, para 100°C e 10^{-6} Torr.

3.7. Efeito da Umidade

Todo o estudo tornou-se mais trabalhoso por acreditarmos inicialmente que a umidade não exercia qualquer influência, já que todas as medidas eram realizadas quando a amostra já estava num vácuo em torno de 10^{-3} Torr, no mínimo por um período de vinte minutos, que deveria ser o tempo suficiente para eliminar todo o vapor de água absorvido pela amostra. ⁽⁷⁾ Por outro lado, sabíamos que após algum tempo de descanso, pelo menos de quarenta e oito horas, o excesso de corrente de absorção era parcialmente recuperado. Contudo ,

não sabíamos a que se devia esta recuperação, bem como a origem do próprio efeito.

Apresentamos neste item, três séries de medidas (A, B e C), que começaram a desvendar a origem do fenômeno estudado.

SÉRIE A. Três medidas com preparações diferentes foram feitas nesta etapa. Todas elas usaram a mesma amostra de conformação α e 15 μm de espessura. Também foram realizadas sob um vácuo de 10^{-6} Torr e um campo de 300 kV/cm.

Na primeira medida, instalamos a amostra no sistema, e ali deixamos permanecer por quarenta e três horas com um vácuo de 10^{-6} Torr. Realizamos então, a medida de corrente de carga da absorção dielétrica, como mostra a Figura 25. Nesta mesma Figura, colocamos a medida de carga realizada logo após a medida de descarga relativa à primeira. Observamos que mesmo a amostra permanecendo por um longo tempo no vácuo o efeito existe.

Na segunda medida desta etapa, a experiência anterior foi repetida com a mesma amostra, porém esta permaneceu no vácuo durante dez dias. Como vemos na Figura 26, o excesso de carga se recuperou muito pouco.

Figura 25. Correntes em função do tempo para uma amostra de PVDF- α após permanecer quarenta e três horas num vácuo de 10⁻⁶ Torr.

Figura 26. Correntes em função do tempo após a amostra descansar dez dias no vácuo.

A terceira e última medida desta etapa consistiu de uma repetição das anteriores, com a amostra previamente descansada por oito dias em contato com o ar ambiente. O resultado mostrado na Figura 27 mostra uma intensa recuperação do efeito.

Finalmente, na Figura 28, apresentamos as três curvas das figuras anteriores num só gráfico, para melhor comparação.

Concluimos desta série de medidas que o ambiente está fortemente ligado ao efeito do excesso de corrente.

SÉRIE B. Nesta série utilizamos uma outra amostra, mas as condições de medidas permaneceram inalteradas.

Antes de realizar a primeira medida, a amostra foi mantida num ambiente de umidade relativa 100%, 25°C por doze horas. O resultado da medida é apresentado na Figura 29.

Para a segunda medida, a amostra permaneceu durante oito dias em condições semelhantes à primeira medida. A Figura 30 apresenta o resultado.

Na terceira medida, preparamos a amostra conservando-a durante oito dias em ambiente de 100% de umidade relativa mas a uma temperatura de 30°C. O resultado é mostrado

Figura 27. Correntes em função do tempo para uma amostra de PVDF- α após permanecer oito dias no ar ambiente.

Figura 28. Correntes em função do tempo para as primeiras polarizações de cada etapa da série A.

Figura 29. Corrente em função do tempo para amostra virgem após permanecer doze horas em um recipiente a temperatura ambiente com 100% UR.

Figura 30. Corrente em função do tempo para polarizações após a amostra permanecer oito dias num recipiente com 100% UR à temperatura ambiente.

Figura 31. Corrente em função do tempo para polarizações após a amostra permanecer uma semana em um recipiente a 30°C com 100% UR.

Figura 32. Corrente em função do tempo para as primeiras polarizações da série B.

na Figura 31.

