**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPTO. DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

**MEDIDAS DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS
E DESLOCAMENTO ELÉTRICO EM DIELÉTRICOS:
DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA E METODOLOGIA**

Flávio Pandur Albuquerque Cabral

de

USP/IFSC/SBI

8-2-001230

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre em Ciências:
Física Aplicada, sub-área Física Computacional

Orientador: Prof. Dr. Neri Alves

SÃO CARLOS

1998

Cabral, Flávio Pandur Albuquerque

Medidas das Constantes Dielétricas e Deslocamento Elétrico em
Dielétricos: Desenvolvimento da Técnica e Metodologia / Flávio Pandur
Albuquerque Cabral. - São Carlos, 1998.

100 p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Neri Alves

1. Constante dielétrica. 2. Polímeros ferroelétricos. 3. Histerese.
4. Efeitos não-lineares

I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FLÁVIO
PANDUR ALBUQUERQUE CABRAL** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21 DE JUIHO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Neri Alves/UNESP

Prof. Dr. Alberto Tannus/IFSC-USP

Prof. Dr. Ruy Alberto Correa Altafim/EESC-USP

DEDICATÓRIA

À minha esposa Priscila pelo amor,
compreensão e sacrifícios e
aos meus filhos
Hugo e Ivan.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial:

- Ao Prof. Neri Alves, meu orientador e Prof. José Alberto Giacometti, meu co-orientador, pela orientação, confiança, apoio e amizade, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.
- A Milton H. Shimabukuro, pelas importantes contribuições.
- A Everton L. Nubiato, pelas valiosas discussões no desenvolvimento do trabalho.
- A Paulo R. O. Ruiz, pelo apoio técnico.
- A CAPES, FAPESP e CNPq, PADCT/FINEP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - A CONSTANTE DIELETRICA E SUA DETERMINAÇÃO	4
2.1 - Polarização, Campo e Deslocamento Elétrico	5
2.2 - Constante Dielétrica Complexa	8
2.3 - Perda Dielétrica	9
2.4 - Técnicas de Medida	10
2.5 - O Cálculo da Constante Dielétrica Complexa	12
2.6 - A Transformada Discreta de Fourier (DFT)	13
2.7 - Correção da Fase Devido a Não Simultaneidade da Aquisição dos Dados	15
3 - A PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	18
3.1 - Programação Direta	20
3.1.1 - Métodos de Transferência de Dados	20
3.1.2 - Contadores Programáveis e Temporização da Aquisição	22
3.2 - Programação Através das Rotinas da Advantech	24
3.2.1 - Temporização da Aquisição	26
4 - CONFIGURAÇÕES DE CIRCUITOS DE MEDIDA	28
4.1 - Divisor de Tensão	29
4.2 - Amplificador de Corrente Não Inversor	33
4.3 - Amplificador de Carga	36
4.4 - Caracterização do Sistema Com Amplificador de Carga	38
4.4.1 - Aferição	41

4.5 - Comentários Finais	45
5 - APLICAÇÕES	46
5.1 - Amostras	46
5.2 - Medidas de Constante Dielétrica Complexa	48
5.3 - Constante Dielétrica em Função da Temperatura no P(VDF-TrFE)	50
5.3.1 - Exemplos de Resultados da Literatura	50
5.3.2 - Medidas com o Sistema	52
5.4 - Medidas sob Campos Elevados: Aplicação a Polímeros Ferroelétricos	54
5.4.1 - Montagem Experimental	55
5.4.2 - Problemas com Aplicação de Campos Elevados	56
5.4.3 - Histerese Ferroelétrica	57
5.4.4 - Medidas de Histerese	59
5.4.5 - Constante Dielétrica Não-linear	61
5.4.6 - Medidas de D_n e Cálculo de ϵ_n	64
5.5 - Comentários Finais	70
6 - CONCLUSÃO	71
7 - APÊNDICES	
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 - Desenho esquemático de uma amostra	4
Fig. 2.2 - Efeito da polarização	6
Fig. 2.3 - Comportamento da polarização, campo e deslocamento elétricos	7
Fig. 2.4 - Fasores de corrente e tensão	8
Fig. 2.5 - Diagrama esquemático de uma ponte do tipo Shering	10
Fig. 2.6 - Variação da montagem de uma ponte de Shering	11
Fig. 2.7 - Diagrama esquemático da detecção síncrona na forma digital	12
Fig. 2.8 - Exemplo de aquisição simultânea	15
Fig. 2.9 - Modo de aquisição para dois canais da placa utilizada	16
Fig. 3.1 - Diagrama de blocos do sistema experimental	18
Fig. 3.2 - Diagrama em blocos da PCL-818 HG	19
Fig. 4.1 - Modelo de representação de uma amostra	28
Fig. 4.2 – Desenho esquemático do divisor de tensão	30
Fig. 4.3 - Representação de impedâncias do sistema da amostra	31
Fig. 4.4 - Amplificador de corrente não-inversor	33
Fig. 4.5 - Curvas de defasagem para o amplificador de corrente não-inversor	35
Fig. 4.6 - Amplificador de carga	36
Fig. 4.7 - Montagem utilizada na calibração da defasagem provocada pela PCL-818 HG	39
Fig. 4.8 - Curvas de defasagem dos CI's testados	40
Fig. 4.9 - Correção do sinal V_{out}	41
Fig. 5.1 - Esboço da amostra de PVDF e Teflon	47
Fig. 5.2 - Medidas de $\varepsilon'/\varepsilon_0$ em amostra de copolímero, a 1 KHz	48
Fig. 5.3 - Medidas de $\varepsilon''/\varepsilon_0$ em amostra de copolímero, a 1 KHz	48

Fig. 5.4 - Medidas de $\varepsilon'/\varepsilon_0$ em amostra de Teflon, a 1 KHz	49
Fig. 5.5 - Medidas de $\varepsilon''/\varepsilon_0$ em amostra de Teflon, a 1 KHz	49
Fig. 5.6 - Curva de $\varepsilon'/\varepsilon_0$, em função da temperatura, encontrada na literatura	50
Fig. 5.7 - Curva de $\varepsilon''/\varepsilon_0$ em função da temperatura, encontrada na literatura	51
Fig. 5.8 - Variação da constante dielétrica no aquecimento, em função do tratamento da amostra	51
Fig. 5.9 - Variação da constante dielétrica no resfriamento, em função do tratamento da amostra	52
Fig. 5.10 - Curvas de $\varepsilon'/\varepsilon_0$ obtidas pelo sistema, em função da temperatura	53
Fig. 5.11 - Curvas de $\varepsilon''/\varepsilon_0$ obtidas pelo sistema, em função da temperatura	53
Fig. 5.12 - Diagrama em blocos da montagem utilizada	55
Fig. 5.13 - Circuito usado para medidas sob campos elevados	55
Fig. 5.14 - Resposta de uma amostra não-polar	58
Fig. 5.15 - Resposta de uma amostra polar	58
Fig. 5.16 - Esboço de histerese	59
Fig. 5.17 - Histerese de uma amostra de Teflon	60
Fig. 5.18 - Histerese de uma amostra de PVDF	60
Fig. 5.19 - Curvas de histerese para o PVDF encontradas na literatura	61
Fig. 5.20 - Decomposição das componentes do sinal D	62
Fig. 5.21 - Medidas de D_1 para a amostra de PVDF	65
Fig. 5.22 - Medidas de D_2 e D_3 para a amostra de PVDF	65
Fig. 5.23 - Curvas de deslocamento elétrico de 1ª, 2ª e 3ª ordem encontradas na literatura	66
Fig. 5.24 - Gráfico de $D_2 \times E^2$ para a amostra de PVDF	67
Fig. 5.25 - Gráfico de $D_3 \times E^3$ para a amostra de PVDF	67
Fig. 5.26 - Curvas de $D_2 \times E^2$ e $D_3 \times E^3$ encontradas na literatura	68
Fig. 5.27 - Medidas de D_1 para a amostra de Teflon	69

Fig. 5.28 - Medidas de D_2 e D_3 para a amostra de Teflon

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Valores obtidos com a ponte Solartron SI-1260 para um capacitor de 47 pF a 1 Hz	42
Tabela 4.2 - Valores obtidos com a ponte Solartron SI-1260 para um capacitor de 47 nF a 1 Hz	43
Tabela 4.3 - Comparação com ponte HP a 1 KHz	44
Tabela 4.4 - Comparação com valores reais a 1 Hz	44
Tabela 4.5 - Comparação com valores reais a 0,1 Hz	44

RESUMO

Desenvolveu-se um sistema para medir a constante dielétrica complexa de amostras dielétricas, de construção simples, versátil e de baixo custo. A medida é feita aplicando-se uma tensão senoidal e fazendo-se a aquisição do sinal aplicado e do sinal da resposta elétrica (carga elétrica). Emprega-se uma placa A/D para a aquisição de dados com taxa de amostragem de 100 Ksamples/seg e através da transformada de Fourier discreta destes sinais determina-se a impedância complexa da amostra, a partir da qual calcula-se a constante dielétrica complexa. A placa utilizada e o circuito de medida da carga elétrica introduzem defasagens indesejáveis nos sinais, cujas correções são feitas através de programa no computador usado para aquisição dos sinais. O sistema mostra um desempenho similar àqueles dos equipamentos comerciais para frequências no intervalo de 0,1Hz a 1KHz, sendo testado com componentes resistivos e capacitivos e posteriormente em amostras de Teflon FEP, poli(fluoreto de vinilideno) e seus copolímeros com trifluoretileno. O sistema também foi utilizado para medir o deslocamento elétrico nos polímeros ferroelétricos sob a aplicação de campos elevados. Neste caso determinou-se as curvas de histerese dielétrica e os deslocamentos de primeira, segunda e terceira ordem.

ABSTRACT

A low cost and a simple experimental system for measuring the complex dielectric constant of dielectric samples was developed. Measurements were performed measuring the electric charge response resulting from the application of a sinusoidal voltage. The system was based on an A/D acquisition board with sampling rate of 100 Ksamples/sec. The complex impedance was calculated using the discrete Fourier transform from which the complex dielectric constant was found. The phase differences introduced by the A/D board and the amplifiers circuits were corrected by software. The setup showed that the results are comparable to that ones obtained with commercial impedance analyzers in the range of frequencies between 0.1 Hz and 1 KHz. Such measurements were obtained using resistors and/or capacitors and also using samples of Teflon FEP, PVDF and its copolymers with trifluorethylene. The setup was also capable to measure the electric displacement in ferroelectric polymers submitted to high fields. Hysteresis loops and the non linear electric displacement of first, second and third order were measured.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

No mundo contemporâneo os polímeros vêm substituindo os materiais tradicionais em todos os setores da atividade humana. Na área da eletricidade foram inicialmente utilizados apenas como isolante elétrico. Com a síntese de novos compostos poliméricos, eles passaram a ser usados na construção dos mais diversos dispositivos [1,2]. Ressalta-se o recente aparecimento de polímeros não convencionais, dentre os quais citam-se: polímeros ferroelétricos, polímeros com propriedades ópticas não lineares, polímeros condutores, etc.. O surgimento destes novos materiais e suas novas possibilidades de aplicação fazem com que o estudo de suas propriedades tenha grande interesse e importância.

Os polímeros ferroelétricos são representados principalmente pelo polifluoreto de vinilideno - [PVDF] - e seus copolímeros com trifluoretileno - [P(VDF-TrFE)]. O interesse por estes materiais se deve ao grande potencial para aplicações em transdutores piezoelétricos e transdutores piroelétricos. Ainda podemos citar sua utilização como isolante ativo na construção de dispositivos integrados em pastilhas semicondutoras (memórias de estado sólido) [1,2].

Há grande interesse pelos polímeros que apresentam propriedades ópticas não lineares, devido ao potencial destes materiais para sua utilização na construção de dispositivos eletro-ópticos, vislumbrando o desenvolvimento de circuitos computacionais ópticos. Para aplicações em óptica não linear a principal vantagem dos polímeros é possuir valores baixos da constante dielétrica, quando comparados com

os cristais inorgânicos. Por exemplo, o niobato de lítio possui uma constante dielétrica relativa de 28 enquanto que nos polímeros é da ordem de 3 [3].

Polímeros condutores de eletricidade como a polianilina tem sido muito estudados pelo interesse na substituição de condutores metálicos, no desenvolvimento de dispositivos elétricos para substituição de semicondutores, etc.. Estes polímeros podem também ser empregados em sensores de gases, em embalagens antiestáticas, etc..

Em resumo, os materiais poliméricos tem despertado grande interesse pois podem ser “projetados” e sintetizados com as propriedades adequadas para aplicações específicas, pela facilidade de preparação, versatilidade do material, baixo custo, produção em grande escala, etc..

Em um laboratório de estudo de propriedades elétricas de polímeros é fundamental possuir um sistema para se medir a constante dielétrica. Em geral, a constante dielétrica, ϵ , é um parâmetro usado nos modelos teóricos para descrever processos de condução, mecanismos de polarização [4], etc.. No caso dos polímeros ferroelétricos é importante estudar a variação da constante dielétrica e o fator de perda em função da frequência, da tensão elétrica e da temperatura das amostras [1,5]. Os polímeros PVDF e o P(VDF-TrFE) apresentam constantes dielétricas dependentes do campo, e portanto, o estudo deste comportamento é necessário para estudar os mecanismos da polarização ferroelétrica [6,7].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema para medir a impedância elétrica de dielétricos, a partir da qual se determina a constante dielétrica complexa. O sistema foi testado realizando medidas em componentes capacitivos e/ou resistivos e posteriormente em alguns polímeros como Teflon, PVDF e nos copolímeros P(VDF-TrFE). Medidas da constante dielétrica em função da temperatura foram efetuadas utilizando em conjunto com este sistema, uma

montagem desenvolvida nos laboratórios da FCT-UNESP [8]. Este conjunto permite programar a temperatura de um forno para se obter rampas de aquecimento e resfriamento de 0,2 °C/min a 10 °C/min, sendo também possível programar isotermas.

Mostrou-se também que o sistema pode ser usado para medir os deslocamentos elétricos de 1ª, 2ª e 3ª ordens em polímeros ferroelétricos sob campos elétricos elevados.

A organização desta dissertação é feita da seguinte forma:

Capítulo II: aspectos teóricos básicos que envolvem o estudo da constante dielétrica complexa, bem como as técnicas e ferramentas freqüentemente empregadas na sua determinação.

Capítulo III: análise do funcionamento e programação da placa de aquisição de dados utilizada no trabalho.

Capítulo IV: análise das montagens/circuitos que foram testados para o condicionamento do sinal da amostra e descrição da caracterização do sistema.

Capítulo V: medidas de constantes dielétrica complexa efetuadas com o sistema e comparação com resultados encontrados na literatura, além da apresentação de outras medidas possíveis de serem feitas com o sistema desenvolvido, como os deslocamentos elétricos de 1ª, 2ª e 3ª ordens e histerese ferroelétrica.

Capítulo VI: discussão.

