INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"TRANSIÇÕES DE FASE E EFEITOS DE
POLARIZAÇÃO ELÉTRICA EM COPOLÍ-
MEROS DE (VDF/TrFE)".

João Mariz Guimarães Neto

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

Orientador

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

SÃO CARLOS

1991

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOÃO MARIZ GUIMARÃES NETO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/8/1991

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Prof. Dr. Sérgio Mergulhão

Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud

RESUMO

As atividades piezo e piroelétricas do Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF têm sido bastantes estudadas e usadas em aplicações práticas nos últimos anos. Mais recentemente, além de ficar provada a ferroeletricidade em uma das fases do PVDF, foi também detectada uma temperatura de Curie em um dos seus copolímeros, o Poli(fluoreto de vinilideno - co - trifluor - etileno) P(VDF/TrFE). Com o objetivo de estudar algumas características peculiares das transições sofridas por este material, diversos experimentos estimulados termicamente foram efetuados em amostras de composição molar 60/40 e 70/30.

Tem sido mostrado que o P(VDF/TrFE) 60/40 sofre uma transição ferro-para com fortes indícios de primeira ordem, porém com queda da polarização remanente não tão abrupta como é previsto por teorias fenomenológicas. Um modelo composto de uma lenta relaxação tipo Debye e um parâmetro que controla a velocidade de transição foi proposto e ajustado aos dados experimentais com excelente precisão.

É conhecido também, que o P(VDF/TrFE) 70/30 além de sofrer uma transição muito parecida com aquela há pouco discutida para o copolímero 60/40, sofre uma outra, a qual foi por nós assumida como sendo do tipo ferro-ferro. Usando uma dinâmica parecida com a que foi usada para o copolímero 60/40, acrescida da transição por último citada, um modelo foi usado para ajustar o que é previsto com os dados experimentais. Aqui, os resultados foram apenas razoáveis se comparados com aqueles obtidos para o copolímero 60/40.

Analizando-se os dados experimentais, verificou-se que o campo elétrico de polarização exerce fortes influências, não somente nos fenômenos de transição, mas também sobre cargas de espaço detectadas no material, provavelmente oriundas do meio ambiente. Um modelo teórico simplificado foi proposto como ponto de partida para o estudo destes efeitos.

ABSTRACT

Piezoelectric and pyroelectric activities of the polyvinylidene fluoride have been intensively studied in the last years, and many practical applications have also been suggested. More recently, besides the detection of its ferroelectric activity, it was verified that the copolymer VDF/TrFE presents a Curie temperature. In the present work we have studied phase transitions on P(VDF/TrFE) with 60:40 and 70:30 molar composition, using thermally stimulated processes.

It is already well-known that the copolymer 60:40 undergoes a ferro-to-paraelectric first-order phase transition, though the decay of the remanent polarization with the temperature is not as abrupt as the predicted by the phenomenologic theories. So, we developed a model based on a very slow Debye relaxation combined with a parameter which controls the speed of the phase transition. The calculated values of the polarization fitted, with a high accuracy, the experimental values.

The 70:30 copolymer undergoes, beside the F-P transition, another phase transition probably between two ferroelectric phases. A model, similar to that developed for the 60:40 copolymer, was also adjusted to the experimental results.

From the experimental results we have observed that the electric field used to polarize the samples exerts some influence upon the phase transitions and also upon the space charges absorbed from the environment. For the latter case a simplified model was developed in attempting to explain isothermal current discharge measurements.

Dedico este trabalho a

Soraya, Germano, Larissa e Lara.

A meus Pais e Irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Roberto M. Faria, não só pela orientação e dedicação a este trabalho, mas também pela grande amizade.

À Profa. Mariangela T. Figueredo pela valiosa colaboração nos trabalhos numéricos.

Ao Prof. Guilherme L. Ferreira pelas fecundas discussões teóricas.

Ao casal de amigos Ismael e Virginia pelo incentivo e apoio na confecção deste trabalho.

Aos amigos Helder, Alfredo, Auro, José Nogueira e Ribeiro pelo ciclo de amizade.

Aos Técnicos Berto, Níbio e Ademir e à secretária Ivone por seus competentes apoios

Aos amigos do Grupo de Eletretos pelo saudável convívio.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
1.1 Estrutura do PVDF	2
Fase α	2
Fase β	3
Fase γ	6
Fase δ	7
1.2 Copolímero P(VDF/TrFE)	8
 CAPÍTULO II. FERROELETRICIDADE E EFEITOS LINEARES	 11
2.1 Introdução	11
2.2 Ferroeletricidade	11
Transição de primeira ordem	14
Transição de segunda ordem	16
2.3 Modelo para o PVDF	18
2.4 Efeitos lineares	20
 CAPÍTULO III. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	 23
3.1 Amostras	23
3.2 Sistema de medidas	24
3.3 Medidas de TSD	27
3.4 Medidas de TSC	27

3.5 Medidas de constante e perda dielétrica	28
3.6 Medidas de curvas de histerese	28
 CAPÍTULO IV. TRANSIÇÕES FERRO-PARA NOS COPOLÍMEROS P(VDF/TrFE)	 30
4.1 Introdução	30
4.2 Resultados experimentais	31
4.2.1 Efeito do tratamento térmico	31
4.2.2 Medidas de TSD	34
4.2.3 Medidas de TSC	35
4.2.4 Medidas de constante e perda dielétrica	37
4.3 Discussão	40
4.4 Modelo empírico	44
 CAPÍTULO V. TRANSIÇÕES FERRO-PARA NOS COPOLÍMEROS P(VDF/TrFE) 70/30	 51
5.1 Introdução	51
5.2 Resultados experimentais	51
5.2.1 Medidas de TSD	51
5.2.2 Medidas de constante e perda dielétrica	52
5.2.3 Medidas de TSC	53
5.3 Discussão	58

CAPÍTULO VI. MEDIDAS ISOTERMAS	62
6.1 Introdução	62
6.2 Resultados experimentais	62
6.2.1 Fase ferroelétrica	63
6.2.2 Fase paraelétrica	66
6.3 Discussão	72
CAPÍTULO VII. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1 - Empacotamento molecular em cristais lamelares	3
FIG. 1.2 - Esquema de um cristalito	4
FIG. 1.3 - Esquema de conformações	4
FIG. 1.4 - Rede do PVDF na fase α	5
FIG. 1.5 - Rede do PVDF na fase β	6
FIG. 1.6 - Célula unitária do PVDF na fase γ	7
FIG. 1.7 - Transformação da fase α para δ	8
FIG. 1.8 - Transformações cristalinas das fases do PVDF	9
FIG. 1.9 - Momento de dipolo das unidades de VDF e TrFE	9
FIG. 2.1 - Ciclo de histerese típico de um ferrelétrico	12
FIG. 2.2 - Função energia livre para transição de primeira ordem	15
FIG. 2.3 - Dupla histerese	16
FIG. 2.4 - Função energia livre para transição de segunda ordem	17
FIG. 2.5 - Previsões dos modelos de 2, 4, e 6 sítios	20
FIG. 3.1 - Esquema do sistema de medidas	25
FIG. 3.2 - Desenho do sistema de medidas	26
FIG. 3.3 - Desenho do formato das câmaras	27
Fig. 3.4 - Circuito para obtenção de curvas de histerese	29
FIG. 4.1 - Amostra virgem (1), primeiro aquecimento	32
FIG. 4.2 - Amostra virgem (2), primeiro aquecimento	32
FIG. 4.3 - Corrente para (1) ou (2) a partir do segundo aquecimento	33
FIG. 4.4 - Medida típica de TSD (60/40)	35
FIG. 4.5 - TSC, curvas de aquecimento	36
FIG. 4.6 - TSC, curvas de resfriamento	36
FIG. 4.7 - Constante dielétrica (60/40), aquecimento e resfriamento	38
FIG. 4.8 - Constante dielétrica (60/40) , diferentes frequências	39
FIG. 4.9 - Perda dielétrica (60/40)	39
FIG. 4.10 - Medidas de pulso térmico	44

FIG. 4.11 - Curva de histerese	44
FIG. 4.12 - Tempo de relaxação teórico.(60/40)	47
FIG. 4.13 - Ajuste teórico para medida de TSD.(60/40)	48
FIG. 4.14 - Constante dielétrica experimental e teórica.(60/40)	50
FIG. 5.1 - Medida típica de TSD (70/30)	52
FIG. 5.2 - Constante dielétrica (70/30)	53
FIG. 5.3 - Perda dielétrica (70/30)	54
FIG. 5.4 - TSC, curva de aquecimento. (70/30)	55
FIG. 5.5 - TSC, curva de resfriamento. (70/30)	56
FIG. 5.6 - TSC, resfriamento a diferentes voltagens	56
FIG. 5.7 - Calorimetria diferencial, aquecimento. (70/30)	57
Fig. 5.8 - Calorimetria diferencial, resfriamento. (70/30)	57
Fig. 5.9 - Tempo de relaxação teórico. (70/30)	59
FIG. 5. 10 - Ajuste teórico. (70/30)	61
FIG. 6.1 - Polarização isoterma a 45°C	63
FIG. 6.2 - Despolarização isoterma a 45°C	64
FIG. 6.3 - I/V para a polarização a 45°C	64
FIG. 6.4 - I/V para a despolarização a 45°C	65
FIG. 6.5 - Despolarização calculada pelo princípio da superposição	65
FIG. 6.6 - Despolarização isoterma a 95°C	66
FIG. 6.7 - Despolarização isoterma a 120°C	67
FIG. 6.8 - I/V para a despolarização 95°C	67
FIG. 6.9 - I/V para a despolarização a 120°C	68
Fig. 6.10 - Isoterma a 110°C	68
FIG. 6.11 - Despolarização a várias temperaturas. V = 60v	69
FIG. 6.12 - Polarizações a 110°C	70
FIG. 6.13 - Polarizações a 40°C	71
FIG. 6.14 - Polarizações precedidas de outra no mesmo sentido	72
FIG. 6.15 - Corrente isoterma a um minuto de medida	74
FIG. 6.16 - Ilustração do modelo teórico	74
FIG. 6.17 - Ajuste teórico	77

LISTA DE TABELAS

TAB. - 4.1 Cargas medidas nos picos de aquecimento. TSC, (60/40)	37
TAB. - 5.1 Cargas medidas nos picos de resfriamento. TSC, (70/30)	57

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A síntese do Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF já é conhecida há mais de quarenta anos. Em 1969, Kawai⁽¹⁾ descobriu um alto coeficiente piezoelétrico em filmes que foram previamente estirados e polarizados. Pouco depois, em 1971⁽²⁾, foi estudada a sua atividade piroelétrica. A partir de então, grandes esforços têm sido feitos no sentido de melhor entender o comportamento físico do material bem como de explorar suas potencialidades tecnológicas. Atualmente, como resultado destes avanços, temos aplicações práticas deste material em transdutores eletro- acústicos, ultra-som e.t.c. Mais recentemente, além de ficar provada a ferroeletricidade em uma das fases do PVDF, foi também detectada uma temperatura de Curie em um dos seus copolímeros, o Poli(fluoreto de vinilideno - co - triflúor - etileno) P(VDF/TrFE), que é uma indicação adicional de ferroeletricidade.

Este trabalho, num primeiro plano teve como objetivo um estudo dirigido à melhor compreensão desta transição de fase. No seu desenvolvimento, em que as ferramentas utilizadas foram processos estimulados termicamente, deparamos com fenômenos bastante interessantes, não só ligados à transição de fase, mas também ora ligados à constante dielétrica do material, à perda dielétrica, a efeitos de tratamento térmico ou a efeitos de cargas espaciais. Estes aspectos foram então bastante discutidos e em alguns casos, modelos teóricos ou empíricos foram elaborados para explicá-los.

1.1 - ESTRUTURA DO PVDF

A unidade estrutural do PVDF é $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$. Cada cadeia chega a ter duas mil unidades repetidas, ou seja, aproximadamente $0.5 \mu\text{m}^{(6)}$. Cada unidade monomérica tem um momento de dipolo estimado em 7.56×10^{-30} C.m. ou 2.27 D. Durante seu processo de síntese, defeitos tipo cabeça-cabeça (CF_2 seguido de CF_2) e tipo cauda-cauda (CH_2 seguido de CH_2) são gerados numa percentagem de 3 a 5%⁽⁷⁾.

O PVDF é um polímero semicristalino e é formado de cristais lamelares embebidos em uma região amorfa. A percentagem cristalina fica em torno de 50%⁽⁸⁾. A espessura de uma lamela é da ordem de 100 Å. Isto implica que uma molécula pode atravessar várias vezes uma lamela, como mostra a figura 1.1. As lamelas por sua vez formam os cristalitos, figura 1.2.

O PVDF se apresenta em quatro conformações cristalinas distintas α , β , γ e δ . A fase amorfa tem propriedades de um líquido super congelado, com temperatura de transição vítrea em torno de $-50^\circ\text{C}^{(9)}$. Embora conformações regulares nas cadeias dentro de um cristal possam existir somente quando envolvidas por outras, é útil neste ponto pensar em termos de cadeias individuais. A conformação local numa cadeia é definida por arranjos espaciais no posicionamento entre três ligações carbono-carbono sucessivas. Ela pode ser de conformação planar zig-zag (TT), não planares (TGTG') e $(\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}')$, como mostra a figura 1.3.

FASE α

A conformação α é a mais comum no (PVDF). Suas cadeias têm conformação TGTG'. Estudos de difração de raios X⁽¹⁰⁾, espectroscopia infravermelha e Ramam⁽¹¹⁾ associadas a cálculos de energia potencial de ligações⁽¹²⁾, determinam ser ortorrômbica sua estrutura cristalina, com célula unitária com os seguintes parâmetros de rede: $a = 4.96 \text{ Å}$, $b = 9.64 \text{ Å}$, e $c = 4.62 \text{ Å}$, veja figura 1.4. Esta fase é não polar devido ao empacotamento anti-paralelo das moléculas que a compõem.