Observamos nesta série de medidas que pelo fato de deixarmos a amostra durante uma semana em um recipiente com 100% UR a recuperação do efeito foi mais que total, pois apresentou valores de correntes superiores à primeira medida. O interessante nestas medidas foi o resultado mostrado quando a amostra descansa em temperatura mais alta, os valores de correntes sobem ainda mais. A Figura 32 coloca os três resultados num só gráfico.

Estes resultados fortalecem a idéia de que a amostra absorve moléculas de água do ambiente, mantendo-as presas em sua estrutura. E, de acordo com medidas anteriores, estas moléculas não são retiradas da amostra com a simples realização de vácuo, ou com a elevação da temperatura durante a medida.

SÉRIE C. Novamente as condições das medidas vão se repetir.

Para a primeira medida desta série, a amostra foi deixada durante oito dias em um ambiente de 100% UR a 30°C. O resultado é mostrado na Figura 33.

Para a segunda, a amostra foi mantida também por oito dias a 30°C, com umidade relativa de 100%. A Figura 34

Figura 33. Corrente em função do tempo para polarizações de uma amostra virgem após permanecer oito dias num recipiente a 30°C com 100% UR.

mostra as correntes registradas.

Ligeira modificação de tratamento houve para a terceira medida, ficando a amostra por oito dias a 60% UR a 30°C. O resultado está na Figura 35.

Para a quarta, a umidade foi de 100%, mas sob tem-

Figura 34. Corrente em função do tempo, para polarização, após a amostra descansar oito dias, depois das medidas anteriores, nas mesmas condições.

Figura 35. Corrente em função do tempo para polarizações após a amostra já permanecer oito dias em descanso a 30^oC mas no ar ambiente.

peratura ambiente, também por oito dias. A Figura 36 mostra o resultado.

Finalmente, para a quinta medida, repetiu-se as condições de tratamento das primeiras e segunda medidas. A corrente resultante é apresentada na Figura 37.

Figura 36. Corrente em função do tempo para polarização após a amostra permanecer oito dias em descanso com 100% UR mas a uma temperatura ambiente.

Figura 37. Corrente em função do tempo após a amostra des -
 cansar oito dias nas mesmas condições que a pri-
 meira e segunda etapas.

Na Figura 38, colocamos todas as cinco medidas anteriores num só gráfico, para melhor compará-las.

Figura 38. Correntes em função do tempo para as primeiras polarizações de cada etapa.

Observamos nesta série de medidas que a recuperação do excesso de corrente na carga de absorção dielétrica é fortemente controlada pela umidade relativa e também pela temperatura à qual a amostra é exposta. A série anterior mostrou que o tempo de contato com a umidade também é importante.

Outra conclusão importante desta série é que apesar deste efeito ser destruído durante a medida, ele pode ser recuperado quantitativamente, dependendo para isto de um cuidadoso controle dos parâmetros envolvidos no descanso das amostras. As Figuras 30, 31 e 34 confirmam esta conclusão.

3.8. Medidas com amostras sem eletrodos

Apresentamos neste item evidências experimentais de que os eletrodos evaporados dificultam a absorção de água da atmosfera ambiente pela amostra. A Figura 39 mostra que a recuperação em amostras medidas sem eletrodos evaporados é muito mais rápida e intensa, a tal ponto que em doze horas a 25°C e 100% de umidade relativa, a recuperação foi mais de 100%. Ao passo que em uma amostra com eletrodos evaporados no mesmo período e nas mesmas condições a recuperação é muito menor (Figura 40).

Figura 39. Correntes em função do tempo para polarização de uma amostra sem eletrodos evaporados. Para a amostra virgem e após recuperar 12h em recipiente com 100% UR à temperatura ambiente.

Figura 40. Correntes em função do tempo para polarização de uma amostra com eletrodos, de alumínio, evaporados. Para a amostra virgem e após recuperar doze horas em recipiente com 100% UR à temp. ambiente.