CAPÍTULO II - A CONSTANTE DIELÉTRICA E SUA DETERMINAÇÃO

A constante dielétrica é um parâmetro físico dos dielétricos e relacionada com as propriedades elétricas de um material. Por exemplo, seu valor reflete vários tipos de polarizações elétricas, provenientes de deslocamentos eletrônicos e iônicos na matéria, das rotações de dipolos permanentes, etc.. Para o estudo experimental das propriedades elétricas de materiais dielétricos, comumente deposita-se dois eletrodos metálicos nas superfícies de um filme fino, formando um capacitor. A figura 2.1 ilustra o desenho esquemático de uma amostra.

Figura 2.1 - Desenho esquemático de uma amostra

Um dispositivo dessa natureza tem a propriedade de armazenar cargas elétricas (Q) quando submetido a um potencial elétrico (V). Assim vale a relação:

$$Q = CV \quad (2.1)$$

A constante de proporcionalidade C , denominada capacitância, é dependente da geometria e do material dielétrico. Para uma geometria plana, como mostrada na figura 2.1, temos:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

onde A é área, d a distância entre os eletrodos e ε a constante dielétrica. Nota-se então que quanto maior a constante dielétrica, maior a carga armazenada no capacitor.

A descrição dada acima é a situação na qual o dielétrico é considerado ideal e é uma forma simplificada de se introduzir a constante dielétrica de materiais. Como será discutido, podem ser definidas constantes dielétricas complexas para descrever um dielétrico real. A parte imaginária está associada com as perdas de energia no interior do dielétrico enquanto que a parte real se relaciona com a energia armazenada.

A seguir é feita uma apresentação mais detalhada dos conceitos básicos usados em dielétricos. Nos itens 2.1 a 2.3, são apresentadas as definições da constante dielétrica complexa e no item 2.4 as técnicas utilizadas para a sua determinação. No item 2.5 são descritos os cálculos para a determinação das partes real e imaginária da constante dielétrica complexa. No item 2.6 se faz uma breve descrição da Transformada Discreta de Fourier (DFT) a qual é empregada no cálculo dos valores da constante dielétrica complexa. Finalmente, no item 2.7 descreve-se o cálculo que deve ser realizado para corrigir a defasagem introduzida durante a aquisição dos dados experimentais de corrente e tensão aplicada.

2.1 - Polarização, Campo e Deslocamento Elétrico

A resposta de um capacitor de placa planas ao campo elétrico aplicado é determinada pela redistribuição das cargas ligadas da matéria, onde as positivas são atraídas para o eletrodo negativo e vice-versa. Esse efeito é chamado de polarização elétrica ($\vec{P}$). A figura 2.2 ilustra o fenômeno.

Figura 2.2 - Efeito da polarização

O campo elétrico irá induzir dipolos de diferentes naturezas no material dielétrico. A indução de dipolos formados pela nuvem eletrônica ocorre através da deformação desta, num tempo da ordem de 10^{-15} segundos, o qual pode ser considerado instantâneo para a maioria das situações físicas. Outro tipo de polarização induzida são as iônicas, causadas pelo deslocamento dos íons sob o campo elétrico. Estas também são muito rápidas e também podem ser consideradas instantâneas. Além da polarização elétrica induzida podem existir na matéria dipolos permanentes. Estes podem estar distribuídos de forma aleatória e ao se aplicar o campo elétrico tendem a se alinhar em sua direção. Este tipo de polarização pode ter uma resposta lenta e o tempo de relaxação depende da temperatura, da fase do material, etc.. A orientação destes tipo de dipolos pode ser descrita pela teoria clássica de Langevin-Debye [9].

A polarização $\vec{P}$ é definida como um vetor que expressa a magnitude e a direção dos dipolos por unidade de volume do material.

O deslocamento elétrico em materiais dielétricos é definido por

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

Para dielétricos lineares a polarização elétrica instantânea induzida é dada por:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.4)$$

onde χ é a suscetibilidade dielétrica

Têm-se então

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \vec{E} \quad (2.5)$$

e usando

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2.6)$$

obtém-se

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.7)$$

A figura 2.3 ilustra o deslocamento $\vec{D}$, a polarização $\vec{P}$ e o campo $\vec{E}$ em um capacitor de placa planas [9].

Figura 2.3 - Comportamento da polarização, campo e deslocamento elétricos

Como já mencionamos, além das polarizações elétricas instantâneas induzidas pelo campo elétrico existem nos materiais dipolos permanentes. Estes

dipolos podem apresentar um tempo de relaxação, isto é, não se orientam instantaneamente na direção do campo. É comum, ao escrever o deslocamento elétrico, separar a parte lenta das componentes instantâneas da polarização. Nesta notação, inclui-se na constante dielétrica todas as polarizações rápidas e $\vec{P}$ é usado para descrever as polarizações lentas. Assim o deslocamento elétrico da equação (2.7) é escrito como

$$\vec{D}(t) = \epsilon \vec{E} + \vec{P}(t) \quad (2.8)$$

2.2 - Constante Dielétrica Complexa

Em um capacitor ideal, a corrente, I , está 90° adiantada em relação a tensão, V , aplicada. Entretanto, em um capacitor real essa situação não ocorre, pois podem existir condução elétrica ou polarizações que respondem lentamente ao campo elétrico [10]. Assim, a corrente elétrica possuirá uma defasagem diferente de 90° com o campo elétrico. A figura 2.4 mostra os fasores das correntes e das tensões em um capacitor real.

Figura 2.4 - Fasores de corrente e tensão

O vetor V_c e I_c representam, respectivamente, a tensão e a corrente em um capacitor real. O ângulo α é o ângulo de fase da corrente versus tensão, sendo

menor que 90° . I_f é a componente da corrente em fase com a tensão e I_{90} a componente fora de fase. Se representarmos as correntes e as tensões por fasores é apropriado escrever a constante dielétrica em notação de números complexos, conforme a expressão abaixo [11] :

$$\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' i \quad (2.9)$$

onde a parte imaginária ε'' está associada com as perdas por condução ou com polarizações atrasadas com o campo. Assim, nos dielétricos a energia dissipada é associada com a parte imaginária da constante dielétrica enquanto que a parte real, ε' , está associada à energia armazenada no capacitor [12].

2.3 - Perda Dielétrica

Um conceito que decorre do uso da constante dielétrica complexa é o de perda dielétrica, indicada por $\tan \delta$. Ela é definida de tal forma que seu valor é diretamente ligado a razão entre a energia dissipada e a armazenada em cada ciclo da tensão alternada.

Na figura 2.4 é mostrada a escolha para o ângulo de perda, δ , sendo este uma medida do quanto a corrente em um capacitor real está atrasada em relação a um capacitor ideal. A $\tan \delta$ é dada pela relação I_f / I_{90} e por cálculo simples mostra-se que

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.10)$$

Em muitas medidas experimentais costuma-se apresentar as curvas da constante dielétrica real e a $\tan \delta$ em função dos parâmetros de interesse (frequência, temperatura, etc.).

2.4 - Técnicas de Medida

A medida da constante dielétrica pode ser feita através da determinação da capacitância da amostra. Para tanto existem os métodos de detecção síncrona e ponte de capacitâncias [1]. Esta última faz uso de um circuito na forma de ponte e a medida é realizada quando a ponte é colocada em equilíbrio. Este método é bastante utilizado quando se necessita obter medidas de alta precisão. A figura 2.5 ilustra o esquema básico de uma ponte do tipo de Schering.

Figura 2.5 - Diagrama esquemático de uma ponte do tipo Schering

A ponte é alimentada nos pontos A e B por um sinal alternado (100 Hz a 1 MHz). A amostra é colocada entre os pontos A e C da ponte. Os valores do resistor e capacitor variáveis são ajustados de tal forma a obter saída nula entre os pontos C e D, determinado por um detector de zero.

Uma variação dessa montagem pode ser vista na figura 2.6

Figura 2.6 - Variação da montagem de uma ponte de Schering

O princípio de funcionamento é semelhante ao da ponte de Schering. Como mostra o esquema da figura 2.6, uma voltagem senoidal é aplicada na amostra. O mesmo sinal, após passar por um amplificador inversor, é aplicado ao circuito formado pelo capacitor (C) e resistor (R) padrão. Através de ajustes nos valores de R e C, pode-se variar a amplitude e a fase do sinal invertido. Este sinal é então somado ao sinal da amostra. Quando o detetor de zero indicar uma saída nula, os valores de R e C são equivalentes aos da amostra. Nesta medida o valor do capacitor está relacionado com a componente real e o valor do resistor com a componente imaginária da impedância complexa. Esta técnica requer uma precisão e estabilidade extremamente altas dos resistores e capacitores padrão utilizados. O ajuste do equilíbrio da ponte também é extremamente crítico.

No método por detecção síncrona mede-se a amplitude da corrente ou carga elétrica e sua fase em relação a tensão elétrica aplicada na amostra. Esta técnica tem ganhado importância e popularidade com o desenvolvimento de equipamentos digitais de alta performance e baixo custo. Este fato permite a automação das medidas.

Uma voltagem senoidal é aplicada numa amostra e faz-se a aquisição digital simultânea do sinal aplicado, V_{in} , e da resposta de amostra, V_{out} , medido através de um amplificador inversor. Esses dados são então armazenados em um

microcomputador. A figura 2.7 mostra o circuito esquemático da montagem. Através da aplicação da transformada discreta de Fourier (DFT) nos dados obtidos, pode-se determinar as componentes real e imaginária dos sinais. Com isso, temos condições de analisar o deslocamento da fase entre os dois sinais. A constante dielétrica também é obtida através da relação complexa entre V_{in} e V_{out} .

Uma das maiores vantagens desse método é que erros de deslocamentos de fase introduzidos pelo amplificador podem ser compensados digitalmente. Tal compensação é difícil de ser efetuada em um sistema analógico. Além disso, as informações geradas podem ser arquivadas em computadores para comparação com experimentos posteriores e as medidas podem ser feitas automaticamente em função de parâmetros, por exemplo, a frequência e temperatura.

Figura 2.7 - Diagrama esquemático da detecção síncrona na forma digital, utilizada neste trabalho

2.5 - O Cálculo da Constante Dielétrica Complexa

Em um equacionamento mais geral, as constantes dielétricas são obtidas diretamente da impedância complexa da amostra, Z_a . Sua determinação dependerá da configuração do circuito de condicionamento do sinal em que a amostra está inserida e os procedimentos para tal serão apresentados no capítulo 4.

Aplicando-se um sinal alternado $V(t)=V_0 e^{i\omega t}$ a corrente elétrica é escrita a partir do deslocamento elétrico como [11]:

$$I(t) = \varepsilon' A \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{A}{d} (\varepsilon' - \varepsilon'' i) i \omega V_0 e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

Rearranjando a expressão acima, temos

$$I(t) = \frac{A\omega}{d} \varepsilon'' V(t) + i \frac{A\omega}{d} \varepsilon' V(t) \quad (2.12)$$

Seja $Z_a = Z_a' + Z_a''$ a impedância complexa da amostra e $V = Z_a I$ a tensão elétrica complexa. Assim a corrente também pode ser escrita em termos da impedância complexa

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z_a' + Z_a''} \quad (2.13)$$

Multiplicando a equação acima pelo complexo conjugado, $Z' - Z''$, e comparando com a equação (2.12) obtemos

$$\varepsilon' = - \frac{d}{A\omega} \frac{Z_a''}{(Z_a')^2 + (Z_a'')^2} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A\omega} \frac{Z_a'}{(Z_a')^2 + (Z_a'')^2} \quad (2.15)$$

O valor da constante dielétrica complexa está associado com a alteração que a amostra produz no sinal, tanto em termos de fase como de amplitude, ou seja, está relacionada com a impedância complexa.

2.6 - A Transformada Discreta de Fourier (DFT)

Conforme citado anteriormente, para aplicar a transformada de Fourier nos dados coletados pelo microcomputador, devemos utilizar de sua forma discretizada, denominada transformada discreta de Fourier, DFT.

Os fundamentos para a transformada de Fourier são derivados das séries de Fourier, que são escritas em termos de seno e cosseno e desempenham um importante papel na representação de funções periódicas. De certo modo, a série de Fourier é mais universal que a série de Taylor, pois permite que muitas funções descontínuas, periódicas e de interesse prático possam ser desenvolvidas, o que não é possível através da série de Taylor [13]. No Apêndice A apresentamos uma abordagem básica da transformada de Fourier.

A transformada discreta de Fourier é dada por:

$$C = \frac{2}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) e^{-\frac{j2\pi x}{N_p}} \quad (2.16)$$

onde N é o número total de pontos e N_p é o número de pontos em um período.

O resultado da expressão (2.16) é um número complexo da forma

$$C = a + bi \quad (2.17)$$

Pode-se obter também as componentes real e imaginária separadamente, conforme indicado a seguir

$$a = \frac{2}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \cos\left(\frac{2\pi x}{N_p}\right) \quad \text{Parte Real} \quad (2.18)$$

$$b = -\left(\frac{2}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \sin\left(\frac{2\pi x}{N_p}\right)\right) \quad \text{Parte Imaginária} \quad (2.19)$$

Essas equações referem-se a um caso genérico. Em nossa aplicação, $f(x)$ é o sinal digitalizado (sinal analógico aplicado a amostra), e portanto, uma sequência de valores que representa a tensão em Volts. A variável x indica a posição de cada valor na série, ou seja, o x -ésimo elemento. De posse do número complexo, fornecido pela DFT, para o sinal aplicado, V_{in} , e para o sinal de resposta da amostra, V_{out} , podemos fazer a relação complexa V_{out}/V_{in} . Esta relação nos permite

analisar a alteração no sinal, produzida pela amostra, em termos de amplitude e de fase. A aquisição dos sinais V_{in} e V_{out} deve ser então simultânea, como ilustrado na figura 2.8, para que erros de fase não sejam introduzidos no cálculo.

Figura 2.8 - Exemplo de aquisição simultânea

2.7 - Correção da Fase Devido a Não Simultaneidade da Aquisição dos Dados

A placa de aquisição dos dados utilizada (PCL-818 HG, que será analisada no capítulo III) não permite aquisição simultânea de dois sinais. A aquisição é feita de forma entrelaçada e cada medida terá um deslocamento de fase entre as aquisições. A figura 2.9 ilustra essa situação. A primeira aquisição é realizada no sinal de tensão V_{in} no ponto 1. A segunda aquisição, no sinal V_{out} , é efetuada no ponto 2 após um intervalo de tempo Δt . Assim, podemos corrigir o sinal digitalizado V_{out} , conhecido o intervalo Δt .

Chamaremos de δ a defasagem (em radianos) correspondente ao intervalo Δt no tempo. O valor de δ depende da frequência do sinal aplicado (f) e do intervalo de tempo entre uma aquisição e outra da placa (Δt), conforme a equação (2.20)

$$\delta = 2\pi \Delta t f \quad (2.20)$$

Figura 2.9 - Modo de aquisição para dois canais da placa utilizada.

A correção da defasagem para o sinal V_{out} é dada por

$$V_{out} = V_{out}^* e^{-i\delta} \quad (2.21)$$

A partir do sinal digitalizado e usando a equação (2.16), obtemos um número complexo sem nenhuma correção, que chamamos V_{out}^* . No entanto esse deve ser corrigido pela equação (2.21), onde o número complexo resultante é chamado V_{out} . Desse ponto em diante, sempre que fizermos referência a V_{out} , estará implícito que estaremos tratando do número corrigido.

