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

USO DA TÉCNICA DO PULSO ELETROACÚSTICO
PARA O ESTUDO DE POLIETILENOS E TITANATO
ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT)

WALTERLEY ARAUJO MOURA

USP/IFSC/SBI

8-2-001611

Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de
Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti
Co-Orientador: Prof. Dr. Guilherme F. Leal Ferreira

São Carlos – São Paulo
2003

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....

Moura, Walterley Araujo

Uso da técnica do pulso eletroacústico para o estudo de
polietilenos e Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) – São Carlos, 2003.
150 p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 2003,

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Co-Orientador: Prof. Dr. Guilherme F. Leal Ferreira

1.Carga espacial. 2.Polarização elétrica. 3.PEA. 4.PE. 5.PZT
I.Título

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE WALTERLEY
ARAUJO MOURA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16-12-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Orientador e Presidente) – UNESP

Prof. Dr. José Antonio Eiras – UFSCar

Prof. Dr. Sérgio Mergulhão – UFSCar

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – UNESP

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez – IFSC/USP

Dedico essa tese à minha esposa *Fátima* e meus filhos *Vinicius* e *Nicolas*, sem os quais, nada mais teria sentido, pelo apoio e compreensão em todos os momentos desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Com certeza, esse trabalho não teria sido realizado sem o apoio de algumas pessoas que tornaram esses últimos 4 anos menos difíceis. Gostaria de agradecer:

Primeiro, agradeço ao meu orientador, Prof. Giacometti, que me proporcionou as condições necessárias para desenvolver o trabalho e pela sua incondicional amizade além da sua paciência e dedicação. Também quero agradecer ao ilustre professor Guilherme F.L. Ferreira que foi, sem dúvida alguma, meu segundo orientador e colaborador deste trabalho, que desenvolveu o equacionamento do problema e dirimiu minhas dúvidas e, juntamente com o meu orientador, contribuiu para a interpretação dos resultados experimentais.

Tenho prazer de expressar meus agradecimentos aos técnicos do “Grupo de Polímeros Benhard Gross” do IFSC que incontestavelmente colaboraram para a realização deste trabalho do qual fiz parte desde 1996. Ao Bertho, Níbio, Ademir e Débora B.. Para não ficar no esquecimento, fica aqui registrado a fala da Débora B. quando ia ao Laboratório de Química: “Lá vem ele...”. Isso significava sumariamente: “lá vem ele fazer novamente aquela meca de resina aqui no laboratório”, mesmo que eu fosse fazer outras coisas, pois resina ficava exalando um cheiro terrível, mesmo ficando na capela, e naturalmente eu não ficava lá o dia todo;

Agradeço a todos aos meus colegas do Grupo de Polímeros com os quais compartilhei suas amizades e ambiente de trabalho, Célio Wisniewski, Clarissa, David, Josmary, Nara, Silmar, Valtencir (Xuxa), Thiago, Fernando, Ubaldo.... Nos últimos três anos (2000 a 2002), compartilhei a mesma sala com meu amigo recém doutor Lucas com o qual fazia longas discussões sobre dielétricos entre outros assuntos e pela companhia durante as longas noites de insônia;

Ao amigo Dr. Jorge Tomioka do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) e ao prof. Dr. René Robert, também do LACTEC, com o qual contei com sua inestimável ajuda de cunho estritamente pessoal;

Ao aluno de doutorado Elinton pela preparação das amostras de XLPE no LACTEC e Denise Schwantes, ex-aluna de mestrado da UFSCar, pela preparação das amostras de HDPE;

À Dra. Kaori Fukunaga, da Communication Research Laboratories – Japan (CRL), pela agilidade em enviar-me um artigo, por fax, relacionado ao sistema PEA;

Ao apoio prestado pelas Oficinas Mecânica e Eletrônica do IFSC;

Aos professores da Gerência de Tecnologia I do CEFET-MT, pelos encargos didáticos assumidos para que meu afastamento se concretizasse;

Agradecimentos especiais eu devo à minha família, pelo fato dela representar o meu vínculo com a realidade. À minha esposa, minha eterna companheira, e meus filhos, que souberam compreender-me em todos os momentos, até mesmo nos momentos que me ausentei de São Carlos. Pelos sacrifícios, carinho, compreensão e incentivo, tornou possível a concretização deste;

Finalmente, expresso meus agradecimentos aos órgãos financiadores CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro através da bolsa e aquisição dos equipamentos sem os quais este trabalho não poderia ter sido concretizado.

SUMÁRIO

Índice de Figuras	x
Índice da Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos	xviii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xx
Resumo	xxi
Abstract.....	xxii
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1 - Isolação elétrica - Polímeros isolantes.....	1
1.2 - Medidas de carga espacial em dielétricos.....	4
1.3 - Acumulação de carga espacial em polímeros	7
1.4 - Cerâmicas Ferroelétricas	10
1.5 - Objetivos da Tese.....	11
1.6 - Organização do trabalho.....	11
Capítulo 2.....	12
Técnicas experimentais para o estudo de propriedades elétricas de materiais isolantes	12
2.1 - Introdução.....	12
2.2 - Determinação da distribuição da carga e campo elétrico.....	13
2.2.1 - Método da propagação da onda de pressão.....	15
2.2.2 - Método da propagação da onda térmica	18

2.3 - Comentários sobre as técnicas	21
Capítulo 3	24
Estudo da distribuição da carga espacial em dielétricos utilizando o método do pulso eletroacústico (PEA).....	24
3.1 - Introdução.....	24
3.2 - O sistema PEA	24
3.3 - Análise para amostras poliméricas isolantes.....	25
3.4 - Análise da resposta de polarização ferroelétrica usando o método do PEA	29
3.5 - Análise geral - Relação entre o sinal de saída e a distribuição da carga espacial para amostras poliméricas	33
3.5.1 - Descrição eletrostática ^[93]	34
3.5.2 - Descrição Acústica ^[93]	37
3.6 - Análise do sinal no transdutor-amplificador	40
3.7 - Cálculo do perfil do campo elétrico da carga espacial	42
3.8 - Análise da resposta em frequência do sinal para a determinação da carga espacial.....	43
3.9 – Sumário.....	47
Capítulo 4.....	48
Experimental.....	48
4.1 - O sistema de medida e aquisição da técnica PEA	48
4.2 - Preparação do transdutor de PVDF.....	53
4.3 - Circuito equivalente do sistema PEA.....	54
4.4 - Metodologia de preparação das amostras de polietileno de alta densidade (HDPE) e dióxido de titânio (TiO ₂).....	55
4.5 - Metodologia de confecção das amostras	56
4.6 - Processamento e desconvolução do sinal.....	56

4.7 - Calibração e cálculo da distribuição da carga espacial no interior da amostra	61
4.8 - Comportamento da carga espacial nas vizinhanças das interfaces	65
4.8 - Considerações gerais sobre o método PEA	66
4.9 - Conclusão	66
Capítulo 5	68
Resultados experimentais do PEA para a investigação da resposta dielétrica no PET	68
5.1 - Introdução	68
5.2 - Objetivos e procedimentos experimentais	69
5.3 - Resultados experimentais	69
5.3.1 - Identificação da polaridade da carga na amostra e origem do sinal na interface amostra/eletrodo	69
5.3.2 - Utilização da técnica PEA para o estudo do PET sob tensão elétrica	71
5.4 - Conclusão	77
Capítulo 6	78
Estudo da carga espacial no HDPE com dióxido de titânio e no XLPE	78
6.1 - Introdução - O Polietileno e a transmissão de energia elétrica em corrente contínua	78
6.2 - Resultados e Discussões	82
6.3 - Influência do TiO ₂ na distribuição da carga espacial no HDPE	83
6.4 - Resultados e Discussões	87
6.4.1 - Estudo do mecanismo de formação de carga espacial no polietileno reticulado (XLPE)	87
6.4.2 - Comportamento da carga espacial em amostra envelhecida de XLPE sob degrau de tensão	88
6.4.3 - Comportamento da carga espacial em amostra nova de XLPE sob degrau de tensão	89

6.5 – Análise da carga espacial e do campo elétrico no XLPE envelhecido no laboratório aceleradamente (1 kHz) em temperatura ambiente e 90°C.....	90
6.6 - Comportamento da carga espacial em cabos de XLPE sob operação durante 25 anos e cabos de XLPE envelhecido durante 500 horas, frequência de 60 Hz e temperatura ambiente	93
Capítulo 7	96
Resultados experimentais da investigação da resposta ferroelétrica do PZT usando o PEA.....	96
7.1 - Introdução.....	96
7.2 - Procedimentos experimentais	97
7.3 - Resultados experimentais do sistema PEA aplicado às cerâmicas ferroelétricas.....	97
7.3.1 - Uso da técnica do PEA para o estudo do PZT.....	98
7.3.2 - Determinação das características do PZT.....	101
7.4 – Análise do perfil da polarização ferroelétrica do PZT durante chaveamento ferroelétrico	109
7.5 – Conclusão.....	115
Capítulo 8.....	116
Conclusão.....	116
Referências Bibliográficas	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplo de medidas de grandezas elétricas de materiais isolantes utilizando técnicas de medidas elétricas e acústicas.	5
Figura 1.2 – Exemplos de materiais estudados utilizando a técnica do PEA.	7
Figura 1.3 - Diagrama do nível de energia para um polímero com transporte de carga por “hopping”. A_e representa uma armadilha para elétrons e A_h representa uma armadilha para buracos.	9
Figura 1.4 - Definição do tipo de carga espacial próxima aos eletrodos. Anodo, eletrodo onde se aplica o potencial mais alto e catodo, eletrodo onde se aplica o potencial mais baixo.	10
Figura 2.1 – Princípio da técnica da onda acústica ou térmica para a medida do perfil da carga espacial. Uma onda propagando com uma velocidade v , desloca temporariamente a carga espacial dentro da amostra e muda a constante dielétrica do meio.	13
Figura 2.2 – Distribuição da carga espacial $\rho(z)$ em um material dielétrico submetido a um campo elétrico. (a) distribuição associada à orientação dipolar, (b) migração iônica e (c) por transferência de carga na interface.	14
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do pulso eletroacústico. Distribuição arbitrária da carga espacial, $\rho(z)$ dentro do volume da amostra e as cargas superficiais, $\sigma(0) = -\sigma_1$ e $\sigma(s) = -\sigma_2$	25
Figura 3.2 – Configuração das cargas elétricas superficiais nas vizinhanças das interfaces dielétrico-eletrodo com tensão aplicada. Nos eletrodos aparecem as cargas livres, Q_{livre} , e na superfície do dielétrico aparecem as cargas ligadas, Q_{ligada} . Uma chave comuta entre a tensão de polarização e curto-circuito.	26
Figura 3.3 – Passagem do campo elétrico de um meio para outro.	26
Figura 3.4 – Esquema do pulso elétrico de excitação e o perfil do sinal na interface da amostra.	30

Figura 3.5 – Figura esquemática das forças que aparecem na cerâmica quando submetida a tensão elétrica V_{dc} e $\tilde{V}_p$. As cargas positivas representadas na figura são cargas de polarização.	31
Figura 3.6 – Esquema da amostra em termos da impedância acústica	37
Figura 3.7 – Diagrama de bloco no domínio da frequência do sistema PEA. $H(f)$ é a função de transferência do transdutor, $W(f)$ é a função de transferência do circuito $R_A C_{pvd}$ onde R_A é a impedância de entrada do amplificador, C_{pvd} é a capacitância do transdutor e $A(f)$ é a função de transferência do amplificador.....	41
Figura 3.8 – Diagrama de bloco representando a função de transferência do sistema PEA.....	41
Figura 3.9 - Diagrama do sinal acústico que chega ao transdutor e circuito elétrico equivalente de Thèvenin do conjunto transdutor-amplificador.....	45
Figura 3.10 – Diagrama do espectro de frequências para um transdutor casado acusticamente em ambas as faces $K_a = K_b$	46
Figura 4.1 – Sistema de medida da técnica do pulso eletro-acústico.....	49
Figura 4.2 – Diagrama elétrico do sistema de medida do pulso eletroacústico.....	49
Figura 4.3 – Desenho esquemático da célula do eletrodo superior.....	50
Figura 4.4 – Seção reta do estojo protetor da seção de detecção.	51
Figura 4.5 – Circuito gerador de pulso e circuito casador de impedância e atenuador. ..	52
Figura 4.6 - Sinais medidos no osciloscópio para os transdutores de PVDF com espessuras de 12 e 25 μm para uma amostra de PET de 200 μm	53
Figura 4.7 – Circuito equivalente do sistema PEA.	54
Figura 4.8 – Esquema da disposição do conjunto formado pelas placas da prensa hidráulica, filme de Kapton® e material a ser prensado.....	56
Figura 4.9 - Função Gaussiana e as suas características, onde w é a largura da gaussiana na sua meia altura, b	59