IV. ASPECTOS TEÓRICOS

4.1. Absorção dielétrica

Quando um campo elétrico é aplicado sobre um material dielétrico inserido entre dois eletrodos planos e paralelos, inúmeros processos de polarização acontecem, gerando uma corrente elétrica no circuito externo. Esta corrente denominada corrente de carga da absorção dielétrica, decai com o tempo, e em geral permanece por tempos muito superiores aos tempos normais de medida. Os processos de polarização responsáveis são muito variados. (1,8,9) Podem ser polarizações devido a unidades polares com diferentes tempos de relaxação. Podem ser também devido a movimentos microscópicos de cargas reais no interior do material; o acúmulo de cargas próximo às superfícies do material, ou ainda injetados pelos eletrodos.

Em geral as correntes de absorção dielétrica decaem com o tempo, segundo a relação

$$I(t) = A(T) t^{-n} \quad (1)$$

onde n é um fator sempre menor que 1, e $A(T)$ é uma grandeza dependente da temperatura.

O Princípio da superposição está ligado com estes

processos de polarização, e fornece a seguinte relação entre as correntes de descargas e de carga da absorção dielétrica,⁽¹⁾

$$I_d(t) \Big|_{tp} = -I_c(t) - I_c(t + tp) \quad (2)$$

Quer dizer a corrente de descarga calculada num tempo t relativa a uma medida de carga durante o tempo tp , é obtida da diferença entre os valores das correntes de carga no instante t e o que valeria no instante $t + tp$.

Das expressões (1) e (2), obtém-se:

$$I_d(t) \Big|_{tp} = -At^{-n} \left[1 - \left(\frac{tp}{t} + 1 \right)^{-n} \right] \quad (3)$$

$$I_d(t) \cong -At^{-n} \quad p/t \ll tp \quad (4)$$

$$I_d(t) \cong -ntp At^{-(n+1)} \quad p/t \gg tp \quad (5)$$

4.2. Injeção de Cargas

As propriedades de condução de um isolante são fortemente influenciadas pelos contatos e pelas cargas espaciais, livres ou presas em armadilhas existentes no interior

do material. ⁽¹⁰⁾ As armadilhas existentes nos isolantes são geralmente oriunda de impurezas e imperfeições, tanto de volume como de superfícies.

Os contatos elétricos podem se comportar como injetores ou bloqueantes. A definição provém das relações energéticas entre as bandas de energia na função metal - isolante, ⁽¹¹⁾ conforme ilustra a Figura 41. Contatos ohmicos ou injetores são aqueles que podem fornecer mais portadores do que o isolante pode transportar, e contatos bloqueantes apresentam o caso oposto, podendo o isolante transportar mais portadores do que o contato pode fornecer. ⁽¹²⁾ Isto é determinado geralmente pela diferença entre a função trabalho do metal (ϕ_m) e a função trabalho do isolante (ϕ).

A injeção de um único portador estabelece uma carga especial de uma dada polaridade dentro do isolante não podendo esta ultrapassar o valor dado pela carga geométrica, $Q = CV$. Isto leva a uma corrente limitada por cargas espaciais, que para um isolante livre de armadilhas é dada por: ⁽¹⁰⁾⁽⁶⁾

$$J \cong \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

onde $\epsilon \epsilon_0$ é a permissividade, μ é a mobilidade e V a voltagem aplicada.

Figura 41. Bandas de energia para um metal e isolantes antes e após o contato

- a) contato bloqueante para elétrons.
- b) contato bloqueante para buracos .

4.3. Correntes geradas por dissociação iônica

A presença de cargas espaciais em um dielétrico po de ser proveniente da dissociação iônica da água ou de impu - rezas, ⁽¹³⁾ pela ação do campo elétrico e/ou agitação térmi- ca. De uma maneira geral, líquidos polares se auto-dissociam,

e auto-recombinam mantendo-se em equilíbrio cinético.