O programa utilizado para realizar a transformada de Fourier foi desenvolvido na linguagem Turbo Pascal, e não permite trabalhar diretamente com a notação complexa. Assim, devemos desmembrar a equação acima em suas partes real e imaginária.

Como V_{out}^* é um número complexo, pode ser escrito da forma $(a + bi)$. Assim, podemos reescrever a equação (2.21)

$$V_{out} = (a + bi) e^{-i\delta} \quad (2.22)$$

Desenvolvendo, tem-se

$$V_{out} = a \cos(\delta) - a \sin(\delta)j + b \cos(\delta)j - b \sin(\delta)j^2 \quad (2.23)$$

Agrupando as partes reais e imaginárias, temos:

$$V_{out} = (a \cos(\delta) + b \sin(\delta)) + (-a \sin(\delta) + b \cos(\delta))i \quad (2.24)$$

Essa é a expressão inserida no programa em Turbo Pascal para efetuar a correção do canal 1, ou seja, do número complexo V_{out}^* .

Apresentamos neste capítulo, as noções básicas do conceito de constante dielétrica, suas principais técnicas de medidas e os cálculos envolvidos para sua determinação. Temos portanto a fundamentação básica para o desenvolvimento do trabalho.

CAPÍTULO III - A PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

A figura 3.1 apresenta o diagrama de blocos do sistema experimental.

Figura 3.1 - Diagrama de blocos do sistema experimental

Foi utilizado o gerador Keithley 3940 com interface GPIB. O circuito para condicionamento do sinal da amostra varia conforme a configuração experimental e por isto as suas características e detalhes serão descritos posteriormente no capítulo IV. O microcomputador utilizado foi um PC AT-486 DX-33, cuja função é armazenar os dados coletados pela placa de aquisição, além de efetuar todos os cálculos necessários.

A placa de aquisição de dados utilizada foi o modelo PCL-818HG, fabricado pela Advantech. Ela apresenta as seguintes características:

- 16 entradas analógicas (12 *bits* de resolução)
- 1 saída analógica (12 *bits*)
- 16 saídas e 16 entradas digitais
- contadores programáveis
- três tipos de transferência de dados: por *DMA* (*Direct Memory Access*),

por *software* ou por interrupção

- permite até 100.000 amostragens por segundo^{3,1}
- tensão de entrada bipolar entre 10mV a 10V, com ganho controlável por programação
- memória *FIFO* interna (First In First Out)
- custo relativamente baixo (R\$ 1.200,00)

Além disso, ela é fornecida com uma placa com conectores externos onde estão disponíveis todos os canais de entrada, saída e controle da PCL-818HG, tornando fácil efetuar as ligações necessárias.

A figura 3.2 ilustra o diagrama em blocos da placa de aquisição, onde podemos visualizar a arquitetura geral da placa, facilitando a compreensão do seu modo de trabalho e sua programação. Identifica-se o *CHIP-SET* AD-1801, que contém praticamente metade dos módulos que compõe a placa. Podemos identificar também a *FIFO*, os conversores A/D e D/A de 12 *bits*, além de blocos de controle/lógica e os barramentos.

*Figura 3.2 - Diagrama em blocos da PCL-818 HG
(figura retirada do Manual do Usuário da placa PCL-818 HG Advantech)*

^{3.1} Por simplicidade, usaremos a seguinte notação: 1000 amostragens por segundo = 1 Ksamples/sec

A PCL-818HG pode ser programada de duas formas: através dos registradores e endereços que permitem gravar diretamente as palavras de controle específicas para essa placa (programação direta); ou utilizando rotinas fornecidas pelo fabricante (programação por rotinas da Advantech). Para a familiarização do funcionamento da placa, inicialmente optou-se pelo primeiro procedimento. Em ambos os casos, utilizamos o endereço base 300_h para acesso à placa.

3.1 - Programação Direta

3.1.1 - Métodos de Transferência de Dados

Existem três formas da placa sinalizar ao programa de controle o término de uma aquisição e fazer a transferência dos dados:

a) **Transferência por *software***. É aquela em que o próprio *software*, através de rotina específica, monitora a placa verificando em intervalos regulares se a aquisição já se completou. Quando esta estiver concluída, então pode-se efetuar a transferência desse dado. Das três formas esta é a mais lenta, a mais simples de ser implementada e bastante útil quando se deseja fazer a aquisição de apenas uma leitura.

b) **Transferência por *DMA***. É a mais rápida dentre as três, porém mais complexa, devendo incluir várias linhas de programa para que o processo se efetive.

c) **Transferência por interrupção**. É possível conseguir sincronização, boa taxa de transferência e com razoável simplicidade.

Do exposto acima, quando utilizando a programação direta, optamos pela transferência via interrupção. Com esse método, pode-se utilizar ou não a *FIFO* interna da placa para armazenamento dos dados das aquisições. A *FIFO* possui

tamanho de 1 Kb, limitando portanto em 1024 o número de aquisições que podem ser armazenadas de uma única vez sem perda de dados. Quando o A/D efetua a aquisição, imediatamente esse dado é transferido para armazenamento na *FIFO*, liberando-o para outra aquisição. Porém, a cada dado inserido na *FIFO*, esta gera uma interrupção que o *software* irá atender. Assim, só há vantagem em utilizar a *FIFO* com o uso de microcomputadores lentos ou que não estão completamente dedicados ao sistema (que não podem ou não conseguem atender a interrupção imediatamente após ser gerada, havendo o risco de perda do dado adquirido). Nesse caso os dados continuarão a serem armazenados na *FIFO* até que sejam lidos. Além disso, caso não se tenha um contador que controle o número máximo de aquisições que devem ser efetuadas, o *software* deve monitorar constantemente o registrador da *FIFO* para averiguar quando ela for totalmente preenchida, pois caso contrário haverá perda de dados. A cada leitura efetuada na *FIFO*, o dado é retirado da mesma, ficando então o próximo disponível para leitura. Logo, deve-se ficar monitorando um registrador de estado da *FIFO* que indica quando esta ficou vazia. A outra forma de trabalho é sem a utilização da *FIFO*. Quando o A/D finaliza uma aquisição, a placa sinaliza ao microcomputador através da ativação de uma interrupção (IRQ) do mesmo (no caso do AT, foi utilizado a IRQ 5). O *software*, que durante o intervalo entre as medidas estava em estado de espera, é ativado para fazer a leitura do dado. Esse foi o procedimento adotado, exemplificado no Apêndice B-1, pois o microcomputador utilizado é totalmente dedicado ao sistema, conseguindo atender a interrupção em um intervalo de tempo razoável para os propósitos do trabalho.

3.1.2 - Contadores Programáveis e Temporização da Aquisição

A PCL-818HG emula o contador programável 8254, da Intel, disponibilizando ao usuário três contadores de 16 *bits* internos e independentes. Os contadores 1 e 2 são ligados em cascata e trabalham em uma configuração de divisor de frequência fixo. A entrada do contador 1 está conectada ao gerador de base de tempo (*clock*) de 1 MHz ou 10 MHz, selecionável através de uma micro-chave localizada na placa. No nosso caso, utilizou-se 10 MHz. A saída desse contador está conectada à entrada do contador 2. Esse último está configurado internamente para prover os pulsos de disparo para as conversões do A/D, estando também disponível na placa de conexão. O contador 0 não é utilizado pela PCL-818HG e está disponível para livre utilização pelo usuário.

Conforme já citado, a placa PCL-818 HG quando opera com canais distintos, apresenta aquisições seqüenciais não simultâneas. O número de pontos lidos em um ciclo deve ser programado levando em conta a quantidade de canais utilizados. Assim, se usamos dois canais e queremos cinquenta pontos por ciclo em cada canal, devemos programar a placa de tal modo que resulte um total de 100 aquisições no ciclo. Deve-se multiplicar o número de canais utilizados pelo número de pontos desejados no ciclo, obtendo assim a quantidade de aquisições necessárias no ciclo, ou seja, a frequência de amostragem.

Para um sinal aplicado na amostra de 1 KHz, testamos várias frequências de amostragem. O valor máximo é determinado pelo A/D, 100 Ksamples. Porém, há de se contabilizar o tempo para a IRQ ser habilitada, o *software* ser acionado e concluir a transferência do dado. Também deve-se atentar que são necessários dois acessos à placa para concluir a transferência do dado. Sendo a resolução da placa de 12 *bits*, o dado possui esse mesmo formato. Assim, primeiro transfere-se os 8 *bits* menos significativos e em um segundo acesso os 4 mais significativos,

para então poder obter o dado por completo.

Com o microcomputador 486 DX-33, o valor máximo conseguido para dois canais foi de 20 Ksamples, sendo 10 pontos por ciclo para cada canal, quando aplicamos um sinal de 1 KHz. Frequências de amostragem maiores que essa acarretavam perdas de dados. Nesse caso, precisamos utilizar em torno de 10.000 ciclos para cada canal para que o cálculo da DFT produzisse uma boa precisão.

Quando fazemos 10 Ksamples para cada canal, temos uma amostragem a cada $100\mu\text{s}$. Sendo o sinal de 1 KHz, e portanto período de 1ms, temos: $1\text{ms}/100\mu\text{s} = 10$, que é o número de pontos por canal por ciclo. Para obter essa taxa de amostragem, e considerando os dois canais, basta programar os contadores 1 e 2 de tal forma a dividirem a frequência do gerador interno de base de tempo, 10 MHz, por 500. Esses contadores porém devem ser programados individualmente, cada qual com um valor em hexadecimal, sendo primeiro informado o bit *LSB* (bit menos significativo) e depois o bit *MSB* (bit mais significativo). Esse procedimento está exemplificado no Apêndice B-2.

Para ilustrar os tipos de problemas encontrados nessa forma de programação, citamos um deles: ao se trabalhar com o vetor de interrupção do microcomputador, deve-se desviar o número da interrupção associada à placa para que, quando essa ocorra, o programa a atenda. Posteriormente, deve-se habilitar o funcionamento dessa interrupção, liberando o microcomputador. Isso se faz com apenas duas linhas de programa. Inicialmente, essas duas linhas estavam em uma posição anterior às linhas de programação dos contadores. Com essa configuração, muitas vezes o *software* não funcionava, ignorando a interrupção gerada pela placa, “travando” o microcomputador. Isso ocorria de forma aleatória e após vários testes e pesquisas, suspeitando-se de defeitos físicos na placa de

aquisição e/ou microcomputador, descobriu-se que a linha de programa que habilita o funcionamento da interrupção deveria ficar imediatamente após a programação dos contadores e não antes. É uma informação que não consta no manual da placa e que nos custou um bom tempo para sua descoberta.

3.2 - Programação Através das Rotinas da Advantech

Os rotinas que acompanham a placa da Advantech são bibliotecas que contém a grande maioria dos procedimentos necessários para efetuar sua programação. Estão disponíveis para várias linguagens, sendo que utilizamos as de Turbo Pascal. Ao utilizar a programação através das rotinas não é necessário, como na forma direta, inserir linhas de comando de baixo nível. Basta chamar a função correspondente, com os respectivos parâmetros. Isso permite simplificar o *software*, além de possibilitar uma maior velocidade de transferência de dados entre a placa e o microcomputador. As rotinas reservam uma área na memória do microcomputador (*buffer*) para o armazenamento dos dados. No caso do Turbo Pascal, essa área tem uma estrutura do tipo vetor, podendo seu valor variar entre 2 a 64 K bytes.

Da mesma forma que na programação direta, temos aqui os três tipos de transferência de dados. A grande diferença é que não precisamos ficar monitorando quando a aquisição foi finalizada. Isso é completamente transparente para o programador, ficando a cargo das funções contidas nas rotinas. No caso da transferência por interrupção, a função habilita o uso da *FIFO* disponível na placa. Porém, nesse caso uma única interrupção é gerada, quando se completa o número de aquisições programadas, parâmetro esse que as rotinas implementam e disponibilizam ao programador. Assim, como não há a necessidade do monitoramento constante do *software*, a transferência é muito mais rápida,

possibilitando um número maior de pontos por ciclo, como veremos adiante.

É necessário informar os seguintes parâmetros básicos às funções:

- razão de amostragem: o número para programar os contadores que vão dividir o sinal de base de tempo, de modo a resultar no valor de amostragem desejada. Esse valor é informado em decimal, não sendo necessário a programação do MSB e LSB individualmente de cada contador. É óbvio que os inconvenientes encontrados na programação direta estão aqui suprimidos.

- número de aquisições: número máximo de aquisições a serem efetuadas. Ao alcançar esse valor, a placa inicia a transferência de todos os dados armazenados na *FIFO* para a área implementada na memória RAM, tornando o processo de transferência de dados muito mais ágil, pois os mesmos são transferidos de uma única vez.

- canal de início e de fim da aquisição: no nosso caso, o canal 0 é o início e o canal 1 o final

- faixa de trabalho, em Volts^{3.2} : ± 5 V

Os parâmetros acima mencionados também tiveram de ser usados quando trabalhando na programação direta. Porém, era necessário acessar cada registrador em específico e passar o valor desejado em hexadecimal. Além disso, outros parâmetros nem existiam nessa forma, devendo ser feitos algoritmos para substituí-los, como por exemplo, número de aquisições, o qual teve que ser implementado um contador para tal controle. No Apêndice B-3, são exemplificados esses parâmetros.

^{3.2} Apesar de trabalhar com sinais na amostra de 1 Volt de amplitude ($\pm 0,5$ Volts), os canais estão programados para sinais de até 10 Volts de amplitude.

3.2.1 - Temporização da Aquisição

Conforme dito anteriormente, a *FIFO* possui 1024 *bytes* de tamanho. Assim, esse é o número máximo de aquisições que podem ser efetuadas sem perda de dados, quando utilizando a *FIFO*. Colocamos como limite, um número total de aquisições no valor de 1000, resultando 500 aquisições para cada canal.

Experimentalmente, verificamos que a melhor razão de amostragem conseguida é de 50 pontos por ciclo, para cada canal, quando se trabalha com um sinal de 1 KHz. Ressalta-se que isto representa uma aquisição a cada 10 μ s, ou seja, 100Ksamples e que esta é a melhor performance possível para a placa. Portanto, trabalha-se no limite de eficiência da placa. Note-se que agora temos a possibilidade de fazer 50 aquisições por canal ao invés de 10, mas por outro lado o número máximo está limitado em 1000.

Uma vez que o número máximo de aquisições é limitado, o menor erro no cálculo da DFT é conseguido com o maior número possível de pontos por ciclo. Assim, todos os cálculos foram feitos usando-se 50 pontos por ciclo para cada canal, num total de 10 ciclos. Para evitar que eventuais ruídos presentes no sinal da amostra pudessem atrapalhar o cálculo, foi feito o seguinte procedimento: para cada conjunto de dados da *FIFO* (com 50 pontos por ciclo), faz-se um ciclo médio (chamemos de Cm_1). Esse ciclo (Cm_1) é armazenado e esse procedimento é repetido por mais n vezes. Assim, ao final teremos $Cm_1, Cm_2, Cm_3, \dots, Cm_n$. Para cada um deles, é calculada a DFT e posteriormente é feita uma média final de todas DFT's. Esse expediente tornou o sistema estável, pois devido aos ruídos e mesmo aos desvios na aquisição, inerentes à própria placa, os resultados variavam muito. O número de ciclos médios necessários foi encontrado empiricamente. O valor ideal de n situa-se entre 10 e 15 ciclos para efetuar a média.