- Figura 4.10 – Sinal típico de medida com aplicação do campo elétrico $E = 0,2 \text{ MV/m}$ em uma amostra de polietileno de $170 \mu\text{m}$. (a) Sinal de saída do amplificador de uma amostra de PE de $170 \mu\text{m}$ de espessura submetida a uma tensão 2 kV ; (b) sinal de referência a do impulso do sistema pulso-transdutor. O tempo de propagação da onda acústica foi de $76,8 \text{ ns}$ 60
- Figura 4.11 – Distribuição da carga espacial, sem calibração de uma amostra de PE sem carga espacial submetida a uma tensão de 2 kV . A resolução do osciloscópio foi de $2,5 \text{ GS/s}$ 61
- Figura 4.12 – Calibração do densidade da carga espacial. (a) amostra de PET de $170 \mu\text{m}$ de espessura e submetida a uma tensão de 5 kV ; (b) amostra de XLPE de $160 \mu\text{m}$ de espessura e submetida a uma tensão de 30 kV por 45 segundos. 64
- Figura 4.13 – Distribuição da carga espacial no XLPE. A barra sombreada acima da figura mostra a região da amostra e os respectivos eletrodos Al e SC. Al (alumínio) é o eletrodo inferior e SC (semicondutor) é o eletrodo superior. 65
- Figura 4.14 – Modelo da distribuição da carga espacial no volume da amostra. O transporte ocorre e homocarga e heterocarga coexistem. 66
- Figura 5.1 – Sinal obtido no sistema PEA para amostras em curto-circuito, carregadas no triodo corona. A configuração da amostra está descrita no texto. 70
- Figura 5.2 – Configuração de um capacitor de placas paralelas com duas camadas de dielétrico em curto circuito, q_s é a carga depositada em $z = s/2$, com q_{sl} e q_{sh} as cargas induzidas nos eletrodos. 71
- Figura 5.3 – Medida da constante dielétrica do PET realizada no medidor de impedância Solartron modelo SI 1296 no intervalo de frequência entre 1 Hz a 10 MHz . Amplitude da tensão foi de 1 V 72
- Figura 5.4 – Forma de onda típica do sinal acústico para uma amostra de PET. Tensão de polarização, $V_{dc} = 4 \text{ kV}$, e amplitude do pulso, $\tilde{V}_p = 480 \text{ V}$, para uma amostra de espessura $s = 150 \mu\text{m}$ 72
- Figura 5.5 – Forma de onda para uma amostra de PET. (a) o sinal medido em amostras sem metalização e com óleo de silicone nas duas situações; (b) sinal medido nas mesmas condições que (a), mas com a amostra metalizada. .. 73
- Figura 5.6 – Dependência da tensão máxima no eletrodo inferior em função da tensão de polarização, V_{dc} , e da amplitude do pulso. Amostras com espessura de (a) $100 \mu\text{m}$ e (b) $175 \mu\text{m}$. ($\square$) medido, ($-$) ajuste. 74

Figura 5.7 - Dependência da tensão máxima no eletrodo inferior em função da amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$, e da tensão de polarização, V_{dc} . Amostras com espessura de (a) 100 μm e (b) 175 μm	76
Figura 6.1 – Estrutura molecular dos polietilenos HDPE, LDPE e XLPE	81
Figura 6.2 – Perfis da carga espacial no HDPE para diferentes valores de tensão. A tensão dc foi aplicada durante 5 min.	84
Figura 6.3 - Perfis da carga espacial de uma amostra de HDPE pré-condicionada, durante 12 horas sob tensão elétrica de 16 kV e depois 6 dias em curto-circuito.	84
Figura 6.4 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 1% de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.	85
Figura 6.5 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 2,5% de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.....	85
Figura 6.6 - Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 4 % de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.	85
Figura 6.7 - Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 6 % de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.	86
Figura 6.8 – (a) Seção reta de um cabo utilizado em linha de distribuição elétrica, mostrando as porções na qual foram cortadas as amostras; (b) seção reta do cabo real.	88
Figura 6.9 - Protocolo da tensão aplicada na amostra.....	88
Figura 6.10 – Perfis da carga espacial de uma amostra virgem de XLPE. A amostra foi submetida ao degrau de tensão.....	89
Figura 6.11 – Perfis do campo elétrico interno obtido a partir da integração numérica do perfil da carga espacial ilustrada na figura anterior.....	89
Figura 6.12 – Perfis da carga espacial de uma amostra de XLPE envelhecida aceleradamente sob tensão de 1 kV e frequência de 1 kHz. A amostra foi submetida ao degrau de tensão.....	90
Figura 6.13– Perfis do campo elétrico interno obtido a partir da integração numérica do perfil da carga espacial ilustrada na figura anterior.....	90

Figura 6.14 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, <i>porção externa</i> do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.....	91
Figura 6.15 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, <i>porção interna</i> do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.	91
Figura 6.16 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, a <i>porção média</i> do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.	91
Figura 6.17 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, <i>porção externa</i> do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.....	92
Figura 6.18 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, <i>porção interna</i> do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.	92
Figura 6.19 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, <i>porção média</i> do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.	92
Figura 6.20 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico aplicando degrau de tensão em amostra de XLPE envelhecida naturalmente durante 25 anos de operação.....	94
Figura 6.21 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico durante aplicação de 10 kV após a amostra ter sido polarizada com tensão de -10kV durante 12 horas. Amostra de XLPE envelhecida naturalmente durante 25 anos de operação.	94
Figura 6.22 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico durante aplicação de 10 kV após a amostra ter sido polarizada com tensão de -10 kV durante 12 horas. Amostra de XLPE envelhecida no laboratório durante 500 horas na frequência industrial (60 Hz).	95
Figura 7.1 – (a) Pulsos elétricos de 5 ns e 13 ns; (b) sinal resultante da aplicação dos pulsos.	99
Figura 7.2 – Representação esquemática dos pulsos que sai da interface polímero-alumínio e cerâmica-alumínio para uma mesma situação de configuração de carga nos eletrodos.	100
Figura 7.3 – (a) Sinal típico de uma amostra de PZT de 0,6 mm polarizada com a tensão de 1,4 kV; (b) sinal para a amostra despolarizada na estufa a 600°C por 60 minutos. Medida realizada em curto-circuito (note a diferença de amplitude dos sinais).....	100
Figura 7.4 – Sinais obtidos do PEA no eletrodo inferior, amostra de espessura de 1,35 mm de PZT polarizada com 1,4 kV. (a) Sinal obtido para várias	

amplitudes do pulso e (b) gráfico da tensão máxima em função da amplitude do pulso. O símbolo ($\square$) representa o valor medido e ($-$) é o ajuste.....	102
Figura 7.5 - (a) Dependência da tensão de pico de $v_s(t)$, em função da tensão de polarização, V_{dc} , variando a amplitude do pulso; (b) Normalização da curvas $V_{pico} \times V_{dc}$ em função da amplitude do pulso.....	103
Figura 7.6 - (a) sinal relativo ao eletrodo inferior para diversos intervalos de curto-circuito; (b) tensão de pico do eletrodo inferior em função do tempo de curto-circuito.....	104
Figura 7.7 - (a) Evolução dos sinais para uma amostra de PZT despolarizada até ser polarizada por uma tensão de 2,4 kV. (b) Sinais para o PZT despolarizado e polarizado.....	107
Figura 7.8 - (a) Dependência da tensão de pico no eletrodo inferior com o campo elétrico aplicado à amostra; (b) curva da derivada tensão de pico no eletrodo inferior em função do campo elétrico de polarização.....	107
Figura 7.9 - (a) Sinal obtido quando polarizado desde o estado despolarizado até saturação e (b) desde o estado polarizado até estado polarizado reverso.....	109
Figura 7.10 - Curva de histerese obtida a partir da técnica do pulso eletroacústico para uma amostra de PZT. O ponto P_r corresponde a polarização remanescente (u.a) e o ponto E_c representa o campo coercitivo.....	109
Figura 7.11- (a) Medida da resposta no sistema PEA para a amostra de PZT inicialmente polarizada com a tensão de -2 kV durante 1 hora e depois submetida a tensão de -0.85 kV para chavear a polarização. As medidas foram realizadas a cada 10 segundos em temperatura ambiente. (b) início e final do chaveamento ferroelétrico.....	110
Figura 7.12 - Sinal obtido no sistema PEA para uma amostra de PZT que foi previamente polarizada durante 2 horas aplicando uma tensão de 2 kV. A amplitude do pulso foi de 65 V.....	112
Figura 7.13 - Função de transferência para uma amostra de PZT utilizando o sinal ilustrado na Figura 7.12.	112
Figura 7.14 - Densidade de carga de polarização para uma amostra de PZT.....	112
Figura 7.15 - Medida para verificar a uniformidade da polarização ferroelétrica para uma amostra de PZT polarizada com tensões de 1,5 kV e -1,5 kV em ambos os lados	113

- Figura 7.16 - Perfil da carga de polarização para amostra de PZT durante o processo de chaveamento em unidades arbitrárias (u.a). Esta figura mostra a atenuação da onda acústica durante o processo de chaveamento. 113
- Figura 7.17 - Perfil do campo elétrico durante o processo de chaveamento da polarização ferroelétrica. Um perfil não-uniforme se desenvolve no lado esquerdo da amostra. 114
- Figura 7.18 - Perfil do campo elétrico no PZT durante a polarização reversa. As curvas mostram o completo chaveamento da polarização ferroelétrica..... 115

ÍNDICE DA TABELAS

Tabela 2.1 - Técnicas experimentais para medidas de perfis de campo elétrico.....	13
Tabela 2.2 - Características de várias técnicas acústicas para determinação de perfis de carga espacial em dielétricos	22
Tabela 2.3 - Esquemas das técnicas empregadas nas medidas da distribuição da carga espacial com as suas respectivas equações.....	23
Tabela 3.1 - Características do transdutor, amplificador e linha de retardo.....	46
Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes angulares das curvas obtidas dos gráficos $V_{pico} \times V_{dc}$ para amostra de 100 e 175 μm de espessura.....	74
Tabela 5.2 – Valores calculados para a constante $\xi\epsilon_s(1+\tilde{\epsilon})$ a partir do gráfico $V_{pico} \times V_{dc}$	75
Tabela 5.3 – Valores dos coeficientes angulares das curvas obtidas dos gráficos $V_{pico} \times \tilde{V}_p$ para amostra de 100 μm de espessura.....	76
Tabela 5.4 – Valores calculados para a constante $\xi\epsilon_s(1+\tilde{\epsilon})$ a partir do gráfico $V_{pico} \times \tilde{V}_p$	77
Tabela 6.1 - Propriedades estruturais do LDPE, HDPE e XLPE	80
Tabela 6.2 - Propriedades elétricas e mecânicas do LDPE, HDPE e XLPE	81
Tabela 7.1 - Impedâncias acústicas dos materiais envolvidos no sistema PEA.....	98