Este equilíbrio pode ser deslocado em um sentido se sofrer a ação de um agente externo. No caso o campo elétrico e/ou energia térmica fará a reação se deslocar para a direita,

aparecendo então uma constante de dissociação (K_D) que é definida por:

$$-\left(\frac{d v}{dt}\right)_D = \frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = K_D v \quad (9)$$

onde v , n_+ e n_- são as concentrações de moléculas não dissociadas, íons positivos e negativos respectivamente.

A reação de recombinação ocorre no sentido inverso.

onde a constante de recombinação K_R é definida por:

$$\left(\frac{d v}{dt}\right)_R = -\frac{dn_+}{dt} = -\frac{dn_-}{dt} = K_R n_+ n_- \quad (11)$$

A dissociação iônica sendo provocada ou acentuada pela ação do campo elétrico, ficam os seus produtos sujeitos à ação de uma força que poderá fazê-los migrar, gerando assim uma corrente elétrica.

Grandes evidências de que estes processos, especialmente a dissociação de moléculas de água, tomam lugar como mecanismos dominantes de geração de portadores de cargas em vários dielétricos sólidos, tem sido apresentado pela literatura. (13)(14)

4.4. Efeito Poole-Frenkel

O efeito Poole-Frenkel está associado com a acentuação, pela ação do campo elétrico, de excitação térmica que libera os portadores das armadilhas. (11) Isto é, o campo elétrico abaixa a barreira a ser vencida pelo portador (Figura 43). A probabilidade por unidade de tempo para que um portador localizado em um poço salte, é dado segundo a estatística de Boltzman por:

$$P = v \exp(-\Delta H / KT) \quad (12)$$

onde v é a frequência de escape e KT a energia térmica.

Esta probabilidade é aumentada quando o material é submetido a um campo elétrico, para saltos no sentido do campo e diminuído em sentido contrário. Para campos altos, podemos considerar apenas os saltos no sentido do campo.

Assumindo uma interação Columbiana entre as armadilhas e os portadores liberados, estes terão uma energia potencial dada por: (3)

$$W = - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 x} - e Ex \quad (13)$$

onde x é medido a partir do centro da armadilha, tendo um valor máximo de:

$$x_{\max} = \left(\frac{e}{4 \pi \epsilon' \epsilon_0 E} \right)^{1/2} \quad (14)$$

e a altura da barreira torna-se (Figura 43)

$$\Delta H = W - \Delta W \quad (15)$$

$$\Delta H = W - \left(\frac{e^3 E}{\pi \epsilon' \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (16)$$

$$\equiv W - \beta_{PF} E^{1/2} \quad (17)$$

onde $\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon' \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (18)$

é o chamado coeficiente de Poole-Frenkel.

Figura 42. Abaixamento da barreira pelo método de Poole-Frenkel

Portanto, a probabilidade por unidade de tempo de um portador ser liberado, com a aplicação do campo elétri

co será então dado por:

$$P^* = v \exp \left(- \frac{W}{kT} \right) \exp \frac{\beta_{PF} e^{1/2}}{kT} \quad (19)$$

sendo que W é a profundidade do poço sem campo . Portanto podemos escrever finalmente que:

$$P^* = P \exp \left(\frac{\beta_{PF} \bar{E}^{1/2}}{kT} \right) \quad (20)$$

onde P representa a probabilidade por unidade de tempo , de um portador saltar, sem aplicação do campo.

O modelo de Poole-Frenkel ora apresentado será aplicado na elaboração de um modelo teórico no ítem 5.3.

V. DISCUSSÃO

Os resultados por nós obtidos neste trabalho, estão apresentados no Capítulo III. No Capítulo IV discutimos ligeiramente os aspectos teóricos das correntes de absorção dielétrica em polímeros.