No caso da programação direta, com transferência por interrupção, devido ao número de ciclos adquiridos ser grande, não houve necessidade de tal procedimento. Assim, foi importante aprender a programar a placa de forma direta, pois com tal experiência, pudemos notar que é de vital importância ter um número grande de amostragens para que se obtenha resultados confiáveis nas medidas.

Tanto o *software* feito para utilizar as rotinas como a programação direta da placa fornecem os mesmos resultados para medidas efetuadas. Entretanto, o *software* que utiliza as rotinas da placa necessita menos ciclos para completar uma medida e conseqüentemente é mais rápido. Concluindo, optamos em utilizar as rotinas fornecidas pela Advantech, usando o método de transferência por interrupção.

Após conhecer o funcionamento da placa e seus diversos modos de programação, desenvolvemos um *software* que faz a aquisição de dois sinais de 1KHz e calcula a transformada de Fourier destes. Este conjunto, placa e *software*, constitui parte fundamental do sistema. As demais partes, como os circuitos para a medida, serão mostrados no capítulo a seguir.

CAPÍTULO IV – CONFIGURAÇÕES DE CIRCUITOS DE MEDIDA

O objetivo desse capítulo é buscar a melhor configuração do circuito de amplificação/medida para a determinação das partes real e imaginária da constante dielétrica de amostras de polímeros. Porém, durante o desenvolvimento do sistema, foi muito mais cômodo trabalhar com resistores e capacitores simulando uma amostra, de modo a permitir averiguar a precisão das medidas. Assim, nas análises dos circuitos, representamos a amostra por um capacitor em paralelo com um resistor, conforme ilustrado na figura 4.1.

Figura 4.1 - Modelo de representação de uma amostra

A determinação de C_a e R_a deve ser feita considerando todo o circuito no qual a amostra está inserida (amplificadores, casadores de impedância, etc), o que será discutido a seguir para cada circuito. Assim, nesse capítulo apresentamos os problemas experimentais relacionados a cada configuração de circuito, cálculos para determinação de R_a e C_a e a descrição da calibração

utilizando a montagem que apresente o melhor desempenho. As configurações de circuitos de medidas testados foram: divisor de tensão, amplificador de corrente não inversor e amplificador de carga.

Antes de apresentar as configurações dos possíveis circuitos, devemos atentar para uma característica dos amplificadores operacionais (AMP-OP): a defasagem que este provoca no sinal. Para uso geral essa característica não é muito importante, mas, quando se deseja medir a defasagem de sinais ela passa a ser fundamental. Após a correção da defasagem de aquisição de dados através de dois canais da placa ter sido efetuada (cap. 2 e 3), foram testadas diferentes configurações de circuitos com AMP-OP's e notou-se que os resultados obtidos não eram consistentes. Foi necessário fazer o levantamento da defasagem do CI em função do ganho e da frequência do sinal. É importante salientar que cada CI tem sua curva característica de defasagem. Detalhes do levantamento das curvas, para cada CI testado, também serão mostrados posteriormente neste capítulo.

4.1 - Divisor de Tensão

A figura 4.2 ilustra o circuito na configuração divisor de tensão. O capacitor de referência (C) é ligado em série com a amostra, onde mede-se a tensão. Para que a d.d.p. esteja aplicada na amostra, o capacitor C deve ter capacitância muito maior que a da amostra (no nosso caso em torno de cem vezes maior). O sinal de tensão na saída é da ordem de 10 mV (aproximadamente cem vezes menor que o sinal aplicado), o que faz necessário sua amplificação para a leitura pela placa de aquisição .

Figura 4.2 – Desenho esquemático do divisor de tensão

A medida a ser feita é o valor da carga elétrica Q sobre a amostra. Como as cargas elétricas nas placas do capacitor e na amostra possuem o mesmo valor, o sinal de interesse é a tensão sobre o capacitor C multiplicado pelo seu valor ($Q=CV$).

Tem-se também um circuito com dois AMP-OP's para condicionamento do sinal medido. O primeiro deles tem a função de casar a impedância: ganho unitário e elevada impedância de entrada. É importante salientar que o casador de impedância não introduz defasagem no sinal. O segundo AMP-OP é um amplificador de ganho (100). Após essa amplificação, o sinal pode então ser aplicado à placa de aquisição (embora com uma defasagem introduzida pelo segundo AMP-OP).

Finalmente, emprega-se dois relês no circuito cujas funções são curto-circuitar a amostra e o capacitor antes de cada medida. Isto é necessário pois

devido ao “offset” dos amplificadores e regeneração de tensões no capacitor e na amostra, pode ocorrer o aparecimento de uma tensão *DC*, a qual inviabilizaria a medida.

Para efetuar o cálculo da constante dielétrica de amostras, devemos atentar que esta configuração pode ser tratada como um divisor de tensão constituído de duas impedâncias, conforme ilustra a figura 4.3.

Figura 4.3 - Representação de impedâncias do sistema da amostra, onde Z_a é a impedância da amostra e Z a impedância do capacitor

O valor do sinal de saída V_{out} do divisor de tensão, em termos das impedâncias, é dado por

$$V_{out} = \left(\frac{Z}{Z_a + Z} \right) V_{in} \quad (4.1)$$

ou seja

$$Z_a = \left(\frac{V_{in}}{V_{out}} - 1 \right) Z \quad (4.2)$$

onde V_{in} e V_{out} são números complexos obtidos pela DFT dos sinais lidos (tensão) pela placa de aquisição. Admitindo que a resistência parasita R_c do capacitor C possa ser desprezada, temos:

$$Z = \frac{1}{i\omega C} \quad (4.3)$$

A impedância complexa da amostra, Z_a , é obtida experimentalmente e será

um número complexo:

$$Z_a = Z_a' + Z_a'' \quad (4.4)$$

Nessa etapa do trabalho queremos determinar valores de R_a e C_a para testar a confiabilidade do sistema. Para tanto, utilizaremos resistores e capacitores comerciais de valores conhecidos ligados em paralelo, no lugar da amostra.

Nesse caso, a impedância Z_a é dada por:

$$Z_a = \frac{1}{i\omega C_a + \frac{1}{R_a}} \quad (4.5)$$

onde C_a é a capacitância e R_a é a resistência.

Desenvolvendo (4.5), obtemos

$$Z_a = \frac{R_a}{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2} - \frac{R_a^2 C_a \omega}{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2} i \quad (4.6)$$

Comparando os termos reais e imaginários das equações (4.6) e (4.4), obtemos

$$Z_a' = \frac{R_a}{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2} \quad (4.7)$$

e

$$Z_a'' = - \frac{R_a^2 C_a \omega}{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2} \quad (4.8)$$

de onde podemos determinar R_a e C_a por

$$C_a = - \frac{Z_a''}{\left((Z_a')^2 + (Z_a'')^2 \right) \omega} \quad (4.9)$$

e

$$R_a = \frac{(Z_a')^2 + (Z_a'')^2}{Z_a'} \quad (4.10)$$

onde Z_a' e Z_a'' são as partes real e imaginária, respectivamente, da impedância complexa determinada experimentalmente.

Uma vantagem desse circuito é introduzir uma defasagem fixa no sinal V_{out} , pois o ganho é fixo, o que torna facilmente corrigível via *software*. Em contrapartida, quando se trata da medida em amostras, deve-se manter sempre a relação $C \gg C_a$. Isso é particularmente difícil quando a impedância da amostra varia durante a medida. Por exemplo, para o copolímero P(VDF-TrFE), sua constante dielétrica varia cerca de 20 vezes para uma variação de 100 °C. Nessa situação, muito cuidado teria que ser tomado para manter sempre $C \gg C_a$.

Os cálculos apresentados para determinação de R_a e C_a nas equações 4.9 e 4.10, a partir da impedância complexa Z_a , serão usados para todas as configurações testadas, pois essas expressões são obtidas somente em função de Z_a .

4.2 - Amplificador de Corrente Não Inversor

Essa montagem tem a característica de não inverter o sinal aplicado em sua entrada. Além disso, elimina-se o capacitor de referência da configuração anterior. A figura 4.4 ilustra a montagem não-inversora.

Figura 4.4 - Amplificador de corrente não-inversor

Nota-se que há um resistor ou resistor/capacitor de realimentação, que possui uma impedância Z . O ganho desse circuito é dado por:

$$G = 1 + \frac{Z}{Z_a} \quad (4.11)$$

O ganho é a relação do sinal de entrada e o sinal de saída. Esses são os sinais medidos pela placa de aquisição, V_{out} e V_{in} , determinados pela DFT. Logo G é um número complexo dado por:

$$G = \frac{V_{out}}{V_{in}} \quad (4.12)$$

de (4.12) em (4.11) obtemos

$$Z_a = \frac{Z}{G - 1} \quad (4.13)$$

Há dois casos a serem analisados.

Supondo $Z_a \gg Z$, o menor ganho possível é 1 e portanto há uma perda de resolução no cálculo quando Z_a varia. Isto é, mesmo grandes variações de Z_a produzem uma pequena variação no sinal de saída. Por exemplo, suponha que $Z = 100 \text{ K}\Omega$ e que $Z_a = 50 \text{ M}\Omega$. Pela equação (4.11), o ganho do circuito é de 1,002. Se uma amostra dielétrica for colocada em um forno e a temperatura variar, o valor de Z_a irá sofrer variações. Se Z_a passar a valer $10 \text{ M}\Omega$ a uma dada temperatura, o ganho será de 1,01. Nota-se então que a variação no sinal de saída é mínima, o que não é adequado para a medida.

Supondo agora que se troque o valor de Z de $100 \text{ K}\Omega$ para $10 \text{ M}\Omega$. Para a mesma situação anterior, o ganho irá variar de 1,2 a 2, o que já é uma resolução bem mais razoável. Porém, caso as amostras possuam impedâncias baixas à temperatura ambiente, como por exemplo $5 \text{ M}\Omega$, o ganho irá subir muito

rapidamente, passando do valor de saturação da placa de aquisição, necessitando assim de uma redução no valor de Z . Além disso, com essa configuração não é possível trabalhar com sinais de amplitudes elevadas para V_{in} , condição essencial para as medidas de constante dielétrica não linear.

A defasagem introduzida pelo circuito no sinal de saída (V_{out}) é baixa, porém depende fortemente do valor de Z e Z_a , mesmo o ganho sendo igual. Para obter as curvas de defasagem, foram montadas duas configurações, ambas com ganho 2. Em uma delas, Z e Z_a foram substituídos por resistores comerciais de $100\text{ K}\Omega$ e na segunda montagem, por resistores de $22\text{ K}\Omega$. A figura 4.5 ilustra as curvas de defasagem em função do ganho.

Figura 4.5 - Curvas de defasagem para o amplificador de corrente não-inversor

Essa característica é indesejável, pois se tivermos que variar Z para diminuir o ganho, a curva de correção irá variar. Assim, seria necessário conhecer a defasagem para cada valor de Z .

4.3 - Amplificador de Carga

Esse circuito é um AMP-OP montado na configuração inversora. No elo de realimentação tem-se um capacitor e um resistor, formando a impedância Z . Esta é a configuração tradicional utilizada para medidas de carga.

A figura 4.6 ilustra a montagem utilizada no presente trabalho.

Figura 4.6 - Amplificador de carga

O relê, acionado por um bit da saída digital da PCL-818HG, tem a função de evitar que a amostra adquira um nível DC durante os intervalos entre as medidas. O relê só retira o curto circuito da amostra um pouco antes do início da medida.

O capacitor C da realimentação do AMP-OP possui uma resistência parasita (R_p) interna, resistência essa que varia na razão inversa da frequência. O valor de R_p varia para cada capacitor, conforme sua construção e material empregado. Para eliminar o efeito de R_p , coloca-se um resistor de valor R em paralelo com C , de tal forma que $R \ll R_p$. Assim, o valor da resistência total será o valor do resistor R , pois a contribuição de R_p é desprezível para o valor da resistência total.

Para determinar as equações que levam à determinação da constante

dielétrica, analisa-se o circuito em termos de impedâncias, da mesma forma que foi feito no item 4.1.

O ponto de junção das duas impedâncias (entrada inversora do AMP-OP) é o ponto denominado de “terra virtual”. Nesse ponto a soma das correntes é nula, pois através da realimentação o AMP-OP retorna uma corrente de polaridade inversa, com a mesma intensidade que a corrente de entrada. Assim, temos que

$$I_1 + I_2 = 0 \quad (4.13)$$

onde I_1 é a corrente que circula por Z_a e I_2 é a corrente que circula por Z .

Podemos escrever (4.13) da seguinte forma

$$\frac{V_{in}}{Z_a} + \frac{V_{out}}{Z} = 0 \quad (4.14)$$

o que é equivalente a

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = -\frac{Z}{Z_a} \quad (4.15)$$

Lembrando que $G = V_{out}/V_{in}$, podemos escrever para o amplificador de carga que a impedância Z_a é dada por:

$$Z_a = -\frac{Z}{G} \quad (4.16)$$

Esta configuração permite uma faixa maior de operação sem alterar os valores de R ou C . Os limites de operação são determinados pelo sinal de saída, o qual não deve ser: muito pequeno (menor que mV), pois perde-se resolução na aquisição; ou muito grande (próximo a tensão de alimentação do AMP-OP), pois se perde a linearidade; ou maior que a máxima tensão de entrada da placa de aquisição (saturação).

A defasagem introduzida no sinal depende apenas do ganho, diferentemente da versão não-inversora. Assim, quando Z_a varia, como nas medidas com polímeros em função da temperatura, teremos uma variação na

defasagem introduzida pelo AMP-OP que pode ser corrigida por programação.

Esta montagem foi a utilizada no presente trabalho por ser mais adequada para a medida de constante dielétrica complexa, pelos seguintes aspectos:

- faixa maior de operação sem necessidade de troca do capacitor/resistor de referência;
- defasagem introduzida depende somente do ganho, e não dos valores dos resistores e capacitores utilizados na malha de realimentação;
- utilização de apenas um relê, para curto-circuitar a amostra, já que o capacitor de referência se descarrega através do resistor em paralelo;
- não é necessário circuitos de casamento de impedância;
- o resistor R em paralelo com o capacitor C garante a eliminação do erro relativo à resistência parasita do capacitor.

4.4 - Caracterização do Sistema Com Amplificador de Carga

Conforme discutido no capítulo 2, a defasagem na aquisição dos sinais pela placa pode ser corrigida via *software* (independe da configuração utilizada do amplificador). No entanto, tem-se que corrigir também a defasagem introduzida pelo próprio AMP-OP e seu circuito (cabos, placa circuito impresso, etc.), para quaisquer configurações. No caso do divisor de tensão, essa correção é fixa. Para o amplificador de carga, a defasagem depende do ganho e uma vez conhecida essa dependência a correção também pode ser feita via *software* sem maiores complicações.

