

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO COPOLÍMERO
METACRILATO COM GRUPO
LATERAL DERIVADO DO
VERMELHO DISPERSO 13**

Josmary Rodrigues Silva

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

Orientador : Prof.: Dr. José Alberto Giacometti

USP/IFSC/SBI



8-2-001244

São Carlos
1998

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Silva, Josmary Rodrigues

Estudo do copolímero metacrilato com grupo lateral derivado do vermelho disperso 13 / Josmary Rodrigues Silva. – São Carlos, 1998.

78 p.

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1. Copolímero metacrilato
 2. Propriedades elétricas
 3. Eletroóptica
- I. Título.



**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOSMARY RODRIGUES SILVA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16 DE DEZEMBRO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti/IFSC-USP

Dra. Débora Terezia Balogh/IFSC-USP

Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho/UFSCar

*"Nasce a fonte cantando,
A borbulhar...
De início era fio pobre
de água mansa,
Mas, porque espera,
serve e não descansa,
Desce ao bojo do Rio
E acha a glória do mar!..."*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que dispensam qualquer
agradecimento ou adjetivo, e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **José Alberto Giacometti** pela paciência na orientação, e incentivo.

À Dra. **Débora Balogh** pelos ensinamentos em química e assistência sempre constante, sem as quais este trabalho não se realizaria.

Ao **Paulo Ribeiro**, pelo auxílio nas medidas eletroópticas.

Aos técnicos **Níbio, Bertho e Ademir** pelo notável auxílio e profissionalismo.

Aos colegas de grupo pelo apoio no início e durante meu mestrado, principalmente ao **Mauro e Totó**.

Aos amigos **Vanusa, Cristiane, Renato Coêlho** pelo companheirismo.

À **Luciara** pela amizade e por ser nosso “helicóptero”.

Ao grande amigo **Arilson**, que formou comigo e o grande **Eduardo** uma parceria que veio desde a graduação e que até agora rendeu muitas alegrias, confiança e dois mestrados na USP.

À **Nara Cristina** (O Môm de minha vida) por estar do meu lado nas piores horas de minha vida e por me levantar quando vislumbrava a derrota e a renúncia do que acreditava. Agradeço à você, **Nara !** Pelo grande amor que nos faz crescer.

Aos meus pais **José e Maria** pelo grande incentivo, minhas irmãs **Rosa e Yolanda** e aos irmãos **Lindon e Lindomar** (o último pela demonstração de afeto mesmo que sem palavras).

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Conceitos básicos da não-linearidade.....	3
1.2. O efeito eletroóptico	5
1.3. Sistemas poliméricos ópticos não-lineares	6
1.4. Métodos de caracterização de materiais ONL	8
1.4.1. Caracterização química, estrutural e térmica	8
1.4.2. Caracterização elétrica	9
1.4.3. Caracterização óptica não-linear	10
1.5. Objetivos do trabalho	11
2. SISTEMAS POLIMÉRICOS COM GRUPOS LATERAIS MOLECULARES ONL LIGADOS À CADEIA (SGL)	13
2.1. Estabilidade térmica e temporal	13
2.2. Modelos de relaxação	16
2.2.1. Relaxação em função do tempo	17
2.2.2. Relaxação em função da temperatura	19
2.3. Propriedades de sistemas SGL derivados de poli(metacrilato de metila)	19

2.4. Polímeros SGL com outras bases poliméricas	23
2.5. Medidas elétricas em sistemas SGL	28
2.6. Discussão sobre a revisão bibliográfica	28
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS ELÉTRICAS E DO COEFICIENTE ELETROÓPTICO	30
3.1 – Medidas elétricas	30
3.1.1 – Corrente de despolarização estimulada termicamente (CDET)	30
3.1.2 – Medidas da corrente de condução elétrica	33
3.1.3 – Descrição da montagem experimental para medidas elétricas	33
3.2 – Medida do coeficiente eletroóptico	36
3.3 – Preparação das amostras	38
4.SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COPOLÍMERO SGL	39
4.1. Copolimerização	39
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho	41
4.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
4.4. Determinação do conteúdo de unidades moleculares repetitivas ONL presentes no SGL	44
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	47
5.1. Condução elétrica no copolimérico SGL MMA-DR13	48
5.1.1. Influência dos eletrodos	48
5.1.2 Influência da polaridade do campo elétrico	49
5.1.3. Influência da atmosfera de medida	51
5.1.4. curvas características J versus E – eletrodos de Al	53
5.1.5. Comentários gerais sobre a condução no MMA-DR13 ...	54
5.2. Medidas de correntes de despolarização estimuladas termicamente (CDET)	55

5.2.1. Determinação dos parâmetros da amostra usando medidas de CDET	57
5.2.2 – Influência do substrato	57
5.2.3. Influência das condições de polarização	60
5.2.3.1 Efeito do campo de polarização	60
5.2.4. Efeito do campo de polarização no segundo pico	63
5.2.5 – comparação entre os termogramas de CDET do sistema grupo lateral MMA-DR13 com diferentes concentrações de moléculas ONL	65
5.3. Medidas do coeficiente eletroóptico	67
5.3.1. Influência do campo de polarização	68
5.3.2. Influência da temperatura de polarização	69
5.4 – estudo do segundo pico de relaxação pela técnica de limpeza de picos e medida do coeficiente eletroóptico	70
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Fig.1.1 - Sistemas poliméricos: (a) hóspede-hospedeiro (SHH), (b) grupo ONL na cadeia principal (SGH) e (c) grupo lateral ligado à cadeia principal (SGL)	7
Fig.1.2 - (a) Moléculas ONL livres; (b) Moléculas ONL ligadas à cadeia; (c) Unidades mesogênicas como moléculas ONL	7
Fig.2.1 - Decaimento do coeficiente eletroóptico com a temperatura para dois sistemas	15
Fig.2.2 - Decaimento do coeficiente de segundo harmônico d_{33} em função do tempo para dois sistemas poliméricos distintos à temperatura ambiente	15
Fig.2.3 - Estrutura química do copolímero metacrílico formado por PMMA/DR1	20
Fig.2.4 - Estrutura química do MMA/DR1	21
Fig.2.5 - Estruturas químicas do poli(metil metacrilato)(PMMA) e diglicidil bis- fenol A com grupos laterais de nitroamino tolano(NAT).....	22
Fig.2.6 - (a) Estruturas químicas dos copolímeros DANS/MMA e (b) DCVHT/MMA.....	23
Fig.2.7 - Estrutura química do PPNA	24
Fig.2.8 - Fórmulas estruturais : (a) P-4VP; (b) MO_3NOS	25
Fig.2.9 - Estrutura química do SGL DR1-P(MA-P).....	26
Fig.2.10 - Estrutura química do polímero carbazola-tricianovinil-carbazola (PVK- TCVK) (a) Forma metacrílica; (b) forma acrílica.....	27
Fig.2.11 - Estrutura química do SGL baseado em poli-imida.....	27
Fig.3.1 - Configuração de medida em curto circuito ou sob tensão aplicada, A é o amperímetro e V a fonte de tensão.....	32
Fig.3.2 - Diagrama esquemático do procedimento experimental na técnica CDET: (a) campo elétrico versus tempo; (b) temperatura versus tempo e (c) corrente elétrica versus tempo.....	32

Fig.3.3 - Ilustração da estufa para o CDET.....	34
Fig.3.4 - Cúpula da estufa mostrando as resistências de aquecimento	34
Fig.3.5 - Base da estufa contendo o suporte para amostra e os eletrodos entre os quais a amostra é colocada.....	35
Fig.3.6 - Diagrama em blocos do sistema elétrico de medidas	35
Fig.3.7 - Montagem experimental utilizada para medir o coeficiente eletroóptico - interferômetro de Mach-Zehnder.....	37
Fig.3.8 - Contato feito com tinta prata.....	38
Fig.4.1 - Estruturas químicas do corante DR13, monômero MMA-DR13, monômero MMA e copolímero MMA-DR13 (SGL).....	40
Fig.4.2 - Comparação de espectros de FTIR de amostras de PMMA, do copolímero SGL e do monômero MMA-DR13.....	41
Fig.4.3 - Termogramas DSC para o PMMA, copolímero MMA-DR13(4,8%) e MMA-DR13(49%).....	43
Fig.4.4 - Espectro na região do UV-Vísivel do DR13 em solução de DMF.....	44
Fig.4.5 - Curva de calibração para determinação de unidades moleculares repetitivas ONL.....	45
Fig.5.1 - Curvas J-E para os substratos de vidro/ITO e alumínio, com polaridade positiva em temperaturas ambiente e 353 K.....	49
Fig.5.2 -.Curvas J-E do MMA-DR13 usando como substrato o ITO para diferentes polaridades e temperaturas.....	50
Fig.5.3 -.Curvas J-E do MMA-DR13 usando como substrato o Al para diferentes temperaturas e atmosferas.....	52
Fig.5.4 - Características J-E em atmosfera de ar, polaridade positiva e diferentes temperaturas.....	54
Fig.5.5 - Termogramas de CDET para diferentes substratos. $E_p = 10\text{MV/m}$; $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$; $\beta = 1,5\text{K/min}$	58
Fig. 5.6 - Influência do tipo de substrato nos espectros de CDET. $E_p = 10$ MV/m ; $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$; $\beta = 1,5\text{K/min}$	59

Fig. 5.7 - Influência do campo de polarização nos espectros de CDET para o vidro/ITO. $E_p = 10\text{MV/m}$; $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$; $\beta = 1,5\text{K/min}$	61
Fig.5.8 - Influência do campo de polarização nas curvas CDET para o substrato Alumínio, $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$; $\beta = 1.5\text{K/min}$	62
Fig.5.9 - Carga de polarização liberada em função do campo elétrico de polarização para o substrato vidro/ITO e Al.....	63
Fig.5.10 - Dependência do segundo pico de relaxação com o campo de polarização. $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$. $\beta = 1.5\text{K/min}$	64
Fig.5.11 - Comparação de espectros de corrente CDET. $E_p = 5\text{MV/m}$; $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{ min}$. $\beta = 1,5\text{K/min}$	66
Fig.5.12 - Dependência do coeficiente eletroóptico com o campo elétrico de polarização. $T_p = 373\text{ K}$, $t_p = 10\text{min}$	69
Fig.5.13 - Dependência do coeficiente eletroóptico com a temperatura de polarização T_p	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados ópticos não-lineares e eletroópticos para materiais tipo SGL.....	27
Tabela 4.1 - Dados utilizados para a construção da curva de calibração....	45
Tabela 5.1 - Parâmetros do primeiro pico usando amostras em substratos de Alumínio evidro/ITO.....	62
Tabela 5.2 - Parâmetros do segundo pico de relaxação.....	65
Tabela 5.3 - Parâmetros dos espectros de CDET para dois materiais diferentes.....	66

RESUMO

Materiais poliméricos podem exibir propriedades ópticas não-lineares (ONL), o que motiva hoje em dia, muitas pesquisas para sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Neste trabalho descreve-se a preparação do copolímero do tipo grupo lateral ("side-chain") formado pelos monômeros metacrilato de metila (MMA) e monômeros metacrilato de metila ligado a molécula disperso vermelho 13 (MMA-DR13). Como a atividade óptica não-linear de segunda ordem dos materiais poliméricos está diretamente ligada a sua polarização elétrica dipolar (alinhamento de dipolos), o presente trabalho investiga as propriedades do copolímero MMA-DR13 através de medidas de condução elétrica, correntes de despolarização estimuladas termicamente (CDET) e medidas eletroópticas. As medidas de condução elétrica feitas a diferentes temperaturas mostraram ser dependentes do tipo substratos/eletrodos, da polaridade de tensão e atmosferas na qual foram realizadas as medidas. Nas medidas de CDET observou-se que aparecem mais de um pico de corrente em função da temperatura. As medidas do coeficiente eletroóptico r_{13} foram feitas em função da temperatura e do campo de polarização das amostras. Das medidas de r_{13} e de medidas de CDET conclui-se que o primeiro pico de corrente é associado a desorientação dipolar do grupo ONL. A falta de familiaridade com o copolímero MMA-DR13 e a dificuldade de se obter medidas com boa reprodutibilidade tornou difícil a sua caracterização deixando ainda vários aspectos não bem compreendidos.

ABSTRACT

Polymeric materials with nonlinear optical properties are attracting attention because of the interest of its application to NLO devices. In this work the side-chain copolymer MMA-DR13 having methyl methacrylate monomer (MMA) and a monomer of methyl methacrylate attached to the disperse red 13 (MMA-DR13) was prepared. Since the optical nonlinear activity is related with dipolar electrical polarization the properties of MMA-DR13 copolymer was investigated by means of electric conduction measurements, thermally stimulated depolarization current (CDET) and electro-optical measurements. The dependence of the electro-optic coefficient, r_{13} , on temperature and polarization field of samples were investigated. From the measurements it was found that the electric conduction on samples depends on the electrodes, voltage polarity and on measurement environment. Measurements of r_{13} and CDET allowed to conclude that the first peak of current is related to dipolar relaxation of the DR13 groups. The inexperience on handling the MMA-DR13 copolymer and the difficulty to obtain reproducible results impaired the characterization of the MMA-DR13 copolymer.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A busca de materiais mais eficazes e de baixo custo têm sido motivo de intensa pesquisa e, neste contexto, os polímeros tem recebido bastante atenção. As propriedades ópticas não-lineares (ONL) desses materiais é foco de vários estudos nos últimos anos, tanto do ponto de vista experimental, teórico e tecnológico^[1,2]. A grande potencialidade dos polímeros são as aplicações em dispositivos para optoeletrônica integrada, por exemplo, moduladores ópticos^[3] e chaves eletroópticas^[4]. Apesar dos intensos estudos dos polímeros, a aplicação para fins comerciais é ainda muito tímida, mas as pesquisas continuam buscando a otimização dos materiais.

A obtenção de materiais com propriedades não-lineares pode ser feita por várias técnicas. Uma delas é o crescimento de cristais de materiais que possuem moléculas ONL no volume, conseguindo-se cristais inorgânicos e orgânicos com grandes não-linearidades e de elevada estabilidade térmica e temporal, mas, com elevado custo. Uma alternativa mais atraente tecnologicamente e comercialmente, são os materiais poliméricos orgânicos no qual faz-se à incorporação de moléculas ONL com razoável facilidade. A facilidade de preparação de filmes finos é outra vantagem de se trabalhar com sistemas poliméricos. Soluções poliméricas viscosas podem ser espalhadas como filmes finos em diferentes substratos por técnicas como espalhamento por centrifugação, espalhamento sobre substratos com lâminas, mergulhando-se o substrato na solução, etc.

Atualmente são estudados muitos materiais orgânicos e inorgânicos para aplicação em óptica não-linear. Alguns materiais utilizados são: niobato de lítio

(LiNbO₃), titanato de bário (BaTiO₃), niobato de potássio (KNbO₃), 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM), 2-ciclooctilamino-5-nitropiridina (COANP) e 4'-nitrobenzilidina-3-acetamino-4-metoxianilina (MNBA). Os três primeiros formam cristais inorgânicos e os últimos orgânicos. A escolha desses materiais é determinada pelas exigências de operação do dispositivo, pois, cada material guarda características distintas. Outro fator que leva à pesquisa de materiais orgânicos é a possibilidade de fabricar dispositivos que trabalhem em condições não possíveis de se conseguir com materiais inorgânicos, isso porque nesses materiais há uma dispersão muito grande da atividade eletroóptica em altas frequências (MHz) de campo de modulação. Em moduladores eletroópticos de banda larga exige-se uma resposta plana da não-linearidade, a qual é conseguida com o uso de cristais orgânicos. A aplicação tecnológica de materiais poliméricos é mais viável economicamente que os inorgânicos, explicando a razão do interesse e sua popularidade.

Os materiais poliméricos ONL podem ter várias estruturas e morfologias moleculares as quais chamamos de sistemas poliméricos. Uma característica essencial para um sistema polimérico possuir atividade óptica não-linear de segunda ordem é não possuir centro de simetria, isso significa que o material precisa ter dipolos (moléculas ONL) alinhados. Essa imposição é um dos problemas que devem ser resolvidos para se obter um material ONL. A condição de ausência de centro de simetria na estrutura polimérica é obtida por meio da polarização sob campo elétrico, que leva ao alinhamento das moléculas não-lineares. Entretanto, a ordem polar induzida pelo campo tende a decair com o tempo quando o campo é retirado, ou seja, pode haver um decaimento da atividade óptica não-linear, especialmente em altas temperaturas (este assunto será discutido no próximo capítulo). Portanto, as características essenciais para

polímeros ONL são possuir grande não-linearidade e estabilidade térmica e temporal^[5,6], as quais devem ser conservadas sob as condições de uso.

O uso de grupos químicos polares com diferentes afinidades eletrônicas, em extremidades opostas de uma molécula com elétrons- π conjugados, pode levar a molécula a apresentar um dipolo induzido. Os efeitos não lineares aparecem quando esse dipolo é submetido a um campo elétrico óptico existente, por exemplo, em um feixe de laser^[7,8]. A magnitude do momento de dipolo e conseqüentemente a sua não-linearidade, são determinadas pela escolha dos grupos polares utilizados na substituição, durante a preparação da molécula ONL. Outros fatores podem influenciar na não-linearidade fornecida por uma molécula ONL tais como a sua geometria (moléculas mais planas permitem melhor transição eletrônica) e comprimento da “ponte” de elétrons- π entre os grupos polares aceitadores e doadores de elétrons.

1.1 - CONCEITOS BÁSICOS DA NÃO-LINEARIDADE ÓPTICA

Quando a luz a passa através de uma substância, o campo elétrico associado com a onda eletromagnética (campo óptico) causa uma redistribuição dos elétrons ligados fracamente (elétrons- π) nas vizinhanças dos núcleos atômicos^[9]. O deslocamento da densidade de carga negativa em relação aos núcleos dá origem à criação de um momento de dipolo de transição que oscila com o campo. Se o campo óptico possuir uma amplitude suficientemente grande o dipolo induzido pode oscilar em diferentes freqüências, além da fundamental do campo, atuando como uma fonte de radiação secundária, a qual poderá também interagir com a onda primária gerando uma diversidade de efeitos ópticos.

Para pequenos valores do campo elétrico óptico E , a polarização induzida pode ser dada por

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (1.1)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo e $\chi^{(1)}$ a suscetibilidade elétrica linear que é um tensor para materiais não isotrópicos. A expressão que relaciona o índice de refração n do material com a suscetibilidade χ é dada por

$$n^2 = 1 + \chi_{ij}^{(1)} \quad (1.2)$$

Quando o campo elétrico for muito grande uma aproximação adequada para a eq.(1.1) é uma série de potências:

$$P_i = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (1.3)$$

onde I, J, K,L representam os eixos do sistema de coordenadas. A dependência do índice de refração em relação a χ também deve ser modificada para

$$n^2 = 1 + \chi_{ij}^{(1)} + \chi_{ijk}^{(2)} E_j + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k + \dots \quad (1.4)$$

Similarmente à polarização macroscópica dada pela eq.(1.3), o momento de dipolo molecular induzido pode também ser escrito como uma série de potências do campo elétrico, fornecendo

$$p_i = \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \dots, \quad (1.5)$$

de F_m é o campo elétrico local, μ_i é o momento de dipolo molecular no estado fundamental, α_{ij} a polarizabilidade linear e β_{ijk} a hiperpolarizabilidade da molécula. Se as unidades moleculares não interagirem fortemente, a polarizabilidade microscópica pode ser relacionada com a polarização macroscópica pela média termodinâmica dos momentos dipolares:

$$P_i = N \langle p_i \rangle \quad (1.6)$$

onde N é a concentração de moléculas. Este modelo simples é denominado de gás orientado e, então, medidas macroscópicas podem ser usadas para determinar as propriedades microscópicas.

A eq. (1.3) descreve uma série de fenômenos não-lineares, dentre os mais importantes estão: efeito eletroóptico, geração de harmônicos, soma e subtração de frequências, etc. Os fenômenos de segunda ordem, que estão relacionados à suscetibilidade elétrica de segunda ordem, não ocorrem em materiais com centro de simetria, pois as condições de simetria^[10] do meio levam a um termo quadrático da suscetibilidade com valor nulo^[11].

1.2 - O EFEITO ELETROÓPTICO

O índice de refração nos meios anisotrópicos depende da direção de propagação da luz, enquanto que num meio isotrópico o índice de refração é o mesmo em todas as direções. A variação do índice de refração com o campo E em materiais anisotrópicos ONL é dada pela equação:

$$\Delta \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) = r_{ijk} E_k \quad (1.7)$$

onde n_{ij} é o índice de refração do meio, E_k é o campo elétrico externo aplicado e r_{ijk} é o coeficiente eletroóptico que pode ser escrito como r_{ij} devido a sua simetria. Esse tensor é de 3ª ordem e a forma da matriz dos coeficientes r_{ij} depende da simetria particular do meio. Os materiais poliméricos que contém moléculas polares orientadas pertencem ao grupo pontual ∞mm .

Em materiais eletroópticos lineares, um campo estático aplicado ao material provoca a modificação do seu índice de refração (eq. 1.7). Isso implica numa

mudança da fase, Φ , do campo óptico proporcionalmente à tensão estática V_m aplicada. A mudança de fase $\Delta\Phi$ é dada por ^[12]

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \frac{\pi n^3 r_{ijk} l V_m}{\lambda_0 d}, \quad (i, j, k, m = 0, 1, 2, 3) \quad (1.8)$$

onde l é a espessura da amostra, d é a separação entre eletrodos (se a configuração for de placas paralelas $d = l$), λ_0 é o comprimento de onda da luz, n é o índice de refração e r_{ijk} é a componente do tensor coeficiente eletroóptico, o qual fornece a medida da variação dos índices de refração segundo as direções i e j , quando se aplica um campo elétrico segundo o eixo k .

1.3 - SISTEMAS POLIMÉRICOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES

Para a obtenção de sistemas poliméricos ópticos não-lineares é necessário que o sistema possua moléculas não-lineares. Para esse fim existem inúmeras moléculas ONL sintetizadas e disponíveis no mercado; exemplos são: 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS), 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-4'-nitroazobenzeno (vermelho disperso 1, DR1) e 2-hidroxietil-etil)amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno) (vermelho disperso 13, DR13). Cada molécula possui momento de dipolo permanente assim como momentos associados às polarizabilidades dos dipolos (momento de dipolos de transição eletrônica).

A incorporação de moléculas ONL em polímeros pode ser feita das seguintes formas: misturando as moléculas à uma matriz polimérica (SHH) ^[1]; ligando-as lateralmente à cadeia principal (SGL) ^[6], incorporando-as à cadeia principal (SGC) ^[13]. Temos ainda os sistemas entrecruzados no qual as cadeias são ligadas entre si pela molécula ONL ou pela cadeia principal. A fig.1.1 mostra esquematicamente as três principais classes de polímeros ONL. Outra classe de

sistema muito estudada atualmente é o tipo cristal líquido (mesogênico). A fig.1.2 mostra um possível arranjo de unidades mesogênicas. Esse tipo de sistema é muito interessante pelo aumento da ordem polar devido ao alinhamento espontâneo de dipolos. Os grupos mesogênicos além de servirem de guia para o alinhamento das moléculas ONL também podem ser intrinsecamente não-lineares.