FASE β

A fase β do (PVDF) é comumente obtida por um processo de estiramento mecânico isotérmico de filmes da fase α ⁽¹³⁾. Nesta fase, filmes de (PVDF) após serem polarizados por campo elétrico intenso adquirem intensas atividades piezo e piroelétricas.

Fig. .1.1 - Empacotamento molecular em cristais lamelares.

Sua estrutura cristalina foi determinada antes que as demais, devido à repetitividade do eixo $c = 2.56 \text{ \AA}$, característica da conformação planar TT. Cálculos posteriores demonstraram que o raio de Van der Waals dos átomos de flúor ($\sim 2.70 \text{ \AA}$) é superior ao comprimento do parâmetro de rede c ⁽¹⁴⁾. É importante notar que as fases no (PVDF) são primariamente estabilizadas por interações de Van der Waals. As interações Coulombianas são um fator de instabilidade, principalmente para a fase β . Em ferroelétricos típicos, acredita-se que as interações Coulombianas de longo alcance desempenham um papel essencial na geração da polarização espontânea. Neste

contexto, o (PVDF) é único porque sua polarização espontânea vem das interações de curto alcance, Van der Waals. Análises de medidas de difração de raios X sugeriram uma deflexão de 7% dos grupos CF_2 ora para a direita, ora para a esquerda do plano zig-zag⁽²⁾.

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

Fig.1.3 - Esquema das conformações TT, TGTG' e T₃GT₃G'.

Os outros dois parâmetros de rede têm valores $a = 8.55 \text{ \AA}$ e $b = 4.91 \text{ \AA}$, formando uma célula unitária de simetria ortorrômbica, entretanto diferenciando de uma hexagonal por uma diferença menor que 1%, veja figura 1.5. Esta estrutura pseudo-hexagonal tem implicações importantes no modelo de polarização ferroelétrica neste material. Os momentos de dipolos nas cadeias β orientam-se perpendicularmente às cadeias, e têm valor unitário de $7 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Fig.1.4 - a) rede do (PVDF) na fase α ; b) projeção da rede na conformação TGTG'; c) cadeia molecular distorcida.

FASE γ

Esta fase foi considerada por muito tempo como uma mistura das fases α e β . Depois de muitos trabalhos concluiu-se tratar-se de uma nova fase, com célula polar monoclinica de parâmetros $a = 4.78 \text{ \AA}$, $b = 9.58 \text{ \AA}$ e $c = 9.25 \text{ \AA}$, com ângulo $\beta = 93^\circ$, veja figura 1.6. Alguma dúvida ainda paira sobre a real conformação que as cadeias moleculares tomam nesta fase; a hipótese mais forte indica uma conformação de cadeia $T_3GT_3G'^{(16)}$.

Fig. 1.5 - a) rede elementar do (PVDF) na fase β

b) cadeia na conformação planar zig- zag

Fig.1.6 - Célula unitária do γ -(PVDF).

FASE δ

O descobrimento desta fase ocorreu nas tentativas de polarização de filmes de fase α . Durante este processo induziu-se uma transformação de fase por campo elétrico.^(17,18) A polarização elétrica produz uma inversão no momento de dipolo normal à direção C, transformando a célula unitária de antipolar em polar, figura 1.7. Sua célula unitária mantém as mesmas dimensões da conformação α . A fase δ é também chamada de α -polar, devido ao giro dipolar.

Como já foi dito, a fase mais comum do (PVDF) é a fase α . Esta fase pode ser facilmente convertida nas outras de acordo com o esquema da figura 1.8. Estiramento mecânico a transforma em β . Tratamento térmico a altas temperaturas a transforma em γ . Sob a aplicação de campo elétrico intenso, a fase α primeiro se transforma em δ com 120 Mv/m, depois em γ , com 180 Mv/m e finalmente em β com campos acima de 500 Mv/m.

1.2 - COPOLÍMERO P(VDF/TrFE)

Os filmes de β -(PVDF) alcançam elevados coeficientes piezoelétricos, sendo ele considerado um material de alto potencial em fabricação de dispositivos eletroacústicos.

Fig. 1.7 - Transformação da fase α para δ .

Entretanto para algumas aplicações se faz necessário aumentar o acoplamento eletro-mecânico 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 objetivo de melhorar o fator de acoplamento eletro-mecânico, conservando as propriedades piezoelétricas do β -(PVDF). Entre eles está o vinilideno de flúor/trifluoretileno, (VDF/TrFE). Estes copolímeros são em princípio obtidos em qualquer razão molar devido a similaridade entre os tamanhos dos átomos de hidrogênio e flúor e formam cadeias lineares constituídos de segmentos monoméricos - $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ - e - CHF-CF_2 , alternando aleatoriamente ao longo da macromolécula. A exemplo do (PVDF), nesse copolímero as unidades monoméricas são portadoras de um momento dipolar. Como mostra a figura

1.9 o momento de dipolo do TrFE é metade do momento de dipolo do VDF. A estrutura morfológica do copolímero varia com a concentração de TrFE, possuindo a mesma conformação TT e estrutura cristalina da fase β , para aqueles com mais de 15% de TrFE⁽¹⁹⁾.

Fig. 1.8 - Esquema das transformações cristalinas das fases do (PVDF).

Fig.1.9 - Momento de dipolo das unidades de VDF e TrFE.

Como será discutido adiante, estes copolímeros apresentam uma temperatura de Curie que depende das concentrações molares de (VDF) e (TrFE). Medidas de infra-vermelho⁽²¹⁾ mostram que a transição de fase ferro-para é acompanhada do desaparecimento das conformações TT e o aparecimento de conformações Gauche, ou

seja, uma transição associada a mudanças de conformação.

Quanto ao chaveamento dipolar, tem sido sugerido que este ocorre análogo aos ferroelétricos já conhecidos, através de um mecanismo de nucleação e crescimento⁽⁴⁰⁾. As formas dos transientes de chaveamento observadas têm sido consistente com esta predição.

CAPÍTULO II

FERROELETRICIDADE E EFEITOS LINEARES

2.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo faremos uma breve discussão fenomenológica sobre ferroeletricidade, que por sua própria natureza é um fenômeno altamente não linear para depois discutir um fenômeno linear que é apresentado pela maioria dos dielétricos conhecidos, o princípio da superposição. Este princípio, como veremos em capítulos posteriores, foi respeitado pelo copolímero P(VDF/TrFE) em sua fase ferroelétrica.

2.2 - FERROELETRICIDADE

Inicialmente discutiremos algumas definições básicas muito importantes no estudo deste fenômeno. Seja $\vec{P}$ a polarização elétrica, $\vec{D}$ o deslocamento elétrico e $\vec{E}$ o campo elétrico aplicado ao longo de uma certa direção no interior do material. Um ferroelétrico pode ser definido como um material no qual a relação entre $\vec{D}$ e $\vec{E}$ ou ($\vec{P}$ e $\vec{E}$) não é linear, mas é representada por um ciclo de histerese. Um ciclo de histerese típico é mostrado na figura 2.1. Como este ciclo corta o eixo P em um valor diferente de zero, conclui-se que na ausência de campo elétrico a polarização se mantém num valor definido P_s , que é chamado de polarização espontânea. O ponto onde o ciclo de histerese corta o eixo E define o campo coercivo E_c . Teoricamente este é o campo que pode chavear (inverter) a polarização espontânea. Neste ponto é bom frizar que de uma maneira geral se faz diferença entre a polarização espontânea P_s e a polarização remanente P_r . P_r é a polarização gerada pelo processo de polarização. Por outro lado, P_s é a polarização que o material possui espontaneamente. Experimentalmente, P_r é definida pela intersecção

do ciclo com a ordenada, enquanto P_s é avaliada pela extrapolação linear da curva em campos altos para o campo zero. No caso de materiais altamente cristalinos, elas geralmente coincidem, como é o caso da figura 2.1.

Fig. 2.1 - Ciclo de histerese típico de um ferroelétrico.

Os materiais ferroelétricos geralmente sofrem uma transição para uma fase paraelétrica (não polar) em uma dada temperatura chamada de ponto de Curie (T_0). Embora a existência de T_0 seja uma evidência de ferroeletricidade, ela não é uma condição necessária. Por exemplo, o PVDF não a apresenta, pois este se funde ainda na fase ferroelétrica, portanto abaixo de sua hipotética temperatura de Curie.

Uma transição de fase é sempre acompanhada de alterações em várias propriedades físicas do material. Estas variações têm sido comumente observadas em ferroelétricos convencionais e são bem estabelecidas por uma teoria fenomenológica. Devido a esta teoria ser baseada em um modelo termodinâmico, duas limitações se apresentam. A primeira é que ela dá uma interpretação puramente macroscópica. A segunda é que ela só é válida em situações de equilíbrio.

Normalmente a função potencial mais conveniente a ser usada é a energia livre, expressa em função da temperatura, tensão mecânica e da polarização. Se assumirmos que não há tensão mecânica e que a polarização só pode assumir dois

valores simétricos, então somente os termos pares da polarização serão significantes, e portanto a função G pode ser expandida em potências pares de P .

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \gamma P^4 + \frac{1}{6} \delta P^6 \quad (2.1)$$

Diferenciando-se (2.1) com respeito a P , obtemos a equação para o campo elétrico.

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (2.2)$$

A susceptibilidade acima da temperatura de transição pode ser obtida diferenciando-se a equação (2.2) com respeito a P e fazendo $P = 0$.

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{\alpha} \quad (2.3)$$

Para que o material seja ferroelétrico, em geral é preciso que em torno da temperatura de transição α seja dado por uma função linear da temperatura,

$$\alpha = \beta (T - T_0) \quad (2.4)$$

enquanto que γ e δ podem ser considerados constantes em uma primeira aproximação. Assim:

$$\frac{1}{\chi} = \beta (T - T_0) \quad (2.5)$$

que é o que acontece na maioria das ferroelétricos, e é conhecido como a lei de Curie-Weiss. Aqui T_0 é a temperatura na qual a extrapolação da curva $1/\epsilon$ contra T , medida acima da temperatura de transição, corta o eixo da temperatura. Assim, a

expressão para a energia livre fica

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \beta (T-T_0) P^2 + \frac{1}{4} \gamma P^4 + \frac{1}{6} \delta P^6 \quad (2.6)$$

Dos três coeficientes que aparecem na equação (2.6) β e δ são positivos em todos os materiais ferroelétricos conhecidos, mas γ pode ser positivo ou negativo. Vale aqui ressaltar que várias técnicas têm sido desenvolvidas para a determinação experimental destes parâmetros.

A dependência da energia livre G com a temperatura e a polarização depende muito do sinal de γ . Se γ é negativo, a equação (2.6) descreve uma transição de primeira ordem na qual a mudança de uma fase ferroelétrica para uma paraelétrica é acompanhada por um calor latente (o material perde de repente toda a energia associada com a polarização) e uma descontinuidade no calor específico. Se γ é positivo, a equação (2.6) descreve uma transição de segunda ordem a qual é acompanhada por um pico no calor específico mas não por um calor latente. Passemos agora a discutir um pouco de cada caso.

TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

A figura 2.2 mostra a forma de uma curva de G contra T em diferentes temperaturas. É visto que em altas temperaturas (Fig 2.2 e) existe somente um mínimo, o qual corresponde a $P = 0$, enquanto que em temperaturas bem baixas existem dois mínimos, os quais correspondem a dois valores opostos da polarização. Isto mostra que em condições de equilíbrio, o material é não polar em altas temperaturas, enquanto que a baixas temperaturas ele tem uma polarização espontânea que pode tomar os valores $+P_s$ e $-P_s$, ambos com a mesma energia livre.

Fig. 2.2 - Função energia livre para um ferroelétrico
com transição de primeira ordem em diferentes temperaturas

A transição ferro-para é ilustrada nas figuras (2.2b) a (2.2d). como já foi dito, existem dois mínimos abaixo de T_0 , mas ao nos aproximarmos desta temperatura um terceiro mínimo correspondente a $P = 0$ aparece. O novo mínimo é menos profundo que os outros dois, indicando que uma fase não polar ($P_s=0$) pode existir mas de uma maneira meta-estável. Quando a temperatura é aumentada, o mínimo central vai tornando-se profundo até que em $T=T_c$ ele tem a mesma profundidade que os outros dois (Fig 2.2 b/c). Esta é a chamada temperatura de Curie. Em temperaturas acima de T_c ele é mais profundo que os demais, indicando uma fase não polar estável e uma fase ferroelétrica meta-estável (Fig 2.2 c). Se a temperatura é aumentada acima de uma certa temperatura T_1 , os dois mínimos diferentes de $P = 0$ vão desaparecendo e a fase ferroelétrica não poderá mais existir a não ser sob a ação de campo elétrico. É nesta faixa de temperatura que a teoria prevê uma dupla histerese, a qual tem sido frequentemente observada experimentalmente. Na figura 2.3 mostramos uma dupla histerese típica. A partir de T_2 , nem sob ação de campo elétrico a fase ferroelétrica pode existir.

De acordo com a teoria em discussão, a constante dielétrica torna-se infinita em T_0 se o material é esfriado através da temperatura de Curie e torna-se ferroelétrico estável em T_0 . Mas se o experimento é feito de tal maneira que a

transição ocorra em $T = T_c$ sem a ocorrência do estado meta-estável, a constante dielétrica tem sempre valores finitos com um pulso em $T = T_c$. A razão entre os valores das constantes dielétricas um pouco abaixo e um pouco acima de T_c previsto por esta teoria é 4.

TRANSIÇÃO DE SEGUNDA ORDEM

Se na equação (2.6) assumirmos todos os coeficientes positivos, esta descreve uma transição de segunda ordem. Neste caso a curva de G contra T tem dois mínimos se $T < T_0$ e somente um se $T > T_0$, como mostra a figura 2.4.