A caracterização do sistema começa com o teste da correção da defasagem provocada pela não-simultaneidade de aquisição da placa. Para tal finalidade aplica-se o sinal do gerador nos dois canais da placa PCL-818HG. A figura 4.7 ilustra a montagem.

Figura 4.7 - Montagem utilizada na calibração da defasagem provocada pela PCL-818 HG

A partir dos sinais adquiridos pela placa calcula-se a DFT e aplica-se a correção para o sinal correspondente ao canal 1. Fazendo a relação V_{out}/V_{in} (Canal 1/Canal 0), deve-se esperar que a parte real seja unitária e a parte imaginária deve tender a zero, já que o sinal aplicado é o mesmo para os dois canais. Na prática não se consegue uma precisão absoluta e o mínimo valor obtido para a parte imaginária da relação, entre os dois sinais simultâneos, é de 1×10^{-4} .

Sabendo que esse é o limite determinado pela placa, passamos ao levantamento das curvas de defasagens dos diversos CI's, configurações e ganhos. A idéia básica é corrigir de tal forma a obter o menor valor possível para a parte imaginária da relação V_{out}/V_{in} . Foi caracterizada a relação entre defasagem e ganho de três CI's comerciais: TL-072, OPA606 e CA3140.

Os pontos das curvas foram obtidos colocando-se um resistor de $100 \text{ K}\Omega$ no lugar da impedância Z e um resistor de precisão variável no lugar da impedância Z_a . Assim, com elementos resistivos, qualquer defasagem introduzida será proveniente do CI. Variando-se o valor da resistência varia-se o ganho e consequentemente a defasagem. Se não houvesse defasagem do sinal introduzida pelo CI, o ganho, que representa a relação complexa V_{out}/V_{in} , seria um número real. Para cada valor de ganho determinou-se a correção, através da equação (2.24), atribuindo valores de modo empírico para δ , até que a parte imaginária do ganho fosse a menor possível, tornando o número complexo

praticamente um número real.

Os resultados da defasagem em função do ganho são introduzidos no programa Origin para permitir um ajuste dos resultados por curvas exponenciais. A expressão matemática ajustada foi inserida no programa de aquisição.

A figura 4.8 ilustra as curvas de defasagem. Na figura, mostra-se que a defasagem devido a placa é da ordem de $3,6^\circ$ enquanto que a defasagem do AMP-OP é importante para ganhos baixos (< 1) e altos (> 6).

Figura 4.8 - Curvas de defasagem dos CI's testados

O CI OPA-606 é um AMP-OP de instrumentação fabricado pela Burr-Brown. Ele possui a melhor das curvas da montagem amplificador de carga. Entre ganho 1 e 5,5, a defasagem provocada é praticamente fixa. Esse CI porém possui um preço ligeiramente mais elevado em comparação com os outros, além de não ser encontrado muito facilmente no mercado. O CI CA-3040 é um AMP-OP mais popular que o OPA-606, sendo mais facilmente encontrado no comércio. Sua curva é um pouco pior que o OPA-606, mas ainda sim razoável. O TL-072 é o mais popular dentre os três, e também facilmente encontrado. Esse é o CI utilizado no trabalho. Sua curva é a pior de todas, porém com o levantamento desta curva, a defasagem é facilmente corrigida no *software*, o que torna dispensável

investimento em CI's mais precisos.

Cada curva foi desmembrada em duas partes. Uma delas até o ganho 1 e a outra do ganho 1 ao ganho 5, obtendo-se duas expressões matemáticas. Durante a medida o programa calcula qual o ganho envolvido e determina qual correção a ser aplicada.

Na figura 4.9 mostra-se graficamente como a correção trabalha sobre o sinal V_{out} .

Figura 4.9 - Correção do sinal V_{out}

No item a) da figura 4.7 temos a ilustração dos sinais analógicos aplicados. No item b) da figura 4.7, são ilustrados os pontos após a digitalização da placa, porém sem correção de defasagem (dada por δ). O item c) ilustra os pontos após a correção. A correção do sinal deve incluir a defasagem da placa (não simultaneidade na aquisição) e a defasagem introduzida pelo circuito de condicionamento da amostra (AMP-OP, cabos, etc.).

4.4.1 - Aferição

A partir das defasagens passamos a analisar o desempenho do sistema. Para tal finalidade, utilizou-se resistores e capacitores de valores conhecidos ligados em

paralelo. Seus valores são determinados utilizando as equações (4.9) e (4.10).

Foram utilizados os seguintes capacitores comerciais: 47 pF, 500 pF, 1 nF, 4.7 nF, 10 nF, 20 nF, 47 nF ; e para cada um desse capacitores foram efetuadas medidas colocando-se resistores em paralelo com valores: 10 MΩ, 4.7 MΩ , 1 MΩ, 470 KΩ, 100 KΩ, 47 KΩ, além de medidas com os capacitores e resistores separadamente.

Os resultados obtidos foram comparados com medidas efetuadas com os **mesmos resistores e capacitores** no medidor de impedância HP 4284-A na frequência de 1 KHz - 1 V (esses são os parâmetros freqüentemente encontrados na literatura para medidas de constante dielétrica). Posteriormente, foram efetuadas medidas nas freqüências de 1 e 0,1 Hz, para as quais usou-se o medidor de impedância Solartron SI-1260. Saliente-se que as medidas nessas freqüências baixas são extremamente difíceis de serem efetuadas. Mesmo o medidor da Solartron, trabalhando em seu modo de maior precisão, não forneceu valores coerentes para capacitores abaixo de 500 pF em 1 Hz e capacitores abaixo de 10 nF em 0,1 Hz. Entretanto, os valores dos resistores foram determinados sempre com pequena margem de erro, em qualquer faixa de freqüência e qualquer valor de capacitor em paralelo. Nas medidas com o capacitores sem resistor em paralelo usando o equipamento da Solartron em baixas freqüências, obtivemos valores completamente incoerentes. Por exemplo: para três medidas distintas de um capacitor de 47 pF e uma freqüência de 1 Hz, a ponte Solartron nos forneceu os valores indicados na tabela 4.1, onde C corresponde à capacitância e R à resistência parasita do capacitor.

R	C
2 GΩ	- 28 pF
- 800 MΩ	- 900 pF
5 GΩ	600 pF

Tabela 4.1 - Valores obtidos com a ponte Solartron SI-1260 para um capacitor de 47 pF a 1 Hz

Para capacitores de maior valor a variação ocorre somente na determinação da resistência parasita. A tabela 4.2 ilustra os valores obtidos em três medidas distintas com um capacitor de 47 nF a 1 Hz.

R	C
5,2 GΩ	47,9 nF
597 MΩ	47,3 nF
786 MΩ	47,6 nF

Tabela 4.2- Valores obtidos com a ponte Solartron SI-1260 para um capacitor de 47 nF a 1 Hz

Portanto, os medidores de impedâncias HP e Solartron não permitiram determinar algumas capacitâncias, com um resistor em paralelo ou não, em frequências baixas. Por isso optamos por medir os valores com nosso sistema (nessas frequências) e comparar com os valores reais do capacitor e do resistor, medidos com um eletrômetro Keithley 714 e um capacitômetro Beckman Industrial DM 27XL.

As tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam resultados obtidos nas frequências de 1 KHz, 1 Hz e 0,1 Hz, respectivamente. Para facilitar a apresentação, mostra-se os desvios percentuais referidos aos valores nominais dos resistores e capacitores. Nas medidas de 1KHz, o erro percentual foi calculado em comparação com os resultados obtidos através do equipamento HP. Em medidas de 1 Hz e 0,1 Hz, tabelas 4.4 e 4.5, pelas razões expostas anteriormente, o erro percentual é calculado em comparação com os valores reais.

VALOR NOMINAL														
CAPAC =>	47pF		500pF		1nF		4.7nF		10nF		20nF		47nF	
RESISTOR	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C
10 M														
4.7 M														
1 M														
470 K														
100 K														
47 K														

Tabela 4.3 - Comparação com ponte HP a 1 KHz

VALOR NOMINAL														
CAPAC =>	47pF		500pF		1nF		4.7nF		10nF		20nF		47nF	
RESISTOR	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C
10 M														
4.7 M														
1 M														
470 K														
100 K														
47 K														

Tabela 4.4 - Comparação com valores reais a 1 Hz

VALOR NOMINAL														
CAPAC =>	47pF		500pF		1nF		4.7nF		10nF		20nF		47nF	
RESISTOR	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R	C
10 M														
4.7 M														
1 M														
470 K														
100 K														
47 K														

Tabela 4.5 - Comparação com valores reais a 0,1 Hz

4. 5 - Comentários Finais

O sistema mostrou ter uma reprodutibilidade bastante boa. Os valores mostrados nas tabelas anteriores foram obtidos de 10 medidas para cada conjunto capacitor/resistor. Na faixa de interesse (500pF a 4,7 nF a 1 KHz) foram feitas até 30 medidas para testar a reprodutibilidade e os resultados também foram excelentes, pois entre as diversas medidas de um mesmo conjunto capacitor/resistor, as diferenças nunca superam 1%. Embora nessa faixa, a tabela 4.3 mostra erros de até 5 % quando comparado com o equipamento comercial HP. Diferentemente da ponte HP, que não mede na frequência de 1 Hz, o nosso sistema mostrou também uma boa reprodutibilidade e resultados com erros menores que 2,5 % para valores de capacitância acima de 10 nF. Para medidas das resistências, conseguiu-se erros menores que 2,5 % em todo intervalo nas frequências de 1 Hz e 0,1 Hz. Aqui vale lembrar que as resistências parasitas dos capacitores nessas frequências devem ser muito altas, assim o erro introduzido por essas resistências são muito pequenos e os valores medidos dos resistores em paralelo com o capacitor são os reais.

CAPÍTULO V - APLICAÇÕES

Através das medidas de aferição, descritas no capítulo anterior, utilizando capacitores e resistores, foi possível mostrar que o sistema apresenta bons resultados em uma larga faixa de operação. Os cálculos foram feitos a partir das impedâncias Z dos dispositivos de medida. Mostrou-se que a impedância é determinada satisfatoriamente permitindo o cálculo da constante dielétrica complexa de amostras (equações 2.14 e 2.15). Neste capítulo apresenta-se resultados de medidas da constante dielétrica complexa para amostras poliméricas. Mostra-se que com adaptações do sistema, é possível realizar medidas sob campos elétricos elevados para determinar o deslocamento elétrico. Determina-se a curva de histerese dielétrica e constante dielétrica não-linear de uma amostra.

O objetivo deste capítulo é mostrar a aplicação do sistema desenvolvido em medidas com amostras dielétricas.

5.1 - Amostras

Foram utilizadas amostras de Teflon FEP, o copolímero P(VDF-TrFE) - 70/30 e o PVDF na fase β .

As amostras do copolímero, P(VDF-TrFE), foram obtidas por prensagem, a partir dos grânulos adquiridos da Atochem sob uma pressão de 20 atmosferas, a temperatura de 180° C e com resfriamento rápido em gelo, resultando em filmes

com aproximadamente $30\ \mu\text{m}$ de espessura. Eletrodos metálicos foram depositados por evaporação em ambas as faces, em uma área circular de $3\ \text{cm}^2$, como na figura 2.1 do Cap. II.

O PVDF- β , destinado às medidas sob campos elevados, foi obtido de filmes na fase α adquiridos da Bemberg, e estirados 4,5 vezes o tamanho inicial. Os filmes resultantes possuem espessura média de $15\ \mu\text{m}$, dos quais se cortam amostras circulares de aproximadamente $1\ \text{cm}^2$. Os eletrodos metálicos foram depositados por evaporação em ambas as faces no formato mostrado na figura 5.1.

Figura 5.1 - Esboço da amostra de PVDF e Teflon

A área efetiva da amostra, $4\ \text{mm}^2$, é a intersecção das duas metalizações. Para estabelecer a ligação elétrica, utilizamos fios de cobre extremamente finos e flexíveis. A conexão do fio à área metalizada foi feita com tinta de prata.

As amostras de Teflon foram cortadas de filmes de $12\ \mu\text{m}$ de espessura, adquiridos da Dupont. As destinadas a medidas sob altos campos foram metalizadas de acordo com a descrição acima para o PVDF- β e as destinadas às medidas de constante dielétrica complexa com área de $3\ \text{cm}^2$.

5.2 - Medidas de Constante Dielétrica Complexa

Foram efetuadas um total de 10 medidas para a amostra de P(VDF-TrFE) e Teflon FEP, a frequência de 1 KHz. As figuras 5.2 e 5.3 ilustram os resultados obtidos para as constantes dielétricas relativas para o copolímero.

Figura 5.2 - Medidas de ϵ'/ϵ_0 em amostra de copolímero, a 1 KHz

Figura 5.3 - Medidas de ϵ''/ϵ_0 em amostra de copolímero, a 1 KHz

As figuras 5.4 e 5.5 ilustram os resultados obtidos para amostras de Teflon FEP.

Figura 5.4 - Medidas de ϵ'/ϵ_0 em amostra de Teflon, a 1 KHz

Figura 5.5 - Medidas de ϵ''/ϵ_0 em amostra de Teflon, a 1 KHz

O valor médio com os desvios padrões obtidos para as constantes dielétricas relativas são dadas por (10 medidas):

copolímero: $\epsilon'/\epsilon_0 = 15,53 \pm 0,01$ e $\epsilon''/\epsilon_0 = 0,278 \pm 0,006$,

Teflon FEP: $\epsilon'/\epsilon_0 = 1,97 \pm 0,02$ e $\epsilon''/\epsilon_0 = 0,059 \pm 0,002$.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, sendo equivalentes aos encontrados na literatura [14]. No caso do Teflon FEP, o valor conhecido é $\epsilon'/\epsilon_0=2,04$ enquanto que para o copolímero a comparação é mais difícil, pois ϵ'/ϵ_0 depende da frequência e da temperatura (como veremos a seguir).

5.3 - Constante Dielétrica em Função da Temperatura no P(VDF-TrFE)

O estudo da relaxação dielétrica em função da temperatura fornece importantes informações sobre mudanças que ocorrem na estrutura do material, quando é aquecido.

5.3.1 - Exemplos de Resultados da Literatura

Os resultados apresentados das constantes dielétricas são para o copolímero 73/27 durante o aquecimento e o resfriamento, a frequência de 1 KHz. As figuras 5.6 e 5.7 ilustram as curvas das constantes ϵ'/ϵ_0 e ϵ''/ϵ_0 em função da temperatura obtida por Furukawa e apresentada na referência [15].