Pelos resultados, conseguimos identificar que a água absorvida pelo α -PVDF do meio ambiente é responsável pelo excesso de corrente nas medidas de absorção dielétrica. Esta corrente é o objeto principal desta tese e será detalhadamente discutida neste Capítulo. Propomos, baseados na teoria da dissociação de moléculas polares sob efeito de campo elétrico, um modelo para explicar esses resultados.

A partir do resultado do modelo teórico concebido para o fenômeno estudado, podemos ajustar os resultados experimentais e obter valores de alguns parâmetros importantes para o material. Dentre eles a mobilidade dos portadores iônicos.

5.1. Relação entre a umidade e o excesso de cargas encontradas no PVDF

Na secção 3.7 apresentamos provas indubitáveis

de que o excesso de carga verificado no PVDF- α tem como origem a absorção de água da atmosfera, pelo material. Pois uma vez eliminado o excesso, este pode ser recuperado se a amostra permanecer por um tempo suficiente em contato com o ar. Parâmetros importantes para esta recombinação são a porcentagem de umidade relativa no ar, a temperatura do ambiente da amostra, e o tempo de exposição a este ambiente. Vimos também que os eletrodos retardam a recuperação sendo obstáculo para a penetração do vapor de água. A recuperação praticamente não aconteceu no vácuo. No ar ela foi determinada pelas condições da atmosfera, sendo maior quanto mais úmida a atmosfera. Isto nos indica que estas cargas são provenientes da água absorvida pela amostra. Mas por sua vez é aparentemente contraditório com o fato de que todas as medidas foram realizadas no vácuo. Reforçando esta contradição, temos aquela medida em que a amostra permanece quarenta e três horas no vácuo antes da primeira absorção, e o excesso de cargas não desaparece (Figura 25). Também outra medida que foi realizada num vácuo de 10^{-6} Torr com 100°C estabelecidas por 1,5h antes do seu início (Figura 24) mostra que a amostra não perdeu a água contida no seu interior. Portanto, se esta água não é extraída a não ser com a aplicação do campo, ela deve estar ligada de alguma forma na estrutura do material .

Isto parece razoável uma vez que o efeito, já no início da medida, aparece com mais intensidade para campos a

partir de 50 KV/cm. Na referência (14) encontramos que exis
 te uma saturação para a dissociação das moléculas de água
 em determinadas soluções, para campos de 82.4 KV/cm.

5.2. Modelo Teórico

Considerando que o excesso de cargas observadas
 no PVDF seja proveniente apenas da dissociação iônica de mo
 léculas de água, dada pela reação

onde K_D é a constante de dissociação que depende do campo
 elétrico, sendo portanto esta dissociação determinada princí
 palmente pela ação do campo. E também que os íons produzidos
 são arrastados pela força elétrica, em direção aos eletrodos,
 e que neste caminho podem recombinar-se. Descrevemos este fe
 nômeno pelo conjunto de equações cinéticas abaixo

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d N_t}{dt} = \frac{N}{\tau} - K N_t \quad (22) \\ \frac{d N}{dt} = - \frac{d N_t}{dt} - \frac{\mu N E}{l} \quad (23) \end{array} \right.$$

onde temos:

$N_t \rightarrow$ número de moléculas não dissociadas

$N \rightarrow$ número de moléculas dissociadas

$\tau \rightarrow$ tempo de vida dos íons

$K \rightarrow$ constante de dissociação

$\mu \rightarrow$ mobilidade dos íons ($\mu = \mu_+ + \mu_-$)

$l \rightarrow$ espessura do material

Nestas equações assumimos, por facilidade de cálculo, que a recombinação é linear, ao passo que seria mais adequada uma recombinação bimolecular, própria dos fenômenos de dissociação - recombinação em fluídos.