Fig. 2.3 - Dupla histerese típica observada poucos graus acima do ponto de Curie.

É visto desta figura que abaixo de T_0 a polarização tem um dos valores $+P_s$ ou $-P_s$, enquanto que acima de T_0 a polarização espontânea é zero, donde concluímos que T_0 é a temperatura de Curie do material.

Fig.2.4 - Função energia livre para um ferroelétrico com
com transição de segunda ordem.

Ao contrário da transição de primeira ordem, no caso de segunda ordem, podemos obter uma equação bastante simples para a polarização espontânea em função da temperatura,

$$P_s = [\beta \gamma^{-1} (T - T_0)]^{1/2} \quad (2.7)$$

podemos ver que a polarização decresce gradualmente, atingindo valor zero em $T = T_0$. Desde que não há variação descontínua em P_s , não há calor latente associado com a transição de fase. Se graficarmos P_s da equação (2.7) em função de T , obteremos uma curva com tangente vertical em $T = T_0$.

Da mesma maneira que para a polarização espontânea, obtemos também uma equação muito simples para a susceptibilidade,

$$\chi = \frac{1}{2\beta(T - T_0)} \quad (2.8)$$

a qual tem a forma da lei de Curie - Weiss. Em $T = T_0$ a constante dielétrica se

torna infinita. Embora esta quantidade atinja valores muito altos na maioria dos ferroelétricos, na prática ela permanece finita.

2.3 - MODELO PARA O PVDF

Muito outros modelos têm sido propostos para o tratamento de ferroelétricos. Mais recentemente, com o aparecimento dos polímeros ferroelétricos, pesquisadores da área têm procurado modelos que se ajustem a estes materiais. Broadhurst e Davis⁽¹⁾ desenvolveram um modelo de dois sítios, cada um deles tendo N_1 e N_2 dipolos com momento μ . Quando um campo elétrico é aplicado na direção do sítio 1, a energia livre é dada por

$$G = - \mu E \sum N_i \cos \theta_i - \mu \alpha \sum N_i^2 + K T \ln(N_i/N) \quad (2.9)$$

$$\theta_1 = 0 \text{ e } \theta_2 = 180^\circ.$$

o primeiro termo representa a energia de interação entre os dipolos e o campo elétrico. O segundo a energia de cooperação, a qual é assumida ser proporcional ao campo, e o terceiro expressa a entropia para uma mistura ideal. Minimizando G sob as condições

$$N_1 + N_2 = N \quad (2.10)$$

$$\mu (N_1 - N_2) = P \quad (2.11)$$

obtemos

$$- 2 \mu (E + \alpha P) + K T \ln \left[\frac{N \mu + P}{N \mu - P} \right] = 0 \quad (2.12)$$

usando $F = E + \alpha P$ para o campo local, obtemos

$$P = N \mu \tanh \left[\frac{\mu F}{K T} \right] \quad (2.13)$$

A equação (2.13) pode ser usada para obtermos expressões para grandezas como a polarização espontânea e constante dielétrica em função da temperatura. Mais adiante veremos que este modelo de dois sítios prevê uma transição de segunda ordem.

Baseados no empacotamento pseudo-hexagonal⁽²⁾ proposto para as moléculas da conformação β do PVDF Broadhurst e Davis⁽³⁾ também propuseram um modelo de seis sítios. Este modelo pode ser tratado similarmente ao modelo de dois sítios através da equação (2.9) com

$$\theta_i = \frac{(i-1)\pi}{6}, \quad N = N_1 + N_2 + \dots + N_6 \quad \text{e} \quad P = \mu (N_1 - N_4).$$

Para $E = 0$, obteremos

$$\frac{2 T_0}{T} p = \ln \left[\frac{1 + (n-1)p}{1-p} \right] \quad (2.14)$$

$$\text{onde } n = 6, \quad p = \frac{P}{N \mu} \quad \text{e} \quad T_0 = \frac{\alpha N \mu^2}{K}$$

A equação (2.14) também pode ser usada para dois ($n = 2$) e quatro ($n = 4$) sítios. Na figura 2.5a estão graficados os lados direito (linha cheia) e esquerdo (tracejada) da equação (2.14) em função de p . A interseção delas permite obtermos a polarização

espontânea reduzida p_s . Vemos que no modelo de dois sítios ($n=2$), existe uma solução estável, $p = p_s$ para $T < T_0$ e $p = 0$ para $T > T_0$. Já no modelo de seis sítios, a curva cheia exibe uma inflexão dando duas interseções para $T_0 < T < T_1$, além da outra solução $p = 0$. As soluções assim obtidas são mostradas na figura 2.5b em função da temperatura reduzida T/T_0 . É visto então que os modelos de seis e quatro sítios dão transições de primeira ordem, enquanto que o modelo de dois sítios prevê uma transição de segunda ordem.

Fig. 2.5 - Previsões da equação (2.14) para os modelos de 2, 4 e 6 sítios.

2.4 - EFEITOS LINEARES

Teoricamente, a corrente em um dielétrico perfeito, caracterizado por uma condutividade σ e uma constante dielétrica ϵ é dada por

$$I(\omega) = C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R} \quad (2.15)$$

onde U é a tensão aplicada, R a resistência e C a capacitancia do dielétrico.

Nos dielétricos reais, os fenômenos se afastam da simplicidade da equação (2.15) e apresentam "anomalias", que por se apresentarem tão comumente nos materiais dielétricos pede mais por uma generalização^[46].

Para isto, um terceiro termo é adicionado à equação (2.15)

$$I(t) = C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R} + i(t) \quad (2.16)$$

Num processo de carga na maioria dos dielétricos, ao aplicarmos uma tensão U , a corrente é relativamente grande no início, e aproxima-se assintoticamente de um valor que, sob condições externas determinadas, se mantém inalterado. Contando o tempo a partir do instante em que a tensão é aplicada, a corrente pode ser considerada, a menos do efeito capacitivo, como composta de dois termos: a corrente final (Ohmica) I_{∞} e a corrente anômala $i(t)$

$$I(t) = i(t) + I_{\infty} \quad (2.17)$$

sendo que $i_{(\infty)} = 0$.

Colocando-se o dielétrico em curto, após um tempo de carga τ , obtém-se a corrente anômala de descarga $i'(t)$. Se τ for suficientemente longo, para que $i(t) = 0$, esta corrente é a imagem perfeita da corrente de carga, isto é

$$i'(t+\tau) = -i(t) \quad (2.18)$$

logo

$$I(t+\tau) + I(t) = I_{(\infty)} \quad (2.19)$$

Tem-se verificado que a corrente anômala na maioria dos dielétricos pode ser dada por

$$i(t) = U \cdot \phi(t) \quad (2.20)$$

e que variações sucessivas no valor de U provocam a superposição do novo efeito

ao que vinha se desenvolvendo como se nada a este último tivesse ocorrido. Portanto, se aplicarmos uma tensão U_0 (processo de carga) no instante $t = 0$ e após um tempo t_1 colocarmos a amostra em curto (processo de descarga), teremos a seguinte expressão para a corrente anômala

$$i(t) = U_0 \cdot \phi(t) - U_0 \cdot \phi(t-t_1) \quad (2.21)$$

e portanto, teremos que a corrente total será

$$I(t) = \frac{U}{R} + U_0 \cdot \phi(t) - U_0 \cdot \phi(t-t_1) \quad (2.22)$$

Assim, extrapolando a medida de carga podemos obter matematicamente a corrente de descarga, isto logicamente se o dielétrico obedecer ao princípio da superposição linear.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo iremos descrever as técnicas e procedimentos experimentais utilizadas durante o trabalho. Além de fornecer dados, pretendemos introduzir aqui termos, notações e definições para que não seja necessário repeti-los ao longo dos capítulos subsequentes.

3.1 - AMOSTRAS

As amostras dos copolímeros (VDF/TrFE) de razões molares 60/40 e 70/30 usadas neste trabalho, foram obtidas através de grãos de resina e são de fabricação da companhia francesa Atochem. Para obtenção das amostras usamos uma prensa hidráulica a qual fornecia um peso de até 20 T . Foram construídas duas placas espessas de aço inox, devidamente retificadas, contendo no seu interior resistências elétricas que permitiam o trabalho a temperaturas controladas através de um controlador eletrônico fabricado em nossa oficina. Estas placas foram fixadas nas extremidades superior e inferior da prensa. A temperatura usada foi de 200°C. Para evitar que as amostras ficassem coladas nas chapas da prensa, usamos folhas de papel alumínio. Após o processo de pressão sob alta temperatura em resinas do material, filmes foram obtidos após um processo de resfriamento à temperatura ambiente. As amostras assim obtidas eram circulares de quatro centímetros de diâmetro e suas espessuras de aproximadamente 100 μm . Eletrodos foram feitos em ambas as faces das amostras por deposição de alumínio sob alto vácuo; eles tinham geometria retangular com área definida pelo produto $1 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

3.2 - SISTEMA DE MEDIDAS

Na figura 3.1 mostramos o esquema do sistema usado em nossas medidas termo-estimuladas. Aqui duas configurações foram usadas; a configuração de curto-circuito, onde a fonte de tensão V é eliminada, ficando assim os dois eletrodos ligados entre si e à terra, isto é, a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos é nula. A outra configuração é semelhante à de curto, mantendo o circuito fechado. Aqui se aplica uma determinada tensão entre os eletrodos com a fonte V .

Os processos de aquecimento e resfriamento são controlados por um microcomputador o qual regula a potência fornecida à estufa via um controlador de potência conectado às resistências fixadas nas paredes da estufa. Neste sistema, conseguimos taxas de aquecimento de até $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperaturas próximas de 200°C . No resfriamento, taxas de até $-0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até próximo de 40°C . Além de controlar a temperatura, o microcomputador tem também a função de coletar a corrente registrada pelo eletrômetro (KEITHLEY, 610C) e a temperatura lida pelo termopar (cromel-alumel). Para maiores detalhes sobre o sistema de controle e coleta de dados, ver dissertação de mestrado de Miriam Jaime⁽²⁰⁾

E - Estufa

S - Eletrodos

A - Amostra

T - Termopar

M - Micro

R - Resistencia

Cp- Controlador de potência

Ac- Amplificador de corrente

Ap- Amplificador do termopar

El- Eletrômetro

Fig. 3.1 - Esquema do sistema de medidas

Na figura 3.2 tem-se o desenho técnico do sistema de medidas. O eletrodo inferior (AN) é uma placa circular de 3.8 cm de diâmetro e o superior (P) uma placa metálica retangular com dimensões de 1 por 2.5 cm. A amostra é pressionada entre os eletrodos através da mola (C). A câmara interna (CI), tem base com formato octavado de 16.5 cm de altura, e suas dimensões laterais podem ser vistas na figura 3.3. Este formato foi escolhido por motivo técnico de construção. As resistências de aquecimento usadas foram de ferro de solda, tipo machadinha, 220 V e 250 W. Ao todo elas são 12, distribuídas de maneira que oito estão fixas nos quatro lados do octavado e as restantes se encontram presas na parte inferior (assoalho) e na tampa do sistema. Elas foram assim distribuídas para minimizar o gradiente de temperatura dentro da estufa. A potência total do conjunto é de 625 W. Fixou-se quatro aletas (AL) de cobre na câmara interna para melhorar a difusão do calor e portanto

melhorar a homogeneidade de temperatura dentro da mesma. As hastes (HI) para sustentação dos eletrodos possuem um comprimento de 25.5 cm e foram feitas de aço inoxidável. A câmara interna está fixa na câmara externa (CE), que também possui a base com o formato octavado de 26 cm de altura, por três hastes de sustentação (HL). O isolamento térmico entre as câmaras (CI) e (CE) foi feito com uma camada de amianto de aproximadamente 7 cm de espessura. Para maiores informações sobre este sistema de medidas ver tese de mestrado de Malmonge⁽⁴¹⁾.

Fig. 3.2 - Desenho do sistema de medidas.

3.3 - MEDIDAS DE DESPOLARIZAÇÃO TERMOESTIMULADAS (TSD)

Nestas medidas, as amostras são previamente polarizadas com os seguintes parâmetros; campo de polarização (E_p), que geralmente é bem alto para garantir que em princípio a amostra atinja sua polarização máxima. Temperatura de polarização (T_p), que em nosso caso fica sempre abaixo do ponto de transição do material e finalmente o tempo de polarização (t_p). Depois disto, a amostra é resfriada sob ação do campo elétrico até a temperatura ambiente, quando é colocada em curto-circuito e iniciado o processo de aquecimento a uma taxa constante β . Antes de cada medida esperou-se algum tempo para assegurar a não influência da corrente de descarga da absorção dielétrica característica do material.

Fig. 3.3 - Desenho do formato das câmaras.

3.4 - MEDIDAS DE CORRENTE TERMO-ESTIMULADAS (TSC)

Nestas medidas usamos a fonte de tensão V do sistema de medidas para aplicar um campo elétrico fraco entre os eletrodos durante os processos de aquecimento e resfriamento, que são feitos a taxas constantes. As condições iniciais da amostra serão bastante variadas em nosso trabalho.