Figura 5.6 - Curva de ϵ'/ϵ_0 , em função da temperatura, encontrada na literatura (figura retirada de T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba e M. Date, *Macromolecules*, 17, 1384)

Figura 5.7 - Curva de $\varepsilon''/\varepsilon_0$ em função da temperatura, encontrada na literatura (figura retirada de T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba e M. Date, *Macromolecules*, 17, 1384)

É importante salientar que os valores obtidos dependem da forma como a amostra foi tratada termicamente. As figuras 5.8 e 5.9 são resultados extraídos de outra referência, para o copolímero 70/30, tanto no aquecimento como no resfriamento [16]

Figura 5.8 - Variação da constante dielétrica no aquecimento, em função do tratamento da amostra. (figura retirada de T. Furukawa, Y. Tajitsu, X. Zhang e G.E. Johnson, *Ferroelectrics*, 135, 401)

Figura 5.9 - Variação da constante dielétrica no resfriamento, em função do tratamento da amostra. (figura retirada de T. Furukawa, Y. Tajitsu, X. Zhang e G.E. Johnson, *Ferroelectrics*, 135, 401)

Estas figuras ilustram os aspectos típicos das curvas de constante dielétrica real e imaginária. Estes resultados servem como parâmetro de referência para nossas medidas. Saliente-se que não esperávamos obter curvas exatamente iguais a essas, pois a constante dielétrica varia com o método de preparo e o tratamento térmico sofrido pela amostra.

5.3.2 - Medidas com o Sistema

Conforme citado anteriormente, o sistema desenvolvido neste trabalho foi incorporado ao controlador de temperatura previamente construído no laboratório da FCT-UNESP [8]. Assim, o sistema resultante possibilita determinar a constante dielétrica enquanto a temperatura é variada.

As figuras 5.10 e 5.11 ilustram uma série de três medidas realizadas em função da temperatura para a amostra 70/30, com taxas de aquecimento e resfriamento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 5.10 - Curvas de ϵ'/ϵ_0 obtidas pelo sistema, em função da temperatura

Figura 5.11 - Curvas de ϵ''/ϵ_0 obtidas pelo sistema, em função da temperatura

Por comparação com os resultados das figuras 5.6 e 5.7 as curvas obtidas no primeiro ciclo de aquecimento, até a temperatura de 135° C, são similares às encontradas na literatura.

No segundo ciclo de aquecimento, a temperatura máxima foi limitada em 100 °C. Nesse ponto manteve-se a temperatura constante por cerca de 02 horas, efetuando 4 medidas das constantes dielétricas por minuto (todos os pontos são mostrados na figura). Com isso, foi possível verificar que a reprodutibilidade do sistema é muito boa.

No terceiro ciclo foi possível detectar uma alteração na curva da constante dielétrica real, ϵ'/ϵ_0 , em torno de 110° C, relacionada com o tratamento sofrido pela amostra no ciclo anterior, de acordo com os resultados obtidos com o método de calorimetria diferencial de varredura (DSC) [17].

5.4 - Medidas sob Campos Elevados: Aplicação a Polímeros Ferroelétricos

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização diferente de zero na ausência de um campo elétrico e permite a reorientação desta polarização pela aplicação de um campo elétrico adequado [9]. Todo material ferroelétrico é também piezoelétrico ou piroelétrico, isto é, apresenta a propriedade de gerar um sinal elétrico quando submetido a uma variação de tensão mecânica ou de temperatura. Conforme citado no capítulo I, esses materiais são importantes tecnologicamente, principalmente os polímeros, e daí o grande interesse em se estudar as propriedades relacionadas a ferroeletricidade. O aspecto bastante estudado é a dinâmica da reorientação dipolar pela aplicação de um campo elétrico. As principais técnicas que permitem esse estudo são: medidas de chaveamento dipolar, medidas do potencial de superfície durante polarização com triodo de corona de corrente constante e medidas de histerese ferroelétrica. A determinação da constante dielétrica não-linear,

discutida a seguir, constitui outra alternativa de estudar a polarização. A histerese e a constante dielétrica não-linear são obtidas através do mesmo procedimento experimental, isto é, utiliza a mesma metodologia com uma pequena modificação no sistema.

5.4.1 - Montagem Experimental

O sistema montado utiliza o divisor de tensão, descrito no capítulo 4, item 4.1. A figura 5.12 ilustra o diagrama de blocos da montagem e a figura 5.13 ilustra o circuito utilizado.

Figura 5.12 - Diagrama em blocos da montagem utilizada

Figura 5.13 - Circuito usado para medidas sob campos elevados

Utilizamos uma fonte Trek 610-C que nos fornece a alta tensão para as medidas. A saída do gerador é ligada à entrada da fonte e a saída desta ($0\pm 10\text{kV}$), chamada HV (*High Voltage*) é conectada na amostra. O sinal desta passa por um AMP-OP, que tem a função de casador de impedância. O canal 0 da placa de aquisição está conectado à saída de baixa voltagem da fonte, chamada LV (*Low Voltage*).

Como foi feito no caso da constante dielétrica linear, devemos aqui levantar a defasagem que a montagem produz entre os dois sinais aplicados à placa de aquisição. O AMP-OP funcionando na configuração de casador de impedâncias não introduz defasagem, como citado anteriormente no item 4.1. Por sua vez, a fonte TREK apresenta uma defasagem entre as saídas LV e HV. A medida desta defasagem foi feita de forma similar já utilizada no item 4.4. Colocou-se dois resistores nos lugares da amostra e do capacitor de referência C. Usando os elementos resistivos a defasagem introduzida será proveniente da fonte. Por este procedimento obteve-se a correção de tal modo a minimizar a parte imaginária da relação $V_{\text{out}}/V_{\text{in}}$.

O capacitor C utilizado foi de 100 nF, que em conjunto com as amostras utilizadas, forneceram na saída do divisor uma tensão adequada à leitura a ser feita pela placa.

5.4.2 - Problemas com Aplicação de Campos Elevados

Devido às altas tensões envolvidas, deve-se evitar fugas nas conexões e rupturas elétricas das amostras. Utilizou-se amostras com eletrodos de pequena área para diminuir a probabilidade de ocorrer ruptura. Outro aspecto considerado foi a isolamento elétrica do sistema. Por exemplo, a medida de histerese sempre é feita com a amostra imersa em óleo de silicone (material altamente isolante) ou em alto vácuo. No sentido de evitar as fugas elétricas, encapsulamos as amostras utilizando o seguinte

processo: sobre um material isolante (tipicamente uma folha de acetato ou um pedaço de Teflon) depositamos uma camada de silicone, colocamos a amostra sobre essa camada e cobrimos com outra camada de silicone. Após 24 horas de secagem, a amostra estava pronta para ser utilizada.

Também testamos cola de silicone comum disponível no mercado. Neste caso, as amostras foram colocadas em uma estufa durante 48 horas, a 120^o C. No entanto, o aproveitamento foi muito baixo. De cerca de 10 amostras de PVDF, somente 4 ficaram boas, e de 10 de Teflon, somente 2. Acreditamos que o problema deve ser proveniente do solvente utilizado nessas colas, que altera as características da amostra.

Para evitar que se tenham solventes agindo sobre a amostra, tentamos utilizar cola plástica a quente, do tipo aplicado com pistola. No caso do Teflon, funcionou bem, com a vantagem da secagem ser bastante rápida. Já com o PVDF, o resultado não foi bom, pois o mesmo se deformava no momento da aplicação, devido à alta temperatura (o Teflon não apresentou esse problema pois é um polímero mais estável que o PVDF).

5.4.3 - Histerese Ferroelétrica

Quando se aplica um campo elétrico cíclico (senoidal ou triangular) em um material ferroelétrico, com valor suficiente para polarizá-lo, observa-se a histerese ferroelétrica $D \times E$. Chama-se campo coercivo aquele no qual a polarização ocorre. Nos polímeros, como no PVDF, esse campo é bastante alto, da ordem de 70MV/m [6]. Como usualmente se trabalha com amostras de espessuras da ordem de 10 μ m, isso implica em dizer que a histerese é observada quando se trabalha com tensões elétricas maiores que 700 Volts.

Retomando a equação (2.8) e considerando que em materiais não-polares, como por exemplo o Teflon, não existe polarização lenta, então $P = 0$ e temos

$$D = \varepsilon E \quad (5.1)$$

Nesse ponto, devemos ressaltar que o deslocamento elétrico D corresponde à densidade superficial de carga na amostra, como mostrado no Apêndice C. Assim a medida do deslocamento elétrico corresponde simplesmente a medida de carga, pois $D = Q/A$.

A figura 5.14 ilustra o esboço de um sinal de resposta (Q) de uma amostra não-polar.

Figura 5.14 - Resposta de uma amostra não-polar

No caso de uma amostra polar, a medida em que se aumenta o valor do campo, a polarização lenta P também irá aumentar, segundo a equação (2.8). Nessa situação, o sinal da amostra é como o esboçado pela figura 5.15.

Figura 5.15 - Resposta de uma amostra polar

A partir do sinal aplicado V , podemos determinar E ($E = V/d$) e do sinal de carga, determina-se D . Fazendo o gráfico $D \times E$, obtém-se a curva da histerese.

A figura 5.16 ilustra a curva de histerese típica, onde E_c é o campo coercivo, valor no qual ocorre a máxima razão de reorientação dos dipolos, e P_r é denominada polarização remanescente. Esta é a polarização que permanece, mesmo retirando-se completamente o campo aplicado após o material ter sido polarizado.

Figura 5.16 - Esboço de histerese

5.4.4 - Medidas de Histerese

Utilizando o sistema descrito no item 5.4.1 foram efetuadas medidas em amostras de Teflon e PVDF a uma frequência de 1 KHz e com diferentes amplitudes.

Conforme a equação 5.1, D varia linearmente com E nos materiais não polares. Assim, a curva $D \times E$ não mostra a histerese tradicional. A figura 5.17 ilustra os resultados obtidos com o Teflon, demonstrando tal fato.

Figura 5.17 - Histerese de uma amostra de Teflon

Do gráfico de $D \times E$ podemos determinar a constante dielétrica ϵ através da tangente da curva ($\epsilon = D/E$) obtendo o valor $\epsilon'/\epsilon_0 = 1,94$, valor bastante próximo ao obtido no item 5.2.

No caso do PVDF, que é um material polar, não há linearidade em $D \times E$. Quando o campo aplicado excede o valor do campo coercivo, o material apresenta uma polarização reversa. A figura 5.18 ilustra as curvas de histerese para uma amostra de PVDF, medidas pelo sistema.

Figura 5.18 - Histerese de uma amostra de PVDF

Quando o valor máximo de E é menor que 20 MV/m, a relação $D \times E$ é praticamente linear. Ao se aumentar o campo (a partir de 40 MV/m), o comportamento não linear cresce rapidamente levando às curvas de histerese.

A figura 5.19 ilustra as curvas de histerese para o PVDF, encontradas na literatura [6]. A curva em destaque é a equivalente à obtida no laboratório.

Figura 5.19 - Curvas de histerese para o PVDF encontradas na literatura (figura retirada de Furukawa, T.; Nakajima, K.; Koizumi, T.; Date, M. *Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 26, n.7, 1039.)

Embora nas curvas obtidas com o sistema, a polarização está longe de atingir a saturação, fica claramente evidenciado a sua existência e sua característica é bastante similar as da literatura, obtidas nas mesmas condições.

5.4.5 - Constante Dielétrica Não-linear

A partir de considerações termodinâmicas, pode-se tratar os materiais ferroelétricos como altamente não-lineares [5,18]. Assim, o deslocamento elétrico D para um material ferroelétrico em termos do campo elétrico E é dado por:

$$D = P_0 + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \dots + \varepsilon_n E^n \quad (5.2)$$

onde P_0 é a polarização na ausência de campo elétrico e ϵ_1 é a constante dielétrica linear[6]. Os coeficientes ϵ de ordem 2, 3, ..., n definem a constante dielétrica não linear.

Quando se deseja determinar a constante dielétrica linear basta considerar o primeiro harmônico para descrever o sinal. Isso fica claro pela figura 5.14. Porém, quando a amostra apresenta uma resposta conforme indicado pela figura 5.15, são necessários harmônicos de ordens superiores para descrever o sinal. A figura 5.20 ilustra a decomposição do sinal em harmônicos [6].

Figura 5.20 - Decomposição das componentes do sinal D
(figura retirada de Furukawa, T.; Nakajima, K.; Koizumi, T.; Date, M. *Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 26, n.7, 1039)

A curva D pode ser interpretada como sendo uma somatória de várias componentes senoidais, cada qual com uma fase e amplitude, contribuindo em maior ou menor grau na formação do sinal. Assim, a resposta não-linear de um dielétrico contém componentes com várias frequências, dada por :

$$D(t) = D_0 + D_1 \cos \omega t + D_2 \cos 2\omega t + D_3 \cos 3\omega t + \dots \quad (5.3)$$

Para um campo elétrico senoidal, temos

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (5.4)$$

onde E_0 é a amplitude e ω a frequência angular.

Da equação (5.4) em (5.2) e comparando com a equação (5.3), pode-se determinar a relação entre a amplitude das componentes D_n e a amplitude do campo elétrico aplicado, conforme as equações que seguem [6].

$$D_0 = P_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 E^2 + \frac{3}{8} \varepsilon_4 E^4 + \dots \quad (5.5)$$

$$D_1 = \varepsilon_1 E + \frac{3}{4} \varepsilon_3 E^3 + \frac{10}{16} \varepsilon_5 E^5 + \dots \quad (5.6)$$

$$D_2 = \frac{1}{2} \varepsilon_2 E^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_4 E^4 + \frac{15}{32} \varepsilon_6 E^6 + \dots \quad (5.7)$$

$$D_3 = \frac{1}{4} \varepsilon_3 E^3 + \frac{5}{16} \varepsilon_5 E^5 + \frac{21}{64} \varepsilon_7 E^7 + \dots \quad (5.8)$$

Dessa forma, as constantes dielétricas não-lineares são determinadas como os coeficientes que relacionam D_n com E^n . Considerando que o deslocamento elétrico D é um número complexo, este pode ser escrito por uma expressão mais geral, dada por

$$D(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (D'_n \cos n\omega t + D''_n \sin n\omega t) \quad (5.9)$$

Os coeficientes D'_n e D''_n podem ser determinados através da DFT, conforme segue [6]

$$D'_n = \frac{2}{N} \sum_{x=0}^{N-1} D \cos\left(\frac{2\pi x n}{N_p}\right) \quad (5.10)$$

$$D''_n = -\left(\frac{2}{N} \sum_{x=0}^{N-1} D \sin\left(\frac{2\pi x n}{N_p}\right)\right) \quad (5.11)$$

onde n é a ordem desejada e D é o deslocamento elétrico, calculado por

$$D = \left(\frac{C V_{out}}{A}\right) \quad (5.12)$$

onde C é o capacitor de referência do circuito utilizado (100 nF) e A a área da amostra.

O módulo de D_n pode ser calculado a partir dos coeficientes D'_n e D''_n

$$D_n = \sqrt{(D'_n)^2 + (D''_n)^2} \quad (5.13)$$

5.4.6 - Medidas de D_n e Cálculo de ϵ_n

Foram feitas medidas de D_1 , D_2 e D_3 com amostras de PVDF e de Teflon, para testar a reprodutividade do sistema e para verificar se os resultados se mantinham estáveis, mesmo mudando de amostra.

A figura 5.21 ilustra as medidas de D_1 feitas com o PVDF. Medidas em outras amostras levaram a uma reprodutibilidade muito boa.