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
s	Espessura da amostra (m)
a	Espessura do transdutor (m)
b	Espessura da linha de atraso (m)
z_k	Posição da camada de carga (m)
Δz	Espessura da camada de carga (m)
τ	Tempo de retardo da camada de carga até ao transdutor (s)
$\Delta \tilde{t}_p$	Largura do pulso elétrico (s)
t	Tempo de propagação da onda acústica
$v_{am.}$	Velocidade do som na amostra (m/s)
$v_{pvd\bar{f}}$	Velocidade do som no transdutor (m/s)
v_{Al}	Velocidade do som na linha de atraso (m/s)
$\tilde{V}_p$	Amplitude do pulso (V)
V_{dc}	Amplitude da tensão dc de polarização (V)
v_s	Sinal de saída do transdutor (V)
$\tilde{\epsilon}$	Constante dielétrica em alta frequência
ϵ_s	Constante dielétrica estática
ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo (F/m)
σ_{Al}	Densidade de carga relacionada com a constante dielétrica estática (C/m ²)
$\tilde{\sigma}$	Densidade de carga relacionada com a constante dielétrica em alta frequência (C/m ²)
$\tilde{\sigma}_p$	Densidade de carga relacionada com a polarização elétrica (C/m ²)

P_0	Polarização espontânea (C/m ²)
χ	Susceptibilidade elétrica (F/m)
$\bar{E}$	Campo elétrico médio total (V/m)
$\bar{\tilde{E}}_p$	Campo elétrico médio do pulso (V/m)
$\bar{E}_{Al}$	Campo elétrico médio no eletrodo (V/m)
$E_{c,1}$	Campo elétrico induzido nos eletrodos (V/m)
$\xi, \bar{\xi}$	Constante que converte a força exercida pelo pulso elétrico em sinal de tensão elétrica (m ³ /C)
$\bar{F}_{Ce}$	Força mecânica devido à contribuição da carga depositada na cerâmica (N/m ²)
$\bar{F}_{Al}$	Força devido à contribuição da carga depositada no eletrodo (N/m ²)
$f_{x,pndf} (x=1,2, \dots)$	Força mecânica de cada camada de carga que chega ao transdutor (N/m ²)
g_{33}	Constante piezolétrica na direção do campo (pC/N)
G	Coefficiente de geração
T	Coefficiente de transmissão
Z	Impedância acústica (kg.s/m ³)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PE	Polietileno
HDPE	Polietileno de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
XLPE	Polietileno reticulado
PEA	Pulso eletroacústico
PET	Poli (etileno de tereftalato)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
TiO ₂	Dióxido de Titânio

RESUMO

Este trabalho tem como finalidade usar a técnica do pulso eletroacústico (PEA) para investigar a formação de carga espacial em materiais poliméricos utilizados na isolamento elétrica, tais como, polietileno de alta densidade e o XLPE e a também investigar a resposta ferroelétrica do PZT durante o processo de polarização. O método de pulso eletroacústico é baseado na propagação do sinal acústico gerado pela aplicação de um pulso de tensão elétrica de 5ns de largura. Apresentamos todas as etapas da montagem do sistema PEA, a análise do sistema elétrico e o tratamento matemático dos sinais de forma obter uma melhor resposta do sistema. Iniciamos o trabalho utilizando duas amostras de PET polarizadas previamente no triodo corona. O par de amostras carregado com a mesma polaridade foi unido pelas faces carregadas eletricamente e foi determinada a origem do sinal obtido na interface inferior amostra-eletrodo. Confrontamos os resultados experimentais obtidos no PEA (com a amostra em curto-circuito) com a análise teórica o qual nos forneceu subsídios para determinar o sinal da carga que aparece nas faces da amostra e de onde o sinal era proveniente na interface. Empregamos a mesma idéia aplicada ao PET para determinar a origem do sinal na interface PZT-eletrodo, concluímos que a origem do sinal era proveniente do material de maior impedância acústica. Investigamos com a técnica do pulso eletroacústico, originalmente desenvolvido para polímeros, o chaveamento ferroelétrico de cerâmicas ferroelétricas. Abordamos o comportamento do decaimento da polarização ferroelétrica após a remoção do campo elétrico de saturação, determinamos a curva de histerese e o perfil do campo elétrico dentro da amostra quando se aplica rampa de tensão com taxa muito baixa e admitimos que o processo era quase-estacionário. Nos polímeros utilizados na isolamento elétrica investigamos a formação da carga espacial no PE e nos materiais relacionados sob alto campo elétrico e em função do tempo de polarização.

ABSTRACT

The purpose this work was using to PEA method for investigation of the ferroelectrics response in PZT and space charge formation in polymeric materials (PE, XLPE) used as electrical insulation for high voltage devices. The PEA method is based on propagation acoustic signal generated by the application of a short electric field pulse, typically 5 ns in duration. Show all the steps of the experimental set-up PEA system, analysis of the electrical system and the mathematical treatment of the signals. Start up the work with double layer PET samples previously poled in corona triode with aim of determination of the origin of the signal obtained to in the sample-lower electrode interface and the experimental results obtained to PEA satisfactorily explain the theory. Make up his mind to apply a same idea to PZT, but only one sample it was poling. From that measurements with PET and PZT, is found that the signal come from of material biggest acoustic impedance. With the PEA method, in the first place development for polymers, it was investigated the ferroelectrics ceramics: ferroelectric switching, decaying of ferroelectric polarization after removal saturation electrical field, hysteresis loop measurements and the determination of coercive field. To obtain the electrical field profile through the thickness of the ferroelectrics ceramics it was applied ramp voltage method in process steady-state (low rate). The space charge formation in polymers under high electric field and in time function was investigated.

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Isolação elétrica - Polímeros isolantes

O isolante elétrico serve como um meio para isolar cargas elétricas ou condutores de eletricidade. As propriedades de importância para isolação são: a resistividade elétrica, a rigidez dielétrica, a perda dielétrica e as propriedades mecânicas dos materiais. Para cumprir a função de isolante elétrico o material deve ter alta resistividade elétrica e deve sustentar as partes do sistema que estão sob tensão elétrica.

Existe em operação uma variedade de equipamentos elétricos de alta tensão tais como, cabos e acessórios utilizados na transmissão e na distribuição de energia elétrica, equipamentos de raios-X, televisores, etc.. Em dispositivos eletrônicos, o isolante fica submetido a altos campos elétricos (porém, sob tensões elétricas relativamente baixas) como nos filmes finos de dióxido de silício na microeletrônica. O desenvolvimento de novas tecnologias e o aprimoramento das existentes tem recebido renovada atenção, no que refere aos condutores, isoladores, dispositivos de proteção, transformadores, e recentemente nos novos materiais^[1] usados em dispositivos ópticos e produtos antiestáticos.

Num projeto de isolação elétrica é importante ter o conhecimento quantitativo do campo elétrico dentro do isolante. Por exemplo, sob tensão elétrica contínua (daqui por diante denominaremos de tensão DC) é muito comum a formação de carga espacial, modificando o campo elétrico no volume do material isolante. Daí surge a necessidade da medida da carga espacial no interior desses materiais. Durante a década de 70, para compreender o comportamento dos materiais submetidos a tensão contínua, utilizava-se

a técnica da corrente estimulada termicamente^[2] (TSC). Durante a década de 80, tornou-se possível medir o perfil da carga espacial em dielétricos^[25]. Na década de 90, as técnicas de medidas da distribuição da carga espacial se tornaram de uso cotidiano^[40].

Os materiais poliméricos sintéticos, devido à sua elevada resistividade elétrica e a facilidade de processamento, vêm substituindo outros tipos de materiais isolantes elétricos. Os polímeros possuem excelentes propriedades elétricas, tais como, baixa condutividade elétrica, ($\sigma < 10^{-16} \text{ S/m}$)^[3], desprezível perda dielétrica ($\text{tg } \delta < 10^{-3}$)^[3], alto campo de ruptura elétrica (até 50 MV/m) e adequadas propriedades mecânicas e químicas. O polietileno é um dos polímeros mais utilizados nos cabos de isolamento^[4] sujeitos a baixo, médio, alto campo elétrico. Foi o primeiro polímero a ser utilizado como isolante nos cabos da rede de distribuição e transmissão aérea, subterrânea e submarina.

No polietileno os carbonos da cadeia principal são completamente saturados, ou seja, fazem somente ligações simples com os carbonos e hidrogênios vizinhos devido à hibridização sp^3 dos orbitais moleculares. Estas ligações promovem uma alta estabilidade, requerendo alta energia para quebrar suas ligações de $\approx 420 \text{ kJ/mol}$, ou seja, para promover um elétron do orbital ligante, σ , para o orbital antiligante, σ^* , é necessário $\approx 4,35 \text{ eV}$ de energia. Quando esta transição é realizada provoca-se uma degradação irreversível do polímero, com a quebra da ligação. Por esta razão, a irradiação de polímeros com luz ultravioleta ou com radiações ionizantes pode provocar degradação do mesmo.

Para contornar o problema da degradação, os polímeros raramente são utilizados em sua forma pura, mesmo quando o propósito for produzir um isolante elétrico de alta qualidade. Saetchling^[5] divide os aditivos adicionados aos polímeros em três categorias: (i) os *auxiliares*, são usados no processo de fabricação e somente seus resíduos permanecem; nessa categoria se incluem os agentes da reticulação e emulsificantes; (ii) os *aditivos*, adicionados em pequenas concentrações ($< 10\%$) não alteram substancialmente a estrutura do polímero mas afetam seu comportamento durante o uso; nessa categoria incluem-se os lubrificantes, estabilizadores, antioxidantes, retardantes de chamas, pigmentos, flexibilizadores, agente antiestáticos e antibactericidas e (iii) *combinação de ingredientes*, são utilizados em grandes concentrações (10 – 70%) para

mudar as propriedades do polímero durante o processo de fabricação e uso; nessa categoria incluem os plastificantes e aditivos como os materiais particulados inorgânicos. A adição de partículas inorgânicas também diminui os custos de produção e melhoram as propriedades mecânicas enquanto que os plastificantes são geralmente usados para tornar os polímeros menos quebradiços e mais fáceis de serem processados.

O polietileno pode ser classificado em: de baixa densidade, LDPE (low density polyethylene), de alta densidade, HDPE (high density polyethylene) e reticulado, XLPE (cross-linked polyethylene)^[6]; sendo eles muito diferentes quanto a morfologia e a microestrutura. O LDPE e HDPE são polímeros produzidos pelo método do catalisador de Ziegler-Natta; o LDPE é produzido pelo método de polimerização de radical livre e o polímero entrecruzado XLPE é obtido pelo método de reticulação do LDPE, usando peróxido de dicumil. Em cabos de alta tensão usados sob tensão alternada (AC), o LDPE vem sendo substituído pelo XLPE devido ao seu melhor desempenho mecânico em altas temperaturas. O XLPE permite ao cabo resistir às condições de sobrecargas temporárias quando a sua temperatura aumenta acima do ponto de fusão do PE. O XLPE pode suportar a temperatura de 90°C indefinidamente, 130 °C por até 36 horas durante situações de emergências e 250 °C por poucos segundos durante uma situação de curto-circuito^[4]. Entretanto, para as aplicações nos cabos de alta tensão em corrente contínua o XLPE não tem sido usado, pois o campo de ruptura elétrica é de 50 MV/m. O menor valor da tensão de ruptura é devido ao acúmulo de cargas elétricas (carga espacial) e, segundo Takada^[7, 8], a formação dessa carga espacial está provavelmente relacionada com os subprodutos usados na preparação desses polímeros. Sabe-se ainda que os materiais poliméricos de uso geral se carregam muito facilmente dando origem às descargas eletrostáticas. Essas descargas eletrostáticas^[9] estão sendo investigadas tanto do ponto de vista de aplicações quanto ao aspecto de provocar danos. Como exemplo, as descargas eletrostáticas podem danificar os circuitos eletrônicos^[10, 11], incendiar atmosfera inflamáveis^[11] como também podem ser utilizadas na tecnologia de eletrofotografia^[12].