3.5 - MEDIDAS DE CONSTANTE E PERDA DIELÉTRICA

Nestas medidas, usamos a estufa e o sistema de controle de temperatura da figura (3.1) acoplado a uma ponte de capacitância tipo 716-c da General Radio Company. As curvas de constante e perda dielétrica em função da temperatura foram obtidas ponto a ponto sempre a uma taxa de aquecimento de $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6 - MEDIDAS DE CURVAS DE HISTERESE

Na figura 3.4 podemos ver o esquema da montagem por nós utilizada na obtenção de curvas de histerese. Aqui, uma voltagem é aplicada a um circuito formado pela amostra C_A (que forma um capacitor de placas paralelas com os eletródios do sistema de medidas a pouco apresentado) e um capacitor de medida C_o . Este último capacitor tem como função medir indiretamente a carga no capacitor formado pela amostra e os eletródios via um voltímetro de precisão V' . A capacitância do capacitor de medida é de $1.5 \mu\text{F}$, ou seja, muito maior que a do sistema amostra-eletródios que fica em torno 400 pF . Isto é necessário para garantir que praticamente toda a voltagem aplicada fique na amostra. As medidas foram efetuadas ponto a ponto, variando-se o valor da voltagem V (portanto o campo sobre a amostra) e medindo-se a tensão no capacitor de medida (portanto a polarização da amostra).

Fig.3.4 - Circuito para obtenção de curvas de histerese.

CAPÍTULO IV

TRANSIÇÕES FERRO-PARA NOS COPOLÍMEROS P(VDF/TrFE)

4.1 - INTRODUÇÃO

É conhecido que os copolímeros (VDF/TrFE) apresentam propriedades piezoelétricas e piroelétricas similares às apresentadas pela fase β do (PVDF)^(23,36). Além disto, eles apresentam, dependendo das razões molares de (VDF) e (TrFE), transição estrutural ferro-para⁽³⁷⁾. Sua temperatura de fusão fica em torno de 150°C⁽³²⁾. Resultados recentes mostram que a cristalização⁽³⁸⁾ a partir da fusão dos copolímeros com razão molar 65/35 se dá quase inteiramente na conformação (TT), com somente pequenas quantidades da conformação (TG). Na razão molar 73/27 a cristalização se dá inteiramente na conformação (TT). Com isto, conclui-se que o material por nós utilizado, ou seja, o copolímero (VDF/TrFE) nas concentrações molares 60/40 e 70/30 são obtidos quase que inteiramente na conformação (TT). Medidas de infra-vermelho⁽²¹⁾ mostram que a transição de fase é acompanhada do desaparecimento das conformações TT e o aparecimento de conformações Gauche. Com base nestes resultados tem-se concluído que a fase paraelétrica do copolímero consiste de moléculas adotando uma mistura aleatória de segmentos T_3G e T_3G' . Portanto, temos um processo de transição ferro-para associado à mudanças de conformação, ou mais ainda, uma transição do tipo ordem-desordem. Neste capítulo apresentamos um estudo desta transição, usando processos estimulados termicamente em amostras de razão molar 60/40. No capítulo seguinte faremos o mesmo estudo para amostras de razão molar 70/30. É também discutido o efeito de cargas espaciais que, como será mostrado, influencia fortemente os resultados experimentais isotérmicos e não isotérmicos obtidos.

4.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A seguir, passamos a apresentar os resultados experimentais por nós obtidos em processos estimulados termicamente, bem como o detalhamento dos tratamentos dispensados às amostras antes de cada medida. O objetivo, lembramos, é o estudo da transição ferro-para no material, bem como o efeito de cargas espaciais nestes experimentos.

4.2.1 - EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Nas figuras 4.1 e 4.2 mostramos as correntes medidas em curto-circuito durante o aquecimento a taxas de $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em duas amostras 60/40 virgens classificadas (A) e (B). Na amostra (A) verificamos um pico em torno de 60°C e uma inversão da corrente em torno de 90°C , após a medida registrar um mínimo em torno de 80°C . Na amostra (B), verificamos o mesmo pico em torno de 60°C , o mesmo mínimo em torno de 80°C e um crescimento da corrente semelhante ao crescimento invertido da corrente na amostra (A). Isto sugere que dois efeitos distintos se superpõem e que podem ter ou não o mesmo sentido, dependendo da amostra.

O primeiro efeito, evidenciado pelo pico em 60°C , acreditamos que seja devido a cargas espaciais, pois a partir de um segundo ciclo de aquecimento ele não mais está presente, como podemos observar da figura 4.3 onde mostramos a corrente num segundo ciclo de aquecimento para qualquer uma das amostras, com o sinal, é claro, dependendo de cada amostra.

O segundo efeito permanece praticamente inalterado mesmo depois da realização de vários ciclos de medida. Como descrevemos, ele pode apresentar tanto a mesma polaridade que aquela do primeiro efeito, ou contrária, figuras 4.1 e 4.2. Se girarmos a amostra no circuito, isto é, colocando o eletrodo aterrado como o de medida, e vice-versa, observa-se que a polaridade do efeito é invertida.

Fig. 4.1 - Amostra (1), primeiro aquecimento em curto.

Fig. 4.2 - Amostra (2), primeiro aquecimento em curto.

O primeiro efeito, identificado por nós, como sendo devido a cargas de espaço, só resultaria em corrente, se estas cargas estivessem presas em armadilhas, e sua distribuição não fosse uniforme ao longo do volume do material. Ao aquecer a amostra, estas cargas são gradualmente liberadas das armadilhas e devido ao campo gerado pela própria distribuição elas se movem em direção aos eletrodos. Como o ponto de campo zero não fica localizado, devido a distribuição de cargas, no centro

da amostra de simetria plana (capacitor de placas paralelas), pode-se considerar que há um desequilíbrio entre as quantidades de cargas que atravessam cada um dos eletrodos, gerando a corrente não nula^[43].

Fig. 4.3 - Corrente em curto na amostra (1), a partir do segundo aquecimento

O segundo efeito, é um efeito muito curioso. Poderia ser um efeito de carga de espaço existente na região paraelétrica, visto que, esta corrente inicia-se em torno da temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica. Entretanto, é um efeito persistente por vários ciclos de medidas, não sendo portanto compatível com uma corrente evanescente característica de corrente devido a cargas de espaço.

Uma hipótese que pode explicar este efeito reside em considerar que a condutividade da fase paraelétrica seja muito maior que a da ferroelétrica, e que durante as metalizações dos eletrodos, uma pequena diferença de potencial é estabelecida entre eles, fato já constatado em metalizações por evaporação no PVDF e no PET. Portanto, ao ter sua condutividade aumentada devido à transição ferro-para, a amostra sob a pequena diferença de potencial criada nas metalizações passa a apresentar uma corrente elétrica. Esta hipótese é fortalecida pelo fato de que, para a amostra mantida a 110°C, a corrente se mantém praticamente inalterada durante horas de medida.

4.2.2 - MEDIDAS DE TSD

Tendo como objetivo verificar como se processa uma descarga estimulada termicamente (TSD) neste material, mostramos na figura 4.4 um resultado típico deste tipo de medida para o copolímero (VDF/TrFE) de razão molar 60/40. Para esta medida, os parâmetros de polarização que usamos foram $E_p=350\text{KV/cm}$, $T_p=70^\circ\text{C}$, $t_p=20\text{min}$ e $\beta=0,8^\circ\text{C/min}$. É bom frizar, que apesar do material ser um polímero semicristalino, com aproximadamente 50% de região amorfa, estas medidas são altamente reprodutíveis. Como vemos na figura a medida apresenta uma lenta subida da corrente do início até aproximadamente 80°C , seguida de uma subida rápida até alcançar um pico em 90°C e a partir daí uma queda abrupta que chega a atingir valores ligeiramente negativos, concordantes com o que é observado na medida com amostra virgem em curto-circuito. Este pico observado está ligado à transição de fase ferro-para⁽¹⁹⁾. Esta medida mostra que processos elétricos termicamente estimulados detectam transições ferro-para, que são mudanças de fase estrutural. Nesta medida, a carga calculada por integração da corrente é de aproximadamente $0,9\mu\text{C/cm}^2$. Os resultados desta medida serão detalhadamente discutidos mais adiante, com a apresentação de um modelo empírico.

Fig. 4.4 - Medida típica de TSD no P(VDF/TrFE) 60/40

4.2.3 - MEDIDAS DE TSC

Numa amostra 60/40 virgem foi inicialmente feito um tratamento térmico a 120°C durante 20 min. A partir da temperatura ambiente iniciou-se a medida aplicando-se uma voltagem de +200V (20KV/cm) medindo-se a corrente durante o aquecimento e resfriamento, sempre a uma taxa de 0,4°C/min. Ao voltarmos à temperatura ambiente, sempre mantendo a amostra sob campo elétrico, repetimos a medida (segundo ciclo). O ciclo foi realizado pela terceira vez, nas mesmas condições. Numa quarta medida (quarto ciclo), as condições se mantiveram, com exceção do campo elétrico que foi invertido (-200V). A figura 4.5 mostra as curvas de aquecimento e a figura 4.6 as curvas de resfriamento.

Fig. 4.5 - TSC, curvas de aquecimento. (1) com +200V, (2) com +200V
(3) com +200V e (4) com -200V.

Fig. 4.6 - TSC, curvas de resfriamento. (1) com +200V, (2) com +200V
(3) com +200V e (4) com -200V.

Podemos observar que no primeiro aquecimento medimos correntes bem maiores que as apresentadas nos dois ciclos subsequentes, quando medimos correntes

praticamente iguais entre si. Já no quarto ciclo, durante o aquecimento (campo invertido), a corrente medida foi maior que as duas últimas. Observa-se também que durante os aquecimentos, todas as medidas mostram picos em torno de 80°C. Para termos uma idéia quantitativa, calculamos as cargas liberadas em cada pico nos aquecimentos por integração da corrente. Os resultados estão na tabela 4.1.

CICLO	Q(μC)
1 (200 V)	20
2 (200 V)	2
3 (200 V)	2
4 (-200 V)	10

Tabela 4.1 - Cargas medidas nos picos de aquecimento.

Já as medidas durante os resfriamentos, mostram ombros em torno de 60°C, e muita semelhança entre o segundo e terceiro ciclo. Nestes dois ciclos, as cargas liberadas nos ombros é de aproximadamente 2×10^{-7} C. Voltaremos a discutir estas medidas um pouco mais adiante.

4.2.4 - MEDIDAS DE CONSTANTE E PERDA DIELÉTRICA

Ainda para o estudo da transição de fase ferro-para no copolímero P(VDF/TrFE) 60/40 realizamos também medidas de constante e de perda dielétrica. Na figura (4.7) mostramos dois ciclos (aquecimento e resfriamento) de medidas de constante dielétrica.

Fig. 4.7 - Constante dielétrica com (—) e sem (---) polarização prévia. P(VDF/TrFE) 60/40.

Numa delas, a amostra foi polarizada previamente com os mesmos parâmetros da medida de TSD apresentada na figura 4.4. Observe-se que esta medida apresenta um pico durante o aquecimento em torno de 90°C, coincidindo com o pico detectado na medida de TSD. Já em outra medida, para amostra não polarizada previamente, o pico durante o aquecimento fica em torno de 80°C, coincidindo com os picos observados nas medidas de TSC figura 4.5. Um dado importante é que num segundo ciclo de medida, numa amostra pré-polarizada, o resultado obtido é o mesmo daquele numa amostra não polarizada previamente. Isto significa que a temperatura anula o efeito da polarização em medidas dielétricas. Nos resfriamentos, são observados picos em torno de 60°C para ambas as medidas, portanto este pico independe da polarização e os respectivos resfriamentos tendem a ser iguais. Vale a pena lembrar que os ombros apresentados nos resfriamentos das medidas de TSC ocorrem também em torno de 60°C. Já a figura 4.8 mostra medidas de constantes dielétricas em função da temperatura medidas a diferentes frequências na mesma amostra e sem polarização prévia. Aqui, variamos a frequência de 0,5 a 50Kz e vemos que a constante dielétrica não depende da frequência neste intervalo. Esta medida teve como objetivo verificar se este copolímero poderia ser classificado como um relaxor, que tem como característica curvas diferentes para diferentes frequências. A conclusão, óbvia, é que o P(VDF/TrFE) não é um relaxor.

Fig. 4.8 - Constante dielétrica em função da temperatura
a diferentes frequencias.

Na figura 4.9 mostramos como varia a perda dielétrica em função da temperatura para amostras com e sem polarização prévia. Como podemos observar, as curvas são coincidentes até aproximadamente 70°C. Acima desta temperatura, enquanto a curva 2 (amostra não polarizada) continua caindo suavemente, apresentando um vale cujo mínimo é registrado em torno de 110°C, a curva 1 (amostra pré-polarizada) mostra um pico em torno de 80°C e em seguida um vale semelhante ao da amostra anterior também com um mínimo em torno de 110°C.

Fig. 4.9 - Perda dielétrica com (---) e sem (—) pré-polarização.

4.3 - DISCUSSÃO

Analisando os resultados experimentais aqui apresentados, uma primeira informação que obtemos é que as transições ferro-para e para-ferro se dão em temperaturas diferentes, apresentando uma histerese na temperatura, com um intervalo de aproximadamente 30°C. Isto é mostrado pelos picos nos aquecimentos e resfriamentos observados tanto nas medidas de constante dielétrica como nas medidas de TSC. De acordo com a teoria apresentada no capítulo (2), esta é uma característica da transição de primeira ordem. Ainda nesta direção apontam medidas de calorimetria diferencial^[32], onde um calor latente de 170°Cal/mol foi medido durante a transição. Porém, observando a curva de polarização remanente com a temperatura, obtida das medidas de TSD, que será apresentada mais adiante figura (4.14), vemos que esta apresenta característica de segunda ordem, devido a sua queda suave em torno da temperatura de transição, em contraposição à queda abrupta prevista numa transição de primeira ordem. Este resultado enfraquece a hipótese de que a transição no copolímero em estudo seja de primeira ordem. Baseados nestes resultados, desenvolvemos um modelo empírico para justificar esta contradição. Este modelo será apresentado um pouco mais adiante.