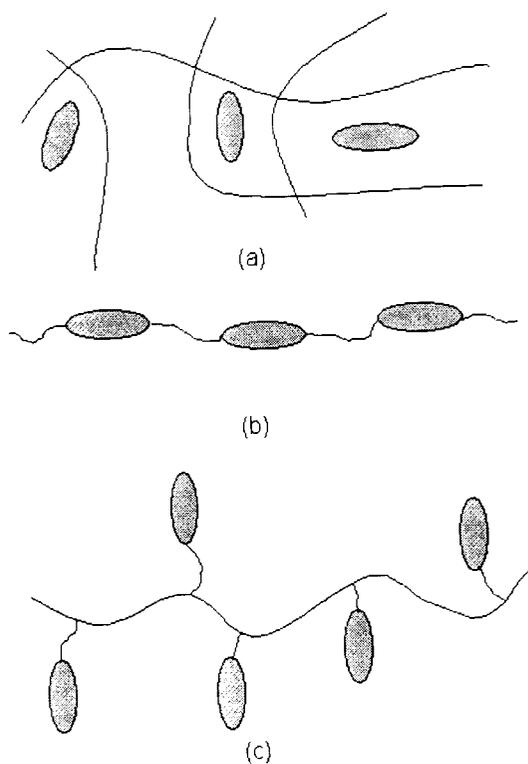


Fig.1.1 - Sistemas poliméricos: (a) hospede-hospedeiro (SHH), (b) grupo ONL na cadeia principal (SGH) e (c) grupo lateral ligado à cadeia principal (SGL).

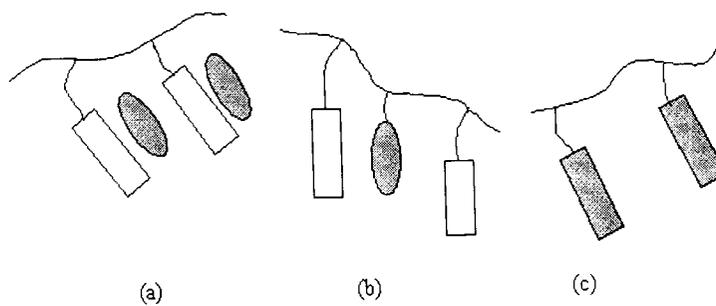


Fig.1.2 - (a) Moléculas ONL livres; (b) Moléculas ONL ligadas à cadeia; (c) Unidades mesogênicas como moléculas ONL.

Um problema que surge nos sistemas SHH é baixa solubilidade das moléculas hóspedes que só permite um moderado nível de dopagem (2% para o poliestireno). Nos sistemas com grupos laterais, as moléculas ONL são quimicamente ligadas à cadeia e não apresentam esse problema.

1.4 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ONL

A caracterização de materiais poliméricos é importante para saber qual as propriedades do material. Há uma variedade de técnicas de caracterização que podemos dispor e uma abordagem rápida de métodos utilizados em materiais ONL é descrita nos itens seguintes.

1.4.1 - Caracterização química, estrutural e térmica

A identificação química dos materiais ONL pode ser feita pelos espectros de ultravioleta visível e na região do infravermelho. Essas duas técnicas são largamente utilizadas por serem meios rápidos para a identificação da estrutura química de compostos. As características estruturais dos materiais podem ser determinadas por difração de raios-X, onde se pode ver uma banda alargada para os polímeros amorfos e picos correspondentes as estruturas das regiões cristalinas. Outra técnica utilizada para caracterização morfológica é a microscopia eletrônica por varredura (MEV). Por essa técnica pode-se obter imagens tridimensionais da superfície do polímero.

A caracterização pelo método de calorimetria diferencial de varredura, DSC (Differential Scanning Calorimetry) é outra técnica bastante difundida para a análise térmica tanto em polímeros quanto em outros materiais. O princípio dessa técnica é a medida da diferença de fluxo de calor entre uma referência e a amostra

analisada, quando são submetidas a um aquecimento. Ela é muito utilizada para determinar transições de fase, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão da parte cristalina e temperatura de cristalização e também para analisar reações químicas.

1.4.2 – Caracterização elétrica

Polímeros com propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem têm dipolos elétricos orientados (moléculas ONL) e, portanto, polarização elétrica. Dessa forma, pode-se aplicar os mesmos métodos usados em estudo de dielétricos para investigá-los. Saliente-se que as propriedades elétricas dos polímeros ONL, baixa condução elétrica e existência de dipolos são fundamentais para se polarizar eletricamente o filme.

Um tipo de caracterização elétrica bastante utilizado é o método da medida da corrente de despolarização estimulada termicamente, que abreviaremos aqui por CDET. Essa corrente pode surgir de vários processos como a desorientação de dipolos e liberação de cargas aprisionadas em armadilhas (elétrons/buracos) e sítios aprisionadores (íons). Para haver desorientação de dipolos ou liberação de cargas aprisionadas, é necessário que haja fornecimento de energia térmica para o sistema. Como a polarização/ou carga aprisionada decai ou é liberada com o aumento da temperatura e tem um valor finito o processo dá origem a um máximo na curva da corrente elétrica medida em função da temperatura. A partir da curva (termograma) pode-se obter informações sobre o processo termicamente ativado.

Uma técnica bastante utilizada para o estudo do processo de orientação é a descarga corona. Ela é bastante utilizada para polarização dos materiais ONL^[4,5,6]. A descarga corona é uma ruptura elétrica parcial do ar ou outros gases localizados

perto da região pontiaguda de uma ponta metálica sujeita a alto potencial elétrico. As moléculas ionizadas são depositadas na superfície do filme por atração eletrostática e geram um potencial sobre a amostra que depende características do sistema e da condução elétrica do filme. Dependendo da polaridade da tensão aplicada o filme carregará com espécies positivas ou negativas. Com a descarga corona consegue-se obter altos campos de polarização, bem maiores do que no caso da configuração com a amostra colocada entre eletrodos e submetida a uma diferença de potencial elétrico (configuração "sandwich"). Na técnica de corona, a amostra é geralmente polarizada sem eletrodos e as eventuais rupturas elétricas são localizadas, razão pela qual se atinge campos elétricos muito mais elevados.

1.4.3 - Caracterização óptica não-linear

A caracterização dos materiais ONL é feita, na maioria dos casos, por meio de medidas do coeficiente de geração de segundo harmônico (SHG)^[15], pela técnica de Z-Scan^[16] e medida de coeficiente eletroóptico^[17]. O coeficiente de geração do segundo harmônico, d , é usualmente medido por meio da técnica de Maker-Fringe. No caso de medidas eletroópticas, pode-se medir o coeficiente eletroóptico, r , através de experimentos guia de onda ou por métodos interferométricos^[18] como, por exemplo, o interferômetro de Mach-Zehnder^[19].

No caso de efeito eletroóptico puramente eletrônico, o coeficiente de geração de segundo harmônico e o coeficiente eletroóptico podem, geralmente, ser relacionados por,

$$r \approx -\frac{4d}{n^4} \quad (1.9)$$

onde n é o índice de refração. Devido a anisotropia dos materiais ONL, o coeficiente eletroóptico e o coeficiente de geração de segundo harmônico são grandezas representadas convenientemente por tensores, ou seja, r_{ijk} e d_{ijk} .

Na determinação do coeficiente eletroóptico é necessário o conhecimento do índice de refração do material e, além disso, aplicar uma tensão de modulação no mesmo. A aplicação da tensão é inconveniente, pois, não permite a realização de medidas simultâneas ao processo de polarização elétrica da amostra.

1.5 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para a sistematização de resultados conhecidos na literatura para materiais ópticos não-lineares de segunda ordem e, além disso, visa a buscar a compreensão dos fenômenos elétricos e eletroópticos de um sistema polimérico com grupo lateral, SGL.

Inicialmente será apresentado um resumo do desenvolvimento das pesquisas para sistemas poliméricos do tipo SGL, mostrando alguns dos tipos de sistemas SGL que tem sido utilizados, comparação da atividade eletroóptica para diferentes materiais, estabilidade da atividade, medidas elétricas, etc.

No estudo experimental foram utilizadas medidas de condução elétrica, de correntes de despolarização estimuladas termicamente (CDET) e do coeficiente eletroóptico. O coeficiente eletroóptico foi medido por um interferômetro de Mach-Zehnder. Para as medidas utilizou-se o sistema polimérico composto dos monômeros: metacrilato de metila (MMA) e a molécula disperso vermelho 13 ligada ao metacrilato de metila (MMA-DR13). Uma das razões da escolha deste copolímero foi a facilidade de sua obtenção a partir de materiais disponíveis comercialmente.

A principal motivação deste trabalho foi a importância que as características elétricas tem para se obter efeitos ONL de segunda ordem, e o fato de que na literatura medidas elétricas com polímeros para ONL são praticamente inexistentes.

CAPÍTULO 2

SISTEMAS POLIMÉRICOS COM GRUPOS LATERAIS MOLECULARES ONL LIGADOS À CADEIA (SGL)

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica de sistemas poliméricos funcionalizados com um grupo lateral (SGL) similares ao copolímero MMA-DR13 utilizado em nosso trabalho. Com isso pretende-se contribuir para a sistematização de informações sobre o estudo de materiais poliméricos utilizados em aplicações de óptica não-linear.

Um sistema polimérico SGL, como o próprio nome sugere, é um material formado por grupos moleculares ligados lateralmente à cadeia principal por ligações covalentes. Em comparação ao sistema hóspede-hospedeiro (sistema com moléculas não-lineares livres), a incorporação de grupos ONL lateralmente à cadeia polimérica faz com que o sistema polimérico SGL tenha uma maior estabilidade orientacional. A concentração de dopantes no sistema SGL pode ser muitas vezes maior que a concentração conseguida em sistemas hóspede-hospedeiro, no qual ocorre a agregação de moléculas ONL para altas concentrações. A possibilidade de se ter uma elevada concentração de moléculas não-lineares propicia uma grande atividade óptica não-linear o que torna os materiais tipo SGL atrativos para aplicações tecnológicas.

2.1 – ESTABILIDADE TÉRMICA E TEMPORAL

Para construir dispositivos que utilizam os efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem é necessário otimizar a estabilidade orientacional das moléculas não-lineares, o que pode ser feito preparando-se materiais poliméricos adequados.

A obtenção de um sistema tipo SGL não é tão simples, pois envolve o uso de reações químicas, processo que não é necessário para a obtenção de sistemas como o hóspede-hospedeiro. O processo de síntese permite "projetar" estruturas mais adequadas para melhorar a estabilidade orientacional dos grupos ONL. Uma técnica usada para se conseguir mais estabilidade nos polímeros ONL é o entrecruzamento das cadeias poliméricas. O procedimento comum para se obter esses sistemas é ligar cadeias poliméricas ONL por meio de reações entre grupos reativos. Ao aplicar, simultaneamente, o campo elétrico de polarização e o agente iniciador do entrecruzamento (luz ou calor), consegue-se um material polarizado e com grande estabilidade que supera em muitos casos o sistema SGL. Os procedimentos necessários para o entrecruzamento e para obter-se a orientação dipolar não são triviais não sendo discutidos neste trabalho. É necessário deixar claro que a estabilidade não é conseguida só por meio da arquitetura das ligações químicas, mas também por uso de diferentes materiais como será mostrado mais adiante.

Os polímeros vítreos estão, em escala microscópica, em constante movimento devido a sua metaestabilidade termodinâmica^[20] e, então, quando um polímero composto de grupos ONL é polarizado eletricamente a sua orientação dipolar induzida decai, o que leva a diminuição da atividade eletroóptica. O processo de decaimento depende do material, seu processamento, temperatura e condições de uso. Há um número relativamente grande de sistemas poliméricos nos quais a estabilidade tem sido melhorada e podem manter a não-linearidade em temperaturas de operação de cerca de 80°C, suportando temperaturas de processamento de até 200°C (temperaturas dessa ordem são as exigidas para a construção de dispositivos).

Na fig.2.1 é mostrado um exemplo do decaimento da atividade não-linear eletroóptica dada pelo coeficiente, r_{33} , em função da temperatura, para sistemas

poliméricos^[21] do tipo hópede-hospedeiro (SHH) e para um sistema grupo-lateral (SGL) formado por poli(metacrilato de metila) (PMMA) e vermelho disperso 1 (DR1). Na fig.2.2 é mostrado o decaimento do coeficiente de segundo harmônico, d_{33} , em função do tempo em temperatura ambiente para os mesmos sistemas já citados^[22].

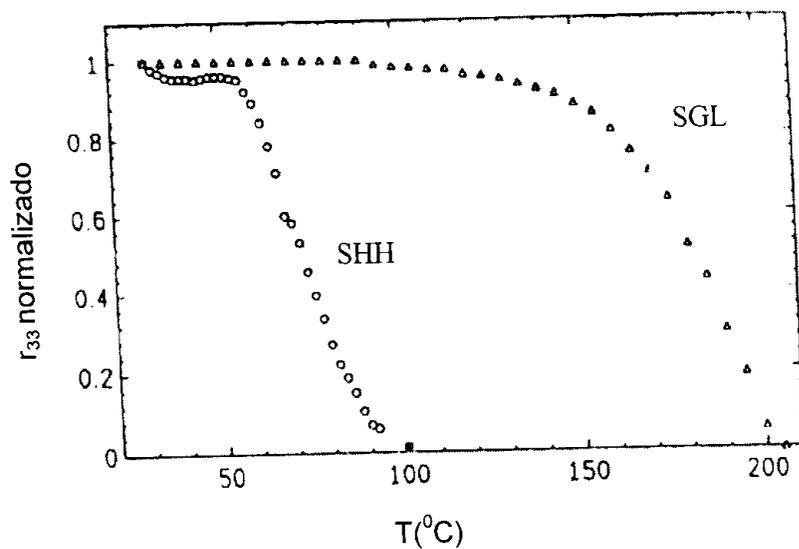


Figura 2.1 – Decaimento do coeficiente eletroóptico com a temperatura para dois sistemas.^[21]

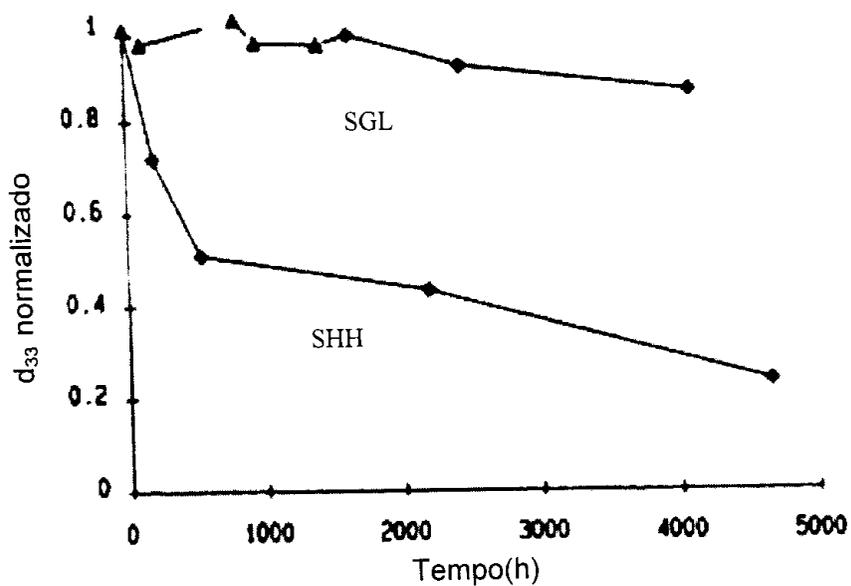


Fig.2.2 – Decaimento do coeficiente de segundo harmônico d_{33} em função do tempo para dois sistemas poliméricos distintos à temperatura ambiente.^[22]

Pode se ver das figuras, que o sistema SGL é o mais estável tanto em relação à temperatura quanto ao tempo, podendo manter a atividade eletroóptica até temperaturas da ordem de 150°C (fig.2.1) e por um tempo de ~5,5 meses. Uma discussão mais detalhada sobre a estabilidade em outros sistemas SGL será apresentada nos próximos itens.

2.2 – MODELOS DE RELAXAÇÃO

Para referência no texto que segue, antes de apresentarmos uma revisão da literatura sobre os sistemas SGL, são mostradas algumas equações e modelos usados para descrever a relaxação de dipolos e cadeias em função do tempo e temperatura.

Como já foi citado o processo de polarização por campo elétrico é usado para se obter a ordem dipolar que leva a geração da atividade não-linear de segunda ordem nos materiais ONL. Nesses processos, a ordem dipolar pode ser descrita pelo modelo de gás orientado rígido (dipolos sem interação e com alinhamento fixo). Nesse modelo o coeficiente eletroóptico, ao longo do eixo de simetria das moléculas (direção z) é dado pela relação:

$$r_{33}(-\omega; \omega, 0) = N \langle \cos^3 \theta \rangle f^0 f^\omega f^\omega \beta_{zzz}(-\omega; \omega, 0) \quad (2.1)$$

onde N é a densidade de moléculas ONL, ω é a freq. do campo dc, f é o fator de correção do campo local, β_{zzz} é a hiperpolarizabilidade molecular de segunda ordem na direção z, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ é o valor médio estatístico da orientação dos dipolos moleculares, o qual depende do momento de dipolo μ_0 e da amplitude do campo de polarização, E . O termo $\langle \cos^3 \theta \rangle$ é chamado parâmetro de ordem e pode decair com o tempo devido a mobilidade orientacional das moléculas ONL a qual depende do movimento de relaxação da matriz polimérica, da temperatura,

etc. Os modelos que serão citados a seguir tem sido usados freqüentemente para descrever as relaxações dipolares em função do tempo e da temperatura.

2.2.1 – Relaxação em função do tempo

O modelo mais simples de relaxação de dipolos é o modelo de Debye^[23], que descreve a relaxação da polarização por uma função exponencial,

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.2)$$

onde τ é o tempo de relaxação dos dipolos (todos os dipolos possuem um único tempo de relaxação no modelo de Debye) e P_0 é a polarização inicial ($P(0) = P_0$). Em geral, o modelo de Debye não descreve a dependência da relaxação dipolar com o tempo, observada para polímeros dopados com moléculas ONL. Para sistemas com moléculas dopantes o ambiente microscópico que as cerca não é similar e, em conseqüência, os tempos de relaxação de cada molécula não devem ser semelhantes. Na descrição das mobilidades das moléculas devem ser levados em conta vários tempos de relaxações associados ao conjunto de moléculas que forma o polímero dopado, ou seja, tem-se uma distribuição de tempos de relaxação. A expressão que descreve o decaimento da polarização fazendo estas considerações toma a forma

$$P(t) = \sum_i P_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.3)$$

onde τ_i é o tempo de relaxação e n_i é o número de moléculas (dipolos) de i -ésima espécie, respectivamente. Na forma contínua da eq.(2.3) usa-se uma função distribuição $\rho(\tau)$:

$$P(t) = \int_0^\infty \rho(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (2.4)$$

Um caso particular de equação de distribuição de relaxação que tem sido usado é a função bi-exponencial^[24] que descreve o processo de decaimento apenas por dois tempos de relaxação, τ_1 e τ_2 :

$$P(t) = P_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + P_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2.5)$$

A equação de van der Vorst e van Gassel é outra função que se baseia na modificação do modelo clássico de Debye. Sem justificativa física o tempo de relaxação é assumido ser função do tempo:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau(t)}}, \quad \tau(t) = \tau_0 + At^B \quad (2.7)$$

onde A , B e τ_0 são parâmetros ajustáveis.

Outro modelo de relaxação muito usado é o de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)^[25]. Ele tem sido usado com bastante sucesso para descrever relaxações poliméricas como as mecânicas e as ópticas não-lineares de segunda ordem. A função KWW tem a seguinte forma:

$$P(t) = P_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (2.6)$$

onde τ é o tempo de relaxação e β é o grau de não-exponencialidade ($0 < \beta \leq 1$). O parâmetro β é considerado como a medida da "largura" da distribuição de tempos de relaxação. Para $\beta = 1$, a eq.(2.6) se transforma na eq.(2.2) levando a um único tempo de relaxação. Para $\beta < 1$ temos uma distribuição de tempos de relaxação. O parâmetro β depende da temperatura, crescendo quando ela aumenta.

Além dos modelos descritos também existem outros modelos mais elaborados como o proposto por Dissado^[27].

2.2.2 – Relaxação em função da temperatura

Há vários modelos teóricos para descrever a dependência do tempo de relaxação com a temperatura; os quais são baseados em considerações fenomenológicas de entropia, volume livre, entre outras. Desses modelos os mais utilizados são o de Williams-Landel-Ferry (WLF)^[26], Arrhenius e Adam-Gibbs. O último modelo é o mais geral, já que recaem nos outros dois em apropriadas regiões de temperatura. Aqui só discutiremos os dois primeiros modelos.

Abaixo de T_g , em geral a relaxação de moléculas ONL segue uma lei tipo Arrhenius^[27]:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{A}{kT}\right)} \quad (2.9)$$

onde A é a energia de ativação do processo e τ_0 é o fator pré-exponencial.

Acima da temperatura de transição vítrea T_g , a relaxação da estrutura polimérica pode ser descrita pelo modelo WLF por uma expressão que relaciona o tempo de relaxação à temperatura:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad (2.8)$$

onde B e τ_0 são parâmetros ajustáveis e $T_0 \approx T_g - 50^\circ \text{C}$.

2.3 – PROPRIEDADES DE SISTEMAS SGL DERIVADOS DE POLI(METACRILATO DE METILA)

Estudos ópticos e eletroópticos dos sistemas SGL são comuns na literatura especializada atualmente. Um exemplo de materiais pesquisados são os sistemas derivados do poli(metacrilato de metila), PMMA, que foi também o escolhido por nosso trabalho. A razão disso é a facilidade de obtenção desses polímeros. Um dos primeiros trabalhos relatados é Singer e King^[28], que mediram o decaimento isotérmico da ordem polar de um sistema metacrílico com concentração de 10% em

massa de grupos laterais ópticos não-lineares DR1 (vermelho disperso 1) (fig.2.3). As medidas feitas para o sistema SGL foram comparadas com as do sistema hóspede-hospedeiro (SHH) com matriz metacrílica, e mesmo grupo ONL. Observou-se que o sistema SGL apresenta suscetibilidade óptica não-linear de segunda ordem mais alta que o SHH e, além disso, que a sua ordem orientacional é termicamente mais estável que o sistema hóspede-hospedeiro. Notou-se que os decaimentos da suscetibilidade tem o comportamento do tipo KWW (eq.2.6).