Na Europa^[13, 14], foi proposto o projeto ARTEMIS (Ageing and Reliability TEsting and Monitoring of Power Cables - Diagnosis for Insulation Systems). Os objetivos do projeto ARTEMIS são: entender o fenômeno de envelhecimento elétrico e térmico em cabos isolante de XLPE; desenvolver métodos de previsão de tempo de

vida e melhorar a confiabilidade de cabos por longos períodos. Em cabos subterrâneos usados na transmissão de energia elétrica é necessário aumentar a confiabilidade dos isolantes nos cabos poliméricos extrudados baseados no polietileno reticulado (XLPE). No Japão^[15, 23], várias pesquisas tem sido realizadas com objetivo estudar e padronizar as medidas de carga espacial em dielétricos e semicondutores. Já no Brasil, poucos laboratórios de pesquisa se dedicam ao estudo das propriedades elétricas de materiais altamente isolantes. Os principais laboratórios são: o Grupo de Polímeros Benhard Gross do Instituto de Física de São Carlos e o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC - PR). Os materiais estudados nestes laboratórios são empregados como isoladores elétricos em rede de distribuição e de transmissão de energia elétrica, mais especificamente em cabos de média e alta tensão. As empresas, principalmente aquelas ligadas à distribuição e transmissão de energia, têm mostrado interesse na análise das propriedades elétricas dos materiais poliméricos.

Nosso objetivo é investigar fenômenos envolvendo armazenamento de portadores de cargas elétricas em isolantes. Para isso usaremos o método do pulso eletroacústico (PEA) para investigar o polietileno os quais geram portadores das duas polaridades quando submetidos a alto campo elétrico.

1.2 - Medidas de carga espacial em dielétricos

As propriedades elétricas e dielétricas de polímeros são geralmente estudadas através de medidas da condução elétrica, da relaxação dielétrica, perdas dielétricas e da tensão de ruptura elétrica^[16]. Com o intuito de entender os processos em função da temperatura se utiliza a técnica de corrente estimulada termicamente (TSC)^[17, 18].

Para se entender e analisar a evolução de vários fenômenos, tais como, armazenamento e transporte de cargas elétricas ou ruptura elétrica em isolantes é necessário entender o comportamento da carga espacial dentro do material. A medida da corrente elétrica não permite fazer, por exemplo, uma clara distinção entre os fenômenos de condução que ocorrem no volume daqueles que ocorrem na interface. O modelo de injeção Schottky-Richardson^[42] e o modelo de condução no volume de Poole-Frenkel^[42] apresentam uma dependência da corrente elétrica em função do campo elétrico e da temperatura muito semelhante. Entretanto, esta dificuldade pode ser

removida com a determinação do perfil da carga espacial (ou do campo elétrico) no interior da amostra. A Figura 1.1 ilustra as grandezas elétricas que podem ser medidas. Os métodos tradicionais (tensão versus corrente) permitem determinar a condutividade, σ , ou a constante dielétrica, ϵ , em função da frequência, etc.; enquanto que as medidas acústicas permitem determinar indiretamente o perfil da carga espacial e do campo elétrico no interior da amostra, como veremos no Capítulo 2.

Figura 1.1 – Exemplo de medidas de grandezas elétricas de materiais isolantes utilizando técnicas de medidas elétricas e acústicas.

As técnicas de medida da distribuição da carga espacial permitem observar diretamente a evolução do perfil do campo elétrico e cargas ou dipolos, migração de cargas internas, injeção^[19] ou orientação dipolar. Também há o interesse no estudo dos fenômenos de ruptura elétrica^[20], do envelhecimento^[21, 42] e armazenamento de cargas elétricas em armadilhas^[22]. Atualmente as medidas de distribuições de cargas estão também voltadas para os novos materiais utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, cerâmicas piezelétricas, dispositivos ópticos e produtos antiestáticos^[23].

O estudo pioneiro para se compreender os mecanismos de formação da carga espacial foi cortar^[24] o dielétrico em finas fatias e dessa forma determinar a carga acumulada em função da espessura. Entretanto, é difícil prever o efeito do processo de corte na distribuição da carga e, além disso, o método é destrutivo. A partir de 1977 começou a aparecer técnicas não destrutivas para estudar os perfis de carga espacial em dielétricos^[25, 26, 27]. Estas técnicas abriram o caminho para o entendimento dos processos que ocorrem no volume e nas interfaces dos dielétricos sujeitos a tensão elétrica. Essas novas técnicas utilizam a propagação de uma onda acústica no material a ser estudado, ou seja, ondas acústicas geradas internamente ou externamente propagam se através do dielétrico, carregando consigo a informação da carga espacial. Uma dessas técnicas é a do pulso eletroacústico, PEA)^[28, 29, 30, 31], (Pulsed Electroacoustic), também denominada de técnica da onda acústica estimulada eletricamente (ESAW)^[30]. Nesta

técnica, cargas elétricas que estão ligadas mecanicamente ao dielétrico experimentam uma força elétrica devido a um campo elétrico pulsado, produzindo uma força mecânica no polímero. A força mecânica exercida por essas cargas induz um pulso acústico que viaja através do material dielétrico.

Quando o método do PEA foi desenvolvido em 1983^[27] o sinal medido no osciloscópio não fornecia diretamente o perfil da carga espacial, pois o transdutor cerâmico piezelétrico de titanato zirconato de chumbo (PZT) possuía uma limitada banda de resposta em frequência. Exemplificando, quando um pulso acústico estreito propaga no transdutor cerâmico, parte das componentes de alta frequência do pulso são perdidas. Para aperfeiçoar o método PEA introduziu-se a técnica de desconvolução^[32] do sinal medido e substituiu-se o transdutor piezelétrico de cerâmica por um transdutor polimérico de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF^[33, 34, 35]. Este transdutor apresenta baixa impedância acústica, um intervalo de resposta em frequência mais amplo e alta atividade piezelétrica.

Existem outras técnicas alternativas para determinar o perfil da carga espacial. Na técnica de propagação da onda térmica utiliza-se a Método do Pulso Térmico (TP)^[57] ou o Método da Modulação da Intensidade do Laser (LIMM). Outra alternativa é utilizar a onda acústica gerada externamente ao dielétrico e mede-se, como resultado da propagação do pulso através da amostra, o sinal elétrico gerado pelo movimento das cargas elétricas pela passagem do pulso acústico. Se uma onda acústica for gerada externamente por um elemento piezelétrico, a técnica é denominada de método da propagação da onda de pressão (PWP)^[36, 37, 38, 39] (Pressure Wave Pulse). Se o sinal acústico for gerado por um laser pulsado de alta potência ela é denominada de LIPP (Laser Induced Pressure Pulse); se o sinal acústico for gerado por um material piezelétrico induzido por tensão a técnica denominada de PPS (Pressure Pulse Piezoelectrically).

A Figura 1.2^[40] mostra alguns exemplos dos materiais estudados com a técnica PEA.

Figura 1.2 – Exemplos de materiais estudados utilizando a técnica do PEA.

1.3 - Acumulação de carga espacial em polímeros

O termo “carga espacial” foi usado originalmente para descrever as cargas eletrônicas que se acumulavam no espaço entre o cátodo e o ânodo de um diodo a vácuo, como resultado da emissão de elétrons do cátodo^[41].

Em geral, materiais poliméricos sujeitos a tensão dc tendem a tornar-se carregado e a carga pode permanecer no material por longo período de tempo. Estas cargas podem ser fornecidas pelos eletrodos ou geradas dentro do próprio polímero por dissociação/ionização. O fornecimento de carga pelos eletrodos envolve transferência de elétrons ou de buracos através da interface eletrodo-polímero. Esses processos dependem fortemente das condições de interface^[42, 43] denominados de estados de superfície.

Em geral, a condução elétrica pode ocorrer através do movimento de elétrons (buracos) ou íons. Habitualmente a condutividade^[44], σ , varia exponencialmente com a temperatura é expressa por: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) = \sum q_i n_i \mu_i$, onde σ_0 é uma constante do material, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzman, T é a

temperatura e q_i , n_i e μ_i são a carga, a densidade e a mobilidade dos portadores de carga. A mobilidade efetiva do portador maior do que 10^{-10} m²/Vs é raramente encontrada em polímeros isolantes^[42]. Esse valor é o resultado de ausência de ordem de longo alcance e efeitos causados pela presença estados localizados (armadilhas rasas e profundas). Além disso, a condução é fortemente dependente da concentração de portadores e da injeção de cargas pelos eletrodos. No estado estacionário podemos supor que a corrente de condução é controlada ou pelos eletrodos ou por processos que ocorrem no volume do material, ou seja, um dos processos é dominante.

O transporte de carga dentro da própria molécula e o transporte entre moléculas são os dois principais fatores que afetam a condução em polímeros. O transporte intermolecular de cargas é geralmente pobre, devido à fraca interação entre as cadeias poliméricas. Além disso, devido a natureza semicristalina há somente ordem de curto alcance, originando uma estreita banda de condução e baixa mobilidade de portadores. A banda de valência e a banda de condução são estreitas e as diferenças de energia são devido às diferenças no ambiente local de cada molécula. Sob estas condições, a condução pode ocorrer por “hopping”^[45] de elétrons de um nível para o outro. Além disso, o elétron pode também fazer saltos intermoleculares entre moléculas ou cadeias vizinhas. A dispersão nos níveis da banda de valência e de condução é pequena comparada com a largura da banda proibida. Desse modo, um esquema de bandas pode ser representado de acordo com a Figura 1.3^[44] na qual considera um transporte de portadores por “hopping”. Na interface eletrodo-polímero, o diagrama de bandas de energia é complicado devido à presença de defeitos físicos, químicos e elétricos. Estes defeitos são: rugosidade na superfície, imperfeições nos contatos, impurezas químicas tais como oxidação e umidade, radicais pendurados na cadeia do polímero, polarização local, estados aceitadores e doadores e estados de armadilhas^[45]. Os efeitos acima criam estados de armadilhas na superfície do polímero, denominadas de “estados de superfície”. A presença desses estados resulta num reservatório de cargas capaz de aceitar elétrons ou buracos sem causar uma mudança das condições dentro do material. Os estados de superfície representam um nível de energia abaixo do nível de Fermi e, por isso, há uma tendência dos elétrons saírem do volume do material e entrarem nos estados localizados até atingir o equilíbrio. O equilíbrio é atingido quando não houver mais tendência de trocar cargas entre volume e superfície. Entretanto, pode acontecer que depois de atingir o equilíbrio, muitos dos estados de superfície ficam

vazios, capazes de aceitar elétrons do metal do eletrodo em contato com o dielétrico. Nesse caso, a troca de cargas entre eletrodo e dielétrico envolve somente os estados de superfície.

Figura 1.3 - Diagrama do nível de energia para um polímero com transporte de carga por "hopping". A_e representa uma armadilha para elétrons e A_v representa uma armadilha para buracos.

Ao acumular carga espacial, a carga injetada da interface fica presa no material e esse processo depende da disponibilidade (densidade de estados) e da natureza das armadilhas (rasas e profundas). O tempo que portador passa na armadilha depende da profundidade dessa armadilha. Em geral, armadilhas rasas e profundas são encontradas em polímeros. Na literatura^[42] relata-se que a profundidade das armadilhas no polietileno está compreendida no intervalo de 0,1 a 1,4 eV. Nesses fatores incluem a oxidação, as impurezas, os resíduos de produtos devido a reação de reticulação, entre outros fatores^[46, 47]. A geração de carga espacial dentro do polímero está associada com a ionização de espécies químicas no polímero, do campo dc aplicado e da temperatura.

A carga acumulada nos polímeros é geralmente denominada de homocarga ou heterocarga. A homocarga implica em uma carga espacial de mesma polaridade que o eletrodo adjacente e a heterocarga implica que a carga é de polaridade oposta. Assim, podemos esquematizar as homocargas e as heterocargas de acordo com a Figura 1.4. A homocarga pode ser gerada pela captura de cargas injetadas próxima ao eletrodo injetor. A distribuição da homocarga espacial reduzirá o campo elétrico no eletrodo enquanto que o mesmo será reforçado dentro da amostra. A heterocarga pode ser gerada pela ionização/dissociação iônica induzida por campo de espécies dissociáveis dentro do

polímero. Com a aplicação de campo elétrico, moléculas ou íons carregados podem migrar para o eletrodo de polaridade oposta, onde podem ser capturados. A formação de heterocarga resulta no aumento de um ou ambos os campos dos eletrodos e reduz o mesmo dentro da amostra.

Figura 1.4 - Definição do tipo de carga espacial próxima aos eletrodos. Anodo, eletrodo onde se aplica o potencial mais alto e catodo, eletrodo onde se aplica o potencial mais baixo.