Outro aspecto interessante que vem das curvas de constante dielétrica, é o fato de que a posição do pico, ou seja, a temperatura em torno da qual se dá a transição ferro-para, depende da condição prévia de polarização da amostra. Vale lembrar aqui que isto não é previsto pela teoria fenomenológica apresentada. Medidas de difração de raios X⁽²⁹⁾ sugere que a aplicação de campos altos provocam um melhor empacotamento da fase cristalina do material, acarretando melhores propriedades piezo e piroelétricas^[30,31]. Isto, supostamente, poderia melhorar a estabilidade da fase ferroelétrica do material, aumentando a sua temperatura de transição.

Ainda com respeito às medidas de constante dielétrica, vemos da figura 4.7, que durante o aquecimento o ciclo sem polarização prévia apresenta valores maiores da constante dielétrica que o ciclo com amostra pré-polarizada, o que indica que

menos dipolos são excitados durante a medida. Uma possível explicação para este efeito vem do fato de que o campo elétrico de polarização tende a ordenar um número maior de dipolos, que são provavelmente oriundos da região amorfa que se situa próxima às regiões cristalinas. Portanto, esta diminuição na constante dielétrica estaria ligada a um aumento de cristalinidade induzida pelo campo. Este efeito de aumento da cristalinidade é perdido se a amostra sofre uma transição ferro-para e consequente mudança de conformação molecular, como pode ser observado em uma nova medida na qual se reproduz uma curva da constante dielétrica com a temperatura de uma amostra não polarizada previamente.

Um outro aspecto interessante colhido dos resultados experimentais é o pico que aparece nas medidas de perda dielétrica em amostras previamente polarizadas, figura (4.9). A exemplo das medidas de TSD (amostra previamente polarizada), há uma corrente de despolarização durante a transição de fase, a qual pode ser responsável pelo pico na curva de perda dielétrica.

Passemos agora a discutir os resultados obtidos nas medidas de TSC, figuras 4.5 e 4.6. Em primeiro lugar, vários efeitos podem contribuir para a corrente total medida. Entre eles estariam por exemplo, o movimento de cargas tanto intrínsecas quanto extrínsecas no interior do material, rotações dipolares, efeitos de corrente piroelétrica e transição de fase.

Levando em consideração os efeitos citados acima, procuramos interpretar cada ciclo de medidas. No primeiro, como a amostra era virgem e foi feito um tratamento térmico prévio, espera-se que esta esteja praticamente despolarizada e que as cargas espaciais estejam também praticamente uniformemente distribuídas no seu interior. Ao aplicarmos um campo elétrico antes do processo de aquecimento, embora este seja fraco, consegue-se orientar uma certa quantidade de dipolos. Durante o aquecimento aparece então uma pequena corrente piroelétrica e, na temperatura de transição, um pico deve ser obtido devido à destruição dos dipolos cooperativos. Também devido ao aumento da temperatura, cargas espaciais são deslocadas no interior da amostra sob efeito elétrico. Tudo isto somado dá a

corrente total medida. Repetindo-se a medida (segundo ciclo), estes efeitos se repetem, a menos do movimento de cargas espaciais e, portanto medimos uma corrente menor, o que mostra que a contribuição da corrente devido à carga espacial é muito maior que a corrente que surge da soma da piroelétrica mais a da transição. Isto se deve principalmente ao fato de o campo de polarização, nesta medida, ser fraco. Por esta mesma razão, o terceiro ciclo de medida é idêntico ao segundo. No quarto ciclo de medida, com o campo elétrico invertido, a corrente medida (em sentido contrário) volta a crescer. Isto pode ser explicado considerando-se que na primeira medida, a carga responsável pela corrente não foi extraída da amostra, mas, de preferência, ficou retida próximo a um dos eletrodos. Sob o campo invertido, elas voltariam a migrar em direção ao outro eletrodo. Este efeito foi estudado em filmes de (PVDF), com resultados que confirmam esta hipótese¹³³.

Para reforçar nossa discussão em torno do movimento de cargas no interior do material sob efeito de campo elétrico e temperatura, mostramos na figura 4.10 medidas de pulso térmico obtidas por Davis e colaboradores¹³⁷. Na figura 4.10a estão as curvas obtidas de um lado e outro de uma amostra que foi submetida a campos altos a uma temperatura de 25°C. Na figura 4.10b a mesma medida a 70°C. Como podemos observar, na amostra polarizada a baixa temperatura os sinais obtidos do pulso térmico são bastante parecidos. Já na amostra que foi polarizada em alta temperatura os sinais são bastante diferentes, mostrando que a polarização no interior do material é bem diferente nas duas faces.

É conhecido também que o aumento de temperatura provoca uma distorção muito grande nos ciclos de histerese D-E. Isto tudo é indicação de fenômeno de cargas espaciais. Para eliminar a possibilidade de geração de íons na reação dos eletrodos com grupos HF que possam vir do copolímero, os experimentos foram repetidos com eletrodos de ouro. Os mesmos resultados foram obtidos. As experiências também foram feitas usando lâminas finas de mica entre os eletrodos e o copolímero. Aqui também os resultados foram os mesmos. Estas experiências confirmam que as cargas espaciais são provenientes do interior do material e não injetadas pelos eletrodos, ou deles oriundas. Medidas isotermas em amostras de PVDF, em ambientes atmosféricos a diferentes umidades relativas¹⁴¹, mostram que

correntes iônicas devidas à dissociação de moléculas de água sob campo elétrico, acorreram no interior das amostras, e possivelmente estes portadores não saem da amostra, mas podem ficar presos em armadilhas próximas à superfície.

Utilizando o sistema discutido no item 3.6 do capítulo 3 realizamos experimentos com o propósito de obtermos curvas de histerese da polarização com o campo elétrico no copolímero (VDF/TrFE) 60/40. Em medidas realizadas à temperatura ambiente, os pontos de polarização experimentais registrados, para diferentes campos, não chegaram a se estabilizar, porque o que observamos foi um contínuo aumento da polarização no tempo. Mesmo assim, obtivemos curvas de histerese (P x E), esperando um tempo suficiente para que a polarização praticamente se estabilizasse (figura 4.11). Estas diferenciam daquelas realizadas por outros autores que usaram uma varredura periódica no tempo, que portanto desconsideram, quase que totalmente, o efeito de cargas espaciais.

Podemos observar que nossas medidas, obtidas ponto a ponto, portanto bastante lentas, apesar de não fornecerem ciclo de histerese regular, evidenciam com mais intensidade o efeito de cargas de espaço, que torna aparentemente o campo coercivo e a polarização remanente num sentido diferente daquele observado no sentido oposto.

Tem sido verificado⁽⁴⁴⁾ que existe um tempo para que a polarização remanente se estabilize no (PVDF). Isto foi atribuído a cargas espaciais que estariam presas nas interfaces cristalitos-meio amorfo que iriam se rearranjando depois do processo de polarização. Entretanto, como observamos uma assimetria nas curvas de histerese P x E, isto também pode ser atribuído a movimento de cargas espaciais do volume em direção às superfícies onde seriam presas em armadilhas profundas no primeiro meio ciclo de medida. A partir de então, continuando o ciclo de medida, parte destas cargas não mais andariam sob o efeito do campo, o que logicamente resultaria numa deformação da curva de histerese.

Fig. 4.10 - Medidas de pulso térmico nas duas faces da amostra: (a) a 25°C e (b) a 70 C. Ref. (38).

Fig. 4.11 - Curva de histerese (Px E).

4.4 - MODELO EMPÍRICO

O estudo da transição de fase ferro-para no material em estudo, como já discutimos, apresenta características de primeira ordem (histerese térmica e calor latente) bem como de segunda ordem (continuidade da polarização remanente com a temperatura). Neste ponto, procuramos apresentar um modelo empírico que justifique esta contradição. Como vimos no capítulo (2), o material em estudo é um semi-cristalino, ou seja, ele é composto por regiões cristalinas (cristalitos) embebidos em

uma região amorfa. Sob ação de campo elétrico, os dipolos pertencentes às macromoléculas que compõem os cristalitos orientam-se cooperativamente. Com isto, os cristalitos como um todo formam "unidades dipolares" embebidas na região amorfa. Tomando como base as medidas de TSD, interpretamos que durante a relaxação lenta, ali registrada, o efeito da temperatura não é suficiente para alterar o arranjo cooperativo dos dipolos. Porém, as unidades polares (cristalitos) podem ir relaxando no meio amorfo sob efeito da temperatura. Se fizermos a suposição de que a interação entre os cristalitos é desprezível, podemos tratar esta relaxação por uma cinética de primeira ordem. Usamos então a equação de Debye $J = dP/dt = P/\tau$, com $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E/kT)$ e conseguimos um bom ajuste desde o início da curva até perto de 80°, onde o efeito cooperativo dos dipolos, que formam os cristalitos, ainda não foi afetado pela temperatura. A partir desta temperatura, aparecem efeitos não lineares na estrutura do material ocasionando a destruição do efeito cooperativo dipolar fazendo com que a polarização caia rapidamente. A este efeito está associada uma transição conformacional das macromoléculas e uma consequente transição de fase estrutural.

Com isto, surgiu então a idéia de usarmos um modelo que permitisse uma relaxação típica de cinética de primeira ordem no início da medida e que a partir de uma certa temperatura desencadeasse outra, abrupta. Construímos então a seguinte equação para o tempo de relaxação

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 [1 - \tanh \alpha \cdot (T - T_0)] \cdot e^{E/kT} . \quad (4.1)$$

Aqui τ_0 é a frequência de escape, α um parâmetro que determina a abrupticidade da transição, T_0 a temperatura crítica em torno da qual se dá a transição e E a energia de ativação, que foi determinada pelo método da subida inicial.

Usamos a equação de Debye para a despolarização

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = 0 \quad (4.2)$$

com o propósito de determinar a corrente de TSD. A $[dP(t)/dt]$ dá a corrente no

tempo com $T = T_0 + \beta t$ onde A é a área dos eletrodos, β a taxa de aquecimento e T_0 a temperatura inicial. Esta função foi calculada por integração numérica da equação (4.2), usando o método Range-Kutta de sexta ordem com incremento variável.

Na figura 4.11 vemos o logaritmo de τ contra o inverso da temperatura.

Como podemos ver da figura 4.12, o resultado reproduz com muita precisão os dados experimentais. É válido ressaltar que se perde totalmente o ajuste quando provocamos pequenas variações nos parâmetros.

Portanto, como já propomos, do início da medida até T_0 , os cristalitos previamente polarizados e orientados durante o processo de polarização começam a relaxar devido ao efeito da temperatura. Isto somado ao pequeno efeito da corrente piroelétrica dá a lenta relaxação do início da medida, que é explicada em nosso modelo por uma cinética de primeira ordem. Em torno de T_0 se dá a transição (controlada por α) de fase e a partir daí o material se torna paraelétrico.

Como vimos, o parâmetro α é de fundamental importância, pois é este quem governa a velocidade da transição, ou seja, ele faz com que a transição se dê num tempo finito e não instantaneamente como a teoria prevê para uma transição de primeira ordem. Podemos propor duas interpretações físicas para este parâmetro;

a) Haveria um gradiente de temperatura no interior do material fazendo com que os cristalitos sofram transições em tempos diferentes

b) Como já foi discutido, nossas medidas mostraram-se bastante influenciadas pelo estado prévio de polarização da amostra. Portanto, pode ocorrer que os cristalitos sofram dentro do material, dependendo de sua posição, diferentes efeitos de campo elétrico. Isto então levaria a diferentes temperaturas de transição para diferentes cristalitos.

Fig. 4.12 - Tempo de relaxação usado para o cálculo teórico.

É interessante frisar aqui, que em algumas medidas de constante dielétrica foi observada uma grande instabilidade em torno da temperatura de transição. Instabilidade esta mostrada pela impossibilidade de se medir um valor da constante dielétrica neste intervalo da medida. Isto poderia ser uma evidência a favor da descontinuidade na polarização prevista pela teoria fenomenológica para a transição de primeira ordem. Porém, poucas medidas apresentaram esta instabilidade, e isto parece estar fortemente ligado à história da amostra.

Fig . 4.13 - TSD copolímero (VDF/TrFE) 60/40. Os pontos são valores experimentais. A linha cheia representa valores calculados com os parâmetros; $\tau_c=7.4\mu\text{s}$, $\alpha=0.108\text{k}^{-1}$, $T_c=355.5\text{k}$, $\beta=0.8\text{ks}^{-1}$ e $P_0=0.86\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A partir do modelo proposto acima para ajustar as curvas de TSD, procuramos relacionar o início da curva de curva de constante dielétrica (pré-polarizada) com a curva de polarização. A idéia é que, no intervalo de temperatura de nossas medidas, a viscosidade da fase amorfa varie muito pouco para que não

deslocamento elétrico da fase amorfa durante o aquecimento será $\epsilon_0 \epsilon E$, onde ϵ é a constante dielétrica da fase amorfa à temperatura ambiente, ϵ_0 a permissividade do vácuo e E o campo elétrico aplicado. Como supomos em nosso modelo, ao aumentarmos a temperatura a partir da ambiente, os cristalitos como um todo começam a relaxar. Portanto mais um termo passa a contribuir para o deslocamento elétrico, $(P - P_r)$, onde P é a polarização remanente inicial e P_r a polarização remanente. Assim a partir da temperatura ambiente até a temperatura onde começam a relaxar os dipolos da fase cristalina temos que

$$D = \epsilon \epsilon_0 E - (P - P_r) + \epsilon_0 \epsilon_1 E \quad (4.3)$$

ou

$$\epsilon = \frac{(P - P_r)}{\epsilon_0 E} + \epsilon_1 \quad (4.4)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material. A partir do momento em que começa a entrar em cena a despolarização da fase cristalina, o sistema passa então a uma fase de desequilíbrio, onde logicamente não deve mais valer esta equação.