Outras medidas foram feitas por O. Sugihara *et al.*^[29], da geração de segundo harmônico, em um material derivado de um sistema tipo SGL semelhante ao usado por K.D.Singer *et al.* O coeficiente de geração de segundo harmônico, d_{33} , foi medido em amostras de PMMA dopado com 5% em massa de DR1. O coeficiente d_{33} medido foi de 6,64 pm/V. O estudo do decaimento da atividade não-linear também foi feito, confirmando os resultados de Singer no qual o sistema SGL apresenta mais estabilidade que o SHH.

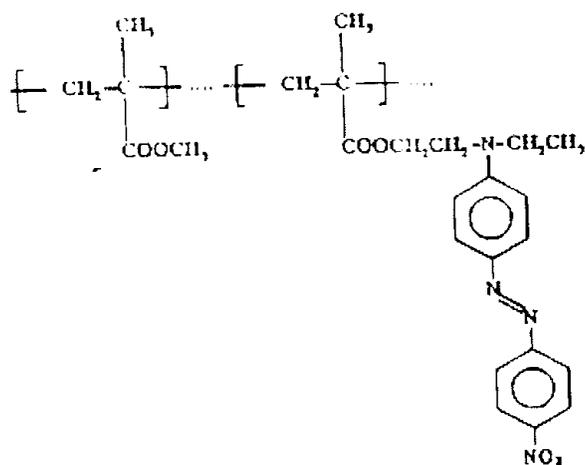


Fig.2.3 – Estrutura química do copolímero metacrílico formado por PMMA/DR1.^[28]

A caracterização das propriedades ópticas lineares e não-lineares de um copolímero metacrílico (semelhante aos já citados), contendo o DR1 como grupo lateral ONL foi feita por A. Nahata *et al.*^[30]. Foram avaliadas as propriedades ópticas não-lineares microscópicas e macroscópicas a partir das medidas eletroópticas e do índice de refração. O efeito eletroóptico linear foi medido em função do comprimento de onda, espessura do filme, concentração de moléculas ONL e dos parâmetros do processo de polarização elétrica dos filmes, como a temperatura e campo elétrico. As amostras com concentração de 50,5% de DR1 apresentaram um coeficiente eletroóptico de $r_{33} \sim 3,6$ pm/V. O resultados mostraram também que o decaimento de d_{33} praticamente é desprezível ao longo de 60h de observação à temperatura ambiente.

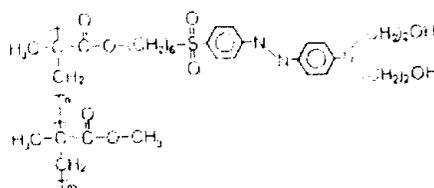


Fig.2.4 – Estrutura química do MMA/DR1 ^[31]

Um novo polímero óptico não-linear, com propriedades de segunda ordem, derivados de metacrílico (fig.2.4), cujas extremidades dos grupos ONL são ligadas por entrecruzamento à cadeia principal durante a polarização, foi estudado por Y. Shi *et al.*^[31]. A concentração usada de grupos ONL foi da ordem de 32% em massa de polímero. Um coeficiente de geração de segundo harmônico, d_{33} , com valor de 60pm/V foi encontrado. Os autores do trabalho notaram que após o entrecruzamento a estabilidade térmica orientacional foi melhorada obtendo-se propriedades ópticas não-lineares estáveis por longo tempo em temperaturas de 90 e 125°C. No caso de amostras a 90°C, com entrecruzamento, o coeficiente d_{33}

reteve $\approx 80\%$ do valor inicial após uma hora, e permaneceu sempre estável durante o tempo observado. Em contraste, a amostra sem entrecruzamento reteve apenas $\approx 20\%$ após duas horas sob a mesma condição e decaindo exponencialmente como no modelo de Debye (eq.2.2) desaparecendo totalmente em uma hora.

No trabalho realizado por D.Morichère *et al* ^[32], foram medidos coeficientes eletroópticos de amostras SGL metacrílicas e epoxi (fig.2.5). O coeficiente de geração de segundo harmônico encontrado para o BIS-A-NAT (41%) foi $d_{33}=5,56$ pm/V. Para o PMMA/NAT(74%) eles encontraram $d_{33}=69$ pm/V.

R.A. Norwood *et al.* ^[33], mediram a razão entre os coeficientes eletroópticos r_{13} e o r_{33} , para os copolímeros do tipo SGL *N*-metacriloxietil-*N*-metilaminonitrostilbeno/metil metacrilato (DANS/MMA) e dicianovinil-hexatrieno/metilmetacrilato (DCVHT/MMA) (fig.2.6). As razões encontradas foram de 3,34 para o DANS/MMA (63,3%) e de 5,92 para o DCVHT/MMA (80,2%). A dispersão dos resultados encontrados para a relação esperada, $r_{33} \approx 3r_{13}$, são atribuídas à contribuição piez elétrica e a restrição do movimento dos grupos laterais.

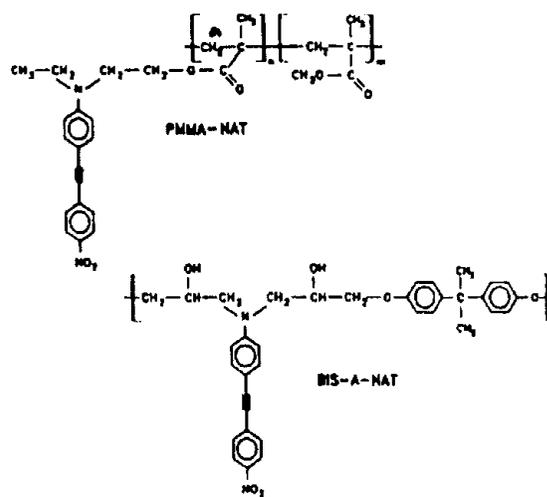


Fig.2.5 – Estruturas químicas do poli(metil metacrilato)(PMMA) e diglicidil bis-fenol A com grupos laterais de nitroamino tolano(NAT).^[32]

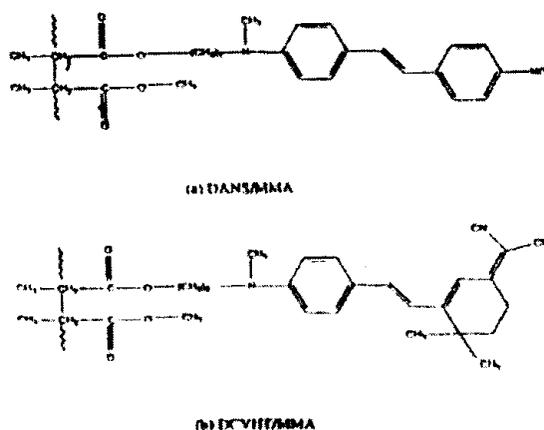


Fig.2.6- (a) Estruturas químicas dos copolímeros DANs/MMA e (b) DCVHT/MMA.^[33]

Recentemente, Dureiko *et al.*^[27] estudaram a geração de segundo harmônico induzida por campo elétrico no domínio da frequência em amostras de polímeros metacrílicos hospede-hospedeiro (SHH) e SGL com DR1 como molécula não-linear, para investigar sua resposta não-linear próxima a transição vítrea. Medidas de geração de segundo harmônico no domínio do tempo e medidas dielétricas no domínio da frequência também foram feitas para estudar o decaimento da atividade eletroóptica induzida por campo. Combinando os resultados no domínio da frequência e no domínio do tempo uma boa descrição da relaxação da molécula ONL no meio polimérico foi possível. O modelo de muitos corpos de Dissado-Hill^[27] foi utilizado para encontrar o tempo de relaxação τ , e o formalismo de Adam-Gibbs^[27] para encontrar sua dependência com a temperatura.

2.4 – POLÍMEROS SGL COM OUTRAS BASES POLÍMERICAS

A busca de novos materiais tem direcionado as pesquisas para obter polímeros de diferentes composições que ofereçam propriedades ONL mais adequadas, com alta não-linearidade óptica e elevada estabilidade térmica e temporal. Em vista disso, Eich e *co-autores*^[34] sintetizaram polímeros amorfos capazes de incorporar uma alta densidade de grupos ópticos não-lineares. O

polímero sintetizado foi o poli-*p*-nitroanilina (PPNA), cuja fórmula química é mostrada na fig.2.7. Esse polímero possui uma cadeia principal derivada do polietileno. O coeficiente não-linear de segunda ordem medido para o material foi $d_{33}=31\text{pm/V}$. Além disso, o polímero apresentou excelentes propriedades térmicas, mecânicas e ópticas. A dinâmica do alinhamento polar e o decaimento foram estudadas por polarização ou despolarização *in situ* por medidas de geração de segundo harmônico. Foi observado que o coeficiente d_{33} das amostras, relaxou após 5 dias em temperatura ambiente e se estabilizou em $d_{33} = 19 \text{ pm/V}$. Duplas exponenciais (eq.2.5) e a equação WLF (eq.2.8), foram usadas para ajustar os dados experimentais de decaimento.

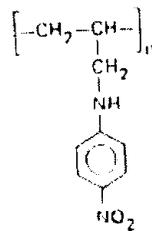


Fig.2.7– Estrutura química do PPNA.^[34]

Uma comparação de vários sistemas poliméricos SGL foi realizada por L. M. Hayden *et al.*^[22]. Eles usaram sistemas denominados de GL NWC 1220-21, 1220-25, 1220-26, 1220-47 e 1220-06. A comparação foi feita apenas entre o GL NWC 1220-26 e uma mistura hóspede-hospedeiro de “joncril” e o mesmo grupo ONL usado no NWC 1220-25. Nos estudos feitos, os autores encontraram $d_{33} = 40\text{pm/V}$. Valor esse estável por longo tempo (>80 dias) à temperatura ambiente.

Medidas eletroópticas de filmes de sistemas SGL foram feitas por G. H. Cross *et al.*^[35]. Os resultados mostraram que esses filmes possuem um coeficiente eletroóptico mais alto que materiais poliméricos derivados de metacrílico. Dois tipos de polímeros foram examinados (fig.2.8). O primeiro foi um homopolímero de

monômero 4-(3-metilacriloxipropoxi)-4'-(nitrostilbeno), MO_3NOS onde o grupo lateral é oxi-nitrostilbeno. O segundo foi o poli(4-vinilpiridina), P-4VP. Ambos os materiais tiveram uma incorporação de 20% em massa de moléculas ONL. Obtiveram-se coeficientes eletroópticos r_{33} moderados para esses dois materiais. Além disso, foi notado que r_{33} se reduz a 70% do valor inicial após 10h, ficando estável por mais de 1000h após o decaimento (Tab.2.1). Os autores chegaram à conclusão que um simples modelo termodinâmico não descreve os resultados para o P-4VP, exigindo mais pesquisa sobre esse material.

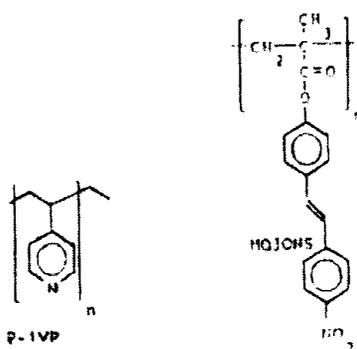


Fig.2.8 – Estrutura química : (a) P-4VP; (b) MO_3NOS ^[35]

Polímeros do tipo SGL bastante estáveis foram descritos e pesquisados por S. Bauer e colaboradores^[21]. Eles conseguiram materiais ópticos não-lineares a partir do copolímero anidrido e grupo ONL DR1, nomeado de DR1-P(MA-P) (fig.2.9). O estudo da estabilidade térmica foi feito por análise térmica eletroóptica e complementada por medidas piroelétricas. Os resultados obtidos para o sistema SGL foram comparados a um sistema hóspede-hospedeiro (SHH) metacrílico de mesmo grupo lateral, mostrando que o coeficiente eletroóptico é maior para o sistema SGL ($r_{33}=6\text{pm/V}$). Os autores relataram que a orientação dipolar, determinada por medidas piroelétricas e pela atividade eletroóptica, decaiu quando se elevou a temperatura acima de 150°C (fig.2.1).

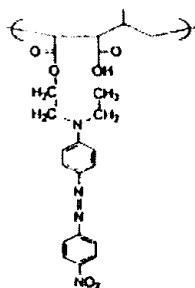


Fig.2.9 – Estrutura química do SGL DR1-P(MA-P).^[21]

O coeficiente eletroóptico e a mistura de ondas em um material polimérico contendo carbazola e moléculas ONL de segunda ordem tricivanilcarbazola como grupos laterais (fig.2.10), foram apresentadas por B. Kippelen *et al.*^[36]. Eles estudaram estes efeitos para investigar o efeito fotorefrativo desses materiais. Os sistemas poliméricos PVK-TCVK em forma metacrílica e forma acrílica estudada exibiram, simultaneamente, fotocondutividade e efeito eletroóptico.

O registro da atividade eletroóptica e da estabilidade térmica de um sistema poli-imida polarizado (fig.2.11) foi feito por W. Sotoyama *et al.*^[37]. O sistema foi sintetizado a partir de um monômero de dianidrido contendo o grupo ONL azobenzeno e diamina. O polímero foi polarizado eletricamente e simultaneamente com ou após a imidação de um ácido poliamico. A amostra polarizada após a imidação mostrou um coeficiente eletroóptico $r_{33} = 10,8$ pm/V. Os autores observaram que quando as amostras eram guardadas em temperatura de 120°C, após 200h ainda retinham mais de 90% do valor inicial do coeficiente eletroóptico, indicando grande estabilidade térmica nessa temperatura.

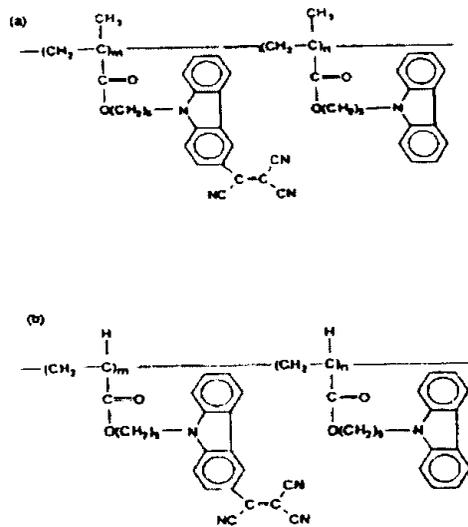


Fig.2.10 - Estrutura química do polímero carbazola-tricianovinil-carbazola (PVK-TCVK) (a) Forma metacrílica; (b) forma acrílica.^[36]

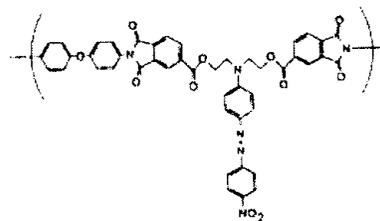


Fig.2.11 - Estrutura química do SGL baseado em poli-imida.^[37]

Um resumo das propriedades não-lineares dos materiais estudados nos trabalhos citados neste capítulo é mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Dados ópticos não-lineares e eletroópticos para materiais tipo SGL. Os campos deixados em branco não são explícitos no trabalho citado.

Material	Concentração de moléculas ONL	d_{13} (pm/V)	d_{33} (pm/V)	r_{13} (pm/V)	r_{33} (pm/V)	Ref
PMMA/DR1	5%		6,64			29
PMMA/DR1	50,5%				3,6	30
PMMA/NAT	74%	1,4	69			32
BIS-NAT	41%	1,47	5,56			32
DANS/MMA	63,3%	1,22	4,08			33
DCVHT/MMA	80,2%	2,36	13,97			33
PPNA			31			34
NWC 1253-06			11		3,5	22
NWC 1220-26			41		6,8	22

P-4VP	20%	0,2	35
MO ₃ NOS		2,41	35
DR1-P(MA-P)		6	21
PVK-TCVK (b)		0,07	35
Poli-Imida/DR1		10,8	37

2.5 – MEDIDAS ELÉTRICAS EM SISTEMAS ONL

Existe uma razoável literatura sobre estudos de medidas ópticas e eletroópticas em polímeros SGL, mas até o momento, a literatura encontrada sobre medidas elétricas é rara. Um dos únicos trabalhos, recentemente publicado por Z.Y. Cheng *et al.* ^[38], mostra a investigação as correntes de despolarização de um SGL não-linear com grupo ONL DR1 (P(S-MA)-DR1). O estudo desse material foi feito sob várias condições de polarização, procurando assim, caracterizar os processos de relaxação.

A pouca literatura sobre medidas elétricas em sistemas SGL foi uma das principais motivações deste trabalho de mestrado.

2.6 – DISCUSSÃO SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos itens anteriores foi procurado dar uma visão dos resultados obtidos em sistemas do tipo SGL. A grande variedade das condições usadas nas medidas, os diferentes parâmetros medidos e a falta de informações encontrados na maioria dos trabalhos sobre materiais ONL tornam a comparação muito difícil. Ficou evidente em nossa revisão que as medidas dos coeficientes r_{33} e d_{33} são mais freqüentes na literatura que medidas de r_{13} e d_{13} (Tab.2.1). Os últimos apresentam um pequeno valor e não são de interesse para aplicações em dispositivos baseados em guias de onda. Na maioria dos trabalhos notou-se a falta de preocupação com a explicação teórica dos resultados experimentais, ou seja, em

geral mediu-se os valores de parâmetros eletroópticos ou ópticos não-lineares visando apenas uma primeira avaliação das propriedades do material.

Na grande maioria dos trabalhos citados na literatura pouco se investiga a relação da polarização elétrica dipolar com a atividade eletroóptica dos materiais ONL. As medidas elétricas envolvem uma série de fatores complicadores, como o tempo para se obter medidas razoáveis, condições experimentais em que são realizadas as medidas, história térmica. Fatores como esses causam bastante dificuldade na obtenção de resultados reprodutíveis.

Embora em materiais poliméricos pode-se obter valores da não linearidades ONL maiores que em materiais inorgânicos (LiNbO_3). Os polímeros ainda não possuem propriedades estáveis o que dificulta sua aplicação. Problemas de durabilidade ou tempo de vida de filmes polarizados requerem muito mais estudos. A geração de segundo harmônico em guias de onda poliméricos polarizados eletricamente tem sido conseguida, mas a eficiência de conversão é muito pequena. Moduladores ópticos baseados em efeitos de segunda ordem tem sido a aplicação de polímeros com a maior perspectiva.

Os avanços nos estudos de polímeros para melhorar a estabilidade do material, aumentar a dopagem, aperfeiçoar os processos de preparação de filmes e a otimização das técnicas de polarização elétrica podem vir a possibilitar no futuro a real aplicação dos polímeros em dispositivos para ONL.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS ELÉTRICAS E DO COEFICIENTE ELETROÓPTICO

Neste capítulo são descritas, de forma resumida, as técnicas experimentais utilizadas na presente dissertação de mestrado. Na seção 3.1, é descrito o sistema experimental para a realização das medidas elétricas (medidas de corrente de condução e correntes estimuladas termicamente). Na seção 3.2, é apresentada uma breve descrição do arranjo experimental usado para as medidas eletroópticas. No item 3.3, descreve-se o processo para a preparação dos filmes poliméricos, tipos de substratos e eletrodos utilizados.

Para a caracterização dos materiais, também foram empregadas medidas de calorimetria diferencial de varredura, espectrometria UV-visível e de infravermelho (FTIR). Estas técnicas não serão discutidas aqui.

3.1 – MEDIDAS ELÉTRICAS

3.1.1 - Corrente de despolarização estimulada termicamente (CDET)

As medidas de correntes estimuladas termicamente são, em geral, conhecidas pela sigla inglesa TSC (Thermally Stimulated Current)^[39]. A técnica de corrente estimulada termicamente é, hoje em dia, uma ferramenta eficaz para se estudar várias propriedades de materiais. O princípio da técnica TSC é baseada no fato, de que ao aquecermos um material carregado ou polarizado eletricamente, ele liberará uma corrente elétrica em função da temperatura, a qual pode ser monitorada por um eletrômetro. Através da análise da curva da corrente em função da temperatura podemos determinar algumas características importantes do

material. Os principais usos da técnica são o estudo dos fenômenos dipolares, carga espacial, armazenagem e liberação de cargas elétricas de armadilhas e transições de fase. da polarização elétrica,. Os motivos que a tornaram popular são: razoável simplicidade do aparato experimental, alta resolução e sensibilidade, possibilidade de determinação de vários parâmetros de materiais, etc. A técnica apresenta variações que possuem diferentes designações, conforme as condições experimentais, algumas delas são: correntes de polarização estimuladas termicamente (TSPC), correntes de despolarização estimuladas termicamente (CDET) (também conhecida pela sigla em inglês, TSDC), correntes iônicas termicamente estimuladas (ITC), decaimento de carga termoestimulado, etc.

A técnica escolhida para as medidas de corrente estimuladas neste trabalho, foi a de CDET na configuração de curto circuito, como mostrado na fig.3.1. Esta configuração foi escolhida por não possuir o inconveniente da contribuição de correntes ôhmicas (o campo elétrico é nulo), que podem muitas vezes pode mascarar os resultados.

O procedimento experimental utilizado na técnica de CDET, veja figura 3.2, consiste em aquecer a amostra até uma temperatura de polarização T_p . Mantendo-se a amostra nessa temperatura, aplica-se uma diferença de potencial V_0 durante um determinado intervalo de tempo t_p (tempo de polarização). Neste intervalo de tempo, polarização é formada pelo alinhamento de dipolos (caso de material dipolar), deslocamento de cargas umas em relação às outras seguida de aprisionamento ou ainda cargas injetadas aprisionadas. Depois disso, a amostra é resfriada até uma temperatura T_0 menor que T_p , sob campo elétrico aplicado (tensão V_0), “congelando” as cargas em armadilhas, em sítios aprisionadores ou o estado orientacional dos dipolos na direção do campo elétrico. A seguir, a amostra é colocada em curto-circuito por um intervalo de tempo suficiente para que o transiente da corrente elétrica desapareça. Mantendo o sistema em curto-circuito, a

amostra é novamente aquecida a uma taxa constante β . Durante o aquecimento as cargas são liberadas das armadilhas, sítios aprisionadores ou os dipolos se desorientaram, gerando assim a corrente elétrica de despolarização.

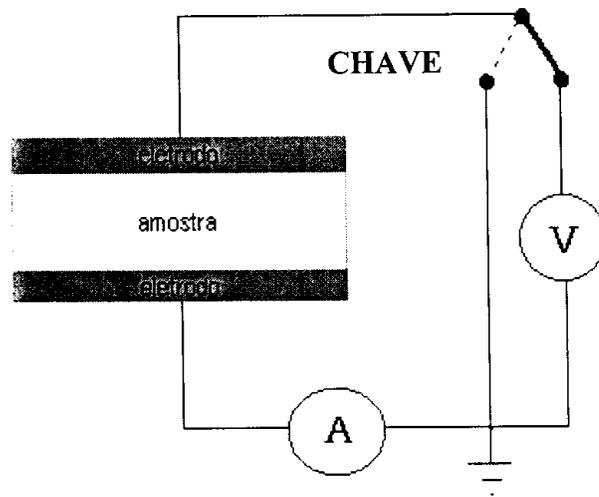


Fig.3.1 - Configuração de medida em curto-circuito ou sob tensão aplicada, A é o amperímetro e V a fonte de tensão.