Figura 5.21 - Medidas de D_1 para a amostra de PVDF

De modo análogo ao feito para o Teflon no item 5.4.4, através do cálculo da tangente (D/E) podemos determinar o valor da constante dielétrica relativa linear, que resultou em um valor de 14,1. Note que esse valor é muito próximo ao calculado nos itens 5.2 e 5.3.2. No caso deste último, toma-se o valor à temperatura ambiente para comparação. A relação praticamente linear entre D_1 e E indica que o primeiro termo é dominante na equação (5.6) [6].

Na figura 5.22 são ilustradas as medidas de D_2 e D_3 para o PVDF.

Figura 5.22 - Medidas de D_2 e D_3 para a amostra de PVDF

Figura 5.23 - Curvas de deslocamento elétrico de 1ª, 2ª e 3ª ordem encontradas na literatura (figura retirada de Furukawa, T.; Nakajima, K.; Koizumi, T.; Date, M. *Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 26, n.7, 1039)

A figura 5.23 apresenta as curvas de D_1 , D_2 e D_3 encontradas na literatura para o PVDF [6]. Nesta figura, a partir de D_1 determina-se que o valor da constante dielétrica relativa linear é aproximadamente 13,5. Caso desejarmos calcular o valor da constante dielétrica relativa não-linear, devemos fazer os gráficos de $D_2 \times E^2$ e $D_3 \times E^3$.

As figuras 5.24 ilustra o primeiro caso ($D_2 \times E^2$) para as medidas com o PVDF.

Figura 5.24 - Gráfico de $D_2 \times E^2$ para a amostra de PVDF

Como a relação é praticamente linear, o primeiro termo da equação (5.7) é dominante. Assim, esta pode ser aproximada para $D_2 \cong (\epsilon_2 E^2)/2$. A partir do gráfico, podemos calcular a razão D_2/E^2 , através da tangente da reta. Então, o cálculo da constante dielétrica relativa nos fornece um valor aproximado de $\epsilon_2/\epsilon_0 = 1,9 \times 10^{-3}$, que é muito menor que ϵ_1/ϵ_0 .

Na figura 5.25 temos os gráficos de $D_3 \times E^3$ para o PVDF.

Figura 5.25 - Gráfico de $D_3 \times E^3$ para a amostra de PVDF

O cálculo de ϵ_3 / ϵ_0 pode ser realizado utilizando o mesmo procedimento adotado para ϵ_2 / ϵ_0 . Assim, determina-se para a constante dielétrica relativa um valor aproximado de $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 2,1 \times 10^{-5}$, relacionado a ϵ_3 . Como a relação é praticamente linear, o primeiro termo da equação (5.8) é dominante.

A figura 5.26 ilustra os gráficos de $D_2 \times E^2$ e $D_3 \times E^3$ encontrados na literatura [6]. Calculando a tangente de cada uma das retas, obtemos $\epsilon_2 / \epsilon_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ e $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 3,8 \times 10^{-5}$, o que concorda razoavelmente com os nossos resultados.

Figura 5.26 - Curvas de $D_2 \times E^2$ e $D_3 \times E^3$ encontradas na literatura (figura retirada de Furukawa, T.; Nakajima, K.; Koizumi, T.; Date, M. Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 26, n.7, 1039)

Na figura 5.27 são ilustradas as medidas de D_1 , feitas com o Teflon FEP.

Figura 5.27 - Medidas de D_1 para a amostra de Teflon

Neste caso, como também há linearidade entre D_1 e E , o primeiro termo da equação (5.6) é dominante. Assim, calculando a tangente podemos determinar a constante dielétrica relativa, o que resulta em um valor aproximado de 2,25, valor este próximo aos obtidos nos itens 5.2 e 5.4.4.

Figura 5.28 - Medidas de D_2 e D_3 para a amostra de Teflon

Na figura 5.28 são ilustradas as medidas de para o Teflon FEP. Note que as grandezas envolvidas são menores que no caso do PVDF. O Teflon tem um comportamento bem diferente para os termos não-lineares, ou seja, não se consegue uma reta para os gráficos de $D_2 \times E^2$ e $D_3 \times E^3$. Note também que para o Teflon FEP, os valores de D_2 e D_3 (para um determinado valor de E) é muito menor que o valor de D_1 , o que não acontece com o PVDF.

5.5 - Comentários Finais

Neste capítulo, mostramos que o sistema desenvolvido permite realizar medidas de constante dielétrica real e imaginária em amostras de polímeros com boa reprodutibilidade. Mostramos também como medir o deslocamento elétrico sob campos elevados e calcular a histerese $D \times E$ e os coeficientes não lineares ε_2 e ε_3 . Através das medidas de histerese, mostrou-se a existência da polarização ferroelétrica no PVDF e a sua inexistência no Teflon. Este fato aparece também claramente nas medidas de ε_2 e ε_3 que no PVDF, ao contrário do Teflon, são proporcionais a E^2 e E^3 respectivamente, além de apresentar valores muito maiores que as do Teflon.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um aparato de laboratório de construção simples e de baixo custo para medidas da constante dielétrica complexa. O sistema é bastante satisfatório para medidas de constante dielétrica linear a frequência de 1 KHz, apresentando resultados semelhantes àqueles obtidos em aparelhos comerciais. Utilizou-se a placa PCL-818HG de baixo custo, cujo tempo de conversão A/D é de no mínimo $10\mu\text{S}$ (100 Ksamples/Sec) e não possibilita a aquisição simultânea de dois sinais. Estas características limitam a frequência máxima de trabalho e exige o tratamento do sinal, via programa, para compensar a defasagem inerente à aquisição. A caracterização completa do circuito de condicionamento do sinal é de fundamental importância, pois este também introduz uma defasagem nos sinais que dependem da configuração, dos dispositivos usados e do ganho do circuito. No entanto esta defasagem também pode ser corrigida via programa de computador.

Além da medida da constante dielétrica linear em função da temperatura, mostrou-se que o sistema pode ser usado para medidas do deslocamento elétrico em polímeros ferroelétricos sob a aplicação de campos elétricos elevados. Pôde-se obter as curvas de histerese e os deslocamentos elétricos não lineares de segunda e terceira ordens. Os resultados também foram satisfatórios, quando comparados com os encontrados na literatura.

A medida da polarização ferroelétrica através da decomposição do sinal do deslocamento elétrico em harmônicos de ordem superior é uma possibilidade interessante para o sistema construído. Em comunicação pessoal com o Prof. Antônio Figueiredo do IFUSP, no XXI Encontro de Física da Matéria Condensada, foi sugerida a determinação da polarização ferroelétrica através da detecção

síncrona dos harmônicos com um "lock-in", como está sendo desenvolvido para uso em cristais líquidos.

Deve-se ressaltar que seria interessante utilizar uma placa que fizesse aquisições mais rápidas (da ordem de 1 Msample/seg), para aumentar o limite superior de frequência das medidas. Isto seria conveniente pois a constante dielétrica de materiais depende da frequência do sinal aplicado. Outro aspecto importante seria possibilitar a aquisição de dois canais simultâneos para minimizar os erros relacionados com a defasagem do sinal. Entretanto, demonstrou-se neste trabalho que com uma placa de baixo custo consegue-se um sistema para realizar medidas que pode ter um desempenho melhor (em algumas condições) que equipamentos da HP e da Solartron. As defasagens dos sinais foram corrigidas via programação ao invés de um projeto elaborado dos circuitos eletrônicos de medida.

APÊNDICE A

Assumindo que $f(x)$ seja uma função periódica, cujo período é 2π , a mesma pode ser representada pela série de Fourier [13]:

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) \quad (\text{A.1})$$

Esta série pode ser escrita em termos complexos, os quais simplificam os cálculos em muitos casos. Para tal finalidade, usa-se as fórmulas de Euler, dadas abaixo.

$$e^{it} = \cos t + i \sin t \quad (\text{A.2})$$

$$e^{-it} = \cos t - i \sin t \quad (\text{A.3})$$

Fazendo $t = nx$, podemos reescrever

$$e^{inx} = \cos nx + i \sin nx \quad (\text{A.4})$$

$$e^{-inx} = \cos nx - i \sin nx \quad (\text{A.5})$$

Somando os dois números e dividindo por 2, temos:

$$\cos nx = \frac{1}{2} (e^{inx} + e^{-inx}) \quad (\text{A.6})$$

Subtraindo e dividindo por 2, temos:

$$\sin nx = \frac{1}{2i} (e^{inx} - e^{-inx}) \quad (\text{A.7})$$

Substituindo (A.6) e (A.7) em (A.1) e usando que $1/i = -i$, chegamos

$$a_n \cos nx + b_n \sin nx = \frac{1}{2} (a_n - i b_n) e^{inx} + \frac{1}{2} (a_n + i b_n) e^{-inx} \quad (\text{A.8})$$

Reescrevendo então (A.1)

$$f(x) = c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (c_n e^{inx} + k_n e^{-inx}) \quad (\text{A.9})$$

com $c_0 = a_0$ e de (A.8) em (A.9) temos que:

$$c_n = \frac{1}{2} (a_n - i b_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-inx} dx \quad (\text{A.10})$$

$$k_n = \frac{1}{2} (a_n + i b_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{inx} dx \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, se introduzimos a notação $k_n = c_{-n}$, obtemos das equações (A.9), (A.10) e (A.11) a série de Fourier na forma complexa, dada abaixo

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{inx} \quad (\text{A.12})$$

onde C_n , que é chamado de coeficiente complexo de Fourier, é dado por

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-inx} dx \quad (\text{A.13})$$

Pela série de Fourier, pode-se verificar que quando um sinal está em fase com uma senóide, a sua DFT nos dará um número complexo cuja parte real é nula e a parte imaginária é a metade de sua amplitude. Quando o sinal está em fase com uma cossenóide, a DFT resultante é um número complexo cuja parte real é a metade da amplitude do sinal e sua parte imaginária é nula.

De fato, tomando como exemplo uma função $f(x)$ de apenas uma componente fundamental ($n=1$), com $f(x) = a_1 \cos x + b_1 \sin x$, temos dois casos a serem analisados:

1) $a_1 = 0$ e b_1 qualquer, teremos $f(x) = b_1 \sin x$. Neste caso

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} b_1 \sin x e^{-ix} dx = -\frac{b_1}{2} i$$

2) $a_1 =$ qualquer e $b_1 = 0$, teremos $f(x) = a_1 \cos x$. Neste caso

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} a_1 \cos x e^{-ix} dx = \frac{a_1}{2}$$

APÊNDICE B

1) Leitura dos dados da placa de aquisição

canal 0:

lb1:=port[\$308]; leitura dos 8 primeiros *bits* (endereço 308h)
hb1:=port[\$301] and 15; leitura dos 4 *bits* mais significativos (*MSB*)
valor1:=(hb1*256) + lb1; "montagem" do *byte* de 12 *bits*
valor1:= (((valor1 * (5/4096))-2.5)*2); conversão para valor em Volts
dado[i].ad1:= valor1; armazenamento no vetor

canal 1:

lb2:=port[\$310]; leitura dos 8 primeiros *bits* (endereço 310h)
hb2:=port[\$311] and 15; leitura dos 4 *bits* mais significativos (*MSB*)
valor2:=(hb2*256) + lb2; "montagem" do *byte* de 12 *bits*
valor2:= (((valor2 * (5/4096))-2.5)*2); conversão para valor em Volts
dado[i].ad2:=valor2; armazenamento no vetor

2) Programação dos contadores

PORT[\$315] := \$76; programação do contador 1, fazendo primeiro a leitura do LSB e depois do MSB do valor a ser contado, com contagem binária.

PORT[\$313] := \$32; LSB do valor
PORT[\$313] := \$00; MSB do valor } resulta em 0032_h = 50

PORT[\$315] := \$B6; programação do contador 2, fazendo primeiro a leitura do LSB e depois do MSB do valor a ser contado, com contagem binária.

PORT[\$314] := \$0A; LSB do valor
PORT[\$314] := \$00; MSB do valor } resulta em 000A_h = 10

3) Parâmetros para rotinas Advantech

```
param[0] := 0;    número da placa
param[1] := $300; endereço base da placa
param[5] := 5;    define razão de amostragem
param[6] := 20;   define razão de amostragem
```

os parâmetros [5] e [6] definem a razão de amostragem, segundo a equação:
 (frequência da base de tempo) / (param[5] . param [6])
 no nosso caso: 10.000.000 / 100 = 100.000 Hz, resultando em 100 pontos (2
 canais) para um sinal aplicado de 1 KHz.

param[7] := 0; caso utilize *trigger* externo, o valor desse parâmetro deve ser 1
 param[10] := ofs(dat); *Offset do buffer* em memória para os dados
 param[11] := seg(dat); *segmento do buffer* em memória para os dados
 param[14] := (NT*2); número de aquisições, onde NT é o número de pontos por canal
 param[15] := 0; 1º canal a ser feita a conversão
 param[16] := 1 último canal a ser feita a conversão
 param[17] := 0; faixa de trabalho dos canais ($0 = \pm 5V$)

pcl818HG(3, param[0]); inicialização do hardware

pcl818HG(4, param[0]); inicialização do A/D

pci818HG(5, param[0]); inicia as aquisições, utilizando a *FIFO*, até que o valor de **param[14]** seja alcançado.