Para verificarmos esta idéia, partimos da equação (4.4) e chegamos a

$$\epsilon_R = k \cdot (1 - P_R) + 1 \quad (4.5)$$

onde

$$P_R = \frac{P_r}{P} \quad \epsilon_R = \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \quad \text{e} \quad k = \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_1 E}$$

Na figura 4.13 mostramos as curvas de ϵ_R contra T obtida a partir da equação 4.5 e das medidas de constante dielétrica. Vemos então, que como era de se esperar, há uma boa concordância do início até próximo da temperatura de transição. Aqui, o fator de ajuste k tomou o valor 10,4.

transição. Aqui, o fator de ajuste k tomou o valor 10,4.

Fig. - 4.14 - Constante dielétrica normalizada (—) experimental e (---) a partir da equação (4.5).

CAPÍTULO V

TRANSIÇÕES FERRO - PARA NOS COPOLÍMEROS P(VDF/TrFE) 70/30

5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos um estudo sobre a transição ferro-para no copolímero P(VDF/TrFE) de composição molar 70/30 também usando processos estimulados termicamente.

5.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Descreveremos aqui os resultados experimentais por nós obtidos no copolímero P(VDF/TrFE) de composição molar 70/30 para em seguida discuti-los comparando com os resultados obtidos para o mesmo copolímero na razão molar 60/40.

5.2.1 - MEDIDAS DE TSD

Na figura 5.1 mostramos curvas típicas de medidas de TSD no copolímero em estudo. Aqui usamos taxas de aquecimento de 0,8°C/min, 2°C/min e 4°C/min. Os parâmetros de polarização foram $E_p = 350\text{KV/cm}$, $t_p = 20\text{ min}$ e $T_p = 70^\circ\text{C}$. Como podemos observar, as curvas apresentam uma lenta subida até aproximadamente 100°C onde passam a subir mais rapidamente até apresentarem um pico em torno de 110°C . Em seguida, passam novamente a subir rapidamente até alcançar outro pico em torno de 115°C de onde se observa uma queda abrupta que, dependendo da taxa de

aquecimento, chega a atingir valores negativos.

Fig. 5.1 - Curvas típicas de TSD a diferentes taxas de aquecimento. 70/30.

As medidas foram efetuadas a diferentes taxas de aquecimento com o objetivo de verificar se há alguma influência nas medidas devido a este parâmetro. Além de influenciar as correntes reversas que eventualmente aparecem, como vimos acima, o aumento da taxa também desloca um pouco para temperaturas mais altas os picos observados nas medidas. Porém isto foi devido a problemas de inércia térmica em nosso sistema de medidas. Verificamos também que a taxa de aquecimento não altera os valores das cargas liberadas durante os processos de TSD, pois em todos eles medimos cargas praticamente iguais a aproximadamente $0,6\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

5.2.2 - MEDIDAS DE CONSTANTE E PERDA DIELÉTRICA

A figura 5.2 mostra as constantes dielétricas em função da temperatura em amostras 70/30 com e sem polarização prévia e a figura 5.3 as respectivas medidas de perda dielétrica. Como se observa, as medidas de constante dielétrica apresentam um pico durante o aquecimento em torno de 115°C para amostras não polarizadas

previamente e em torno de 120°C para aquelas polarizadas previamente. Pode-se também observar que em ambas as medidas os picos são precedidos por um ombro. Nos resfriamentos, as medidas de constante dielétrica apresentam nos dois casos, picos em torno de 60°C. Ainda com respeito a estas medidas, verificou-se que os valores das constantes dielétricas em amostras pré-polarizadas são menores que aqueles obtidos nas amostras sem polarização prévia, isto durante o aquecimento.

Fig. 5.2 - Medidas de constante dielétrica em amostras pré (—) e não polarizadas (----) previamente. 70/30.

Quanto às medidas de perda dielétrica, enquanto a amostra com polarização prévia apresenta um pico bem acentuado em torno de 120°C, a amostra não polarizada, em termos comparativos, praticamente não apresenta variações desta grandeza durante a medida.

5.2.3 - Medidas de TSC

Medidas idênticas às aquelas realizadas em amostras 60/40 foram também realizadas em amostras 70/30. Desta vez a sequência de voltagens foi +200V, +200V, +200V, -200V e +200V. As figuras 5.4 e 5.5 mostram respectivamente as correntes medidas nos aquecimentos e resfriamentos. Como vemos, os ciclos que foram

efetuados sem inversão de campo (segundo e terceiro), mostram-se praticamente iguais entre si, bem como aqueles com inversão de campo (quarto e quinto). Já o primeiro ciclo, como no caso das amostras 60/40, não apresenta muita semelhança com os demais. Isto pode ser explicado considerando-se que no primeiro ciclo alguma carga espacial foi varrida da amostra. A partir do segundo ciclo, as cargas remanescentes limitadas ao interior do material ficam num movimento de vai e vem sob efeito do campo elétrico.

Fig. 5.3 - Medidas de perda dielétrica em amostras pré (—) e não polarizadas (----) previamente. 70/30.

Observa-se também que durante os aquecimentos as medidas apresentam um pico bem nítido em torno de 115°C , coincidindo com os picos observados nas medidas de constante dielétrica em amostras sem polarização prévia. Estes picos são precedidos por um pequeno ombro, como também acontece nas medidas de constante dielétrica.

As curvas de resfriamentos, diferentemente das amostras 60/40, mostram-se todas praticamente iguais entre si, apresentando dois picos bem distintos em torno de 60°C , coincidindo com o pico nas medidas de constante dielétrica durante o resfriamento. Calculamos as cargas liberadas em cada pico e encontramos valores de $2 \times 10^{-7}\text{C}$ e $3 \times 10^{-7}\text{C}$ aproximadamente para cada um deles.

Realizamos também medidas de TSC em amostras 70/30 com diferentes voltagens. Na figura 5.6 vemos as correntes medidas nos resfriamentos com voltagens

de 100, 200 e 400V. Antes de cada medida foi feito um tratamento térmico na amostra. Na tabela 5.1 estão as cargas medidas nos picos 1 e 2, marcados na figura 5.6, calculados por integração da corrente. Vemos que as cargas aumentam quase que proporcionalmente ao campo.

Para efeito de ilustração mostramos nas figuras 5.7 e 5.8 as curvas de calorimetria diferencial obtidas por outros pesquisadores⁽³²⁾ em amostras virgens do copolímero em estudo durante o aquecimento e resfriamento respectivamente. Como podemos observar, durante o aquecimento a curva mostra um pico em torno de 115°C precedido de um ombro, o que acontece também em nossas medidas de constante dielétrica em amostras sem polarização prévia e nas medidas de TSC. No resfriamento, a medida de calorimetria diferencial mostra dois picos bem nítidos em torno de 60°C, o que também acontece em nossas medidas de TSC.

Fig. 5.4 - TSC. Curvas de aquecimentos. (1) +200V (2)+200V
(3) +200V (4) -200V (5) +200V. 70/30.

Fig. 5.5 - TSC. Curvas de resfriamento correspondentes à figura (5.4). 70/30.

Fig. 5.6 - TSC. Curvas de resfriamento a diferentes voltagens

TENSÃO (Volts)	PICO 1 (10 ⁻⁷ C)	PICO 2 (10 ⁻⁷ C)
400	6	8
200	2.3	3.1
100	0.9	1.4

Tab. 5.1 - Cargas liberadas nos picos da figura (5.6).

Fig. 5.7 - Medida de calorimetria diferencial. Aquecimento.

Fig. 5.8 - Medida de calorimetria diferencial. Resfriamento.

5.3 - DISCUSSÃO

Passemos agora a discutir os dados experimentais, começando por compará-los com aqueles obtidos para o mesmo copolímero na razão molar 60/40. Em primeiro lugar, nas medidas de TSD, em ambas as concentrações molares, as medidas apresentam no início uma lenta subida. No caso 60/40, segue-se uma outra mais rápida até atingir um pico e depois uma queda abrupta. No caso 70/30, após a subida lenta, segue-se outra mais rápida até atingir um pico, de onde passa novamente a subir rapidamente apresentando um novo pico e finalmente cai abruptamente. Nota-se então que, fora os posicionamentos térmicos, os processos são muito parecidos nos seus inícios e finais.

Nas medidas de constante dielétrica, enquanto na razão molar 60/40 observamos apenas o pico durante o aquecimento, na concentração 70/30 é observado um ombro antes do pico.

Outro dado significativo vem das medidas de TSC e calorimetria diferencial. Na concentração 70/30 observamos dois picos bem nítidos durante os resfriamentos, o que não é observado na razão molar 60/40.

Já é conhecido, e isto foi discutido no capítulo anterior, que o pico seguido da queda abrupta nas medidas de TSD no copolímero 60/40 está ligado a uma transição ferro-para no material. Tem sido sugerido⁽¹⁹⁾, e isto será discutido adiante, que devido à sua aparência, também o segundo pico observado nas medidas de TSD no copolímero 70/30 está ligado a uma transição ferro-para. Porém, a causa do outro pico que aparece na medida ainda não é bem compreendida.

Algumas interpretações têm sido sugeridas para explicar estes fatos que ocorrem no copolímero 70/30. Entre elas, uma seria que o material fosse composto das fases β e γ do (PVDF) que transicionariam para a fase α em diferentes temperaturas, ou seja, teríamos duas transições ferro-para. De fato, espectros de infra-vermelho à temperatura ambiente⁽³²⁾ mostram bandas características da

conformação T_2GT_3G' (fase γ) do (PVDF). Contudo, estas absorções também têm sido atribuídas a defeitos da conformação (TT). Uma outra proposição é que poderia

existir no material uma inhomogeneidade, ou seja, regiões ricas em VDF e outras ricas em TrFE, que também transicionariam em temperaturas diferentes. Tal raciocínio também daria margem a se pensar em cristalitos com diferentes graus de perfeição que transicionariam em temperaturas diferentes. Outra suposição é que o material tenha na fase ferro uma predominância da conformação β do (PVDF). Numa dada temperatura transiciona para uma conformação igual à γ e logo em seguida para uma α , também do (PVDF). Realmente, análise detalhada do perfil de raios $X^{(33)}$ sugerem uma estrutura intermediária na transição ferro-para deste material.

Tendo em mente esta última hipótese e o modelo por nós proposto para o copolímero 60/40 — já que os inícios e finais das medidas de TSD são muitos parecidos — construímos a seguinte função tempo de relaxação.

$$\tau_{(t)} = \tau_0 \{ [2 - \tanh. \alpha_1 (T - T_{c1})] \times [1 - \tanh. \alpha_2 (T - T_{c2})] \} e^{E/kT} \quad (5.1)$$

que é graficado em escala logarítmica contra o inverso da temperatura na figura 5.9. Aqui indicamos as regiões onde acreditamos predomina cada uma das fases.

Fig. 5.9 - Tempo de relaxação usado no ajuste teórico.

Aplica-se aqui uma dinâmica parecida com a proposta para o copolímero 60/40, ou seja, uma subida lenta da corrente de despolarização no início da medida devido à relaxação dos cristalitos no meio amorfo e colapso de cada uma das fases nas respectivas temperaturas de transição, ou seja, teríamos uma transição ferro-ferro seguida de outra ferro-para. Uma evidência experimental a favor desta hipótese foi obtida por Faria e colaboradores⁽¹⁹⁾. Numa medida de TSD, durante a qual a amostra é submetida a uma vibração mecânica, verificou-se que um ruído devido à piezoelectricidade do material é observado desde o início da medida até o segundo pico de corrente, onde desaparece totalmente. Como durante o primeiro pico de corrente o ruído ainda é observado conclui-se que durante este pico o material ainda é ferroelétrico.

Na equação 4.6 τ_0^{-1} seria uma frequência média de escape, α_1 e α_2 os parâmetros que determinam as abrupticidades das transições de β para γ e γ para α respectivamente, T_{c1} e T_{c2} as temperaturas em torno das quais se dão as transições referidas acima e E a energia média de ativação do processo, que é determinada pelo método da subida inicial.

O mesmo método numérico do ajuste dos copolímeros 60/40 foi usado e procuramos ajustar o que é previsto pelo modelo teórico com nossos resultados experimentais. A figura 5.10 mostra o resultado obtido. Como podemos observar, o ajuste é apenas razoável se comparado àquele obtido para o copolímero 60/40. É fácil observar que a falta de ajuste é mais acentuada em torno da primeira suposta transição. Isto poderia ser atribuído a uma superposição de transições, talvez geradas por defeitos.

Fig. 5.10 - TSD no copolímero 70/30. Parâmetros da curva teórica;

$E=0,567\text{eV}$, $\tau_c=12\times 10^{-6}\text{s}$, $\alpha_1=0,6$, $\alpha_2=0,34\text{k}^{-1}$, $T_{c1}=102$ e $T_{c2}=114^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO VI

MEDIDAS ISOTERMAS

6.1 - INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores fizemos um estudo dirigido à transição ferro-para detectada nos copolímeros (VDF/TrFE) com razões molares 60/40 e 70/30. Verificamos também que o movimento de cargas espaciais influenciam as medidas elétricas que foram as ferramentas por nós utilizadas naqueles estudos. Neste capítulo, com o propósito de estudar melhor as características de transporte neste material, iniciamos apresentando algumas medidas de polarização e despolarização isothermas abaixo e acima da temperatura de transição em amostras de razão molar 60/40. Como veremos, ao nos aproximarmos da temperatura de transição e acima desta, as medidas apresentam anomalias bastante interessantes se comparadas a outras do mesmo gênero na maioria dos dielétricos conhecidos. Um modelo teórico simplificado foi desenvolvido para justificar este fenômeno.

6.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A seguir, passamos a apresentar as medidas de correntes de polarização e despolarização isothermas com diferentes voltagens a diversas temperaturas. Lembramos que, como foi discutido no capítulo (4), a temperatura de transição ferro-para no copolímero (VDF/TrFE) 60/40 fica em torno 80°C.