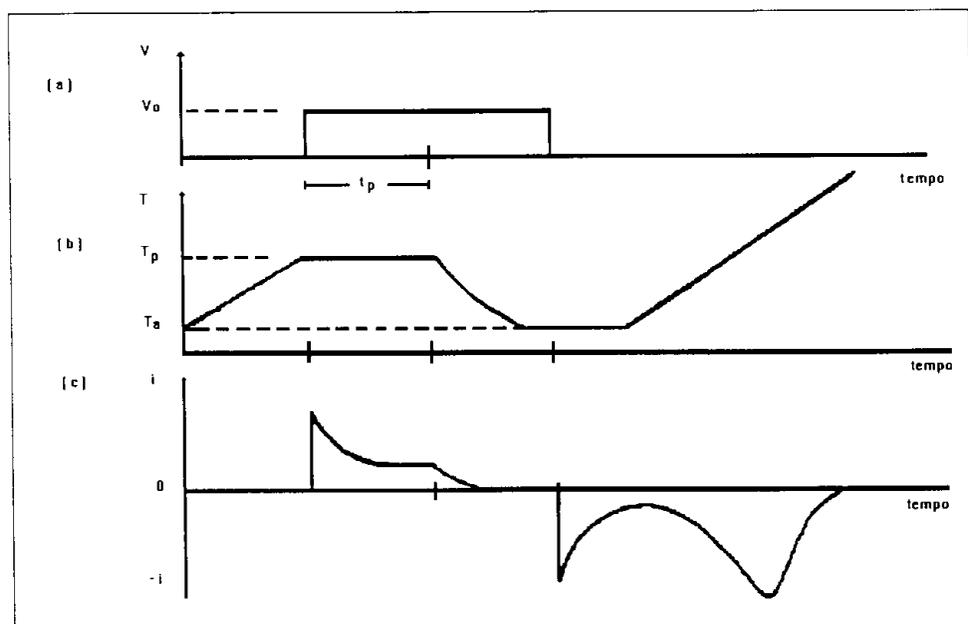


Fig.3.2 - Diagrama esquemático do procedimento experimental na técnica CDET: (a) campo elétrico versus tempo; (b) temperatura versus tempo e (c) corrente elétrica versus tempo.

As medidas de CDET nas amostras polarizadas foram feitas usando aquecimento linear em função tempo, por ser mais fácil de analisar os dados experimentais. A taxa de aquecimento nas medidas foi 1,5 K/min. A taxa de resfriamento precisa ser baixa para evitar efeitos de resfriamento rápido, como mudanças na estrutura do material. A taxa de aquecimento também precisa ser suficientemente baixa para evitar gradientes de temperatura na amostra, e garantir uma boa resolução dos picos de corrente elétrica.

3.1.2 – Medidas da corrente de condução elétrica

O aparato experimental para medidas elétricas, da figura 3.1, também pode ser utilizado para medir as características da corrente elétrica versus tensão elétrica aplicada na amostra, em diferentes temperaturas. Apesar do sistema permitir a realização de medidas automatizadas da corrente em função do tempo, neste trabalho apenas nos limitamos a aplicar a tensão na amostra e após um certo tempo (da ordem de dezenas de minutos) e anotar o valor da corrente elétrica correspondente. O tempo para a medida foi escolhido para que a corrente elétrica atinja o valor estacionário (pode depender da temperatura). A corrente no valor estacionário fornece informações sobre os mecanismos envolvidos na condução elétrica do material.

3.1.3 – Descrição da montagem experimental para medidas elétricas

O sistema utilizado para a realização das medidas é mostrado nos desenhos das figs. 3.3, 3.4 e 3.5. Na figura 3.6 é mostrado o esquema do circuito elétrico do sistema de controle de temperatura e aquisição de dados.

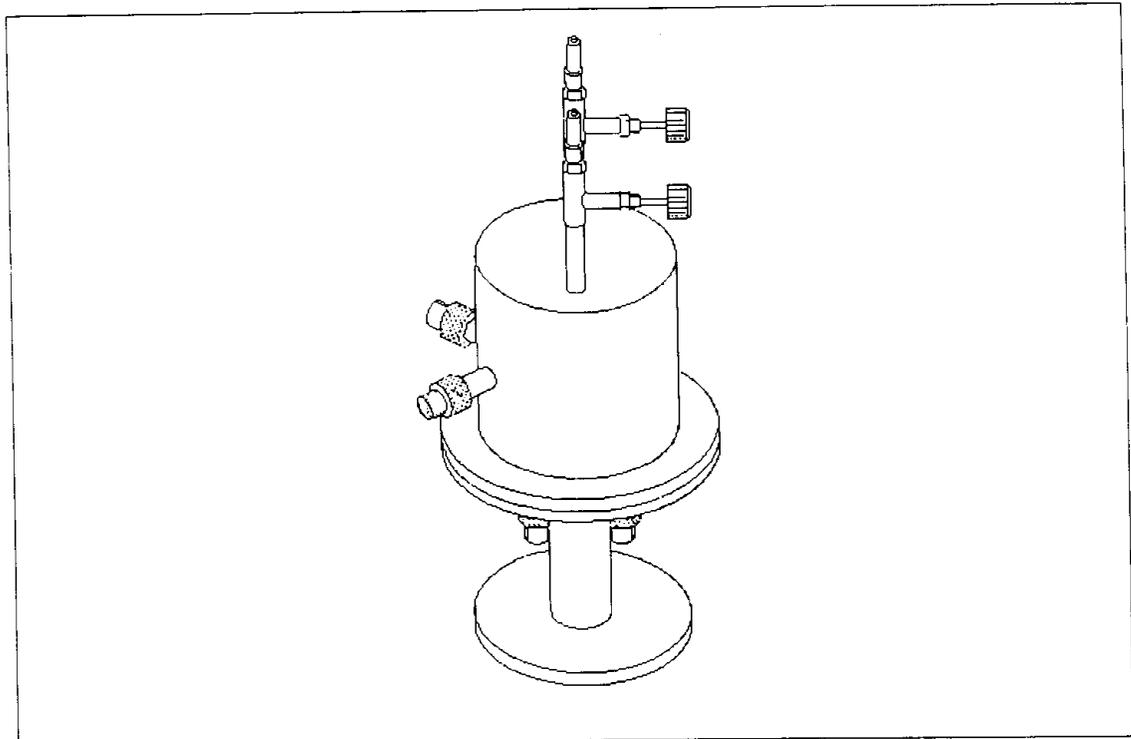


Fig.3.3 - Ilustração da estufa para o CDET

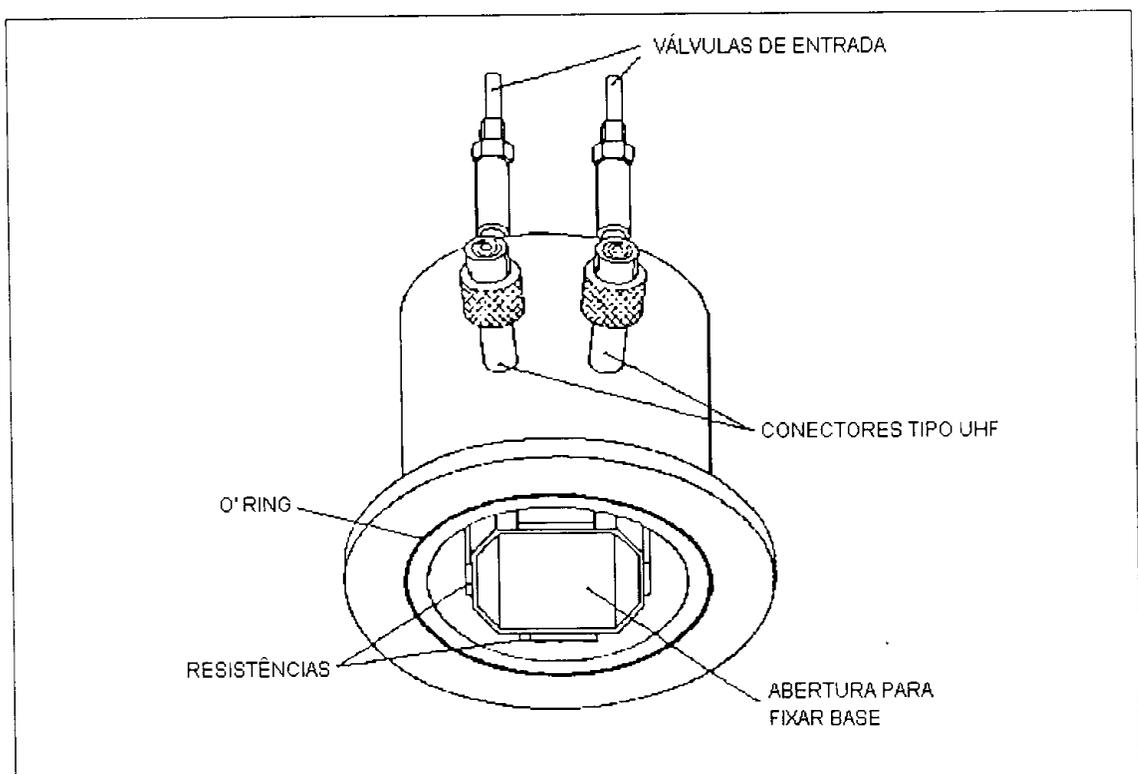


Fig.3.4 - Cúpula da estufa mostrando as resistências de aquecimento

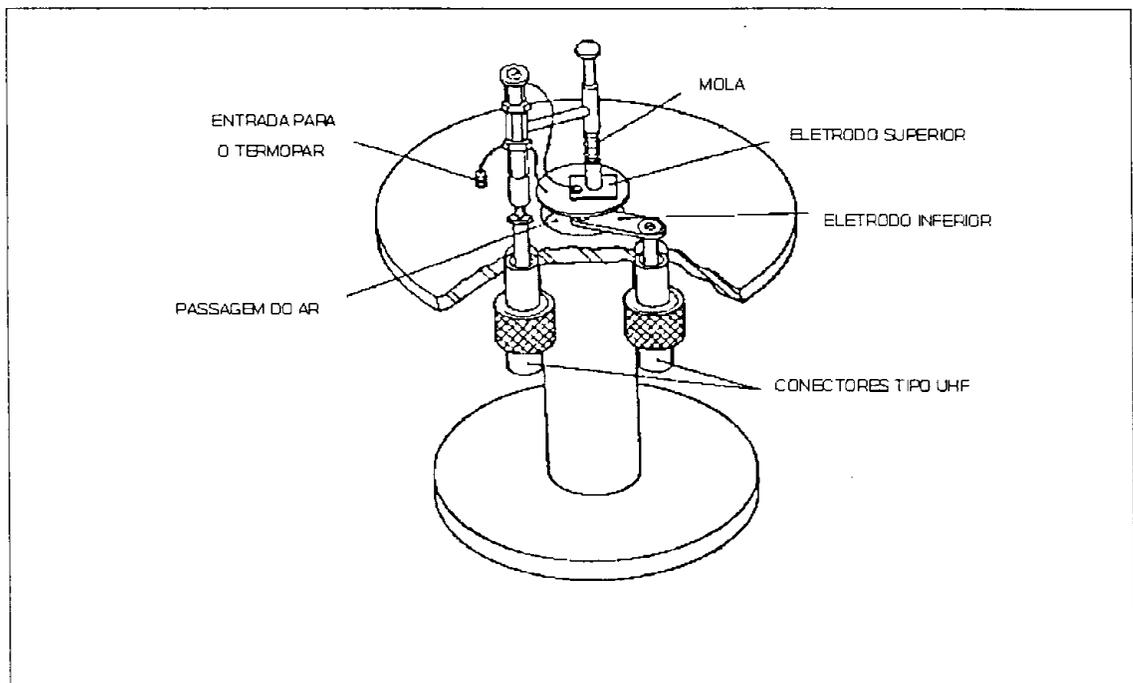


Fig.3.5 - Base da estufa contendo o suporte para amostra e os eletrodos entre os quais a amostra é colocada.

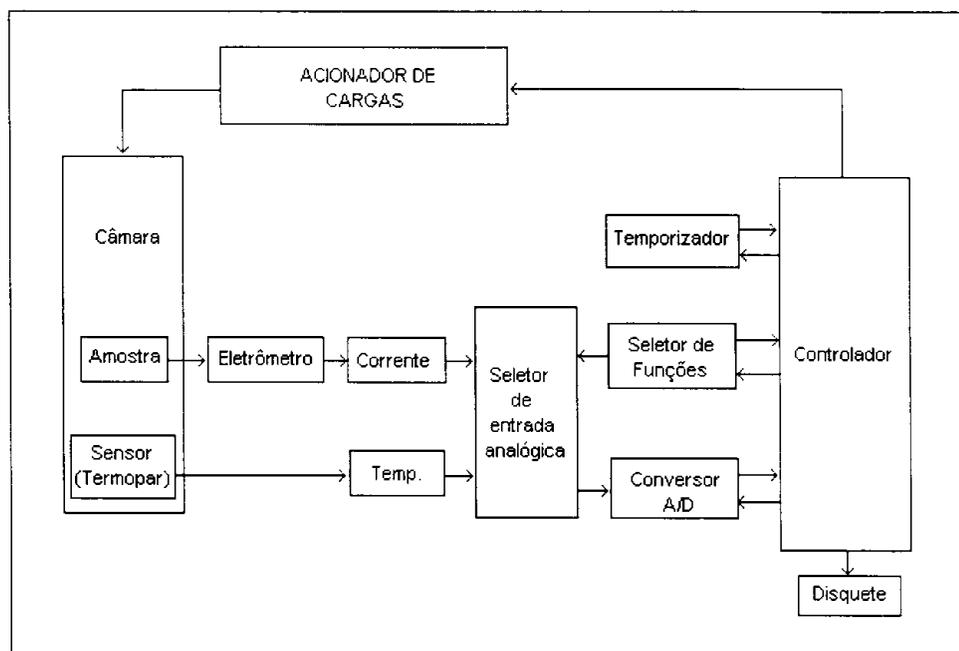


Fig.3.6 - Diagrama em blocos do sistema elétrico de medidas

O processo de aquecimento é controlado por um controlador de temperatura, Gefran 3300, veja diagrama na Fig. 3.6, ligado ao computador do tipo PC 486 DX2. O controle é feito via circuito de potência conectado às resistências da estufa. A taxa de aquecimento é fornecida ao computador, que a transfere ao controlador de

35

que a condução elétrica do MMA-DR13 é complexa, pois depende dos materiais dos eletrodos, da polaridade da tensão aplicada, da atmosfera de medida, etc. Também se verificou que dependendo do tipo de contato metálico utilizado pode ocorrer injeção de cargas nas amostras em campos elétricos intermediários. Das medidas termo

temperatura através de interface serial. Para a medida da temperatura usou-se um termopar do tipo K, "chromel-alumel", o qual apresenta uma linearidade de tensão do termopar versus temperatura, na região de nosso interesse, melhor que outros tipos de termopares.

A corrente elétrica na amostra foi medida pelo eletrômetro Keithley, modelo 610C, o qual permite medir correntes na faixa de 10^{-14} à 10A. A fonte de tensão utilizada para polarizar as amostras foi à fonte DC, Keithley modelo 240A, que fornece tensões positivas e negativas de 0 à 1200V. O eletrômetro e a fonte são conectados nos eletrodos da amostra por cabos coaxiais através dos conectores do tipo UHF. A configuração do circuito é mostrada na fig.3.5 onde se mostra que é também possível ligar o eletrodo superior da amostra para as medidas de CDET.

Para a aquisição de dados e controle foi usado um programa escrito em Visual Basic, que opera em ambiente Windows no modo multitarefa, desenvolvido no próprio grupo. As leituras de temperatura e corrente são feitas através de uma placa de conversão analógica/digital LAB PC+, da National Instruments, e os resultados são armazenados no microcomputador PC 486 DX2.

3.2 – MEDIDA DO COEFICIENTE ELETROÓPTICO

A figura 3.7 mostra a montagem experimental utilizada para medir o coeficiente eletroóptico das amostras. Ela se baseia no interferômetro de Mach-Zehnder^[40]. Nesse tipo de arranjo o feixe do laser é dividido em dois feixes e a amostra é colocada no caminho de um desses feixes, o qual, se recombina com o outro que não passa pela amostra. Após a recombinação os dois feixes formam um padrão de interferência que depende do caminho óptico, que por sua vez, depende do índice de refração da amostra. As intensidades de modulação e de interferência de saída do interferômetro, necessárias para a determinação do coeficiente eletroóptico, são pequenas e são detectadas usando-se um amplificador "lock-in".

Entre os dois eletrodos da amostra é aplicado um potencial alternado senoidal (potencial de modulação) que provoca a mudança do índice de refração.

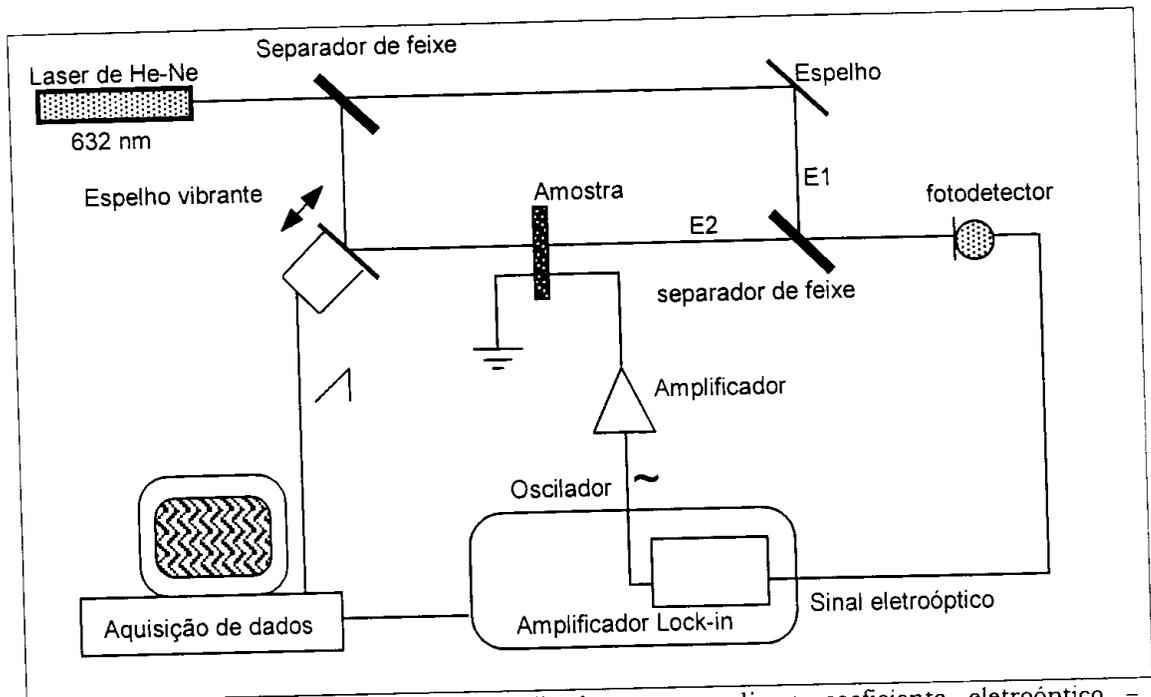


Fig.3.7 - Montagem experimental utilizada para medir o coeficiente eletroóptico - interferômetro de Mach-Zehnder.

As mudanças de fase devido à aplicação do campo de modulação estão associadas às intensidades de interferência e de modulação medidas no fotodetector. Assim, o coeficiente eletroóptico perpendicular à direção do eixo óptico é determinado usando-se^[40]

$$r_{13} = \frac{\lambda d}{\pi n^3 V_m l} \frac{|I_1 + I_2|}{I_{\max} - I_{\min}} \quad (3.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, d é a distância entre os eletrodos, n é o índice de refração, V_m o potencial de modulação e l a espessura do filme. Os parâmetros experimentais I_1 , I_2 , são as intensidades de modulação e I_{\max} e I_{\min} são as intensidades de interferência medidas pelo fotodetector.

3.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para as medidas elétricas e eletroópticas, a solução tendo como solvente o clorofórmio e como soluto o copolímero MMA-DR13, foi preparada com a concentração de 2%. Os filmes poliméricos foram preparados pela deposição de solução sobre um substrato. Dois tipos de substratos foram usados como eletrodo inferior; vidro com a camada condutora de ITO (óxido de índio e estanho), que será referido no trabalho apenas por vidro/ITO e lâminas circulares de alumínio.

Após a preparação os filmes foram submetidos a tratamento térmico a vácuo por 6 horas, e posteriormente guardados em um dessecador. Tinta prata foi usada para fornecer um contato entre o eletrodo inferior da estufa (fig.3.5) e a camada de ITO do substrato de vidro/ITO (fig.3.8). O segundo eletrodo, usado para formar a configuração de placas paralelas, foi aplicado por evaporação de alumínio sob vácuo, através de uma máscara circular de diâmetro de 13mm. Este formato de eletrodo foi usado tanto para as medidas eletroópticas quanto para as medidas elétricas. Os eletrodos para medidas elétricas foram de espessura de 100nm enquanto que para as medidas eletroópticas foram de 10nm. Essa camada mais fina é necessária para que a luz do laser possa atravessar a amostra sem muita atenuação. O aparelho utilizado para a metalização das amostras foi a evaporadora AUTO 306 Vacuum Coater, EDWARDS, com limite máximo de vácuo de $\sim 1.3 \times 10^{-5}$ Pa.

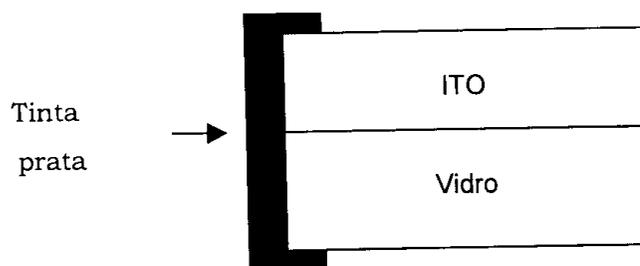


Fig.3.8 – Contato feito com tinta prata.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COPOLÍMERO SGL

A obtenção do sistema polimérico com grupo lateral (SGL) estudado neste trabalho foi feita em nossos laboratórios pela Dra. Débora T. Balogh, com a utilização de monômeros acrílicos substituídos por moléculas com características ópticas não-lineares (ONL)^[30]. Escolheu-se como molécula o corante 2-hidroxi-etilamino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno), DR13, da classe dos vermelhos dispersos. A reação de copolimerização foi feita em solução, usando-se o monômero contendo o DR13 e o monômero metacrilato de metila (MMA). O copolímero resultante foi analisado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e na região do ultra-violeta visível (UV-Vis). Estes métodos de análise foram utilizados para a determinação da temperatura de transição vítrea, a identificação da molécula DR13 e do MMA no copolímero e determinação do conteúdo de moléculas ONL presentes no copolímero SGL. Essas informações estão sendo descritas nesta dissertação como forma de oferecer a descrição das características físicas do copolímero estudado.