1.4 - Cerâmicas Ferroelétricas

O interesse em cerâmicas ferroelétricas, principalmente a de titanato zirconato de chumbo (PZT), é devido as suas propriedades piezelétricas, dielétricas e ferroelétricas^[48]. Materiais ferroelétricos são também usados para a construção de memórias desde a década de 50^[52]. Isso se deve ao fato de a polarização ferroelétrica ser eletricamente reversível, podendo assim ser utilizada para o armazenamento de dados na forma binária^[49]. O efeito piezelétrico é amplamente usado como meio de transdução em vários tipos de sensores, atuadores e transdutores. Portanto, caracterizar o processo de formação e reorientação da polarização ferroelétrica torna-se fundamental para a compreensão dos seus mecanismos e das propriedades físicas desses materiais.

O estudo da dinâmica do chaveamento ferroelétrico pode ser feito utilizando-se medidas de histerese^[50], determinação do transiente da corrente após a inversão do campo elétrico^[51], permissividade em função do campo elétrico^[52] e a investigação usando ultra-som^[53]. Cada método revela um particular aspecto dos processos de formação e chaveamento da polarização ferroelétrica. Há o interesse de se determinar o perfil da polarização nas cerâmicas usando técnicas não destrutivas, tais como, pulso térmico (TSM)^[54] e o pulso de pressão induzida por laser (LIPP). Neste trabalho pretende-se utilizar o PEA para o estudo do PZT.

1.5 - Objetivos da Tese

A proposta deste trabalho é utilizar a técnica do pulso eletro-acústico para estudar a acumulação da carga espacial nas amostras de polietileno HDPE com o aditivo particulado de dióxido de titânio e no XLPE. Também procuramos compreender a dinâmica do chaveamento da polarização ferroelétrica no PZT. Para alcançar os objetivos foram necessários: (a) construção de uma célula PEA para aplicação de tensões até ± 28 kV; (b) validação da técnica PEA aplicada às cerâmicas e aos polímeros. Foi também desenvolvido um sistema para controle, aquisição e aplicação de tensão elétrica no sistema PEA em função do tempo.

1.6 - Organização do trabalho

No **Capítulo 2**, apresentamos a evolução das técnicas experimentais para o estudo de propriedades elétricas de materiais isolantes. No **Capítulo 3**, descrevemos detalhadamente as equações do método PEA aplicada aos polímeros e nas cerâmicas; no **Capítulo 4**, descrevemos a montagem do sistema PEA, a preparação do sensor de PVDF, a metodologia de confecção e preparação das amostras e a metodologia de desconvolução e calibração do sinal. No **Capítulo 5**, apresentamos os resultados da resposta dielétrica no PET usando o sistema PEA. No **Capítulo 6**, apresentamos os resultados da evolução da carga espacial no HDPE com TiO_2 e no XLPE. Discutimos e interpretamos os resultados. No **Capítulo 7**, apresentamos os resultados da resposta ferroelétrica do PZT usando o sistema PEA. No **Capítulo 8**, apresentamos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Técnicas experimentais para o estudo de propriedades elétricas de materiais isolantes

2.1 - Introdução

As técnicas não destrutivas de medidas de perfil de carga espacial são adaptações da técnica introduzida por Collins^[55] em 1976. A evolução e resultados da utilização das técnicas de medida da carga espacial são descritas por Takada^[56] e por Ahamed e Srinivas^[57]. Como ilustra a Figura 2.1, a característica comum dessas técnicas é o deslocamento temporário de cargas elétricas, gerado por um distúrbio que se propaga dentro da amostra. Este distúrbio pode ser uma onda de pressão ou térmica, provocando uma variação nas cargas induzidas nos eletrodos da amostra, que produz uma corrente elétrica no circuito externo. O distúrbio pode também provocar a alteração da constante dielétrica que também contribuirá para a variação da carga induzida nos eletrodos.

Quando um material dielétrico é submetido a um campo elétrico vários processos poderão ocorrer: condução, orientação dipolar, migração de íons e, em condições especiais, a transferência de carga na interface eletrodo-amostra. A análise direta desses fenômenos era difícil, pois as variáveis observáveis experimentalmente como a medida de corrente elétrica, cargas induzidas nos eletrodos ou campo elétrico em “gaps”, refletem somente uma média do que ocorre na amostra sob estudo. Combinando as técnicas de medidas disponíveis com hipóteses teóricas pode-se inferir sobre as propriedades internas da amostra. Em geral, os resultados levam a uma

descrição puramente fenomenológica dos resultados. Um resumo das técnicas e época de desenvolvimento estão listados na Tabela 2.1.

Figura 2.1 – Princípio da técnica da onda acústica ou térmica para a medida do perfil da carga espacial. Uma onda propagando com uma velocidade v , desloca temporariamente a carga espacial dentro da amostra e muda a constante dielétrica do meio.

Descreveremos neste capítulo a evolução das técnicas de medida de perfis de campo elétrico em dielétricos.

Tabela 2.1 - Técnicas experimentais para medidas de perfis de campo elétrico

Década	Técnicas
Antes de 1970	Método de Dissecção
1970-80	LIPP (Laser-Induced Pressure Pulse Method) PPS (Piezoelectrically Generated Pressure Step Method) PWP (Piezoelectrically Generated Pressure Pulse Method) PEA (Pulsed Electroacoustic Method) TP (Thermal Pulse) LIMM (Laser Intensity Modulation Method) TS (Thermal Step method) (métodos não destrutivos)
1990 -	Uso rotineiro na caracterização da distribuição de carga espacial.

2.2 - Determinação da distribuição da carga e campo elétrico

A Figura 2.2 ilustra estes três processos básicos que podem ocorrer em um material dielétrico quando submetido a um campo elétrico e a distribuição de carga associada. Na Figura 2.2(a), ilustra a orientação dipolar para um material homogêneo, na Figura 2.2(b), ilustra a migração iônica sob efeito do campo elétrico e na Figura 2.2(c), ilustra o efeito da transferência de carga na interface.

Figura 2.2 – Distribuição da carga espacial $\rho(z)$ em um material dielétrico submetido a um campo elétrico. (a) distribuição associada à orientação dipolar, (b) migração iônica e (c) por transferência de carga na interface.

As técnicas de determinação do perfil da carga espacial ou do campo elétrico baseiam-se em métodos térmicos ou acústicos. Os métodos térmicos baseiam-se na propagação de um pulso ou degrau de temperatura, o qual pode ser obtido por aquecimento de um dos eletrodos por meio de um “flash” de luz ou pulso de luz laser. O transiente térmico se difunde através da amostra que conduz uma expansão não uniforme desejada. Nas técnicas acústicas, um pulso, ou degrau de pressão é gerado por meio de uma ablação na superfície da amostra provocada por laser ou por efeito piezelétrico. A onda de pressão propaga gerando uma compressão/descompressão mecânica localizada na amostra a partir da qual é gerada a resposta elétrica de corrente ou tensão.

A densidade de corrente total, $J(t)$, através da amostra é dada por $J(t) = \partial D(z,t)/\partial t$. Integrando esta equação em z de 0 a s temos,

$$J(t) = \frac{1}{s} \int_0^s \frac{\partial D(z,t)}{\partial t} dz \quad (1)$$

onde t é o tempo, s é a espessura do material.

O deslocamento elétrico é dado por $D = \epsilon\epsilon_0 E + P$, onde P é a polarização elétrica. Substituindo D na equação (1) temos

$$J(t) = \frac{1}{s} \int_0^s \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon\epsilon_0 E + P) dz \quad (2)$$

onde ϵ e ϵ_0 são respectivamente a constante dielétrica relativa e a permissividade do vácuo.

Portanto, a densidade de corrente total entre os eletrodos durante a passagem da onda térmica ou acústica, é expressa por:

$$J(t) = \frac{1}{s} \int_0^s \left(\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial X} + \epsilon_0 E \frac{\partial \epsilon}{\partial X} + \frac{\partial P}{\partial X} \right) \frac{\partial X}{\partial t} dz \quad (3)$$

onde X representa a temperatura ou a pressão.

2.2.1 - Método da propagação da onda de pressão

Consideraremos um material dielétrico plano e homogêneo com condutividade nula, contendo carga espacial e dipolos permanentes e propriedades piezelétricas. Supõe-se que todas as variáveis envolvidas são uniformes no plano perpendicular ao eixo z . O perfil da densidade de carga espacial é descrito por uma função $\rho_s(z)$ e a contribuição da polarização permanente pode ser expressa por $\rho_p(z) = -dP/dz$. Da Figura 2.1 nota-se que, num instante $t = 0$, se aplica uma compressão uniformemente em uma das faces da amostra (eletrodo A). Uma frente de onda de pressão viaja através da amostra com a velocidade do som, v . Sob esta perturbação mecânica a estrutura é comprimida, resultando em dois efeitos: (i) polarização do meio, ou seja, deslocamento da carga e (ii) geração de cargas por efeito piezelétrico. Estes efeitos produzem uma variação na carga induzida nos eletrodos o qual depende da carga espacial, $\rho_s(z)$, da variação da atividade piezelétrica da amostra e da dependência temporal da onda de pressão. Dependendo da configuração do circuito externo, para a medida do sinal, a variação da carga induzida produz ou uma diferença de potencial entre os eletrodos na condição de circuito aberto ou um fluxo de corrente na situação de curto-circuito. A

evolução temporal da tensão ou da corrente contém a informação sobre o interior da amostra. A frente de onda da onda de pressão age como se fosse uma sonda virtual sensível ao campo elétrico, viajando a velocidade do som através da amostra.

Para se determinar a relação entre as grandezas mensuráveis e a distribuição da carga espacial ou da atividade piezelétrica é utilizada as leis básicas da eletrostática, das ondas acústicas e as condições de contorno do problema. Partindo da premissa inicial de que a amostra contém somente carga espacial e uma polarização P , resultando uma densidade de carga total dada por $\rho(z) = \rho_s(z) - dP/dz$, podemos obter a corrente ou a tensão a partir da equação (3).

Em circuito aberto, a diferença de potencial gerada entre os eletrodos é dada por

$$V(t) = \beta G(\epsilon_r) \int_0^{z_f} E(z,0) p(z,t) dz \quad (4)$$

onde $z_f = vt$ é a posição da frente de onda, $p(z,t)$ é o perfil da onda de pressão, β é a compressibilidade do material, dada por $\beta = -dV/Vdp$, $G(\epsilon)$ é a função dielétrica dependente da pressão exercida no material e $E(z,0)$ é a distribuição do campo elétrico antes da penetração da onda.

Na condição de curto-circuito a corrente $I(t)$ que flui pelo circuito externo é dada pela relação

$$I(t) = \beta C_0 G(\epsilon) \int_0^{z_f} E(z,0) [\partial p(z,t)/\partial t] dz \quad (5)$$

onde C_0 é a capacitância d amostra não comprimida dada por $C_0 = \epsilon\epsilon_0 A/s$, onde A é a área da amostra e s é a espessura da amostra.

As equações (4) e (5) mostram que se $p(z,t)$ for conhecida, a distribuição do campo elétrico pode ser obtido das medidas de $V(t)$ ou de $I(t)$. A distribuição da

carga espacial é posteriormente determinada pela equação de Poisson:
 $dE(z)/dz = \rho(z)/\epsilon_s \epsilon_0$.

É possível simplificar as expressões das equações (4) ou (5). Se a onda de pressão for uma “função degrau” de amplitude p_0 , a tensão $V(t)$, em circuito aberto, é uma imagem da distribuição do potencial na amostra, enquanto que a corrente $I(t)$, em curto-circuito, está relacionada diretamente com a distribuição do campo elétrico. Se a onda de pressão for um “pulso de curta duração”, $V(t)$ ou $I(t)$ fornece respectivamente a distribuição do campo elétrico ou da carga espacial^[58].