6.2.1 FASE FERROÉLETRICA

Na figura 6.1, mostramos em escala logarítmica as correntes medidas durante o processo de polarização a 45°C com diferentes voltagens numa amostra com 100μm de espessura.

Fig. 6.1 - Medidas de polarização istermas a 45°C.

Na figura 6.2, também em escala logarítmica, mostramos as correntes medidas durante o processo de despolarização. Já nas figuras 6.3 e 6.4, mostramos as correntes divididas pelas respectivas voltagens contra o tempo, obtidas das medidas das figuras 6.1 e 6.2. Assim vemos que nesta temperatura e neste intervalo de voltagens estes processos independem do campo elétrico aplicado.

Fig. 6.2 - medidas isotermas de despolarização a 45°C.

Fig. 6.3 - Correntes/voltagens correspondentes à fig (6.1).

Fig. 6.4 - Correntes/voltagens correspondentes à fig (6.2).

Na figura 6.5, mostramos as correntes de despolarização a 45°C experimental e calculada pelo princípio da superposição a partir da respectiva curva de polarização, também mostrada na figura. Como vemos, o comportamento destas medidas, é o mesmo que o apresentado pela maioria dos dielétricos.

Fig. 6.5 - Isotermas. Despolarização (1) principio da superposição e (2) experimental. (3) polarização experimental.

6.2.2 - FASE PARAELÉTRICA

Nas figuras 6.6 e 6.7 mostramos as curvas de despolarização a diferentes voltagens a 95°C e 120°C respectivamente. Nas figuras 6.8 e 6.9 mostramos as correntes divididas pelas respectivas voltagens contra o tempo referentes às figuras 6.6 e 6.7.

Fig. 6.6 - Isotermas. Despolarizações a 95°C.

Fig. 6.7 - Isotermas. Despolarização a 120°

Fig. 6.8 - Correntes/voltagens correspondentes à figura 6.6

Aqui não mostramos as curvas de polarização porque, como será mostrado adiante, estas dependem fortemente do estado inicial da amostra. Neste ponto é bom frisar que as curvas de despolarizações são bem reprodutíveis. Mostramos também, na figura 6.10, medidas de despolarizações a 110°C em escala linear para se ter uma melhor visão temporal do fenômeno.

Fig. 6.9 - Correntes/voltagens correspondentes à fig.(6.7).

Fig. 6.10 - Isotermas a 110°C em escala linear.

Como podemos observar pelo que foi exposto, os comportamentos à temperaturas elevadas diferem totalmente daqueles à temperaturas mais baixas. Vemos que todas as curvas começam a cair exponencialmente. Dependendo do campo e da temperatura, em um determinado tempo começam a subir, atingem um máximo e começam novamente a cair. Um fato importante a observar aqui é que o grupo das correntes acima de 70V corta o grupo de correntes abaixo de 70V. Isto indica, como é visto também pelas figuras 6.8 e 6.9, que o campo elétrico influencia fortemente estes processos.

Para se ter uma melhor visão da influência da temperatura, na figura 6.11 mostramos as correntes de despolarizações a diferentes temperaturas com voltagens de polarizações fixas em 60V. Como podemos observar, as "anomalias" começam a se apresentar entre 60 e 80°C.

Fig. 6.11 - Despolarizações a várias temperaturas. $V_p=60$ V.

Como já frisamos, as correntes de despolarizações são bem reprodutíveis, independentemente do estado prévio da amostra, enquanto que as correntes de polarizações dependem fortemente do estado prévio da amostra. Para estudar melhor

as correntes de polarização, efetuamos a seguinte experiência (figura 6.12); Tomamos uma amostra virgem e fizemos um tratamento térmico a 120°C durante 20min. Após o resfriamento, aquecemos a amostra até 110°C onde a temperatura foi estabilizada. Aplicamos então uma voltagem de $+50\text{V}$ e medimos a corrente de polarização durante 12h (curva 1). Em seguida a amostra foi esfriada com o campo aplicado até a temperatura ambiente quando retiramos o campo. A seguir subimos novamente a temperatura até 110°C onde novamente esta foi estabilizada. Desta vez, aplicamos uma voltagem de -50V e medimos novamente a corrente durante 12h (curva 2). Um terceiro ciclo foi repetido com voltagem de -50V e finalmente um quarto ciclo com $+50\text{V}$ (curvas 3 e 4). Como podemos observar, no segundo e quarto ciclo, em que houve inversão de campo, obtivemos dois picos bem nítidos em posições bem diferentes. Já o primeiro e o terceiro ciclo não apresentaram picos, mas somente ombros situados entre os picos das medidas com inversão de campo. O mesmo conjunto de medidas foi efetuado a 80°C e obtivemos resultado bastante parecido. Na figura 6.13 mostramos o mesmo conjunto de medidas a 40°C . Aqui podemos notar que as diferenças de ciclo a ciclo não são tão acentuadas.

Fig. 6.12 -Polarizações isotermas a 110°C . (1) $V_p = +50\text{V}$, (2) $V_p = -50\text{V}$,
(3) $V_p = -50\text{V}$, (4) $V_p = +50\text{V}$.

Fig. 6.13 - Polarizações isotermas a 40°C . (1) $V_p = +50\text{V}$, (2) $V_p = -50\text{V}$,
(3) $V_p = -50\text{V}$, (4) $V_p = +50\text{V}$.

Ainda com respeito às curvas de polarização realizamos outra experiência. Aqui tomamos a mesma amostra do experimento anterior e fizemos um tratamento térmico a 120°C durante 20min. Após o resfriamento aquecemos a amostra até 110°C onde a temperatura foi estabilizada. Aplicamos então uma voltagem de $+50\text{V}$, polarizando a amostra por 12h. Em seguida, colocando a amostra em curto, a despolarizamos também por 12h. Finalmente, aplicamos uma voltagem de -50V e medimos a corrente de polarização. O mesmo procedimento foi repetido para voltagens de $\pm 100\text{V}$ e $\pm 200\text{V}$. A figura 6.14 mostra os resultados obtidos nas polarizações com voltagens negativas. Como vemos, as medidas apresentam apenas um pico que avançam para tempos maiores com a diminuição do campo aplicado. Por integração da corrente, calculamos as cargas liberadas em cada um dos picos e encontramos valores praticamente iguais para todas as curvas da ordem de $0,6\mu\text{C}$.

Fig. 6.14 - Polarizações isothermas precedidas de polarizações e despolarizações em sentido oposto.

Outro aspecto interessante ligado a estas medidas que apresentamos, é que elas podem dar uma indicação da temperatura de transição do material. Para isto, usamos as curvas da figura 6.11 e lançamos as correntes em um minuto de medida contra as respectivas temperaturas. O resultado está na figura 6.15. Como vemos, as correntes vão subindo até em torno de 80°C (temperatura de transição) onde apresentam um máximo para depois manterem-se praticamente constante.

6.3 - DISCUSSÃO

O princípio da superposição linear parece ser violado nas medidas de carga e descarga realizadas nas amostras de P(VDF/TrFE) 60/40 acima da temperatura de transição ferro-para. Nas medidas de carga, a curva de corrente está longe de obedecer uma relação do tipo t^{-n} , o que foi observado para as medidas abaixo da temperatura de transição. Além disto, estas curvas apresentam dois picos de corrente em diferentes tempos de medida, que se esvaem ao se realizar medidas consecutivas com a mesma polaridade, e que voltam a aparecer após inversão de campo, figura 6.12. As medidas da figura 6.14 indicam que os picos observados podem estar ligados a

cargas espaciais que estariam confinadas no interior do material, pois medimos sempre a mesma carga, independentemente do campo aplicado.

Fig. 6.15 - Medidas de corrente em um minuto de medida para diferentes temperaturas e voltagem fixa em 60V.

Já nas medidas de despolarização, apesar de se obter uma carga integrada muito menor que nas de polarização, observa-se um pico de corrente que se repete invariavelmente a cada medida. O máximo deste pico se desloca para tempos maiores, quanto menor é o campo aplicado durante o processo de carga, e/ou quanto menor for a temperatura da medida. Observamos também que em medidas realizadas no vácuo, estes efeitos diminuem consideravelmente, o que nos leva a crer que os portadores responsáveis pelos picos são extrínsecos e provavelmente resultado de efeitos de moléculas de água dissociada em volume do material.⁽⁴⁵⁾

As medidas de carga não foram tão repetitivas, qualitativamente e quantitativamente, o que dificulta a elaboração de um modelo formal para a explicação dos seus resultados. Entretanto, devido à sua grande repetitividade, pudemos elaborar um modelo que explicasse as medidas de descarga. As idéias que permearam este modelo são descritas a seguir, seguindo o esquema da figura 6.16 ;

a) Durante a medida de carga, portadores extrínsecos seriam varridos até uma

das superfícies e lá, à uma pequena distância do eletrodo, ficariam armazenadas numa distribuição superficial σ_0 .

b) Logo que se coloca a amostra em curto (medida de descarga) duas regiões de campo se estabelecem no seu interior, dirigidas do perfil $\sigma(t)$ até os eletrodos. A região que contém o campo E_1 , não permite condução pois nela assumimos que o tempo de captura pelas armadilhas seja extremamente pequeno. As regiões de campo E_2 , conduz os portadores em direção ao outro eletrodo, com uma cinética que respeita a expressão $\frac{ds}{dt} = \mu E$, onde $s(t)$ é a frente da densidade volumétrica de carga (uniforme) $\rho(t)$ que se forma. Além dessa densidade volumétrica, se estabelece o campo E_3 . À medida que o tempo passa a taxa de decréscimo da distribuição superficial $\sigma(t)$, é igual a taxa de aumento da densidade volumétrica $\rho(t)$. Baseados no dado de que a quantidade de carga associada à medida de polarização é muito maior que aquela resultante do pico de corrente medido durante a descarga, supomos que relativamente pouca carga superficial é liberada. Como veremos adiante, na crítica ao modelo, este processo de liberação de cargas presas é estancado quando o campo $E_{2(t)}$, próximo a $\sigma(t)$, se inverte. Este mecanismo de movimento de cargas causa uma corrente a qual deve ser somada à corrente normal de absorção dielétrica para enfim obtermos a corrente total medida.

Fig. 6.16 - Ilustração do modelo teórico.

Com base nestas idéias, desenvolvemos um modelo teórico bem simplificado para o movimento das cargas espaciais o qual é ilustrado na figura 6.16 . As cargas presas durante o processo de polarização estão situadas perto de um dos eletrodos $s_0 \ll l$ em uma fatia delgada com densidade superficial, que decai com o tempo, dada por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad (7.1)$$

onde σ_0 é a densidade no instante do início do processo de descarga, $t = 0$. Aqui assumimos também que a densidade volumétrica de cargas na região que vai de 0 a s (posição da frente de cargas num tempo t) é

$$\rho(t) \cdot s = \sigma_0 - \sigma(t) \quad (7.2)$$

Escrevemos a equação da corrente total como

$$j(t) \cdot l = \mu \cdot \rho(t) \cdot \int_0^s E_2(x,t) \cdot dx \quad (7.3)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores no material. Mas,

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(t)}{\epsilon}$$

assim,

$$E_2(x,t) = E_2(0,t) + \frac{\rho(t)}{\epsilon} \cdot x \quad (7.4)$$

e

$$E_3(t) = E_2(s,t) = E_2(0,t) + \frac{\rho(t)}{\epsilon} s \quad (7.5)$$

Integrando (7.4) de 0 a s , temos,

$$\int_0^s E_2(x,t) \cdot dx = E_2(0,t) \cdot s + \int_0^s \frac{\rho(t) \cdot x}{\epsilon} \cdot dx = \left(E_2(0,t) + \frac{\rho(t)}{2\epsilon} \right) \cdot s \quad (7.6)$$

Após algumas substituições, obtemos

$$j(t) \cdot l = \mu \cdot (\sigma_0 + \sigma(t)) \cdot \left[E_3(t) - \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{2\epsilon} \right] \quad (7.7)$$

Como a amostra está em curto,

$$E_1(x,t) \cdot s_0 + \int_0^s E_2(x,t) dx + \int_s^l E_3(t) dx = 0$$

de onde obtemos

$$E_1(x,t) \cdot s_0 + \frac{\rho(t) \cdot s^2}{2\epsilon} + E_2(s,t) \cdot l + \frac{\rho(t) \cdot (l - s) \cdot s}{\epsilon} = 0 \quad (7.8)$$

Usando a lei de Gaus em $x = 0$, temos,

$$E_2(s,t) - E_1(s,t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon} \quad (7.9)$$

Usando (7.9) em (7.8) e fazendo $s_0 \ll l$ chegamos a

$$E_3(t) = \frac{\sigma(t) \cdot s_0}{\epsilon \cdot l} + \frac{\rho(t) \cdot s^2}{2 \cdot \epsilon \cdot l} \quad (7.10)$$

Se assumirmos que a frente de cargas se move a uma velocidade

$$v = \frac{ds}{dt} = \mu \cdot E_3(t) \quad (7.11)$$

chegamos ao seguinte sistema de equações,

$$j = \frac{\mu}{l} (\sigma_0 - \sigma(t)) \cdot \left[E_3(t) - \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{2\epsilon} \right]$$

$$\frac{ds}{dt} = \mu \cdot \left[\frac{\sigma(t) \cdot s_0}{\epsilon \cdot l} + \frac{(\sigma_0 - \sigma(t)) \cdot s}{2 \cdot \epsilon \cdot l} \right]$$

Estas equações foram integradas numericamente e, usando parâmetros adequados obtivemos um máximo na corrente, como pode ser observado pela figura 6.17. Este modelo, mesmo fornecendo um máximo na corrente devido ao movimento de cargas espaciais possui algumas limitações. Dentre elas podemos citar;

Fig. 6.17 - Curva de corrente teórica obtida com os seguintes parâmetros; $\sigma_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$, $\tau = 10^5 \text{ s}$, $\mu = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e $s_0/l = 0,12$.

a) O modelo assume uma distribuição volumétrica uniforme de cargas (caixa), o que certamente não acontece numa situação real.

b) Apesar de assumirmos esta distribuição em caixa, assumimos também a velocidade de cada portador como sendo a mesma, quando isto não é verdade. Definimos $v = \mu \cdot E_z(t)$, onde $E_z(t)$ é o campo no ponto s . Mas sendo a distribuição uniforme entre 0 e s o campo varia ponto a ponto, portanto cada portador tem uma velocidade.

c) Podemos escrever a equação para o campo $E_{2(t,t)}$ da seguinte maneira,

$$E_{2(t,t)} = \frac{\sigma(t) \cdot s_0}{\epsilon \cdot l} - \frac{\rho(t) \cdot s}{l \cdot \epsilon} \left(1 - \frac{s}{2} \right) \quad (7.12)$$

Assim vemos que o campo em $x = 0$ pode mudar de sinal. O modelo prevê que as cargas de $\sigma(t)$ são continuamente projetadas para o interior da amostra. Isto não é verdade, visto que o campo $E_{2(t,t)}$ pode se tornar negativo e portanto, a partir de então, uma carga liberada de $\sigma(t)$ será novamente aprisionada nesta distribuição. O modelo seria mais real se a partir do instante em que $E_{2(t,t)}$ se torna negativo a geração de corrente para o circuito externo se desse pela dinâmica de um pacote de cargas se movimentando no interior do material.