4.1 - COPOLIMERIZAÇÃO

A estrutura do monômero ONL utilizado para a obtenção do copolímero com propriedades ópticas não-lineares é mostrada na fig.4.1. O monômero foi obtido a partir de uma rota de síntese relativamente simples, mas de longa duração, pois envolve a separação dos compostos através de uma coluna de cromatografia de adsorção. O monômero foi preparado a partir do corante DR13 e do ácido metacrílico através de uma reação de esterificação pelo método do cloreto de

ácido. A reação de copolimerização do monômero sintetizado com o monômero MMA foi realizada em solução utilizando-se metil etil cetona (MEC) como solvente e 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador da reação; a temperatura de aproximadamente 353K, durante o tempo de 10 horas. Foram sintetizados copolímeros com composições contendo 4,8% e 49% de concentração de unidades repetitivas ONL (monômeros MMA-DR13) em relação à massa total. O copolímero resultante, que denominaremos de MMA-DR13 (SGL), é um copolímero aleatório, pois o monômero MMA-DR13 e o monômero MMA são praticamente equivalentes em termos das ligações para a reação.

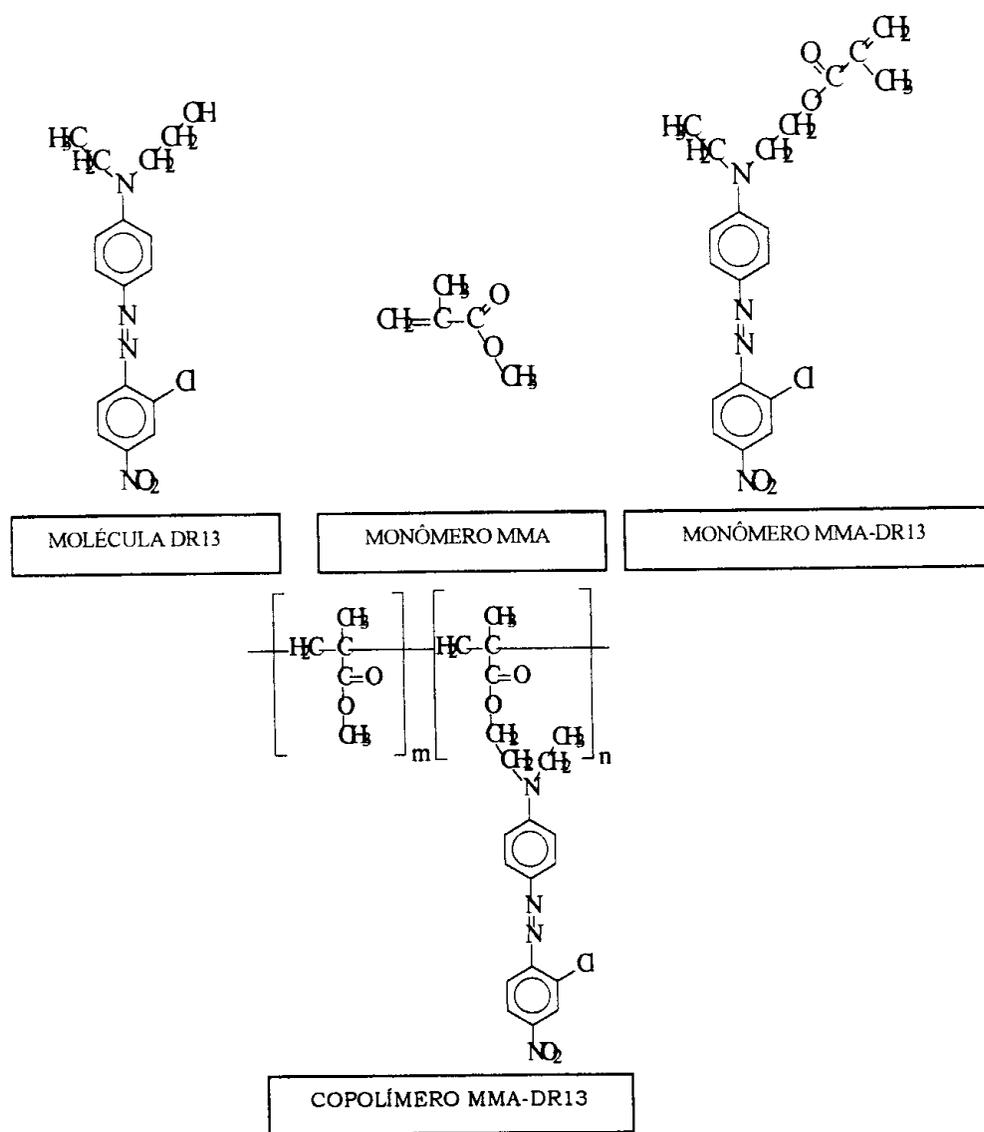


Fig.4.1- Estrutura química da molécula DR13, monômero MMA-DR13, monômero MMA e copolímero MMA-DR13 (SGL).

Ao final da copolimerização, a mistura reacional foi colocada em 250 ml de metanol, filtrada a vácuo, e lavada com metanol até o desaparecimento da coloração avermelhada do solvente de lavagem. O objetivo da lavagem foi eliminar os monômeros que não reagiram durante a copolimerização. O material resultante é o copolímero desejado que foi seco em dessecador, a pressão reduzida, até se obter um valor de massa constante, indicando o fim da extração do solvente do copolímero. O rendimento da reação, razão entre a massa de copolímero obtida na reação pela massa de reagentes, em média foi da ordem de 95%.

4.2 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para se verificar se a reação de copolimerização ocorreu de forma adequada, isto é, se ocorreu a incorporação do corante do monômero MMA-DR13 ao MMA para formar o copolímero, foram medidos os espectros de transmitância na região do infra-vermelho.

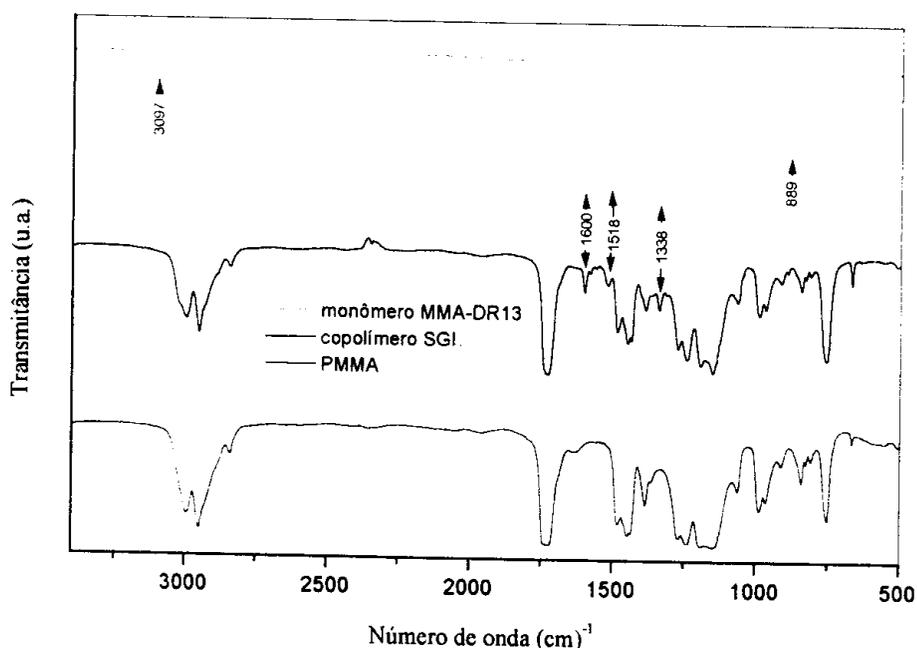


Fig.4.2 – Comparação de espectros de FTIR de amostras de PMMA, do copolímero SGL e do monômero MMA-DR13.

O espectrofotômetro utilizado foi o Nicolet, modelo Avatar 360 por transformada de Fourier. Os espectros do polimetacrilato de metila (PMMA), monômero DR13 e copolímero SGL foram obtidos preparando-se uma solução do solvente clorofórmio com esses materiais, a qual foi depositada em uma janela de seleneto de zinco (ZnSe) formando, após a evaporação do solvente, o filme usado para as medidas.

A fig.4.2 mostra os espectros FTIR do monômero DR13, copolímero SGL e do PMMA. Pode-se notar no espectro do monômero MMA-DR13, picos devido às absorções do anel benzênico (1600 e 1518 cm^{-1}), do grupo funcional NO_2 (1338 cm^{-1}) e da ligação dupla C-H (3097 e 889 cm^{-1}). Os três primeiros picos de absorção são referentes à molécula DR13 e os dois últimos são intrínsecos da estrutura do monômero MMA-DR13. O primeiro conjunto de picos de absorção também é observado no espectro do copolímero MMA-DR13, fato esperado, pois o monômero MMA-DR13 contém a molécula DR13, mas os picos relativos ao monômero MMA-DR13 não são observados, indicando que houve uma “quebra” das ligações duplas C-H para a formação do copolímero (veja figura 4.1). É visto claramente pela observação dos espectros que os picos relacionados à molécula ONL DR13 não aparecem no espectro do PMMA. Pela análise dos espectros FTIR conseguiu-se encontrar evidências da formação de um copolímero pelo monômero MMA-DR13 e o MMA.

4.3 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A determinação da temperatura de transição vítrea do PMMA e dos copolímeros MMA-DR13(4,8%) e MMA-DR13(49%) foi feita através da técnica de calorimetria diferencial de varredura(DSC). As medidas foram feitas no calorímetro diferencial de varredura modelo 2910, fabricado pela TA Instruments. O copolímero e o PMMA foram usado na forma de pó e colocado dentro do cadinho de alumínio,

usado durante a medida de DSC. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio usando-se a taxa de aquecimento de 10K/min.

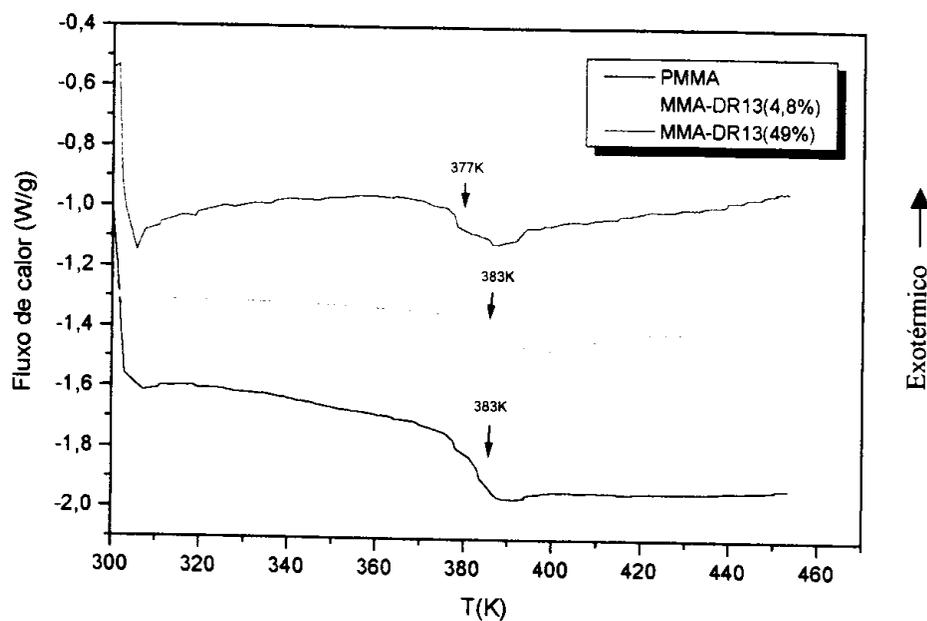


Fig.4.3 - Espectros DSC para o PMMA, copolímero MMA-DR13(4,8%) e MMA-DR13(49%). .

As amostras foram submetidas a três varreduras térmicas para eliminar o efeito da liberação de solvente, o qual é caracterizado por um pico endotérmico acentuado no termograma DSC. As temperaturas de transição vítrea T_g (fig.4.3) encontradas no terceiro ciclo de cada amostra foram de aproximadamente 373K para o MMA-DR13(49%) e de 383K para o PMMA e MMA-DR13(4,8%). A T_g encontrada para os dois últimos materiais é aproximadamente igual indicando que a incorporação de moléculas ONL na matriz metacrílica, influência pouco na estrutura do material (provavelmente devido à baixa concentração), não sendo, portanto, observadas variações de T_g por um termograma DSC. Por outro lado, a T_g do MMA-DR13(49%) é menor que a do PMMA e do MMA-DR13(4,8%), sugerindo que um aumento de concentração de moléculas ONL abaixa a temperatura de transição vítrea do material.

4.4 - DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE UNIDADES MOLÉCULARES REPETITIVAS ONL PRESENTE NO SGL

Para se determinar o conteúdo de unidades moleculares repetitivas ONL (monômeros MMA-DR13) nos filmes poliméricos, foram medidos os espectros UV-vis no espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001. As medidas foram feitas dissolvendo-se a molécula DR13 em solução com DMF, para várias concentrações. As curvas de absorção obtidas em solução servem como referência de calibração, pois a intensidade de absorção é linearmente dependente da quantidade de moléculas ONL. Os espectros obtidos para duas concentrações de moléculas ONL são mostrados na fig.4.4. Observa-se um máximo de absorção em 500nm, o qual corresponde ao comprimento de onda absorvido pela molécula óptica não-linear DR13.

A curva de calibração pode ser obtida a partir da absorbância medida em 500 nm. Os valores das concentrações utilizadas para a preparação das soluções e as correspondentes absorbâncias (em 500 nm) são mostrados na tabela 4.1. A correspondente curva de calibração obtida das soluções é mostrada na fig. 4.5.

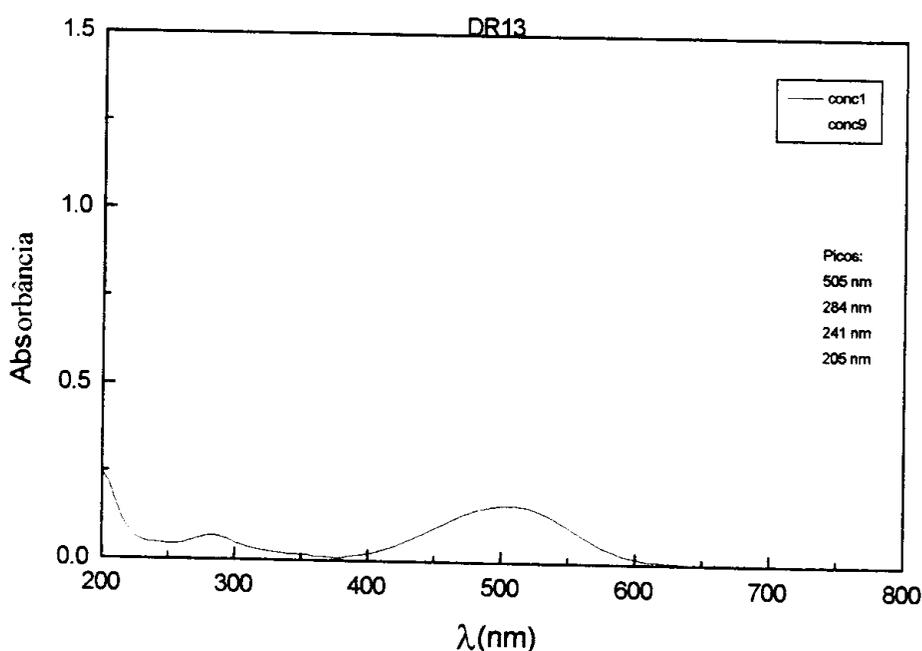


Fig.4.4- Espectro na região do UV-visível do DR13 em solução de DMF.

Tabela 4.1- Dados utilizados para a construção da curva de calibração.

C(M)x10 ⁵	ABS
0,4931	0,163
0,9862	0,341
1,4793	0,486
1,9724	0,651
2,4655	0,813
2,9586	0,986
3,4517	1,136
3,9448	1,279
4,4379	1,460

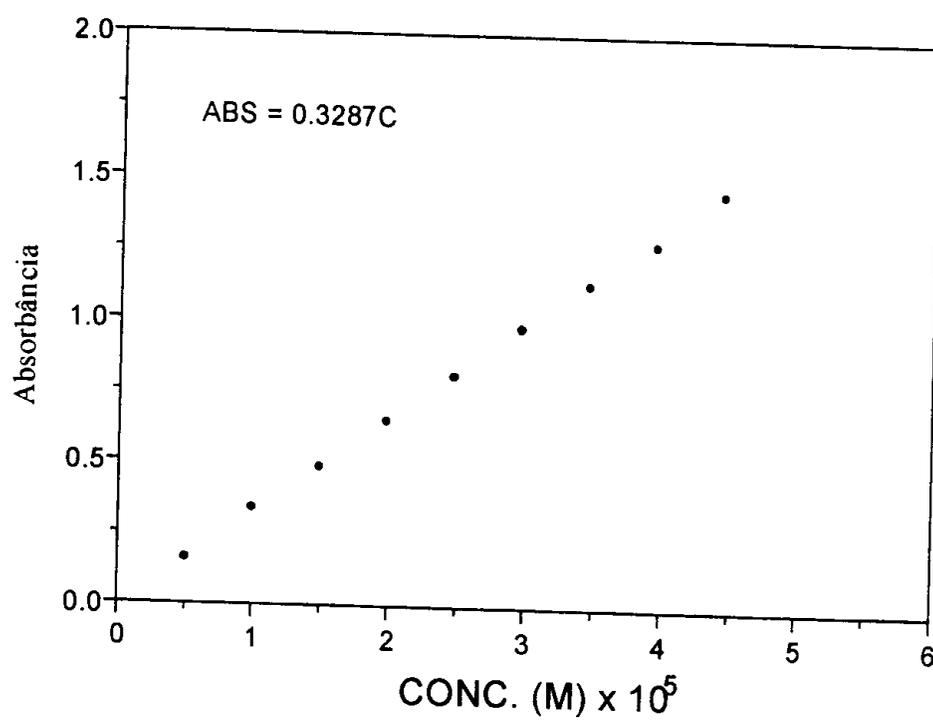


Fig.4.5 - Curva de calibração para determinação de unidades moleculares repetitivas ONL.

O procedimento para determinar o conteúdo de unidades repetitivas ONL presente no copolímero SGL foi feito da seguinte forma: preparou-se uma solução composta pelo solvente DMF e copolímero com concentração de $1,14 \times 10^{-2}$ g/L. Determinou-se então a absorvância dessa solução no comprimento de onda de 500 nm, obtendo-se o valor de 0,44. Através da curva de calibração da fig. 4.5, isto é, usando-se a equação da reta

$$ABS=0,3287C$$

Onde ABS é a absorvância e C é a concentração em Molar, chegou-se à concentração de unidades repetitivas ONL, com relação a concentração total de copolímero, no valor de $1,34 \times 10^{-5}$ M. Usando o peso molecular do monômero, ou seja, 418, encontrou-se $5,61 \times 10^{-3}$ g/L para a concentração de unidades repetitivas ONL. Escolheu-se calcular a concentração de unidades repetitivas ONL ao invés da de molécula DR13, porque uma vez que a molécula DR13 forma o monômero MMA-DR13 seu peso molecular é alterado, por outro lado, a quantidade de moléculas de DR13 é numericamente igual à de unidades repetitivas ONL MMA-DR13. Calculando-se a razão entre a concentração de unidades repetitivas ONL ($5,61 \times 10^{-3}$ g/L) e aquela encontrada para a massa total de copolímero ($1,14 \times 10^{-2}$ g/L), encontra-se que essa quantidade corresponde a uma fração de 0,49, ou seja, uma porcentagem em massa de unidades repetitivas ONL de aproximadamente 50%, que era o esperado. Procedimento análogo foi utilizado para confirmar a concentração do copolímero MMA-DR13(4,8%). Para representar os copolímeros com diferentes porcentagens serão utilizadas as siglas MMA-DR13(49%) e MMA-DR13(4,8%).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos em medidas elétricas de correntes de despolarização estimuladas termicamente (CDET) e medidas de condução elétrica no copolímero MMA-DR13. Também são apresentadas algumas medidas do coeficiente eletroóptico r_{13} . A idéia básica do capítulo é caracterizar eletricamente o MMA-DR13 e correlacionar os resultados das medidas elétricas com as eletroópticas.

No início do processo de trabalho de investigação das propriedades elétricas do copolímero MMA-DR13 foram encontradas várias dificuldades, principalmente devido a nossa pouca experiência com o material e a falta de publicações sobre o assunto. Uma das dificuldades encontradas foi a natureza quebradiça dos filmes do sistema polimérico MMA-DR13, os quais não puderam ser destacados do substrato em que foram depositados. A natureza higroscópica do MMA-DR13 também acarretou dificuldades no processo de preparação e armazenagem das amostras. Para eliminar o solvente usado na preparação da amostra, a água absorvida e para melhorar a reprodutibilidade dos resultados as amostras foram submetidas à tratamento térmico. Outra dificuldade foi que as amostras de MMA-DR13 só permitiram a aplicação de campos elétricos de valores intermediários (MV/m) (em campos mais elevados ocorria a ruptura elétrica da amostra). Apesar das várias tentativas feitas para melhorar a qualidade dos resultados somente obtivemos dados experimentais com razoável qualidade. A dispersão dos resultados dificultou a compreensão das propriedades elétricas e eletroópticas do copolímero MMA-DR13.

5.1 – CONDUÇÃO ELÉTRICA NO COPOLIMÉRICO SGL MMA-DR13

Inicialmente serão apresentadas as medidas de condução elétrica em amostras depositadas em diferentes substratos, para investigar a sua importância nos processos de condução no copolímero MMA-DR13(4,8%). As amostras no substrato de vidro/ITO tiveram como eletrodo inferior o ITO, enquanto que o eletrodo superior foi de Al depositado sob vácuo. Nas amostras depositadas no substrato de alumínio usou-se eletrodos de Al em ambas as faces da amostra (o superior depositado por evaporação sob vácuo).

As medidas foram feitas usando-se o sistema experimental descrito no capítulo 3, e os resultados apresentados a seguir, são curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. As medidas só foram conseguidas na região de campos de $\sim 1\text{MV/m}$ à $\sim 20\text{MV/m}$. Isso foi devido, principalmente, à dispersão dos dados experimentais à baixos campos e freqüente ruptura elétrica das amostras em campos $>20\text{MV/m}$.