4) Programa para constante dieléctrica complexa

```
PROGRAM LINEAR;  
{ $N+ }
```

```
uses dos, crt, graph;
```

```
CONST NT=500; {num. total de pontos}
      NC=10; {num. de ciclos}
      NP=50; {num. de pontos por ciclo}
      FREQ=1000;
      R=100690;
      C=999e-12;
```

PROCEDURE RESET;Forward:

[illegible]

dat : array[0..2500] of integer; {Conversion data buffer}

med0, med1: array [0..50] of real;

DataBuf, modcan1, modcan0, conv, ganho, area, espess: real;

{SF+}

{SL 818HGTPF}

```
{***** Inicializacao dos drivers *****}  
Procedure pcl818HG(func:integer;var param:word);external;  
{*****}
```

PROCEDURE FOURIER;

Begin

{Fourier p/ media}

for i:=0 to NP-1 do

begin

re1:=re1 + (2/NP)*(med0[i]*cos(2*pi*(i/np)));

im1:=im1 + (2/NP)*(med0[i]*sin(2*pi*(i/np)));

re2:=re2 + (2/NP)*(med1[i]*cos(2*pi*(i/np)));

im2:=im2 + (2/NP)*(med1[i]*sin(2*pi*(i/np)));

end;

im1:=-im1;

im2:=-im2;

modcan1:=(sqrt(sqr(re2) + sqr(im2))) * 2;

modcan0:=(sqrt(sqr(re1) + sqr(im1))) * 2;

ganho:=modcan1/modcan0;

if (modcan1 > 6) then

begin

clrscr;

sound(1500);delay(300);nosound;

delay(100);sound(1500);delay(300);

nosound;

gotoxy(23,13);

write('Circuito RC fora de faixa - > 6 Volts');

repeat until keypressed;

n1:=n;

end;

if (modcan1 <= 0.001) then

begin

clrscr;

sound(1500);delay(300);nosound;

delay(100);sound(1500);delay(300);

nosound;

gotoxy(23,13);

write('Circuito RC fora de faixa - < 150 mVolts');

repeat until keypressed;

```

        n1:=n;
    end;

    {***** Correcao da defasagem do canal 1 *****}

    if ganho<=1 then conv:=0.00001 else
    conv:=9.5631e-6 + (1.58e-6*(exp(-ganho/0.2591))) +
        (6.087e-7*(exp(-ganho/4.077)));

    defas:=(2*pi*conv)/((1/freq));

    re2c:=(re2*(cos(defas))) + (im2*sin(defas));
    im2c:=(-re2*(sin(defas))) + (im2*cos(defas));

    {***** Calculo de Vout/Vin *****}

    outinre:=((re2c*re1)+(im2c*im1))/((sqr(re1)+sqr(im1)));
    outinim:=((im2c*re1)-(re2c*im1))/((sqr(re1)+sqr(im1)));

    {***** Calculo de Ra e Ca *****}

    raa:=0;ra:=0;ca1:=0;ca2:=0;ca:=0;
    raa:= outinre - (outinim*r*c*2*pi*freq);
    ra:=-r*(1/raa);
    ra:=abs(ra);
    ca1:=outinim + (outinre*r*c*2*pi*freq);
    ca2:=outinre - (outinim*r*c*2*pi*freq);
    ca:=ca1/(ca2*ra*2*pi*freq);
    ca:=abs(ca);
    ramed:=rmed + ra;
    camed:=camed + ca;

    End;

    {***** Leitura do canal 0 e do canal 1 *****}

    PROCEDURE LEITURA;
    Begin

        param[0] := 0;
        param[1] := $300;
        param[5] := 5;
        param[6] := 20;
        param[7] := 0;
        param[10] := ofs(dat);
        param[11] := seg(dat);
        param[12] := 0;      { Data buffer B address, if not used,  }

```

```

param[13] := 0;      { must set to 0 }
param[14] := (NT*2);
param[15] := 0;
param[16] := 1;
param[17] := 0;

```

```

func := 3;
pcl818HG(func, param[0]);

```

```

func := 4;
pcl818HG(func, param[0]);

```

```

delay(10);
func := 5;
pcl818HG(func, param[0]);

```

```

clrscr;
j:=0; k:=0;
for i:=0 to (NP-1) do
begin
    med0[i]:=0;
    med1[i]:=0;
end;

```

```

for i := 0 to (param[14]-1) do
begin
    DataBuf := dat[i] AND $FFF;
    DataBuf:=(Databuf*(5/4096)-2.5)*2;
    if odd(i) then
    begin
        if j=50 then j:=0;
        med1[j]:=(databuf) + med1[j];
        j:=j+1;
    end
    else
    begin
        if k=50 then k:=0;
        med0[k]:=databuf + med0[k];
        k:=k+1;
    end;
end;
clrscr;
reset;

```

```

{***** Calcula Media *****)
for x:=0 to (NP-1) do
begin
    med0[x]:=med0[x]/(NC);
    med1[x]:=med1[x]/(NC);
end;

```



```

        Fourier;
    End;

PROCEDURE INICIALIZA_PCL;
var base, c_reg, value:integer;

    Begin

        base := $300;
        value := $D3;
        port[base + 9] := value; { ***** testa pcl-818hg ***** }
        c_reg := port[base + 9];
        if c_reg <> value then
            begin
                gotoxy (10,24);
                writeln ('FALHA NA VERIFICACAO PCL-818HG. ');
                exit;
            end;
        leitura;
    End;

{***** Reseta a amostra via um sinal digital *****}

PROCEDURE RESET;
    Begin
        param[0] := 0;          { Board number          }
        param[1] := $300;       { Base I/O address      }
        param[33] := ofs(dat);   { Offset of digital output data buffer A }
        param[34] := seg( dat);  { Segment of digital output data buffer A }
        param[35] := 0;         { Data buffer B address, if not used, }
        param[36] := 0;         { must set to 0.        }
        param[37] := 1;         { Digital output number  }
        param[38] := 0;         { Digital output port    }

        func := 3;
        pcl818HG(func, param[0]); { Func 3 : Hardware initialization  }

        func := 28;
        pcl818HG(func, param[0]); { Func 28 : Digital output initialization }

        dat[0] := 255;

        If (dat[0]=255) then
            begin
                func := 29;
                pcl818HG(func, param[0]); { "N" times of digital output }
            end
        else
            begin
                gotoxy(25,12);write('Error in enter digital');
                exit;
            end
        end
    End;

```

```

                                end;
                        dat[0]:=0;
End;

BEGIN
    n1:=0;ramed:=0;camed:=0;
    clrscr;

    n:=10;
    while n1 < n do
        begin
            re1:=0; im1:=0; re2:=0; im2:=0;re2c:=0;im2c:=0;
            inicializa_pcl;
            inc(n1);
        end;
    ramed:=ramed/n;
    camed:=camed/n;
    writeln;
    writeln('Capacit. Amostra: ',camed:12);
    writeln('Resist. Amostra: ',ramed:12);
    writeln;writeln('Ganho: ',ganho:2:2);
    writeln('Entre com a area: ');readln(area);
    writeln('Entre com a espessura: ');readln(espess);
    ep2:=(espess/(2*pi*freq*8.85e-12*area))*(1/ramed);
    ep1:=((espess*camed)/(8.85e-12*area));
    writeln;writeln;
    writeln('Ep. 1: ',ep1);
    writeln('Ep. 2: ',ep2);
    repeat until keypressed;
END.

```

5) Programa para deslocamento elétrico de ordens superiores

```

PROGRAM AQUIS_NLINEAR;
    {$N+}

uses dos, crt, graph;

CONST NT=500; {num. total de pontos}
      NC=10; {num. de ciclos}
      NP=50; {num. de pontos por ciclo}
      FREQ=1000;

PROCEDURE RESET;Forward;
VAR
    l, j, k, x, func, n, n1, ordem :integer;
    re1, im1, re2, im2, re2c, im2c, defas :extended;
    campo, desloc, campmed, deslocmed: extended;

```

```
param : array[0..60] of word; { If two boards installed, need to  
                                declare the second parameter array }
```

```
dat : array[0..2500] of integer; { Conversion data buffer }
```

```
med0, med1: array [0..50] of real;
```

```
DataBuf, modcan1, modcan0, ganho, conv, espess, area: real;
```

```
{ $F+ }
```

```
{ $L 818HGTPF }
```

```
{ ***** Inicializacao dos drivers ***** }
```

```
procedure pcl818HG(func:integer;var param:word);external;
```

```
PROCEDURE FOURIER;
```

```
Begin
```

```
  clrscr;
```

```
  for i:=0 to NP-1 do
```

```
    begin
```

```
      re1:=re1 + (2/NP)*(med0[i]*cos(2*pi*(i/np)));
```

```
      im1:=im1 + (2/NP)*(med0[i]*sin(2*pi*(i/np)));
```

```
      re2:=re2 + (2/NP)*(med1[i]*cos(2*pi*ordem*(i/np)));
```

```
      im2:=im2 + (2/NP)*(med1[i]*sin(2*pi*ordem*(i/np)));
```

```
    end;
```

```
  im1:=-im1;
```

```
  im2:=-im2;
```

```
  modcan0:=(sqrt(sqr(re1) + sqr(im1))) * 2;
```

```
{ ***** Correcao da defasagem do canal 1 ***** }
```

```
  conv:=0.00000343;
```

```
  defas:=(2*pi*conv)/((1/freq));
```

```
  re2c:=(re2*(cos(defas))) + (im2*sin(defas));
```

```
  im2c:=(-re2*(sin(defas))) + (im2*cos(defas));
```

```
  campo:=0; desloc:=0;
```

```
  modcan1:=(sqrt(sqr(re2c) + sqr(im2c))) * 2;
```

```
  campo:=((modcan0*1000)/espess);
```

```
  desloc:=((1e-7*modcan1)/area);
```

```
  campmed:=campmed + campo;
```

```
  deslocmed:=deslocmed + desloc;
```

```
End;
```

```
{ ***** Leitura do canal 0 e do canal 1 ***** }
```

PROCEDURE LEITURA;

Begin

```
param[0] := 0;
param[1] := $300;
param[5] := 5;
param[6] := 20;
param[7] := 0;
param[10] := ofs(dat);
param[11] := seg(dat);
param[12] := 0;      { Data buffer B address, if not used, }
param[13] := 0;      { must set to 0.                }
param[14] := (NT*2);
param[15] := 0;
param[16] := 1;
param[17] := 0;
```

```
func := 3;
pcl818HG(func, param[0]);
```

```
func := 4;
pcl818HG(func, param[0]);
```

```
delay(10);
func := 5;
pcl818HG(func, param[0]);
```

```
Sound(320);
Delay(150);
NoSound;
clrscr;
j:=0; k:=0;
for i:=0 to (NP-1) do
begin
    med0[i]:=0;
    med1[i]:=0;
end;
```

```
for i := 0 to (param[14]-1) do
begin
    DataBuf := dat[i] AND $FFF;
    DataBuf:=(Databuf*(5/4096)-2.5)*2;
    if odd(i) then
    begin
        if j=50 then j:=0;
        med1[j]:=(databuf) + med1[j];
        j:=j+1;
    end
    else
    begin
        if k=50 then k:=0;
        med0[k]:=databuf + med0[k];
    end
end;
```

```

                                k:=k+1;
                                end;
                                end;
                                clrscr;
                                reset;

{***** Calcula Media *****)
    for x:=0 to (NP-1) do
        begin
            med0[x]:=med0[x]/(NC);
            med1[x]:=med1[x]/(NC);
        end;
    Fourier;
End;

PROCEDURE INICIALIZA_PCL;
var base, c_reg, value:integer;

Begin
    base := $300;
    value := $D3;
    port[base + 9] := value; { ***** testa pcl-818hg ***** }
    c_reg := port[base + 9];
    if c_reg <> value then
        begin
            gotoxy (10,24);
            writeln ('FALHA NA VERIFICACAO PCL-818HG. ');
            exit;
        end;
    leitura;
End;

{***** Reseta a amostra via um sinal digital *****)

PROCEDURE RESET;
Begin
    param[0] := 0;      { Board number          }
    param[1] := $300;   { Base I/O address        }
    param[33] := ofs(dat); { Offset of digital output data buffer A }
    param[34] := seg( dat); { Segment of digital output data buffer A }
    param[35] := 0;     { Data buffer B address, if not used, }
    param[36] := 0;     { must set to 0.                }
    param[37] := 1;     { Digital output number        }
    param[38] := 0;     { Digital output port          }

    func := 3;
    pcl818HG(func, param[0]); { Func 3 : Hardware initialization }

    func := 28;
    pcl818HG(func, param[0]); { Func 28 : Digital output initialization }

```

```

    dat[0] := 255;

    If (dat[0]=255) then
        begin
            func := 29;
            pcl818HG(func, param[0]); { "N" times of digital output }
        end
    else
        begin
            gotoxy(25,12);write("Error in enter digital");
            exit;
        end;
    dat[0]:=0;
End;

```

```

BEGIN
    n1:=0; n:=10;campmed:=0; deslocmed:=0;
    clrscr;
    writeIn('Entre com a area: ');readln(area);
    writeIn('Entre com a espessura: ');readln(espess);
    writeIn('Entre com a ordem: ');readln(ordem);
    clrscr;
    while n1 < n do
        begin
            re1:=0; im1:=0; re2:=0; im2:=0;re2c:=0;im2c:=0;
            inicializa_pcl;
            inc(n1);
        end;
    campmed:=campmed/n;
    deslocmed:=deslocmed/n;
    writeIn;
    writeIn('Deslocamento: ',deslocmed:12);
    writeIn('Campo: ',campmed:12);
    repeat until keypressed;
END.

```

APÊNDICE C

$$J(t) = \frac{\partial D}{\partial t} + J_c \quad (\text{C.1})$$

$$\int_0^l J(x, t) dx = \int_0^l \frac{\partial D}{\partial t} dx + \int_0^l J_c dx \quad (\text{C.2})$$

$$J(t)l = \frac{d}{dt} \int_0^l D(x, t) dx + \int_0^l J_c(x, t) dx \quad (\text{C.3})$$

$$J(t) = \frac{d}{dt} \underbrace{\left(\frac{1}{l} \int_0^l D(x, t) dx \right)}_{\bar{D}(t)} + \underbrace{\frac{1}{l} \int_0^l J_c(x, t) dx}_{\bar{J}_c(t)} \quad (\text{C.4})$$

$$J(t) = \frac{d\bar{D}(t)}{dt} + \bar{J}_c(t) \quad (\text{C.5})$$

Fazendo $\bar{J}_c(t) = 0$

$$\int_0^t J(t) dt = \int_0^t \frac{d\bar{D}(t)}{dt} dt \quad (\text{C.6})$$

$$\frac{Q(t)}{A} = \bar{D}(t) \quad (\text{C.7})$$

Portanto, no texto quando referimos a D estamos de fato nos referindo ao deslocamento elétrico médio. Essa situação foi analisada para uma amostra, ilustrada abaixo, onde A é a área da metalização dos eletrodos e l a distância entre eles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - WANG, T.T.; HERBERT, J.M.; GLASS, A.M. *The Applications of Ferroelectric Polymer*. Blackie e Son Ltd, Londres, 1988.
- 2 - GALLETTI, P. M.; DE ROSSI, D. E.; DE REGGI, A. S. *Medical Applications of Piezoelectric Polymers*. Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 1988.
- 3 - ULRICH, D. R. *Nonlinear Optical Polymer Systems and Devices*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 160, p. 1-31, 1988.
- 4 - ALVES, N. *Estudo da polarização ferroelétrica no copolímero P(VDF-TrFE)*. São Carlos, 1992. Tese (Doutorado) - IFQSC, Universidade de São Paulo.
- 5 - FURUKAWA, T. *Phase Transition*, v. 18, n.143, 1989
- 6 - FURUKAWA, T.; NAKAJIMA, K.; KOIZUMI, T; DATE, M. *Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers*. Japanese Journal of Applied Physics, v. 26, n.7, p.1039-1045, 1987.
- 7 - HEILER, B.; PLOSS, B. *Dielectric Nonlinearities of P(VDF-TrFE)*. Proceedings of 8th International Symposium on Electrets, p. 662, Paris, France, 1994.
- 8 - NUBIATO, E. L.; ALVES, N. *Estudo da Dependência da Constante Dielétrica com o Tratamento Térmico em Polímeros Ferroelétricos*. s.l, s.ed. Presidente Prudente, 1997.
- 9 - KITTEL, C. *Elementary Solid State Physics: a Short Course*. John Wiley e Sons, Inc, 1962.
- 10 - COELHO, R. *Physics of Dielectrics for Engineer*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- 11 - GIACOMETTI, J.A. *Medidas Elétricas e Relaxação em Dielétricos*. s.n.t., 45 p.
- 12 - SUBBARAO, E.C.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAM, M.F.; RAGHAVAN, V.; SINGHAL, E.L.K. *Experiências de Ciência dos Materiais*. Edgard Blücher Ltda, 1973.
- 13 - KREYSZIG, E. *Advanced Engineering Mathematics*. John Wiley e Sons, Inc, 1993.
- 14 - RAPOSO, M.F.G.S.C. *Armazenamento e Transporte de Carga no Tetrafluoretileno Propileno*. Lisbor, 1994. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.