Resolvendo o sistema e levando em consideração que a corrente de condução é dada por:

$$J = A \mu e N E \quad (24)$$

onde: $A \rightarrow$ é a área dos elétrodos

$e \rightarrow$ carga eletrônica.

obtemos que a corrente proveniente da dissociação iônica é dada por:

$$J = A \mu e E \left[q_1 e^{-K_1 t} + q_2 e^{-K_2 t} \right] \quad (25)$$

onde: q_1 e q_2 são fatores adimensionais que dão às ampli

tudes dos exponenciais, e

$$K_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{\ell} \right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{\ell} \right)^2 - \frac{4K\mu E}{\ell} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (26)$$

$$K_2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{\ell} \right) - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{\ell} \right)^2 - \frac{4K\mu E}{\ell} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (27)$$

Esta equação ajustada aos dados experimentais ,
permite-nos determinar os valores dos parâmetros nela envol-
vidos. Mas este ajuste apresenta uma certa dificuldade por
termos nesta equação, cinco parâmetros (μ , K , τ , q_1 e q_2)
desconhecidos. E para efeito de cálculo, o computador conse-
gue distinguir apenas quatro: as bases e os expoentes das
exponenciais. isto é, no computador, conseguimos ajustar ape-
nas uma equação da forma

$$J = c_1 e^{-at} - c_2 e^{-bt} \dots\dots\dots (28)$$

Precisamos então buscar as relações entre os parâ-
metros ajustados; a , b , c_1 e c_2 e os parâmetros físicos
reais. Assim, temos que:

$$a + b = \frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{\ell} \dots\dots\dots (29)$$

$$a \cdot b = \frac{K \mu E}{l} \quad (30)$$

$$c_1 = A \mu e q_1 E \quad (31)$$

$$c_2 = A \mu e q_2 E \quad (32)$$

onde temos quatro equações, e para obter cinco parâmetros, é preciso buscarmos mais uma relação entre eles. Com este objetivo analisamos as condições de contorno das equações (22), e (23), e temos

$$\frac{d N(t)}{dt} = - \frac{N(t)}{\tau} + K(E)_1 N(t)_t - \frac{\mu N(t) E}{l} \quad (33)$$

logo:

$$\begin{aligned} \frac{d N(t)}{dt} \Big|_{t=0} = & - \frac{N(t)}{\tau} \Big|_{t=0} + K(E) N_t(t) \Big|_{t=0} - \\ & - \frac{\mu E}{l} N(t) \Big|_{t=0} \end{aligned} \quad (34)$$

mas no equilíbrio (sem aplicação de campo)

$$\frac{N(t)}{\tau} \Big|_{t=0} = K(0) N_t(t) \Big|_{t=0} \quad (35)$$

Obs: devemos lembrar que $N_t(t)$ e $N(t)$ são contínuos em $t=0$.

$$N_t(t) \Big|_{t=0} = \frac{N(t)}{\tau \cdot K(0)} \Big|_{t=0} \quad (36)$$

logo

$$\begin{aligned} \frac{d N(t)}{dt} \Big|_{t=0^+} = & - \frac{N(t)}{\tau} \Big|_{t=0} + K(E) \cdot \frac{N(t)}{\tau \cdot K(0)} \Big|_{t=0} - \\ & - \frac{\mu E}{\ell} N(t) \Big|_{t=0} \end{aligned} \quad (37)$$

$$\text{Fazendo } \frac{K(E)}{K(0)} = M \text{ temos,} \quad (38)$$

$$\frac{d N(t)}{dt} \Big|_{t=0^+} = \frac{(M-1)}{\tau} N(t) \Big|_{t=0} - \frac{\mu E}{\ell} N(t) \Big|_{t=0} \quad (39)$$

Sabendo que

$$J(t) \Big|_{t=0^+} = A \mu E e N(t) \Big|_{t=0} \quad (40)$$

e

$$\frac{d J(t)}{dt} \Big|_{t=0^+} = A \mu E e \frac{d N(t)}{dt} \Big|_{t=0} \quad (41)$$

chegamos a

$$\frac{\frac{d J(t)}{dt}}{J(t)} \Big|_{t=0^+} = \frac{[M - 1]}{\tau} - \frac{\mu E}{\ell} \quad (42)$$