5.1.1 - Influência dos eletrodos

A investigação do efeito dos eletrodos usados nas amostras foi feita a partir das curvas J-E para a polaridade positiva, à temperatura de 298 K (ambiente) e 353 K. Nas medidas realizadas à temperatura ambiente (fig.5.1), observou-se que a corrente elétrica é de magnitude um pouco maior para o substrato Al do que a encontrada para o ITO, em campos abaixo de $\sim 7\text{MV/m}$. Entretanto, para a temperatura de 353 K os resultados são parecidos dentro da dispersão dos pontos experimentais. Em geral, observou-se que os resultados obtidos para os substratos de Al são mais reprodutíveis que as amostras sobre vidro/ITO e levam à curvas J-E com menor dispersão dos pontos experimentais. Nota-se também das curvas que há uma tendência, para campos elétricos maiores, das densidades de correntes elétricas serem independentes do tipo de substrato. Na fig.5.1 mostra-se ainda que podem ser observadas duas regiões características nas curvas J-E. A região de

baixos campos elétricos, com uma inclinação da ordem de um (para a função do tipo $J \propto E^n$), e acima de ~ 10 MV/m que apresenta uma inclinação maior.

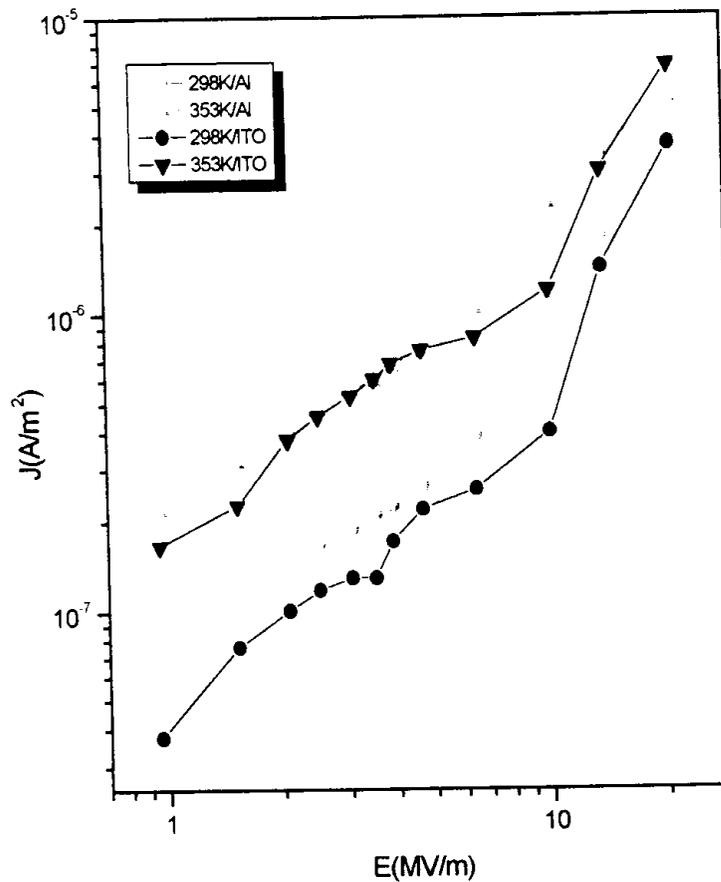


Fig.5.1 - Curvas J-E para os substratos de vidro/ITO e alumínio, com polaridade positiva em temperaturas ambiente e 353 K.

Desses resultados preliminares tem-se a indicação que existem dois regimes de condução elétrica no MMA-DR13: de baixo campo elétrico, que poderia ser atribuído a um regime de condução ôhmico e, para campos elétricos mais elevados, que corresponderia a um mecanismo de condução não ôhmico.

5.1.2 - Influência da polaridade do campo elétrico

O estudo do efeito da polaridade da tensão elétrica na condução do MMA-DR13 foi realizado fazendo-se medidas em amostras sobre o substrato de vidro/ITO. A saída da fonte de tensão elétrica é ligada ao eletrodo superior da

amostra que, no caso da amostra no substrato vidro/ITO, corresponde ao eletrodo de Al depositado sob vácuo (fig.3.1).

A fig.5.2 mostra a comparação entre as curvas características de densidade de corrente versus campo para amostras de MMA-DR13(4,8%), em diferentes polaridades e temperaturas. Da fig.5.2 observa-se que a densidade da corrente de condução nas amostras polarizadas com polaridade positiva tem um valor bem maior que a negativa. Nas curvas correspondentes à polaridade negativa tem-se, apesar das dispersões, um comportamento aproximadamente linear de J-E, independente da temperatura. O processo de condução seria ôhmico pois, do ajuste dos dados experimentais (veja fig.5.2), obteve-se inclinações das curvas de 1 para 353 K e 1,1 para 298 K.

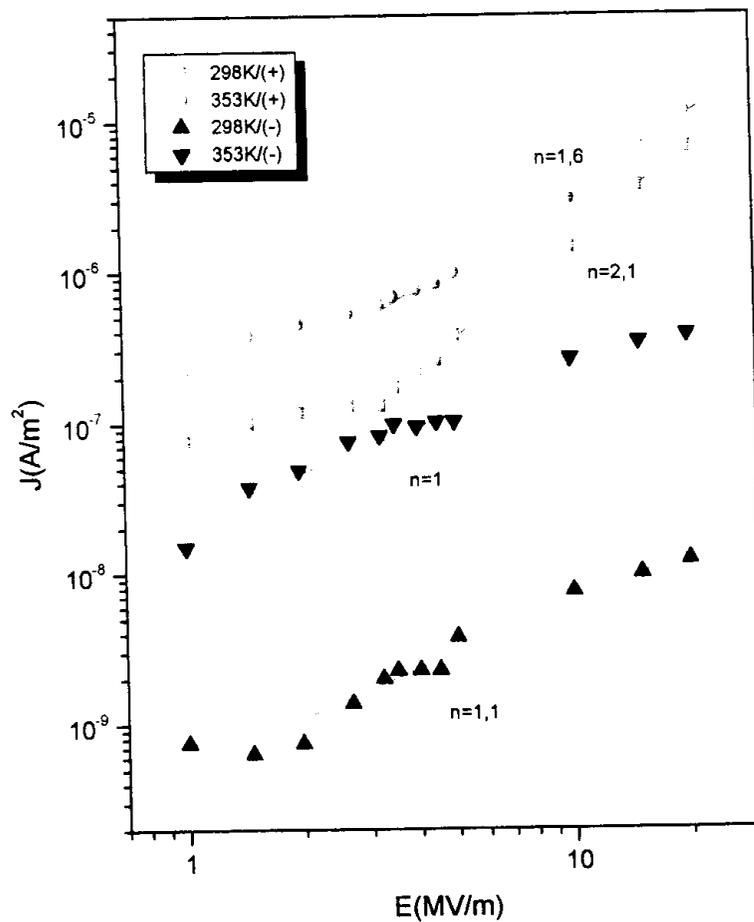


Fig. 5.2 - Curvas J-E do MMA-DR13 usando como substrato o vidro/ITO para diferentes polaridades e temperaturas.

Ao contrário do comportamento visto para a polaridade negativa, que pode ser considerada ôhmico, para as duas temperaturas, as curvas para a polaridade positiva apresentam perfis diferentes. Para a polaridade positiva observa-se um comportamento não bem definido em baixos campos, seguido de uma outra região que apresenta uma inclinação maior que 1, a qual depende da temperatura. Do ajuste dos pontos experimentais com a função do tipo E^n obteve-se as inclinações 1,6 para 353 K e 2,1 para 298 K.

Estes resultados mostram claramente a importância do tipo de eletrodo usado para as medidas elétricas. Quando a tensão de polaridade negativa é aplicada ao eletrodo de ITO parece haver injeção de cargas elétricas negativas (elétrons) no material em campos elétricos mais elevados. Assim, conclui-se que o ITO deve formar um contato injetor de portadores negativos com o MMA-DR13.

Para amostras com eletrodos de Al (amostras preparadas sobre filmes de Al e o eletrodo superior depositado sob vácuo) polarizadas positivamente, obteve-se curvas características que mostram a injeção de cargas (veja a fig.5.4 mais a frente). Surpreendentemente, verificou-se que nas amostras polarizadas negativamente (não mostrados aqui) há sempre uma tendência de haver uma dependência linear da densidade de corrente com o campo elétrico. Este resultado mostra que a injeção de cargas através do contato elétrico formado entre o substrato de Al e o MMA-DR13 é diferente do contato obtido entre o material e o eletrodo de Al depositado sob vácuo.

5.1.3 – Influência da atmosfera de medida

Outro fator que pode alterar sensivelmente a condução elétrica em materiais é a atmosfera na qual são realizadas as medidas. Para verificar se o ambiente atmosférico afetava as curvas de J-E das amostras de MMA-DR13, foram realizadas medidas em atmosfera de ar ambiente e no vácuo. Utilizou-se apenas

para amostras depositadas em substratos de alumínio, nas temperaturas ambiente e 353 K e em polaridade positiva.

As curvas J-E mostradas na fig.5.3 mostram um comportamento semelhante em função do campo elétrico. A principal diferença ocorre à temperatura ambiente onde a densidade de corrente elétrica tem amplitude bem menor no vácuo que no ar. Entretanto, para a temperatura de 353K as diferenças praticamente desaparecem. Resultados semelhantes também foram observados para medidas realizadas a temperatura de 373 K.

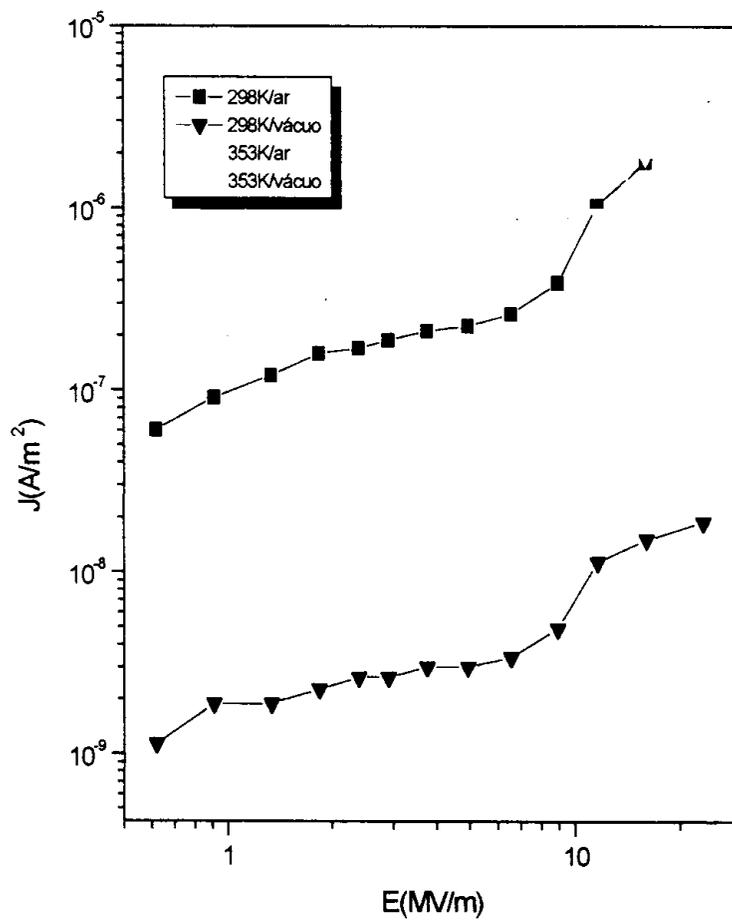


Fig.5.3 - Curvas J-E do MMA-DR13 usando como substrato o Al para diferentes temperaturas e atmosferas.

É interessante ressaltar neste ponto do trabalho que as diferenças entre as correntes medidas para diferentes polaridades, atmosfera e substratos tendem sempre a desaparecer quando se eleva a temperatura da amostra.

5.1.4 – Curvas características J versus E – eletrodos de Al.

Neste item apresentamos mais detalhes da condução elétrica no MMA-DR13 em função do campo elétrico, para diferentes temperaturas. Como os resultados obtidos para as amostras depositadas sobre o substrato de vidro/ITO apresentaram uma reprodutibilidade bastante ruim, mostramos aqui apenas as medidas realizadas com amostras depositadas em substratos de alumínio (eletrodos de Al).

As curvas características J-E mostradas na fig.5.4, para o MMA-DR13(4,8%) foram obtidas em três temperaturas diferentes (298, 353 e 373 K). Nas curvas mostradas na figura, tem-se dois comportamentos diferentes da corrente em função do campo aplicado. Observa-se a dependência sublinear de J versus E na região de campos elétricos até ~5MV/m, enquanto que para campos mais elevados o coeficiente de inclinação da curva é quadrático à temperatura ambiente e vai diminuindo a medida que a temperatura aumenta. Esses resultados indicam a injeção de portadores pelos eletrodos constituídos pelo substrato de Al em campos elétricos mais elevados.

O comportamento quadrático de J-E, a temperatura ambiente, pode ser explicado pela teoria da corrente limitada por carga espacial (SCLC)^[41], que leva em consideração o excesso de cargas injetadas no volume da amostra. Como pode ser notado na fig.5.4, à temperaturas mais elevadas que a ambiente, as inclinações na segunda região diminuem com a temperatura. Isto deve-se provavelmente ao aumento do número de portadores intrínsecos gerados termicamente, fazendo com que a corrente de condução intrínseca se sobreponha a corrente de injeção de cargas o que resultaria em um comportamento ôhmico ($n=1$), para temperaturas

suficientemente altas. A mobilidade dos portadores para a temperatura de 298K calculada pela lei de Child^[41] é de aproximadamente $5,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e de $1,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para 353K (calculadas para a região de campo elétrico acima de 5MV/m, veja fig.5.4). Essas são mobilidades típicas encontradas em materiais poliméricos com armadilhas profundas^[39].

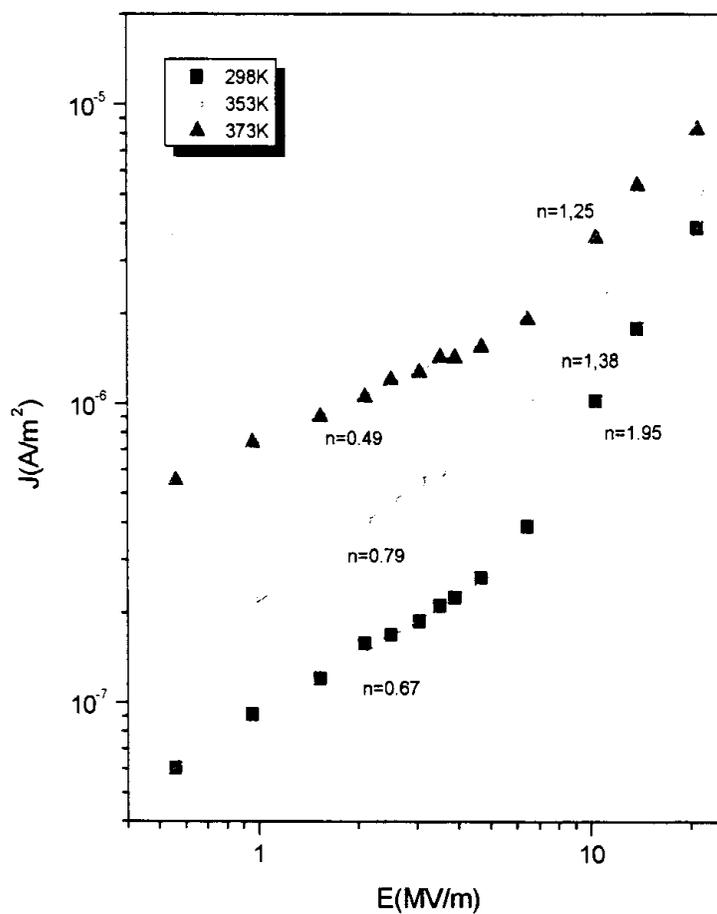


Fig.5.4 - Características J-E em atmosfera e ar seco, polaridade positiva e diferentes temperaturas.

5.1.5 - Comentários gerais sobre a condução no MMA-DR13

As regiões não ôhmicas (com inclinação menor que $n=1$) observadas na fig.5.4 tem sido atribuídas à um processo de transporte de portadores de carga por difusão^[42]. Geralmente o modelo por difusão^[43] é aplicável quando considera-se grandes concentrações de cargas na vizinhança dos eletrodos. Devido a baixa

mobilidade dos portadores este modelo não é razoável para polímeros. De qualquer forma os resultados obtidos neste trabalho não são reprodutíveis e suficientes para tentar uma explicação detalhada do processo sub-ôhmico observado.

Outro ponto interessante é concernente aos resultados mostrados na fig.5.2. onde para amostras sobre o eletrodo de ITO, polaridade negativa (positiva no ITO), as curvas tem um comportamento aproximadamente ôhmico (condutividade da ordem de $6,4 \times 10^{-14}$ S/cm para 298K e 2×10^{-12} S/cm para 353 K). Para a polaridade positiva há evidência de injeção de carga pelo eletrodo ITO, como pode ser constatado dos valores de $n=2,2$ para 298 K e $n=1,9$ para 353 K. Portanto, tem-se a indicação que para a polaridade negativa temos pouca ou nenhuma injeção de elétrons pelo eletrodo de ITO (polarizado positivamente quando a tensão de polaridade negativa é aplicada ao eletrodo superior de Al).

Outros modelos de condução foram testados para explicar os resultados medidos para a condução elétrica do MMA-DR13 mostrados na fig.5.4. Por exemplo, foram tentados o uso de modelos como o de condução de Poole-Frenkel e injeção de Schottky^[44]. O modelo de Poole-Frenkel é baseado na diminuição de barreira de potencial dos centros de armazenamento de cargas pela aplicação de campo elétrico e o modelo de Schottky é determinado pelo processo de injeção de cargas pelos eletrodos. O insucesso desses modelos é esperado uma vez que eles são em geral aplicáveis em campos elétricos elevados. Tentou-se também sem sucesso o modelo de condução iônica^[45,46] determinado pela liberação de íons de poços de potenciais aprisionadores e seu subsequente movimento sob o campo elétrico aplicado.

5.2 - MEDIDAS DE CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO ESTIMULADAS TERMICAMENTE (CDET)

Como já foi mencionado a atividade eletroóptica é proporcional a polarização elétrica no filme polimérico. As medidas CDET são importantes para

se caracterizar a estabilidade e a eficiência do processo de orientação dipolar pois a carga elétrica liberada na medida é diretamente proporcional ao valor da polarização elétrica induzida na amostra. Como será mostrado as medidas de CDET e eletroópticas permitiram identificar o pico de corrente associado a orientação das moléculas ONL.

São mostrados nesta seção os resultados experimentais obtidos para as medidas de correntes elétrica pelo método de CDET em diferentes condições. Variou-se parâmetros como: tempo, temperatura, tensão de polarização nas amostras, tipos de substratos e porcentagem do cromóforo DR13. As amostras utilizadas foram de três tipos: copolímeros MMA-DR13(4,8%), MMA-DR13(49%) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). O PMMA foi utilizado para fins de comparação de resultados, pois a sua cadeia polimérica é bastante parecida com a do copolímero MMA-DR13. Todas as medidas de CDET foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 1,5 K/min, em atmosfera de ar e utilizando o aparato experimental descrito no capítulo 3.

Para estudar os picos de correntes nas curvas de CDET utilizou-se o método da limpeza de picos. O procedimento consiste em aumentar a temperatura (despolarizando a amostra) até um valor um pouco acima da temperatura na qual ocorre o primeiro pico e logo depois resfriar-se a amostra. Numa amostra que apresenta vários picos de correntes, durante a aplicação deste processo o primeiro pico de corrente é praticamente eliminado e no aquecimento subsequente (nova despolarização) aparecerão apenas os picos que possuem o máximo de corrente em temperaturas mais elevadas. Além da técnica de limpeza de picos utilizamos também o método de subida inicial para determinar a energia de ativação dos processos de relaxação.

5.2.1 - Determinação dos parâmetros da amostra usando as medidas de CDET

Vários parâmetros dos termogramas de corrente CDET são freqüentemente usados para o reconhecimento do processo: valor máximo de corrente (I_m), a temperatura na qual ele aparece (T_m), a carga liberada durante o aquecimento Q e a energia de ativação E . A quantidade de carga liberada é determinada integrando-se a corrente elétrica durante o processo^[46].

$$Q = \int I dt = \frac{1}{\beta} \int I dT \quad (5.1)$$

A carga liberada num pico de corrente correspondente à dipolos fornece a polarização elétrica, P , existente na amostra pois, $J = -\frac{dP}{dt}$.

A energia de ativação U pode ser determinada pelo método da subida inicial^[47], que parte do princípio que em processos termoestimulados a corrente elétrica medida no início de um pico de corrente pode ser escrita (de forma aproximada) como

$$I(T) \approx \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (5.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann e U é a energia de ativação do processo. A energia de ativação é determinada pela inclinação da reta no gráfico de $\ln I \times 1/kT$.

5.2.2 - Influência do substrato

Medidas de CDET (fig.5.5) foram realizadas para se estudar a influência dos substratos de vidro/ITO e de alumínio. O objetivo foi verificar a existência de efeitos similares relativos a dependência encontrada nas medidas de condução elétrica (seção 5.1).

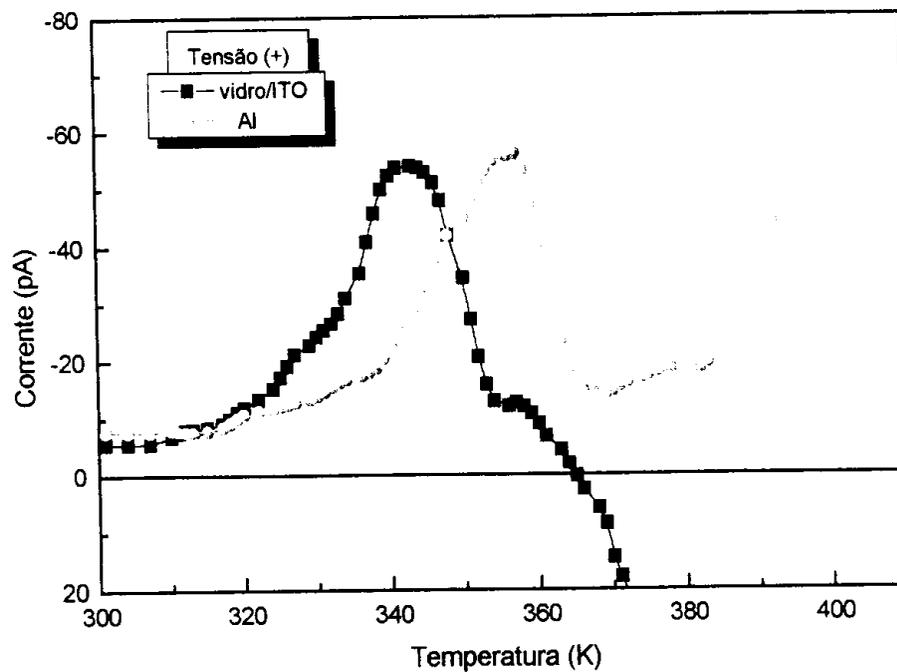


Fig.5.5 - Termogramas de CDET para diferentes substratos. $E_p = 10\text{MV/m}$; $T_p = 373\text{K}$; $t_p = 10\text{min}$; $\beta = 1,5\text{K/min}$. Amostra polarizada positivamente.