A dependência temporal do pulso de pressão, durante a sua propagação no dielétrico, pode ser expressa em termos das componentes de Fourier $P(s, \omega)$ como:

$$p(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(s, \omega) e^{j\omega t} d\omega.$$

Se a atenuação e dispersão das ondas de pressão forem desprezíveis, todas as componentes da onda propagam com a mesma velocidade v e as componentes da distribuição da onda de pressão transformam-se em

$$P(z, \omega) = P(s, \omega) e^{-j\omega \frac{s-z}{v}} \text{ e } p(z, t) = p[s, t - (s-z)/v].$$

Nesse caso, a onda de pressão se propaga na amostra sem qualquer deformação em seu perfil.

Se o material produzir modificações na onda de pressão, por exemplo, atenuação e/ou dispersão durante sua propagação através da amostra, é possível levar esses fatos em consideração^[59]. Quando a atenuação, α , e a dispersão, β , estão presentes as fases da velocidade tornam-se dependente da frequência e teremos que

$$p(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(s, \omega) e^{j(\omega t - kz)} d\omega, \text{ onde } k = \beta - j\alpha.$$

O tempo de trânsito depende da velocidade propagação da onda acústica e da espessura da amostra. Nos materiais poliméricos a velocidade de propagação da onda acústica está compreendida aproximadamente entre 1000 e 2000 m/s e nas cerâmicas a velocidade está entre 3000 e 6000 m/s. Conseqüentemente, em uma amostra polimérica de 100 μm de espessura, o tempo de trânsito é da ordem de 50 ns enquanto que numa cerâmica de 1 mm de espessura é da ordem de 500 ns. A fim de obter uma boa

resolução espacial, o tempo de subida (“rise time”) do pulso de pressão deverá ser uma fração do tempo de trânsito.

Várias técnicas podem ser utilizadas para gerar um pulso de pressão ou térmico na amostra com um pequeno tempo de subida. Tem sido utilizado transdutor piezelétrico^[58] acoplados a amostra (“Pressure Piezoelectrically Stress”, PPS), ou luz de laser de curta duração e de alta potência (Laser Induced Pressure Pulse - LIPP). Podemos ainda provocar um distúrbio na amostra via aquecimento não-homogêneo utilizando a técnica da modulação da intensidade do laser (Lase Intensity Modulation Method – LIMM). Outra alternativa é gerar o pulso de pressão aplicando pulsos estreitos de tensão elétrica na amostra. Esta técnica é denominada de “Pulsed Electroacoustic” (PEA), na qual este trabalho de doutorado está fundamentado.

2.2.2 - Método da propagação da onda térmica

(a) Método do Pulso Térmico (TSM)

Neste método um pulso de calor é absorvido em um dos lados do dielétrico. O aquecimento é obtido pela iluminação da amostra com um pulso de luz de duração de aproximadamente 100 ns^[55]. A luz é absorvida pela metalização da amostra em $z = 0$ gerando o transiente térmico. A mudança na tensão elétrica da amostra, $V(t)$, medida durante a difusão do calor através da amostra, é devida à expansão térmica não uniforme e da variação da constante dielétrica. A resposta da tensão, $V(t)$, é relacionada com a densidade de carga, $\rho(z)$, com a polarização, $P(z)$, e a variação da temperatura, $\Delta T(z, t)$, por^[60]

$$\Delta V(t) = \int_0^z \left[A\rho(z) - B \frac{dP}{dz} \right] \int_0^z \Delta T(z') dz' dz \quad (6)$$

onde $A = \alpha_z - \alpha_\epsilon$ e $B = \alpha_p - \alpha_z - \alpha_\epsilon$, onde $\alpha_z = \frac{1}{z} \frac{dz}{dT}$, $\alpha_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$ e $\alpha_p = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$ são respectivamente o coeficiente de expansão térmica e os coeficientes de temperatura da constante dielétrica e da polarização. Várias receitas têm sido sugeridas para resolver a

equação (6). Por exemplo, para $P = 0$, a técnica utilizada por Collins^[54] foi substituir a integral que aparece na equação (6) por um somatório e a distribuição contínua de carga é substituída por um conjunto discreto de camadas de cargas ρ_i nas coordenadas $z_i = (i - 1/2)s/N$ com $i = 1 \dots N$. A integral da temperatura até o ponto z é substituída por uma soma até a correspondente camada z_i . A medida experimental da tensão gerada pelo pulso de calor é dada por

$$\Delta V(t) = \sum_{i=1}^N \rho_i \left(\sum_{j=1}^i \Delta T_j \right) \quad (7)$$

O processo de desconvolução consiste em escolher uma suposta distribuição discreta de cargas $\rho_1, \dots, \rho_N$, e calcular a forma da função $\Delta V(t)$ que esta distribuição gera. A distribuição é então iterada e $\Delta V(t)$ é recalculada até que os dados experimentais se ajustem com a com a distribuição iterada. Em uma técnica como esta, que envolve desconvolução do sinal, a incerteza na distribuição obtida depende de vários fatores tais como, a imprecisão dos dados experimentais e a distribuição atual.

(b) Método da modulação da intensidade do laser (LIMM)

O LIMM^[61] pode ser usado para analisar propriedades piroelétricas de filmes e um laser é utilizado para a excitação do efeito piroelétrico. Como esse efeito é sensível à mudança de temperatura somente a intensidade do laser é modulada. Portanto, uma amostra de espessura s que é iluminada em $z=0$ por um laser modulado senoidalmente, a intensidade do laser em função do tempo é dado por

$$j = j_0 + \tilde{j}e^{j\omega t} \quad (8)$$

onde j_0 descreve a intensidade do laser independente do tempo e o segundo termo a modulação da intensidade com frequência $f = \omega/2\pi$.

A luz modulada do laser é parcialmente absorvida na superfície e faz variar a temperatura da amostra. Esse aquecimento resulta em uma distribuição de temperatura dada pela equação do transporte de calor dependente do tempo (lei de Fick)

$$\kappa \frac{\partial^2 \Delta T(z,t)}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} \quad (9)$$

onde $\Delta T(z,t)$ é o transiente da distribuição da temperatura κ é a condutividade térmica, ρ é densidade volumétrica e c é a capacidade térmica. A idéia do LImm é criar uma temperatura oscilante dentro da amostra com uma amplitude que depende da profundidade de penetração da onda térmica. Se a frequência de modulação for pequena toda a amostra é aquecida homogeneamente e a temperatura nas faces da amostra varia sincronamente. Em altas frequências a temperatura na face que incide o laser torna-se maior que na outra face e a oscilação da temperatura em diferentes pontos da amostra não ocorre sincronamente.

A equação (9) descreve somente a solução dependente do tempo. A solução completa contém o termo independente do tempo que é uma função da intensidade média, j_0 , do laser. O termo independente do tempo produz somente um gradiente de temperatura constante dentro da amostra e não contribuem para o efeito piroelétrico. Se ambas faces da amostras são metalizadas a corrente piroelétrica é convertida para tensão com um pré-amplificado e medida com um amplificador Lock-in.

A solução da equação do transporte de calor está sujeita a duas condições de contorno. Na face aquecida temos

$$\kappa \frac{\partial \Delta T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\eta j e^{j\omega t} \quad (10)$$

onde, η é o coeficiente de absorção (absorbância) do eletrodo da amostra. Na face oposta não existe fluxo de calor dependente do tempo, conseqüentemente:

$$\kappa \frac{\partial \Delta T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=s} = 0 \quad (11)$$

Com estas condições de contorno, a equação (9) é ser resolvida por

$$\Delta T(z, t) = \Delta \tilde{T}(z) e^{j\omega t} = \frac{\eta \tilde{j} \cosh[k(d-z)]}{\kappa k \sinh(ks)} e^{j\omega t} \quad (12)$$

$$\text{com } k = (1+j)k_r, \quad k_r = \sqrt{\omega/2D} \text{ e } D = \kappa/\rho c$$

A profundidade de penetração x_r da onda térmica é dada pelo inverso do vetor de onda k_r . $\Delta T(z)$ é uma quantidade complexa, indicando que a temperatura que oscila dentro da amostra pode ter uma mudança de fase em relação a luz do laser.

O coeficiente piroelétrico dado por: $p = (1/A)(\partial Q/\partial T)$, descreve a mudança ΔQ na carga superficial decorrente da mudança da temperatura ΔT . A contribuição para a pirocorrente de uma fatia dz da amostra depende do coeficiente piroelétrico local $p(z)$ e da taxa de mudança do transiente de temperatura. Se quisermos a pirocorrente medida entre os eletrodos da amostra devemos integrá-la sobre toda a espessura s

$$I(t) = \tilde{I} e^{j\omega t} = \frac{A}{s} \int_0^s p(z) \frac{\partial \Delta T(z, t)}{\partial t} dz \quad (13)$$

Inserindo a equação (12) na equação (13) obtemos

$$\tilde{I} = \frac{A \eta \tilde{j}}{d \rho c \sinh(kd)} \frac{k}{\sinh(kd)} \int_0^s p(z) \cosh[k(d-z)] dz \quad (14)$$

No experimento LIMM, mede-se a corrente piroelétrica em função da frequência de modulação e o problema é como recuperar o coeficiente piroelétrico que está dentro da integral da equação (14). Essa equação é uma integral de convolução e conhecida como integral de Fredholm. Para obter desconvolução da equação (14) existem várias estratégias, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, Bauer^[62] utiliza a técnica da transformada de Fourier. Outro método, estabelecido por Lang^[61], é a aproximação de $p(z)$ por uma soma de funções tentativas, cada uma delas com um fator de amplitude como parâmetro e a integral sobre este conjunto de funções tentativas leva a um conjunto de funções lineares. Uma aproximação de $p(z)$ é obtida ajustando a medida da corrente piroelétrica pelo método dos mínimos quadrados. Neste

tipo de solução tem-se que tomar muito cuidado em selecionar o conjunto de funções, caso contrário ocorrerá solução instável e oscilante.

2.3 - Comentários sobre as técnicas

As características das técnicas são resumidas na Tabela 2.2. O método LIPP necessita de um laser pulsado de alta potência e as amostras devem ser metalizadas numa das faces com múltiplas camadas para absorver feixe do laser sem sofrerem muito dano. O método LIPP é o sistema de alto custo (laser pulsado e osciloscópio digital de banda larga) e não permite realizarem muitas medidas com a mesma amostra (devido a destruição do eletrodo onde se incide o laser).

Tabela 2.2 - Características de várias técnicas acústicas para determinação de perfis de carga espacial em dielétricos.

Técnica	PWP/PPS	LIPP	PEA
Distúrbio espacial não uniforme	Pulso ultra-sônico (compressão ou zona de rarefação)	Pulso ultra-sônico (compressão ou zona de rarefação)	Pulso elétrico gerando pulsos acústicos
Geração de distúrbio	Onda acústica gerada pelo dispositivo piezelétrico	Absorção de um pulso estreito de LASER na parte frontal do eletrodo	Força gerada pelo pulso de campo elétrico nas cargas da amostra
Processo de detecção	Corrente entre eletrodos	Corrente entre eletrodos	Transdutor piezelétrico fixo no eletrodo
Resolução típica por espessura da amostra	<10 μm /100 μm (com desconvolução)	30 μm /2 mm (direto) 1 μm /50 μm (direto)	30 μm /2 mm(direto) 20 μm /100 μm (com desconvolução)

As características das técnicas PWP/PPS, LIPP e PEA são resumidas na Tabela 2.3^[63]. As técnicas LIPP e PWP usam o mesmo princípio de funcionamento, mas apresentam diferenças nas construções. O método LIPP necessita de um laser pulsado de alta potência e as amostras devem ser metalizadas numa das faces com múltiplas camadas para absorver feixe do laser sem sofrerem muito dano. Usando as técnicas PWP/PPS e PEA um grande número de medidas pode ser realizadas com uma única amostra, permitindo calcular médias e melhorar a relação sinal/ruído. Em geral, nas técnicas PEA e PWP utilizam-se um processo de desconvolução para tratar o sinal elétrico medido para obter os perfis de campo elétrico.

O método PEA é bastante interessante, pois o circuito elétrico do transdutor de medida (detecção) é independente do circuito elétrico (polarização) da amostra, permitindo assim aplicar tensão de polarização sem maiores dificuldades. Este sistema é sensível ao ruído elétrico dos pulsos elétricos de elevada tensão (da ordem de 600 V) e estreitos (5 ns). Este problema é solucionado colocando-se uma linha de atraso para a detecção do pulso acústico. Nos Capítulos 3, e 4 serão dadas mais informações sobre o sistema PEA.