Por outro lado, temos

$$J(t) = c_1 e^{-at} - c_2 e^{-bt} \quad (43)$$

$$\frac{d J(t)}{dt} = -ac_1 e^{-at} + bc_2 e^{-bt} \quad (44)$$

logo

$$J(t) \Big|_{t=0} = c_1 - c_2 \quad (45)$$

$$\frac{d J(t)}{dt} \Big|_{t=0} = bc_2 - ac_1 \quad (46)$$

comparando a razão entre as equações (45) e (46) com a equação (42), finalmente temos

$$\frac{[M - 1]}{\tau} - \frac{\mu E}{l} = \frac{bc_2 - ac_1}{c_1 - c_2} \quad (47)$$

5.3. Efeito Poole-Frenkel na dissociação

O fator M é a razão entre a dissociação sob efeito de campo, e a dissociação sob campo nulo. O efeito

Poole-Frenkel, agirá no sentido de aumentar o valor de M .

A partir do tópico 4.4, podemos escrever a seguinte relação:

$$M = \frac{K(E)}{K(0)} = \exp \left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{KT} \right) \quad (48)$$

Finalmente, temos um sistema de equações que relacionam os parâmetros físicos com aqueles obtidos pelo ajuste da curva experimental ao modelo:

$$a + b = \frac{1}{\tau} + K + \frac{\mu E}{l} \quad (49)$$

$$a \cdot b = K \frac{\mu E}{l} \quad (50)$$

$$\frac{b c_2 - a c_1}{c_1 - c_2} = \frac{(M - 1)}{\tau} - \frac{\mu E}{l} \quad (51)$$

$$M = \exp \left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{KT} \right) \quad (53)$$

Na Figura 44 ilustramos um ajuste obtido da equação (28) aos dados experimentais obtidos da diferença entre a primeira e última curva da corrente de absorção dielétrica para uma amostra de PVDF- α , com 15 μm de espessura e sob um campo de 100 KV/cm. Onde obtemos os seguintes valores para:

mobilidade $\mu = 5,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu' = 1,55 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

tempo de vida dos íons $\tau = 4,01 \text{ s}$ e $\tau' = 4,08 \text{ s}$

constante de dissociação $K = 1,11 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k' = 4,23 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Figura 43. Ajuste da curva de corrente em função do tempo para uma amostra de PVDF- α de $15 \mu\text{m}$ com 100KV/cm ao modelo teórico.

Em geral, com esta equação conseguimos resultados satisfatórios até tempos por volta de 250 s . O sistema de equações que relaciona os parâmetros físicos com aqueles ob-

tidos pelo computador, fornecem sempre dois valores para μ , K e τ . E devido a exigência de tal sistema, pode acontecer de apenas um ou nenhum destes valores serem aceitos fisicamente.

Apesar desta dificuldade encontrada, que atribuímos uma parte à coleta dos dados experimentais, já que é importante para um bom ajuste, bastante pontos nos primeiros segundos, havendo portanto, pouca resolução na extração destes pontos, visto que eles são obtidos da diferença de duas curvas. E em parte a este ser um modelo simplificado. Conseguimos uma série de bons ajustes com amostras de PVDF- α de 15 μm de espessura em que aplicamos 100KV/cm, cujos parâmetros obtidos estão compreendidos nos intervalos apresentados na tabela abaixo.

μ	$7.11 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{C s V}} - 1.29 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$	μ'	$9.6 \times 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s V}} - 1.25 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}$
τ	4s - 187s	τ'	4.08 - 559.7
K	$1.65 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} - 4.23 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	K'	$5.2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} - 1.6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$

Tabela I. Intervalo em que estão compreendidos os valores dos parâmetros obtidos por nossos ajustes.