A favor do modelo está o fato deste prever que pouca carga da distribuição $\sigma(t)$ vai para $\rho(t)$. Para isto basta se fazer $E_{2(t)} = 0$ e $s = 1$ na equação (7.12). Com isto obtemos,

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{(1 + 2s_0)}$$

Como $l \gg s_0$, o modelo preve que realmente pouca carga sai da distribuição $\sigma(t)$ para o volume do material, o que concorda plenamente com as medidas de carga nas curvas de polarização e de despolarização.

Para trabalhos posteriores, recomendamos que se faça uma distribuição hiperbólica ou exponencial de cargas ao longo da amostra, e que seja levado em conta as diferentes velocidades dos portadores livres. Também, que seja colocada a uma distância pequena do eletrodo de chegada uma formação de carga espacial, que além de manter a simetria do efeito, impeça também a evasão de cargas pelo eletrodo.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Neste capítulo, pretendemos de uma maneira abreviada apresentar o que achamos ter concluído de relevante durante este trabalho.

1) - TRANSIÇÃO DE FASE NO P(VDF/TrFE) 60/40

Concluiu-se que a lenta relaxação que ocorre desde o início das medidas de TSC realizadas nos copolímeros P(VDF/TrFE) até perto da transição é devido à relaxação dos cristalitos, chamados aqui de unidades polares, no meio amorfo governada por uma cinética de Debye, $J = dP/dt = P/\tau$. A contradição existente devido à transição apresentar características de primeira ordem (histerese térmica) e de segunda ordem (queda suave da polarização remanente) foi resolvida pela introdução de um parâmetro α , que dá uma velocidade finita para o processo de transição. Baseados nestas idéias, um modelo empírico foi proposto e obtivemos um excelente ajuste do que é previsto com os dados experimentais. Os parâmetros de ajuste foram; $\tau_0 = 7,4 \mu s$, $\alpha = 0,108 K^{-1}$, $T_c = 355,5^\circ K$, $\beta = 0,8 K.s^{-1}$ e $P_0 = 0,86 \mu C.cm^{-2}$.

2) - TRANSIÇÃO DE FASE NO P(VDF/TrFE) 70/30

O pico adicional que aparece nas medidas de TSD, quando comparadas aquelas obtidas para o copolímero P(VDF/TrFE) 60/40 foi atribuído a uma transição de fase estrutural ferro-ferro ou seja, o pico seria devido a uma transição da fase

tipo β do (PVDF), provavelmente para outra, tipo γ , também do (PVDF). Lembramos que esta transição também foi detectada em outros tipos de medida. Usando uma dinâmica parecida com a que foi usada para o copolímero P(VDF/TrFE) 60/40, acrescida da transição acima citada, um modelo empírico foi usado para ajustar o que é previsto com os dados experimentais. Os resultados obtidos foram apenas razoáveis, se comparados com aqueles obtidos para o P(VDF/TrFE) 60/40. Aqui, os parâmetros de ajuste foram; $E = 0,567$ eV, $\tau_0 = 12 \times 10^{-6}$ s, $\alpha_1 = 0,6$, $\alpha_2 = 0,34$ K $^{-1}$, $T_{c1} = 102$ e $T_{c2} = 114^\circ\text{C}$.

3 - DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO PARA AMOSTRAS COM E SEM POLARIZAÇÃO PRÉVIA

Tanto as medidas de constante dielétrica com e sem polarização prévia como as medidas de TSD (campo alto) e TSC (campo baixo), mostraram que a temperatura de transição deste material depende do seu estado prévio de polarização. Este fenômeno, que não é previsto pela teoria apresentada no capítulo 2, foi atribuído a um melhor empacotamento da fase cristalina do material sob campo, argumento que já foi usado por outros autores para explicar melhores atividades piezo e piro-elétricas em amostras submetidas a campos altos.

4 - DIFERENTES VALORES DA CONSTANTE DIELETRICA PARA AMOSTRAS COM E SEM POLARIZAÇÃO PRÉVIA

Este fenômeno poderia ser entendido assumindo que menos dipolos são excitados durante a medida em amostras pré - polarizadas. A explicação que encontramos para este efeito vem do fato de que o campo elétrico que polarizou a amostra tende a ordenar um maior número de dipolos, que são provavelmente oriundos da região que se situa próxima às regiões cristalinas. Teríamos, portanto,

um aumento da cristalinidade induzida por campo elétrico.

5 - PICO NAS MEDIDAS DE PERDA DIELÉTRICA EM AMOSTRAS PRÉ-POLARIZADAS

Amostras pré-polarizadas, como tem sido fartamente discutido na literatura, adquirem cargas de espaço, injetadas ou já existentes no material. Estas cargas se alojam nas interfaces cristalinas - meio amorfo, gerando uma polarização interfacial, que pode ser a origem de um pico nas medidas de perda dielétrica, localizado próximo à temperatura onde ocorre a transição fase, portanto a súbita despolarização.

6 - PICOS ANÔMALOS EM ISOTERMAS NA FASE PARAELÉTRICA

Estas anomalias foram atribuídas ao movimento de cargas espaciais extrínsecas (provavelmente oriundas do meio ambiente) que estariam confinadas no interior do material. Durante o processo de carga, estes portadores seriam varridos em direção a um dos eletrodos e ali seriam presos em armadilhas profundas, bem perto da superfície. Foi elaborado um modelo em que tanto a dinâmica da liberação de parte destas cargas quanto a configuração de campo no interior do material foram bem simplificados. Apesar de toda esta simplificação, ao escolhermos parâmetros adequados o modelo mostrou um pico de corrente. Isto sugere que este modelo, se implementado, poderá vir a se ajustar aos dados experimentais.

7 - ASSIMETRIA NAS CURVAS DE HISTERESE

Como nossas medidas para obtenção de curvas de histerese $P \times E$ foram realizadas ponto a ponto, portanto bastante lentas, evidenciaram com bastante intensidade efeitos de carga espacial, o que praticamente é desconsiderado quando se

realiza este mesmo experimento com varredura periódica de campo no tempo. A assimetria nas curvas de histerese foi então atribuída a movimento de cargas espaciais do volume em direção às superfícies onde seriam presas em armadilhas profundas no primeiro meio ciclo de medida. A partir de então, parte destas cargas não mais andariam sob efeito do campo, o que logicamente resultaria numa deformação da curva de histerese.

R E F E R E N C I A S

- (1) - Broadhurst. M. G and G. T Davis (1981). Ferroelectric Polarization in polymers. *Ferroelectrics* 32, 177-180.
- (2) - Hasegawa R , Takahashi Y, Chatani Y, and Tadokoro H. *Polymer J.* 3 ,600 (1972)
- (3) - Davis G. T. T. Furukawa. A. J. Lovinger and M. G. Broadhurst (1982). *Macromolecules*, 15 , 329- 333.
- (4) - Kawai H. (1969). *Jpn. J. Appl. Phys* , 8 975- 976.
- (5) - Bergman J. G. Jr. J. H. Mcfee, and G. R. Crame (1971) *Appl. Phys. Lett* 18 (5), 203- 205.
- (6) - Broadhurst M. G. & Davis G. T. - *Electrets, topics in Applied Physics*, Vol 33, 285-319 (1980).
- (7) - Nix E. L. ; Holt L. ; Mc Granth J. C. & Ward I. M. *Ferroelectrics* 32, 103 (1981)
- (8) - Nakagawa K. & Ishida Y. *J. Polymer. Sci; Polym. Phys. Ed.* 11, 2153 (1973)
- (9) - Abkowitz M. & Pfister G. - *J. Appl. Phys.* 46, 2559 (1975).
- (10) - Bachmann M. A. & Lando J. B. - *Macromolecules* 14, 40 (1981).
- (11) - Kobayashi M. ; Hopfinger A. J. & Lando J. B. - *J. Appl. phys.* 43, 4293 (1972).
- (12) - Farmer B. L. ; Hopfinger A. J. & Lando J. B. - *J. Appl.Phys.* 43, 4293 (1972).
- (13) - Campos J. S. C. & Faria R. M. - 2º Encontro sobre materias na industria eletronica e de comunicações, CPqD/Telebras - Campinas, Proc.Pag. 263, (1986)
- (14) - Hasegawa R. ; Kobayashi M. & Tadokoro H. - *Polymer J.* 3, 591 (1972).
- (15) - Takahashi Y. & Tadokoro H. - *Macromolecules* 13, 1317 (1980).
- (16) - Weinhold S. ; Litt M. H. & Lando J. B. - *J. polym.Sci ; Polym. Lett. Ed.* 17, 585 (1979)
- (17) - Neagle D. ; Yoon D. Y. & Broadhurst M. G. - *Macromolecules* 11, 1297 (1978)
- (18) - Davis G. T. ; McKinney J. E. ; Broadhurst M. G. & Roth S. C. - *J. Appl. Phys.* 49, 4998 (1978).

- (19) - Latour M. ; Faria R. M. & Moreira R. L.- Int. Symposium on electrets, Oxford/
U.K (1988).
- (20) - Miriam Jaime. Tese de mestrado, Instituto de Fisica e quimica de São Carlos.
- (21) - Tashiro K. K. ; Takano M. ; Kobayashi Y. Chatani A. & H. Todokoro (1974)
Ferroelectrics, 57, 297-326.
- (22) - Furukawa T. & G. E. Johnson (1981). J. Appl. Phys. 52, 940-942.
- (23) - Furukawa T. ; M. Date ; M. Obuchi & A. Chiba (1984) J. Appl. Phys, 56,
1481-1486.
- (24) - Koizumi N. ; N. Haikawa & Habuta (1984). Ferroelectrics, 57, 99-119.
- (25) - Ishii F. & A. Odagima (1986). Polymer J. 18, 539-546.
- (26) - Ishii F. & A. Odagima (1986). Polymer J. 18, 547-555.
- (27) - McBriet U. J. ; D. C. Douglass & T. Furukawa (1982). Macromolecules, 15,
1063-1067.
- (28) - T. Furukawa. (1989). Phase Transition 18, 143-211.
- (29) - Lovinger A. J. ; Davis G.T. ; Furukawa T. ; Broadhurst M. G. Macromolecules
(1982). 15, 323.
- (30) - Broadhurst M. G. ; Davis G. T. ; McKinney J. E. ; Collins R. E. J. Appl. phys.
(1978), 49, 4992.
- (31) - Naegele D. ; Yoon D. Y. J. appl.Phys. Lett. (1978), 33, 132.
- (32) - R. L. Moreira, Tese de Doutorado, Universidade de Montpellier França (1988).
- (33) - Toshihisa H. ; Kazumi M. & T. Takima. Japanese J. Appl. Phys. 25, (1986) 465-
467
- (34) - Buchman P. (1973). Ferroelectrics, 5, 39-43.
- (35) - Kaggi A. S. C. ; M. Guttman F. I. Mopsik ; G. T. Davis & M. G. Broadhurst
(1978)
Phys. rev.Lett, 40, 413-416.
- (36) - Tajitsu Y. ; A. Chiba ; T. Furukawa ; M. Date & E. Fukada. J. Appl.Phys.
Lett
36, (1980).
- (37) - A. Yagi ; Tatemoto M. & J. Sako. J. Appl. Phys 56, (1984).

(38) - G. T. Davis ; M. G. Broadhurst ; A. J. Lovinger & T. Furukawa.
Ferroelectrics

(1984), 57, 73-84.

(39) - R. M. Faria ; A. Jorge & Osvaldo N. Jr. J. Appl. Phys D 23, (1990) 334-337.

(40) - Yoshiro T. ; M. Toshiba & T. Furukawa. Japanese J. Appl. Phys. (1987) 26,
1749-1753.

(41) - José A. Malmonge. Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São
Carlos- USP. 1988.

(42) - José de Sousa Nogueira. Tese de mestrado, Instituto de Física e Química de
São Carlos- USP. 1991.

(43) - J. Lindmayer. J. Appl. Phys. (1965). 36, 196-201.

(44) - M. Womes ; E. Bihler & W. Eisenmenger. IEEE. Transactions on Electrical
Insulation. 24, (1989) 461-468.

(45) - Neri Alves. Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos-
USP (1986).

(46) - B. Gross & P. S. Rocha. Annaes da Academia Brasileira de Ciencias. Rio
de Janeiro, Setembro de 1937.