Nos termogramas mostrados na fig.5.5, para amostras polarizadas com tensão positiva, observa-se que as correntes medidas são diferentes para cada substrato. Nas amostras depositadas no substrato de vidro/ITO observa-se um pico de corrente com o máximo em torno de 340 K seguido de uma inversão do sentido da corrente elétrica para temperaturas maiores que 360 K. Para substratos de Al a corrente elétrica apresenta um pico em torno de 355K seguido de um pequeno pico de corrente (em torno de 380K) e para temperaturas mais elevadas a corrente cresce no mesmo sentido. Apesar da dispersão dos dados experimentais esses resultados foram sistematicamente observados nas medidas.

Como será discutido em mais detalhes a seguir, o primeiro pico de corrente pode ser associado com o processo de reorientação dos grupos moleculares ONL. A temperatura em que ele aparece corresponde ao início do processo de transição vítrea do copolímero MMA-DR13 (veja fig.4.3).

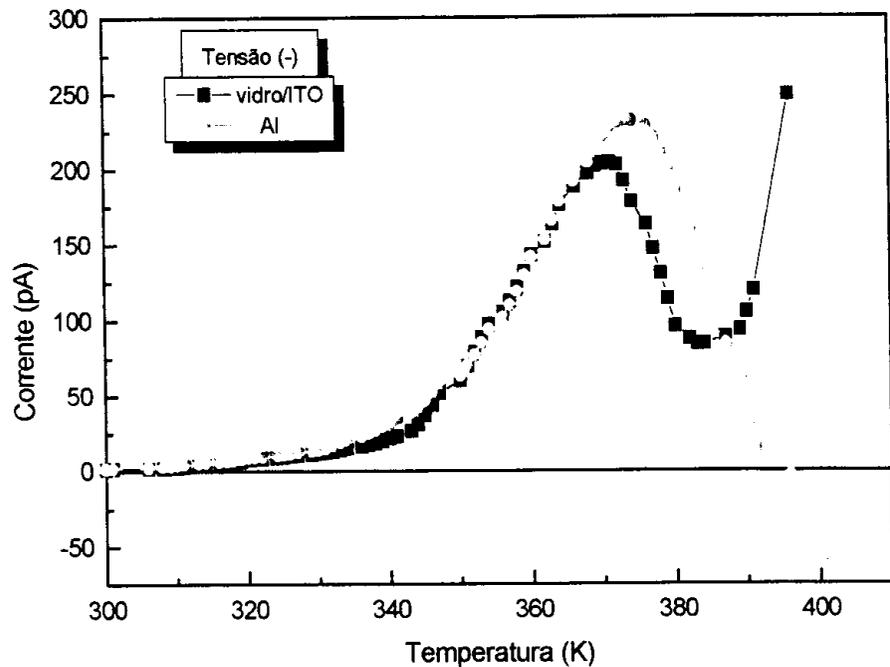


Fig. 5.6 - Influência do tipo de substrato nos espectros de CDET. $E_p=10$ MV/m; $T_p=373$ K; $t_p=10$ min; $\beta=1,5$ K/min. Polaridade negativa.

A fig.5.6 mostra os termogramas de CDET quando as amostras são submetidas à polarização negativa. Os resultados são relativamente diferentes dos obtidos com polaridade positiva. Aparece apenas um único pico em torno da temperatura de 375K e um pequeno ombro em torno de 350K (não muito visível na figura). Esse ombro é provavelmente associado ao primeiro pico visto para a polarização positiva (fig.5.5). A corrente em temperaturas elevadas, para amostras sobre o vidro/ITO, tem o mesmo sentido do pico de corrente (era invertida na polarização positiva), enquanto que para o substrato de Al a corrente tende a inverter de sentido em relação ao pico de corrente (na polaridade positiva era no mesmo sentido). Portanto, vê-se das figs. 5.6 e 5.7 que ocorre uma troca de comportamento de corrente em alta temperatura quando se troca a polaridade aplicada a amostra. Para polaridade positiva as amostras sobre o substrato de Al fornecem correntes sempre de mesmo sentido (mesma polaridade) e no de vidro/ITO ocorre a inversão de corrente. Para a polaridade negativa a corrente é

no sentido oposto para o Al e o vidro/ITO fornece correntes sempre de mesmo sentido.

Os resultados para as correntes em temperaturas maiores que 360K mostradas nas figs.5.5 e 5.6 tem alguma similaridade com os resultados obtidos nas medidas de condução elétrica que mostraram ser dependentes do tipo de substrato da amostra. Nas curvas características de densidade de corrente versus campo mostrou-se que o processo de injeção de cargas depende da polaridade e do tipo de eletrodo. Para melhor compreensão destes fenômenos uma investigação mais detalhada terá de ser feita.

5.2.3 - Influência das condições de polarização

Nesta seção é feito um levantamento da influência das condições iniciais de polarização elétrica nas medidas de CDET (para maiores detalhes do procedimento veja seção 3.1.1). A partir dos resultados descritos no item anterior, decidiu-se escolher a polaridade positiva para as medidas de CDET, pois fornecem resultados mais facilmente compreensíveis e compatíveis com os fenômenos conhecidos de relaxação obtidos em polímeros do tipo metacrílico. As correntes mostradas nas figuras serão mostradas em valores positivos para facilitar a apresentação dos resultados. Foram variados o valor do campo elétrico de polarização E_p , o tempo de sua aplicação e a temperatura de polarização T_p . Aqui apresentaremos somente os resultados obtidos da variação da tensão de polarização pois não se obteve resultados conclusivos quando foram variados os outros parâmetros da medida de CDET.

5.2.3.1 Efeito do campo de polarização

O efeito do campo de polarização nos termogramas de CDET foi investigado utilizando amostras de MMA-DR13(4,8%) depositadas em vidro/ITO (fig.5.7) e também em substratos de Al (fig.5.8) para três valores de campo de

polarização. Para amostras no vidro/ITO, observa-se da fig.5.7 que os máximos da corrente elétrica (picos de relaxação) ocorrem em torno de 345K e aumentam de intensidade com o aumento do campo E_p . Em todas as curvas também tem-se a inversão do sentido da corrente para temperaturas mais elevadas.

A fig.5.8 mostra os termogramas de CDET para amostras preparadas em substrato de alumínio. Nota-se da figura que os máximos de corrente ocorrem em torno de 350K e que a sua amplitude também aumenta com o campo de polarização. Para temperaturas mais elevadas observa-se o pequeno pico de corrente em torno de 370K (para a medida com $E_p=5\text{MV/m}$ observou-se um comportamento anômalo) e depois a corrente aumenta sem inverter o sentido, como já observado anteriormente na fig.5.5.

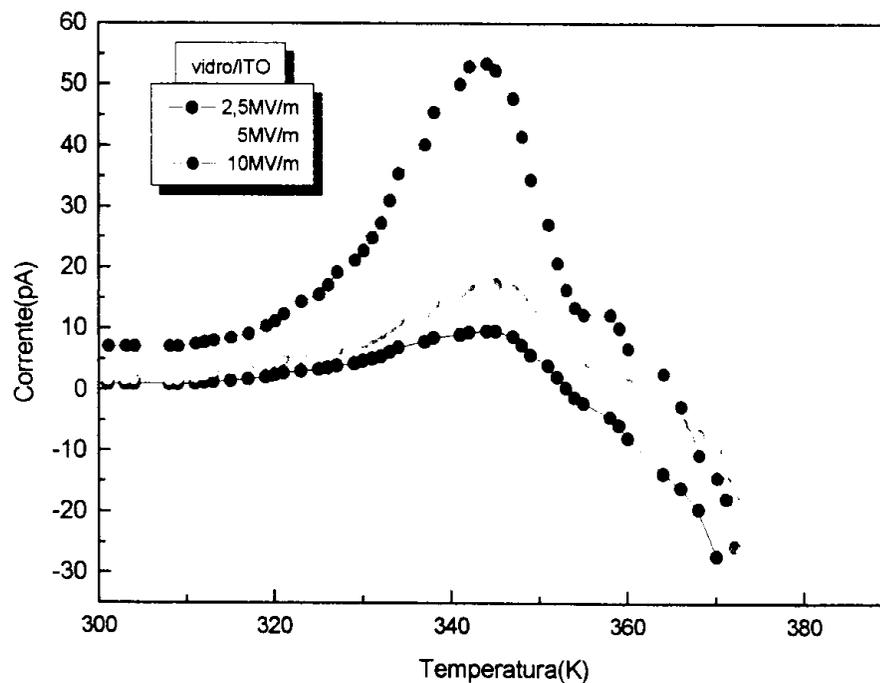


Fig. 5.7 - Influência do campo de polarização nos espectros de CDET para o vidro/ITO. $E_p=10\text{MV/m}$; $T_p=373\text{K}$; $t_p=10\text{min}$ e $\beta=1,5\text{K/min}$.

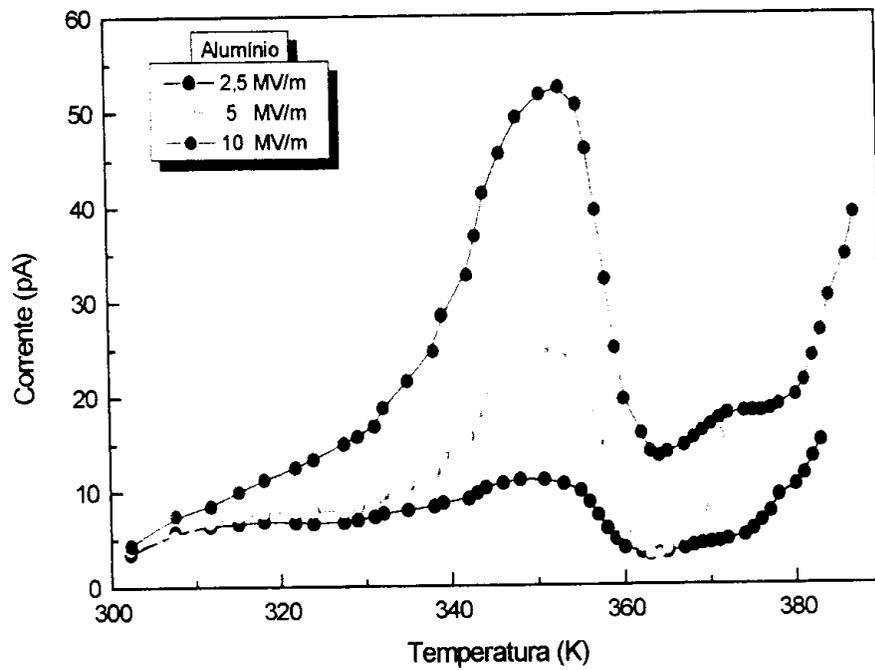


Fig.5.8 - Influência do campo de polarização nos termogramas de CDET para o substrato Alumínio, $T_p=373K$; $t_p=10min$; $\beta=1.5K/min$.

Os resultados obtidos para os parâmetros dos termogramas para o primeiro pico, encontrados para o substrato de vidro/ITO (fig.5.7) e para o substrato de Al (fig.5.8) são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros do primeiro pico usando amostras em substrato de vidro/ITO e alumínio.

$E_p(MV/m)$	$I_m(pA)$		$T_m(K)$		$Q(nC)$		$U(eV)$	
	ITO	Al	ITO	Al	ITO	Al	ITO	Al
2,5	9,6	11	345	348	9	18	0,29	0,18
5	17,7	25	344	350	17	28	0,26	0,19
10	53,3	52,5	344	353	53	58	0,27	0,21

A tabela 5.1 mostra que a carga liberada dos termogramas obtidos para o substrato de Al são maiores que para o substrato ITO. Além disso, as energias de

ativação para as medidas feitas com o substrato de vidro/ITO são maiores que aquelas obtidas com a utilização do alumínio. Como será discutido essas diferenças podem ser devidas a contribuição das correntes que no vidro/ITO tem sentido contrário à corrente do primeiro pico e mesmo sentido no Al.

Na fig.5.9 é mostrado que a carga liberada no pico de corrente depende linearmente do campo de polarização. A boa linearidade da carga de polarização liberada mostrada na fig.5.9, para ambos os substratos usados, é uma forte evidência que os picos de corrente observados em torno de 345K para o vidro/ITO e em 350K para o Al são provavelmente devidos à processos de reorientação dipolar^[38] das moléculas ONL.

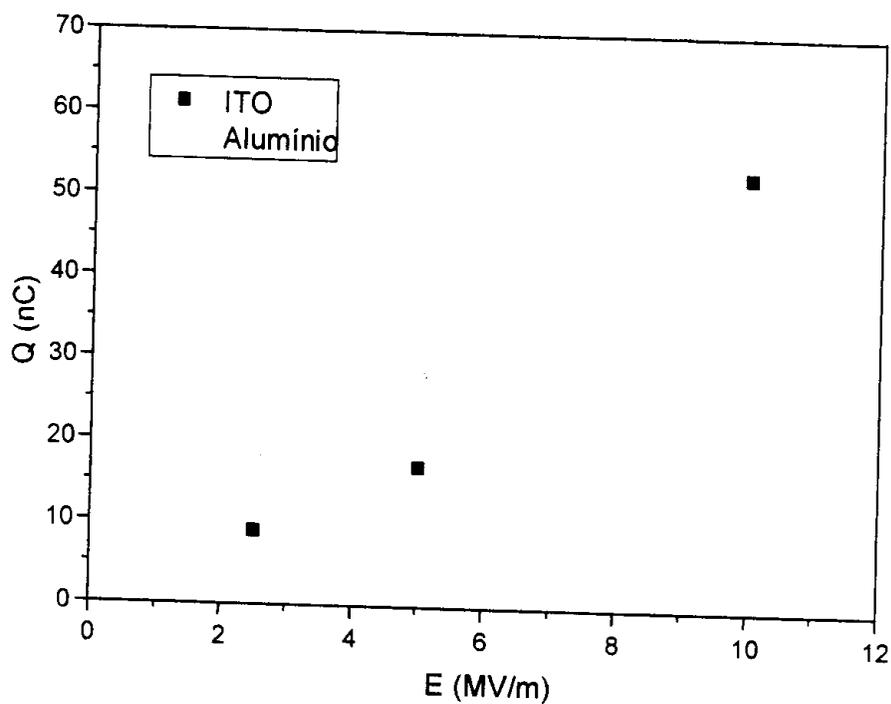


Fig.5.9 – Carga de polarização liberada em função do campo elétrico de polarização para o substrato vidro/ITO e Al.

5.2.4 - Efeito do campo de polarização no segundo pico

Nos itens anteriores percebeu-se a presença de um segundo pico a temperatura da ordem de 373K, quando se utiliza o substrato de alumínio com campo de polarização positivo (fig.5.5 e 5.8). Apesar deste pico apresentar uma

reprodutibilidade ruim em termos de amplitude, a temperatura de máximo foi sempre aproximadamente a mesma. Para se estudar melhor o segundo pico empregou-se a técnica de limpeza de picos. Os picos de corrente resultantes do processo de limpeza e situados na região de temperatura de 373 à 376K são mostrados na fig.5.10. Observou-se que a amplitude dos picos não é linear com o campo de polarização. Este comportamento indica que sua origem é devida à cargas espaciais capturadas na amostra. Esta afirmação é fortalecida quando a energia de ativação listada na tabela 5.1 são comparadas com a da tabela 5.2. Para o primeiro pico, mostrado na fig.5.7, a energia de ativação é aproximadamente quatro vezes menor que as observadas para segundo pico mostrado na fig.5.10. Este resultado é consistente com o fato de que se houver captura de cargas elas devem ocorrer em centros de captura com profundidade energética relativamente grande. Espera-se que a energia de ativação seja maior que as freqüentemente obtidas em processos dipolares^[39].

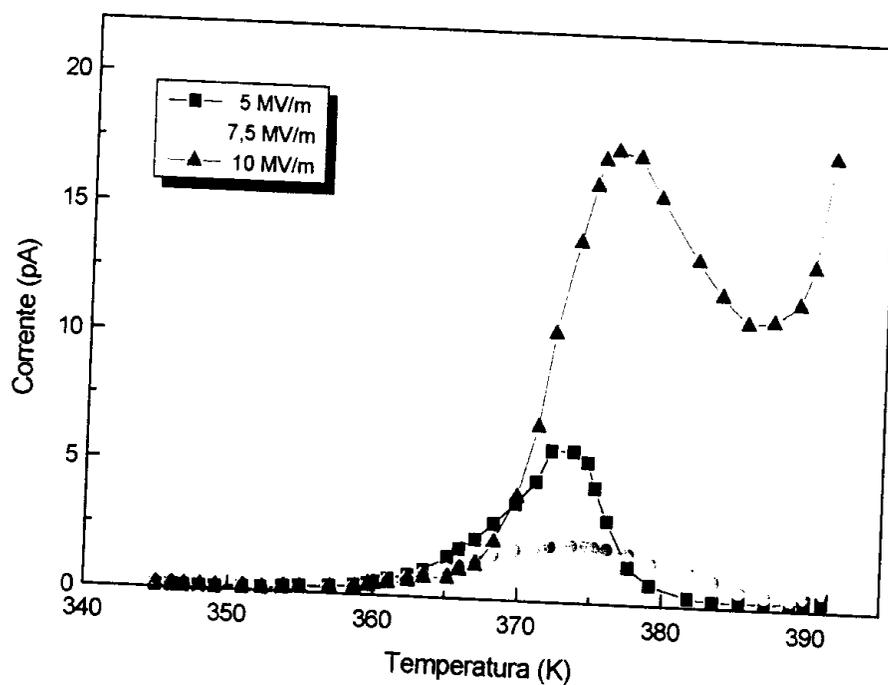


Fig.5.10 - Dependência do segundo pico de corrente com o campo de polarização. $T_p = 373K$; $t_p = 10min.$ $\beta = 1.5K/min.$

Tabela 5.2 - Parâmetros do segundo pico de relaxação.

E_p (MV/m)	I_M (pA)	T_M (K)	Q (nC)	U (eV)
5	5,9	373	2	0,82
7,5	2,2	375	1	0,83
10	17,5	376	9	0,81

5.2.5 - Comparação entre os termogramas de CDET do sistema grupo lateral MMA-DR13 com diferentes concentrações de molécula ONL

A caracterização realizada neste trabalho foi feita principalmente com o copolímero MMA-DR13 com concentração de 4,8%. Essa concentração foi utilizada pois era o material que dispúnhamos inicialmente para as medidas. Posteriormente algumas amostras com concentrações mais elevadas foram utilizadas. A medida comparativa de CDET nessas amostras permitiu mostrar que o primeiro pico é devido às relaxações dipolares das moléculas ONL.

Foi realizada a comparação de termogramas de CDET (fig.5.11) entre amostras de PMMA puro e copolímero MMA-DR13 com concentração de 4,8% e MMA-DR13 e de 49%. As amostras foram preparadas sobre substrato de Al e polarizadas com $E_p=5$ MV/m, $T_p = 373$ K e $t_p=10$ min. A tabela 5.3 mostra os parâmetros relacionados aos termogramas de CDET encontrados.

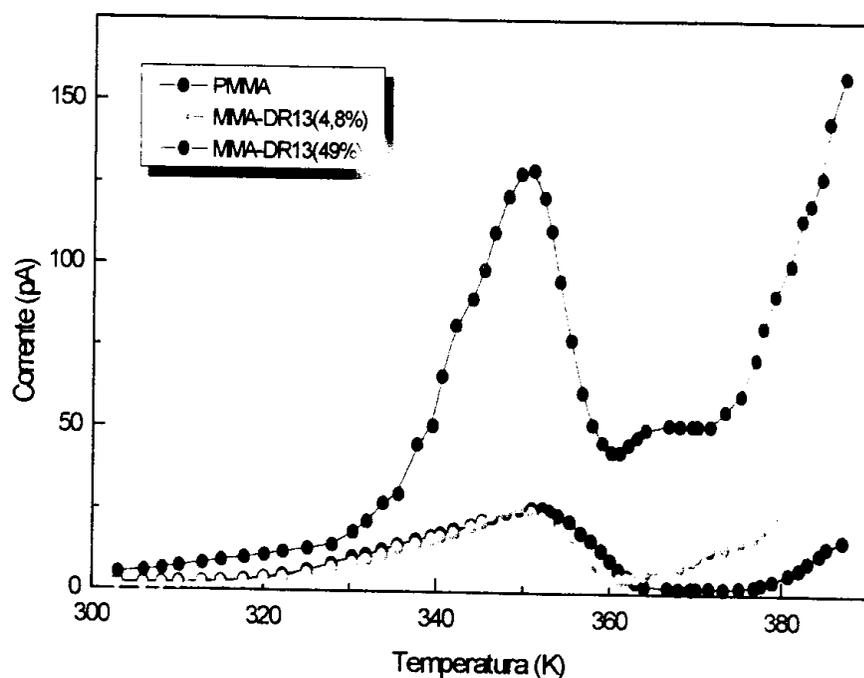


Fig.5.11 - Comparação de espectros de corrente CDET. $E_p=5\text{MV/m}$; $T_p=373\text{K}$; $t_p=10$ min. $\beta=1,5\text{K/min}$.

Tabela 5.3 - Parâmetros dos espectros de CDET para dois materiais diferentes.

MATERIAL	$I_m(\text{pA})$	$T_m(\text{K})$	$Q(\text{nC})$	$U(\text{eV})$
PMMA	25,5	351	32	0,26
MMA-DR13(4,8%)	24,7	349	35	0,26
MMA-DR13(49%)	129	351	98	0,28

Na fig.5.11 é mostrado que para as amostras do copolímero MMA-DR13 tem-se o primeiro pico de corrente em torno da temperatura de 353 K. Vê-se que a amplitude deste pico cresce substancialmente para amostra com a concentração de 49%. Por este fato tem-se outra indicação de que ele é relacionado a relaxação dipolar das moléculas ONL. Para a temperatura de aproximadamente 373K observamos o aparecimento de um pico bem menor para o MMA-DR13(4,8%) e MMA-DR13(49%) enquanto que o PMMA não apresenta esse pico. Como já foi mencionado a origem provável desse pico é a carga espacial liberada da amostra durante a despolarização. Nestas medidas surpreendentemente a amostra de

PMMA apresentou o primeiro pico com uma amplitude da mesma ordem das amostras de MMA-DR13 com 4,8% de concentração. Devido a falta de reprodutibilidade das medidas, novas medidas terão que ser realizadas.

Pela tabela 5.3 nota-se que os parâmetros do primeiro pico de corrente possuem valores muito próximos para o PMMA e MMA-DR13(4,8%). Isto sugere que o cromóforo tem pouca influência nas medidas de CDET. Possivelmente a baixa concentração de moléculas ópticas ONL em relação aos dipolos (grupos ésteres), já presentes no PMMA puro, é a explicação para os valores tão próximos de parâmetros de relaxação. Isso leva-nos a suspeitar que o processo de relaxação é diretamente relacionado com a relaxação das cadeias poliméricas. Por outro lado, a carga de polarização liberada pela amostra de MMA-DR13(49%) é bem maior, notando-se claramente o efeito do aumento de concentração de dipolos ONL.