Os valores que foram encontrados para a mobilidade apresentam concordância com a literatura. (15)

VI. CONCLUSÃO

Esta tese apresenta o estudo de uma anomalia que sobrepõe a corrente de absorção dielétrica no PVDF, provocada pelas moléculas de água absorvida pela amostra do ar atmosférico. O enfoque principal deste estudo foi detectar qual a causa do fenômeno observado. E isto foi atingido com tal êxito a ponto de podermos analisar os seus mecanismos e construirmos um modelo teórico simplificado para explicá-los.

O excesso de corrente detectado e produzido pela condução de íons é gerado pela dissociação iônica de moléculas de água no volume do material. Para dominar completamente estes fenômenos faz-se necessário investigações mais bem aprimoradas com montagens experimentais mais sofisticadas. Principalmente no que diz respeito a um estudo quantitativo dos processos de recuperação do excesso de corrente, controlando sistematicamente todos os parâmetros envolvidos. Também seria interessante um estudo mais elaborado da dificuldade imposta pelos eletrodos à absorção de umidade pela amostra. E finalmente, o modelo teórico carece de um aperfeiçoamento, incluindo principalmente a recombinação bimolecular ao invés de linear como fizemos. Estes aprimoramentos ficam colocados como sugestão de assuntos para futuros trabalhos.

Como principal êxito, temos o fato de que este e-

feito é completamente novo no PVDF, e de que com o modelo elaborado, embora simplificado, conseguimos bons ajustes. Principalmente para tempos iniciais onde por sinal o efeito é mais intenso. E com ele determinamos um parâmetro de grande importância e de difícil averiguação, que é a mobilidade dos portadores, neste caso, mobilidade dos portadores iônicos ($\mu = (\mu_+ + \mu_-)$). Estando os valores obtidos de acordo com a literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ADAMEC, V. & COLDERWOOD, J.H. - J. Phys. D. - Appl. Phys., 11, 781 (1978).
- (2) SESSLER, G.M. & WEST, J.E. - Eletrets, Topics in Appl. Phys., 33, Spring-Verlag, Berlin, 347-381 (1980).
- (3) WINTLE, H.J. - Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior. Engineering Dielectrics - Vol. IIA ASTM Publication, Philadelphia, 239-345 (1983).
- (4) LOVINGER, A.J. - Developments in Crystalline Polymers-1, Ed. D.C. Basset, Appl. Sci. Publishers Ltd., 195-273, (1983).
- (5) BROADHUST, M.G. & DAVIS, G.T. - Eletrets, Topics in Appl. Phys. 33, Spring-Verlag, Berlin, 285-319 (1980).
- (6) LAMPERT, M.A. - Current Injection in Solids, Academic Press, Inc., New York, 14-30 (1970).
- (7) FARIA, R.M., GROSS, B. & LEAL FERREIRA, G.F. - J. Appl. Phys. 55, 4130 (1984).
- (8) WINTLE, H.J. - J. Non-Crystalline Solids, 15, 471-486, (1974).

- (9) DAS GUPTA, D.K. & BROCKLEY, R.S. - J. Phys. D. Appl. Phys., 36, 196 (1965).
- (10) LINDMAYER, J. - J. Appl. Phys. 36, 196 (1965).
- (11) KAO, K.C. & HWANG, W. - Electrical Transport in Solids, International Series in the Science of the Solid State, Vol. 14, Pergamon Press, New York (1981).
- (12) ROSE, A. & LAMPERT, M.A. - Phys. Rev. 113, 1227 (1959).
- (13) PIERRE, J.C. - IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-15, 149 (1980).
- (14) BRIERE, G. & GASPAR, D. - J. Chem. Phys., 64, 1071 (1967).
- (15) GROSS, B.; SEGGERM, H.V. & GERHARD-MULTHAUP, R. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 18, 2497-2504 (1985).