Tabela 2.3 - Esquemas das técnicas empregadas nas medidas da distribuição da carga espacial com as suas respectivas equações.

<p>(a) Método da propagação da onda de pressão – PWP</p>	$p(t) = K \int_0^t g(\tau) \tilde{E}_p(t-\tau) d\tau$ $i(t) = K \int_0^t \rho(\tau) p(t-\tau) d\tau$
<p>(b) Método do pulso de pressão induzida por LASER – LIPP</p>	$i(t) = K \int_0^t \rho(\tau) p(t-\tau) d\tau$
<p>(c) Método de propagação de pulso eletroacústico – PEA</p>	$p(t) = K \int_0^t \rho(\tau) \tilde{E}_p(t-\tau) d\tau$ $V_s(t) = K \int_0^t \Phi(\tau) p(t-\tau) d\tau$

Capítulo 3

Estudo da distribuição da carga espacial em dielétricos utilizando o método do pulso eletroacústico (PEA)

3.1 - Introdução

Como já citamos, os principais métodos que atualmente são empregados para determinar o perfil da carga espacial são: o pulso de pressão (PWP), desenvolvido por Leviner et al.^[64], o método do pulso térmico proposto por Collins^[65, 66], o método do eletrodo virtual, LIPP, proposto por Sessler et al.^[67] e um dos mais populares desenvolvido por Takada et al.^[68], o pulso eletroacústico (PEA).

Neste capítulo introduziremos as equações^[94] do método PEA. A técnica será aplicada para estudar a acumulação de carga espacial em amostras poliméricas e a dinâmica do chaveamento ferroelétrico em cerâmicas ferroelétricas.

3.2 - O sistema PEA

O desenho esquemático do sistema PEA está ilustrado na Figura 3.1. O sistema PEA é composto por uma amostra de espessura, s , o eletrodo inferior no qual é acoplado o transdutor piezelétrico, o eletrodo superior no qual são ligados a fonte de alta tensão DC e o gerador do pulso elétrico e pelo amplificador. A fonte DC e o gerador de pulso são desacoplados por um capacitor de capacitância muito maior que a capacitância da amostra.

Figura 3.1 – Diagrama esquemático do pulso eletroacústico. Distribuição arbitrária da carga espacial, $\rho(z)$ dentro do volume da amostra e as cargas superficiais, $\sigma(0) = -\sigma_1$ e $\sigma(s) = -\sigma_2$.

As amostras isolantes utilizadas no sistema PEA são planas contendo carga espacial $\rho(z)$, inseridas entre eletrodos, conforme ilustra a Figura 3.1, entre $z = s$ e $z = 0$. Um pulso elétrico externo de amplitude $\tilde{E}_p$ e largura $\Delta \tilde{t}_p$ é aplicado entre os eletrodos. Em resposta ao estímulo do pulso elétrico as forças de origem elétrica provocam um rápido movimento das cargas elétricas, gerando ondas acústicas que se propagarão através da amostra em direção ao transdutor piezoelétrico. No transdutor piezoelétrico, a onda acústica total é transformada em sinal elétrico, $v_s(t)$. A análise proposta aqui é restrita ao modelo unidimensional onde a espessura da amostra é muito menor que as suas dimensões, isto é, as grandezas variam somente na direção z .

3.3 - Análise para amostras poliméricas isolantes

Por simplicidade, inicialmente será analisado somente o primeiro sinal acústico que chega ao transdutor, ou seja, o sinal da interface polímero-alumínio próximo ao transdutor, o qual denominamos de eletrodo B. Para este sinal podemos garantir que durante a sua propagação, através da linha de atraso de alumínio, a atenuação e a dispersão da onda acústica podem ser desprezadas. A tensão de polarização, V_{dc} , aplicada na amostra dever ser suficientemente pequena para não haver formação de carga espacial.

Figura 3.2 – Configuração das cargas elétricas superficiais nas vizinhanças das interfaces dielétrico-eletrodo com tensão aplicada. Nos eletrodos aparecem as cargas livres, Q_{livre} , e na superfície do dielétrico aparecem as cargas ligadas, Q_{ligada} . Uma chave comuta entre a tensão de polarização e curto-circuito.

A Figura 3.2 ilustra o dielétrico entre dois eletrodos e acoplado ao eletrodo B, que está aterrado, o transdutor piezelétrico. Vamos considerar que existem duas camadas de carga na interface alumínio-dielétrico. Uma das componentes é devido às cargas induzidas pela tensão aplicada na amostra, que depende da constante dielétrica estática, ϵ_s . A segunda é devida à aplicação do pulso elétrico, que depende da constante dielétrica, $\tilde{\epsilon}_{Diel.} = \tilde{\epsilon}$, de alta frequência ($f = 1/\tau \sim 200\text{MHz}$). A força gerada no eletrodo pela aplicação do pulso elétrico é $\tilde{F} = \sigma \tilde{E}$. Aqui, σ é a soma das cargas induzidas e $\tilde{E}$ é o campo elétrico médio como representado na Figura 3.3. Na realidade, as cargas superficiais não se encontram numa camada de espessura nula e densidade volumétrica infinita, desta forma, o modelo intermediário é mais realístico do que o caso limite. Assim, temos um campo médio dado por $\tilde{E} = (E_1 + E_2)/2$ e que $E_2 = E_1 + \sigma/\epsilon_s\epsilon_0$.

Figura 3.3 – Passagem do campo elétrico de um meio para outro.

O campo elétrico $\bar{E}$ é igual á soma do campo médio na interface devido ao pulso, $\bar{E}_p$, e ao campo estático médio, $\bar{E}_s$, na interface devido a camada de cargas no alumínio, ou seja, $\bar{E} = \bar{E}_s + \bar{E}_p$. Assim obteremos

$$\begin{aligned}\bar{F}(t) &= \sigma \bar{E}(t) \\ &= (\tilde{\sigma} + \sigma_{Al}) \left[\bar{E}_p(t) + \bar{E}_s \right] \\ &= \tilde{\sigma} \bar{E}_p(t) + \tilde{\sigma} \bar{E}_s + \sigma_{Al} \bar{E}_p(t) + \sigma_{Al} \bar{E}_s\end{aligned}\quad (15)$$

O transdutor piezelétrico detecta apenas forças que variam no tempo. Portanto, na equação (15), o último termo do lado direito não gera sinal. Além disso, podemos supor que o primeiro termo gera um sinal muito pequeno, em comparação ao segundo e ao terceiro termos, e pode ser desprezado segundo Tomioka^[69]. Reescrevendo a equação (15), obtemos:

$$\bar{F}(t) = \tilde{\sigma} \bar{E}_s + \sigma_{Al} \bar{E}_p(t) \quad (16)$$

Calculando o campo médio de cada uma das contribuições e substituindo na equação (16), obtemos

$$\begin{aligned}\bar{E}_s &= \frac{\sigma_{Al}}{2\epsilon_0}, \quad \bar{E}_p = \frac{\tilde{V}_p}{2s}, \quad \tilde{\sigma}_{Diel.} = \tilde{\epsilon}\epsilon_0 \frac{\tilde{V}_p}{s} \\ \bar{F} &= \tilde{\sigma} \bar{E}_s + \sigma_{Al} \bar{E}_p \\ &= \tilde{\epsilon}\epsilon_0 \frac{\tilde{V}_p}{s} \frac{\sigma_{Al}}{2\epsilon_0} + \sigma_{Al} \frac{\tilde{V}_p}{2s}\end{aligned}$$

que resulta em:

$$\bar{F} = \sigma_{Al} \frac{\tilde{V}_p}{2s} [\tilde{\epsilon} + 1] \quad (17)$$

σ_{Al} é devido à aplicação de uma tensão elétrica de polarização, V_{dc} . Pode-se assumir que, $\sigma_{Al} = \epsilon_s \epsilon_0 V_{dc}/s$, onde ϵ_s é a constante dielétrica estática do dielétrico. Substituindo esta última expressão na equação (17), obtemos

$$\begin{aligned}\tilde{F} &= \sigma_{Al} \frac{\tilde{V}_p}{2s} [\tilde{\epsilon} + 1] \\ &= \epsilon_s \epsilon_0 \frac{V_{dc} \tilde{V}_p}{2s^2} [\tilde{\epsilon} + 1]\end{aligned}\quad (18)$$

A dependência do sinal de saída, v_s , e a força resultante, $\tilde{F}$, na interface eletrodo-dielétrico é dada por

$$\begin{aligned}v_s &= \xi \tilde{F} \\ &= \frac{1}{2} \xi \epsilon_s \epsilon_0 V_{dc} \tilde{V}_p [\tilde{\epsilon} + 1] \frac{1}{s^2}\end{aligned}\quad (19)$$

onde ξ é uma constante que relaciona a conversão da força exercida pelo pulso elétrico em sinal de tensão elétrica no transdutor. A constante ξ depende das impedâncias acústicas do PET, do eletrodo e do transdutor, da constante piezelétrica deste, do nível de amplificação do amplificador (~ 40 dB) e também da duração do pulso.

Mostraremos agora a expressão para calcular o valor da constante ξ . Ondas acústicas, geradas na superfície do eletrodo, se propagam em direção ao transdutor piezelétrico e depende do coeficiente de geração (G_1) na interface dielétrico-eletrodo e do coeficiente de transmissão (T_1) na interface eletrodo-transdutor. Esses coeficientes são menores que a unidade devido à diferença de impedância acústica das interfaces. O sinal acústico ao chegar ao transdutor é convertido em sinal elétrico pela constante piezelétrica (g_{33}) e esse sinal elétrico é então amplificado pela constante A_0 do amplificador. Portanto, a constante ξ será dada por

$$\xi = G_2 T_3 D_{33} A_0 W \quad (20)$$

$$\text{onde } G_2 = \frac{Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{Diel.}}, T_3 = \frac{2Z_{pvdF}}{Z_{pvdF} + Z_{Al}}, D_{33} = \frac{g_{33} a}{\epsilon_{pvdF} \epsilon_0} \text{ e } W = \left| \frac{\omega \tau_e}{\sqrt{1 + (\omega \tau_e)^2}} \right|, \text{ sendo}$$

que: Z_x é a impedância acústica do material “x”, D_{33} , ϵ_{pvdF} e a são respectivamente a constante de tensão piezelétrica, a constante dielétrica e a espessura do transdutor de PVDF, A_0 , é o nível de amplificação (ganho) do amplificador, G e T são

respectivamente os coeficientes de geração e transmissão e W é uma constante que relaciona a tensão de saída no transdutor com a tensão de entrada no amplificador e suporemos inicialmente que $W = 1$. O valor da constante ξ deve ser determinado experimentalmente através de uma conveniente calibração. Estimaremos o valor para ξ e que será, provavelmente, da ordem de grandeza do valor verdadeiro. O valor verdadeiro de ξ levará em conta que as constantes que a determina dependem das condições de contorno do sistema e a determinaremos a partir da calibração do sinal.

3.4 - Análise da resposta de polarização ferroelétrica usando o método do PEA

(a) Análise preliminar do pulso de entrada no transdutor

A geração da onda acústica por cargas que estão embutidas no isolante não é um processo simples. Se a duração do campo responsável pela perturbação, ou seja, a largura do pulso elétrico, for muito menor do que o tempo de relaxação do material, $\tau_r = \epsilon_s \epsilon_0 / \sigma$, aqui σ representa a condutividade do material, é razoável supor que as cargas presas nas armadilhas (cargas com baixa mobilidade no isolante) podem ser consideradas fixas na estrutura. Além disso, se a duração do pulso for suficientemente pequena em relação ao tempo de propagação da onda acústica na amostra, podemos considerar que a excitação é uma função delta de Dirac, $\delta(t)$. Então, podemos representar o pulso como $\tilde{E}_p(t) \approx (\tilde{V}_p/s) \delta(t)$.