5.3 - MEDIDAS DO COEFICIENTE ELETROÓPTICO

As medidas do coeficiente eletroóptico r_{13} são apresentadas com o objetivo de correlacioná-las com as medidas elétricas confirmando que o primeiro pico de corrente da medida de CDET pode estar relacionado com a relaxação dipolar das moléculas ONL. As amostras utilizadas para medidas eletroópticas foram o copolímero MMA-DR13(4,8%) preparadas em substrato vidro/ITO. Escolheu-se o substrato vidro/ITO para facilitar as medidas eletroópticas e devido à sua transparência óptica e a boa condutividade elétrica da camada de ITO (o substrato precisa ser transparente para permitir a passagem da luz do laser nas amostras). O aparato experimental utilizado bem como a expressão para o cálculo de r_{13} são descritos no item 3.2. Todas as medidas de coeficientes eletroópticos foram feitas em colaboração com Paulo A. Ribeiro, doutorando do grupo de polímeros.

Saliente-se que os eletrodos para aplicar a tensão elétrica de modulação para a medida do coeficiente eletroóptico são dispostos perpendicularmente à superfície do filme. Portanto, isto permite determinar apenas o coeficiente r_{13} do

filme (lembramos que $r_{33} \approx 3r_{13}$)^[31]. Os coeficientes r_{13} são mostrados de forma normalizada (pelo maior valor medido na série de medidas), pois, não determinamos com boa precisão o índice de refração do nosso material.

São mostradas as medidas do coeficiente eletroóptico r_{13} variando-se o campo elétrico e a temperatura de polarização das amostras. Houve dificuldades para polarizar as amostras durante intervalos de tempo maiores que 10min. Ocorria a danificação do eletrodo de Al (bastante finos para estas medidas) e não se obteve medidas razoáveis. As medidas variando o tempo de polarização não são mostradas aqui.

5.3.1- Influência do campo de polarização

Nas medidas do coeficiente eletroóptico r_{13} em função do campo de polarização E_p utilizou-se o copolímero com a composição MMA-DR13(4,8%). Para polarizar as amostras aplicou-se a tensão elétrica (correspondente ao campo elétrico E_p) durante 10 minutos à temperatura $T_p = 373K$.

Na fig.5.12 é mostrada a dependência do coeficiente eletroóptico r_{13} com o campo de polarização E_p . A linearidade é esperada, pois a atividade eletroóptica é diretamente proporcional a polarização dipolar induzida na amostra, a qual é diretamente proporcional ao campo elétrico (função de Langevin). Resultados similares da linearidade de r_{13} com o campo E_p são encontrados na literatura para sistemas tipo grupo lateral (SGL)^[30,35]. Os resultados de r_{13} em função do campo concordam com o comportamento observado nas medidas de CDET (fig.5.9) onde a polarização elétrica (medida pela carga elétrica liberada no primeiro pico de corrente) devida aos dipolos também cresce linearmente com o campo de polarização. O valor máximo de coeficiente eletroóptico que se conseguiu foi de $r_{13} = 0,49 \text{ pm/V}$, calculado usando o índice de refração de 1,5.

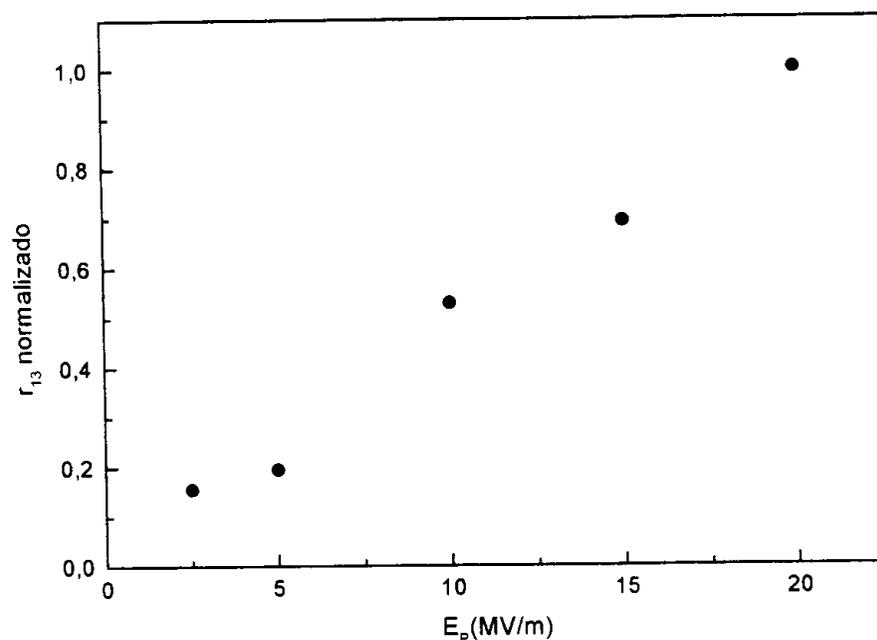


Fig.5.12 - Dependência do coeficiente eletroóptico com o campo elétrico de polarização. $T_p = 373K$, $t_p=10min$.

5.3.2 - Influência da temperatura de polarização

Além do campo elétrico foram realizadas medidas variando-se a temperatura T_p na qual a amostra é polarizada. Para estas medidas o processo de polarização foi feito com $E_p=5MV/m$ e $t_p=10min$.

A fig.5.13 mostra a dependência do coeficiente eletroóptico r_{13} (normalizado por $r_{13}=0,26$) com a temperatura de polarização T_p . Nota-se da figura que o coeficiente r_{13} tende a um valor máximo em torno da região de 363 a 373K. Este resultado pode ser explicado pelo aumento da mobilidade dos grupos moleculares ONL com a temperatura. Para temperaturas mais elevadas, o efeito térmico tende a aumentar a desorientação dipolar provocando a diminuição do coeficiente eletroóptico. Os resultados observados também concordam com os publicados na literatura^[30,35].

Medidas mais detalhadas terão de ser feitas para se melhor compreender a dependência de r_{13} com a temperatura de polarização da amostra.

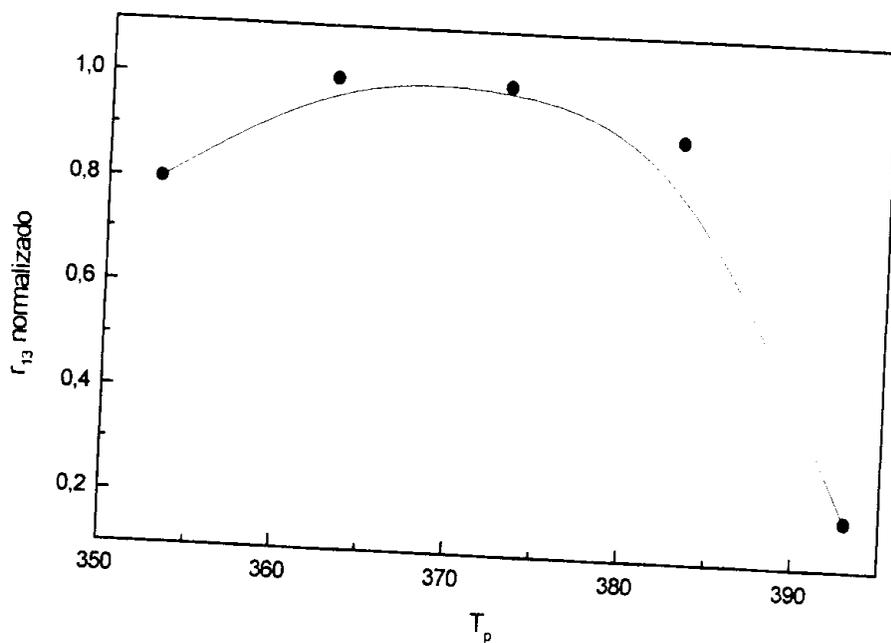


Fig. 5.13 - Dependência do coeficiente eletroóptico com a temperatura de polarização T_p

5.4 - MEDIDA DO COEFICIENTE ELETROÓPTICO VERSUS MEDIDAS DE CDET

A técnica de limpeza de picos e de medidas do coeficiente eletroóptico foram usadas para identificar a origem do primeiro pico de corrente nas medidas de CDET para a amostra de MMA-DR13(4,8%). As condições de polarização foram: $E_p=5\text{MV/m}$, $T_p=373\text{K}$ e $t_p=10\text{min}$. A temperatura até onde a limpeza de picos foi efetuada correspondeu a aproximadamente 360K.

Após o processo de limpeza de picos, para eliminação do primeiro pico de corrente correspondente à amostra de MMA-DR13, mediu-se o coeficiente eletroóptico da amostra. O valor obtido foi de $r_{13}=0,06\text{ pm/V}$ (utilizou-se o índice de refração de 1,5). Este valor é bem menor que o coeficiente eletroóptico, $r_{13}=0,26\text{ pm/V}$, encontrado para a amostra polarizada antes da limpeza do primeiro pico para as mesmas condições de polarização). Este resultado confirma que o primeiro pico pode ser associado a relaxação dipolar, pois a atividade eletroóptica desaparece quando a amostra é aquecida até a temperatura necessária para a sua

eliminação. Portanto, confirma-se com mais um tipo de medida que o primeiro pico de corrente observado nas medidas de CDET é de origem dipolar.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Na revisão bibliográfica feita neste trabalho foi discutido que as propriedades de materiais poliméricos com características ópticas não-lineares são ainda poucas conhecidas. Os trabalhos existentes mostram medidas preliminares em vários sistemas poliméricos ONL, muitas vezes deixando de apresentar uma análise detalhada dos resultados experimentais. Este fato nos levou a investigar um material polimérico com o grupo lateral ligado à cadeia com propriedades não-lineares.

O trabalho de mestrado teve como objetivo determinar as propriedades elétricas de um copolímero, pois o seu conhecimento é importante para otimizar o processo de orientação dos grupos moleculares ONL. Utilizou-se o copolímero metacrilato com o grupo lateral originário do vermelho disperso 13, o qual tem sido regularmente preparado no Grupo de Polímeros. O copolímero MMA-DR13 foi escolhido pela disponibilidade comercial dos produtos químicos usados em sua composição e a facilidade de preparação do copolímero. Entretanto a escolha deste material não foi muito adequada, pois tivemos várias dificuldades experimentais como a preparação dos filmes e a falta de reprodutibilidade dos resultados.

As contribuições do trabalho são relacionadas a medidas de condução elétrica, de correntes estimuladas termicamente e medidas do coeficiente eletroóptico. Concluiu-se que a condução elétrica do MMA-DR13 é complexa, pois depende dos materiais dos eletrodos, da polaridade da tensão aplicada, da atmosfera de medida, etc. Também se verificou que dependendo do tipo de contato metálico utilizado pode ocorrer injeção de cargas nas amostras em campos elétricos intermediários. Das medidas termo

estimuladas e eletroópticas pode-se mostrar que o primeiro pico de corrente elétrica de CDET com um máximo em torno de 350K é devido à relaxação dipolar dos grupos ONL. A região de temperatura na qual o pico ocorre é um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea do copolímero. Este tipo de resultado foi também observado para o sistema SHH de poliestireno com DR1^[48] onde se observou que a temperatura do máximo do pico depende do tempo e da temperatura de polarização da amostra (não investigado neste trabalho). Além disto mostrou-se que o aquecimento da amostra até a temperatura correspondente ao primeiro pico de corrente leva ao desaparecimento da atividade eletroóptica, fornecendo mais uma confirmação da origem dipolar do primeiro pico.

Assim como nas medidas de condutividade (item 5.1) as medidas de CDET (item 5.2) também dependem dos eletrodos e da polaridade usadas nas medidas. O segundo pico de corrente observado nas medidas de CDET (fig.5.5) tem um comportamento não previsível e sua origem não é bem determinada. Foi notado que o pico muitas vezes se sobrepõe ao primeiro pico (fig.5.6) e a falta reprodutibilidade dos resultados exige mais estudos para determinar sua origem.

Nas medidas de CDET sempre aparecerem em altas temperaturas correntes de sentido oposto ao primeiro pico para amostras sobre substrato de vidro/ITO e de mesma polaridade para o alumínio (fig.5.5 e 5.7). Essas correntes poderiam ter origem de cargas injetadas pelos eletrodos formando homocargas, que poderiam contribuir para a formação de correntes reversas durante as medidas de CDET. Essas correntes são de grande magnitude (chegando a ser 100 vezes maior que as do primeiro pico). A existência da corrente reversa em amostras sobre vidro/ITO (fig.5.5) poderia explicar o aparecimento de um único pico de relaxação com o máximo a uma temperatura menor que aquele observado para amostras sobre o substrato Al. A energia de ativação (tab. 5.1) maior para amostras sobre vidro/ITO do que para amostras sobre Al não é esperado, pois

corresponde a relaxação dipolar. Tal efeito também pode estar ligado a corrente reversa que mascara o primeiro pico de corrente.

O uso em conjunto de medidas da atividade eletroóptica, de condução elétrica e de CDET mostraram ser um procedimento adequado para a caracterização de materiais ópticos não-lineares. Usando as medidas de CDET mostrou-se que a polarização induzida no MMA-DR13 (49%) atingiu $4,7 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ e o valor estimado para a polarização de saturação é de $3 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$. O valor de saturação é estimado, através do modelo do gás orientado, usando a equação (1.6) aonde se utilizou os valores de $N=1,0 \times 10^{27}$ moléculas/m³ e o momento de dipolo de $3 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ (8,6 Debyes). O valor da eficiência de polarização foi de apenas 1,6%, bem menor de que a eficiência obtida em sistemas do tipo SHH como o poliestireno dopado com DR13^[48]. Provavelmente o resultado é devido aos valores pequenos do campo elétrico empregados na polarização das amostras e a outra possibilidade é a não validade do modelo de gás orientado que levaria a um valor da polarização de saturação muito maior que o verdadeiro. Apesar de neste trabalho não terem sido feitas medidas da estabilidade e decaimento do coeficiente eletroóptico r_{13} do copolímero MMA-DR13, em diferentes concentrações de copolímero SGL, elas estão em andamento em nosso grupo. Os resultados mostram que a equação KWW (eq. 2.6) pode ser usada para ajustar os dados experimentais. A constante de relaxação dos dipolos ONL obtida a temperatura ambiente é da ordem de uma dezena dias. A melhoria da estabilidade térmica de materiais poliméricos do tipo grupo-lateral pode ser feita empregando-se materiais poliméricos que possuam a temperatura de transição vítrea mais elevada do que a do copolímero MMA-DR13, a qual é da ordem de 383K.

O coeficiente eletroóptico do copolímero MMA-DR13 deve ser diretamente proporcional à polarização elétrica medida pela curva de CDET, pois tanto a polarização elétrica e como coeficiente eletroóptico variam linearmente com o campo elétrico aplicado na amostra (fig. 5.9 e 5.12). A dependência do coeficiente eletroóptico com a temperatura

de polarização das amostras, mostrada na fig.5.3, concorda com outros resultados publicados na literatura. O comportamento é atribuído à dependência da mobilidade rotacional dos dipolos com a temperatura. Também foram realizadas medidas de CDET para diferentes temperaturas e tempos de polarização e, mas a dispersão dos resultados foi alta e não levou a resultados conclusivos. Estas medidas ficam como sugestão para trabalhos futuros.

Como foi citado no texto deste trabalho o estudo do copolímero foi sujeito a várias dificuldades experimentais e a mais problemática foi à qualidade das amostras que determinou a falta de reprodutibilidade das medidas. Este fato exigiu a realização de um número relativamente grande de medidas para se identificar o comportamento característico do copolímero MMA-DR13. A continuidade do trabalho certamente deverá passar pelo estudo técnico detalhado de preparação das amostras. A qualidade depende de muitos parâmetros como o peso molecular do copolímero, o solvente a ser utilizado para preparar a solução, uso de mistura de solventes, condições de temperatura e ambiente atmosférico durante a preparação dos filmes, tratamento térmico dos filmes, etc. Outros estudos deverão ser feitos para verificar a variação dos parâmetros do processo de síntese (que podem levar a diferentes pesos moleculares, melhorar a qualidade elétrica dos filmes, etc.), medidas sistemáticas com diferentes concentrações de moléculas ONL, usar diferentes tipos de corantes, utilizar outras técnicas experimentais para tentar entender melhor os fenômenos envolvidos, estudar mais detalhadamente o efeito dos contatos metálicos, etc.

Acredita-se que muito trabalho sistemático ainda deve ser feito para melhorar o conhecimento do sistema e ganhar a experiência necessária para se dominar as propriedades do copolímero. Outra sugestão a ser implementada é também utilizar outros materiais poliméricos, tais como, derivados de poliestirenos e poliuretanos, os quais são menos higroscópicos e possuem melhor estabilidade química e térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Stahelin, D.M.Burland, M. Ebert, R.D.Miller, B.A. Smith, R.J. Twieig, W.Volksen, C. Walsh, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1626 (1992).
- [2] S.Bauer, W. Ren, S. Yilmaz, W.Wirges, W.D. Molzow, R.Gerhard-Multhaupt, U. Oertel, B. Hänel, L.Häussler, H. Komber, K. Lunkwitz, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2018 (1993).
- [3] W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier, L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 929 (1994).
- [4] M.N. Islam, *Phys. Today*, 34 (1994).
- [5] A. Suzuki, Y. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **77**, 965 (1995).
- [6] Y. Shi, P. M. Ranon, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2168 (1993).
- [7] C. P. J. M. van der Vorst, S. J. Picken, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 320 (1990).
- [8] K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A . King, H.M. Gordon, H.E. Katz, C.W. Dirk,[9] J. Ducuing, *Nonlinear Spectroscopy*, Course 64, E. Fermi school , ed. N Bloembergen (North-Holland Publ., Amsterdam, 1977) p.276.
- [9] J. Ducuing, *Nonlinear Spectroscopy*, Course 64, E. Fermi school , ed. N Bloembergen (North-Holland Publ., Amsterdam, 1977) p.276.
- [10] S. Bauer, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* , **27**, 849 (1992).
- [11] J. Zyss, J.L. Oudar, *Phys. Rev. A*, **26**, 2028 (1982).
- [12] M.Stähelin, C. A . Wash, D. M. Burland, R. D. Miller , R. J. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.*, **73**, 8471 (1993).
- [13] R. Hagen, O . Zobel, O. Sahr, M. Biber, M. Eckl, P.Strohriegl, C. D. Einsenbach, D. Haarer, *J. Appl. Phys.* **80**, 3162 (1996).

- [14] D.E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *J. Appl. Phys.* **66**, 5158(1989).
- [15] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 733 (1989).
- [16] P. B. CHAPPLE, J. STAROMLYNSKA, J. A. HERMANN & T. J. MCKAY, *J. Nonlinear Opt. Phys. and Materials*, **6**(3), 251(1997).
- [17] R. A. Norwood, M. G. Kuzyk, R. A. K eosian, *J. Appl.*, **75**, 1869 (1994).
- [18] K. Onuki, N. Uchida, T. Saku, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 1030 (1972).
- [19] H.R. Cho, M. J. Shin, S.H. Han, J.W. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3788 (1996).
- [20] J. M. Hutchinson, *Prog. Polym.*, Vol.20, 703 (1995).
- [21] S. Bauer, W. Ren, S. Yilmaz, W. Wirges, W.D. Molzow, R. Gerhard-Multhaupt, U. Oertel, B. Hänel, L. Häussler, H. Komber, and K. Lunkwitz, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(15), 2018 (1993).
- [22] L. Michael Hayden, G.F. Sauter, F. Robert Ore, P.L. Pasillas, J.M. Hoover, G.A Lindsay, and R.A. Henry, *J. Appl. Phys.*, **68**(2), 456 (1990).
- [23] P. Debye., *Polar Molecules*, Lancaster Press Inc., P.A(1929).
- [24] Hampsch, H.L., Yang, j., Wong, G.K. & Torkelson, J.M., *Macromolecules*, **23**, 3640(1990).
- [25] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams & P.W. Anderson, *Phys., Rev., Lett.*, **53**(10), 958(1984).
- [26] Ferry, J., *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1961).
- [27] R.D. Dureiko, D.E. Schuele & K.D. Singer, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **15**(1), 338(1998).
- [28] K.D. Singer and L.A. King, *J. Appl. Phys.*, **70**(6), 3251(1991).
- [29] O. Sugihara, S. Kunioka, Y. Nonaka, R. Aizawa, Y. Koike, T. Kinoshita & K. Sasaki, *J. Appl. Phys.*, **70**(12), 7249 (1991).
- [30] A. Nahata, J. Shan, J. T. Yardley, and C. Wu, *J. Opt. Am. B*, **10**, 1553 (1993).
- [31] Yongqiang Shi, Peter M. Ranon, W.H. Steier, C. Xu, B. Wu & L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(16), 2168 (1993).
- [32] D. Morichère, P.A. Chollet, W. Fleming, M. Jurich, B. A. Smith, and J.D. Swalen, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 1894 (1993).

- [33] R.A. Norwood, M.G. Kuzyk & R.A. Keosian, *J. Appl. Phys.*, **75**(4), 1869(1994).
- [34] M. Eich, A. Sen, H. Looser, G.C. Bjorklund, J. D. Swalen, R. Twieg & D. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **66**(6), 2559 (1989).
- [35] G.H. Cross, Y. Karakus and D. Bloor, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **28**, 136(1993).
- [36] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A.B. Padias & H.K. Hall, Jr., *Physical Review B*, **48**(15), 10711 (1993).
- [37] W. Sotoyama, S. Tatsuura & T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(17), 2197(1994).
- [38] Z.Y. Cheng, R.S. Katiyyar, S. Bauer, S. Bauer-Gogonea & R. Gerhard-Multhaupt, *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, S221(1998).
- [39] J. VAN TURNHOUT, Thermally Stimulated Discharge of Electrets, in *Electrets*, ed. by G. M. Sessler, Springer Verlag, Berlin, **33**, 81(1980).
- [40] H.R. Cho, M. J. Shin, S.H. Han, and J.W. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 25(1996).
- [41] C.C. Ku & Raimond Liepins, *Electrical Properties of Polimers: Chem. Principles*, Hanser Publishers, New York, 1987.
- [42] K. Mazur., *Electret and Piezoelectric Properties of Multiphase Dielectric Systems*, Zielona Góra, 1998.
- [43] R. B. Schilling & Harry Schachter, *Journal Appl. Phys.*, **38**(2), 841(1967).
- [44] D. A. Seanor, *Electrical Conduction in Polymers*, Academic Press, Inc., (1982).
- [45] A.R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, (1979).
- [46] M. Mudarra, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 36, 1971(1998).
- [47] Jai Prokash, Rahul & A.K. Nishad, *J. Appl. Phys.* **59**(6), 2129 (1986).
- [48] S. Fedosov, J.A. Giacometti, G.F.L. Ferreira & M.M. Costa, *J. Appl. Phys.*, **82**(9), 1 (1997).