No método do PEA, o circuito que extrai informações do transdutor fornece em primeira aproximação a derivada do pulso no tempo. Considerando que na prática o pulso tipo delta possa ser representado por uma função gaussiana, sua derivada terá dois máximos como esquematizado na Figura 3.4, que é a forma apresentada pela grande maioria dos pulsos neste trabalho.

Figura 3.4 – Esquema do pulso elétrico de excitação e o perfil do sinal na interface da amostra.

A gaussiana, como mostra a Figura 3.4, pode decidir uma questão importante sobre a origem do pulso que sai da interface alumínio-amostra. Em geral, as cargas dos eletrodos de alumínio são de sinal oposto ao daquelas residindo no dielétrico ou no ferroelétrico, e geram pulsos de sinais opostos, com a predominância de um deles. Vamos supor que o alumínio esteja carregado positivamente, com densidade σ_{Al} . Aplicando-se um pulso de medida positivo, $\tilde{V}_p$, aparecerá uma força para a direita, distendendo o alumínio. Já as cargas de polarização situadas do outro lado da interface produzirão uma força que tenderá a distender o dielétrico, mas que tenderá comprimir o alumínio. O pulso elétrico produzido dependerá destas forças e também das propriedades de rigidez dos materiais. É bastante razoável supor que a interface alumínio-polímero, em que o alumínio é carregado positivamente, produzirá um pulso que predominantemente vem do alumínio.

Será necessário agora fazer um pequeno comentário com relação ao agente responsável pela geração da onda acústica dentro da amostra. No caso de amostras espessas, o agente é a força, F , ou o impulso, $F \Delta \tilde{t}_p$? No próximo capítulo veremos que é fundamental que a largura do pulso seja muito menor que o tempo de propagação da onda acústica na amostra, pois o sinal perturbador pode ser aproximado por uma função impulso (delta de Dirac). Essa aproximação facilita sobremaneira a desconvolução e a calibração do sinal. É razoável então supor que para amostra grossa a largura do pulso pode ser muito maior que em amostras finas até o limite da aproximação em uma delta e, nesse intervalo de larguras de pulsos, $\Delta \tilde{t}_p$, o sinal, $v_s(t)$, nas interfaces é proporcional à largura do pulso, ou seja, $v_s(t) \propto \Delta \tilde{t}_p$.

(b) Análise da força induzida na interface da cerâmica

Agora faremos a análise da força em uma amostra cerâmica ferroelétrica. A análise é semelhante à realizada na seção anterior. Nessas amostras leva-se em consideração a polarização espontânea, P_0 . A força que atua na interface cerâmica-eletrodo provém, em princípio, tanto da força gerada no alumínio (eletrodo) como das cargas de polarização na cerâmica, $\vec{F} = \vec{F}_{Ce} + \vec{F}_{Al}$, ou seja, a força, $\vec{F}$, provavelmente surge devido à contribuição tanto da cerâmica quanto do alumínio, como ilustra a Figura 3.5.

Figura 3.5 – Figura esquemática das forças que aparecem na cerâmica quando submetida a tensão elétrica V_{dc} e $\tilde{V}_p$. As cargas positivas representadas na figura são cargas de polarização.

A contribuição da cerâmica é dada por $\vec{F}_{Ce} = (\sigma_{Ce} + \tilde{\sigma}_{Ce})(\vec{E}_{Ce} + \vec{\tilde{E}}_p)$, e do alumínio é dada por $\vec{F}_{Al} = (\sigma_{Al} + \tilde{\sigma}_{Ce})(\vec{E}_{Al} + \vec{\tilde{E}}_p)$. A força total média, $\vec{F}$, responsável pelo sinal elétrico é originária apenas da cerâmica, fato este constatado experimentalmente, dando suporte para o equacionamento.

Desenvolvendo essa equação surge o termo $\sigma_{Ce} \vec{E}_p$, que não gera sinal, e o termo $\tilde{\sigma}_{Ce} \vec{\tilde{E}}_p = \epsilon_0 (\tilde{\epsilon}^2 - 1) \tilde{V}_p^2 / 2s^2$ que, por hipótese, gera um sinal muito pequeno em relação aos outros termos será desprezado. Calculando cada uma das quantidades que restaram na equação, temos

$$\begin{aligned}
\sigma_{Al} &= \sigma_{polarização} + \sigma_{campo\ dc} = P_0(E_{dc}) + \epsilon_0 E_{dc} = P_0(E_{dc}) + \epsilon_0 \frac{V_{dc}}{s} \\
\sigma_{Ce} &= -P_0(E_{dc}) \quad (a) \\
\tilde{\sigma}_{Ce} &= -\chi \epsilon_0 \tilde{E}_p = -(\tilde{\epsilon} - 1) \epsilon_0 \frac{\tilde{V}_p}{s} \quad (b) \\
\tilde{E} &= \tilde{\epsilon} \frac{\tilde{V}_p}{2s} + \frac{\tilde{V}_p}{2s} = (\tilde{\epsilon} + 1) \frac{\tilde{V}_p}{2s} \quad (c) \\
\bar{E}_{Ce} &= \bar{E}_{Al} + \bar{E}_{dc} = \frac{\sigma_{Al}}{2\epsilon_0} + \frac{E_{dc}}{2} = \frac{P_0(E_{dc}) + \epsilon_0 E_{dc}}{2\epsilon_0} + \frac{E_{dc}}{2} = \frac{P_0(E_{dc})}{2\epsilon_0} + E_{dc} \quad (d)
\end{aligned} \tag{21}$$

Substituindo as equações (21)a, (21)b, (21)c e (21)d em $\tilde{F} = \tilde{\sigma}_{Ce} \tilde{E}_{Ce} + \sigma_{Ce} \tilde{E}_p$, obtemos

$$\begin{aligned}
\tilde{F}_{Ce} &= \tilde{\sigma}_{Ce} \bar{E}_{Ce} + \sigma_{Ce} \tilde{E} \\
&= -\epsilon_0 (\tilde{\epsilon} - 1) \frac{\tilde{V}_p}{s} \left[\frac{P_0(E_{dc})}{\epsilon_0} + \frac{V_{dc}}{s} \right] - P_0(E_{dc}) (\tilde{\epsilon} + 1) \frac{\tilde{V}_p}{2s} \\
&= -\tilde{\epsilon} P_0(E_{dc}) \frac{\tilde{V}_p}{s} - \epsilon_0 (\tilde{\epsilon} - 1) \frac{\tilde{V}_p V_{dc}}{s^2}
\end{aligned}$$

A tensão de saída, v_s , no amplificador, supondo que a amostra é “grossa”, é dada por $v_s(t) = \xi \int \tilde{F}_{Ce} dt = \bar{\xi} \tilde{F}_{Ce}$, onde $\bar{\xi} = f(\Delta t_p)$. A constante $\bar{\xi}$ assume um valor que depende da largura no tempo do pulso de excitação, o que é diferente da situação quando se analisava amostra polimérica “fina”. Como agora o sinal é proveniente da amostra (cerâmica), temos que levar em consideração o coeficiente de transmissão do sinal em cada material. Para simplificar, podemos supor ainda que $\tilde{\epsilon} \gg 1$, então $(\tilde{\epsilon} - 1) \approx \tilde{\epsilon}$ e a expressão para v_s será escrita como

$$v_s(t) = \bar{\xi} \tilde{\epsilon} \left[-P_0(V_{dc}) \frac{\tilde{V}_p}{s} - \epsilon_0 \frac{\tilde{V}_p V_{dc}}{s^2} \right] \tag{22}$$

$$\text{onde a constante } \bar{\xi} = \frac{g_{33} a}{\epsilon_0 \epsilon_{pvd}} T_2 T_3 A_0 W, T_2 = \frac{2Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{Ce}}, T_3 = \frac{2Z_{pvd}}{Z_{pvd} + Z_{Al}}$$

A equação (22) mostra que o sinal de tensão, v_s , devido à polarização do material é função da tensão de polarização. A medida do sinal pode ser realizada com a tensão de polarização aplicada ou com a amostra em curto-circuito. A amostra em curto-circuito pode ser virgem ou polarizada previamente. Podemos fazer uma

comparação entre o polímero e a cerâmica ferroelétrica supondo que $V_{dc} = 0$ (amostra em curto-circuito). Nesse caso, as equações (19) e (22) fornecem $v_s(t) = 0$, ou seja, não existe sinal no osciloscópio tanto no polímero quanto na cerâmica, desde que as amostras sejam virgem (no polímero, desde que não haja carga residual e, no caso de cerâmicas a polarização líquida deve ser nula).

A dedução das equações (19) e (22) parte de hipóteses adequadas que foram obtidas experimentalmente, ou seja, era imprescindível determinar de onde origina o sinal. No caso de uma amostra de polímero que não possui carga espacial, se for aplicada uma pequena tensão de polarização no polímero e depois fazer o curto-circuito para realizar a medida, ainda temos que $v_s(t) = 0$ (desde que não exista carga residual). O mesmo não ocorre com a cerâmica. Se aplicarmos uma tensão de polarização, a cerâmica acaba adquirindo uma polarização remanescente, ou seja, $v_s(t) \neq 0$, que é previsto pela equação (22), pois $P_0(V_{dc}) > 0$.

3.5 - Análise geral - Relação entre o sinal de saída e a distribuição da carga espacial para amostras poliméricas

Os pulsos acústicos gerados chegam ao transdutor tão mais atrasados quanto mais longe a correspondente camada de carga estiver do eletrodo inferior de alumínio. É esse atraso que permite a desconvolução do sinal para a determinação do perfil da carga espacial. Para simplificar a análise teórica, serão feitas as seguintes hipóteses: (i) o sinal acústico se propaga com velocidade constante e sem atenuação; (ii) o efeitos de duas ondas num ponto é a soma do efeito de cada uma (princípio da superposição) e (iii) a largura do pulso elétrico no tempo, $\Delta \tilde{t}_p$, é muito menor que o tempo de trânsito da onda acústica na amostra.

Analisaremos agora o sinal acústico gerado em cada camada de carga no interior do dielétrico. Numa amostra plana, de espessura s e contendo carga espacial $\rho(z)$ no volume, onde z é a coordenada ao longo da espessura s . Suponhamos que a camada de carga $q_3 = \rho(z)\Delta z$ está acumulada na amostra numa posição z_k , de espessura Δz , que induz cargas imagens σ_1 e σ_2 nos eletrodos A e B. O pulso elétrico, $\tilde{V}_p$,

aplicado produz um impulso que gera onda de pressão acústica em cada camada de carga, ou seja, em $z = 0$, $z = s$ e $z = z_k$. O pulso acústico produzido em cada posição z_k propaga-se à velocidade do som em direção aos eletrodos e é detectado pelo transdutor piezelétrico.

3.5.1 - Descrição eletrostática^[94]

(a) No Dielétrico

Quando um pulso elétrico externo, $\tilde{E}_p$, de duração $\Delta \tilde{t}_p$ é aplicado na amostra inserida entre os eletrodos A e B, conforme Figura 3.1, uma força elétrica, $\Delta f_3(z_k, t)$ é induzida sobre a camada de carga residente, Δz , dado por

$$\Delta f_3(z_k, t) = \rho(z_k) \Delta z \tilde{E}_p(t) \quad (23)$$

onde $\rho(z_k)$ é o valor da carga espacial na posição z_k .

A onda acústica de pressão $\Delta f_3(z_k, t)$ gerada pela força eletrostática é transmitida através da amostra e do eletrodo onde está conectado o transdutor piezelétrico. O Δf que surge no transdutor tem um tempo de retardo dado por

$$\Delta t = \frac{b}{v_{Al}} + \tau, \text{ com } \tau = \frac{z_k}{v_{am}} \quad (24)$$

onde b é a espessura do eletrodo inferior (linha de retardo), z_k é a posição da camada de carga, v_{Al} e v_{am} são as velocidades de propagação do som no alumínio e na amostra e τ é o tempo de propagação do sinal da camada de carga, z_k , até $z = 0$. No volume da amostra a perturbação acústica gerada pela carga espacial propaga-se nos dois sentidos: uma na direção do transdutor e outra na direção oposta. Reflexão e transmissão ocorrem quando estas ondas acústicas encontram ambas as interfaces em $z = 0$ e $z = s$. Portanto, a componente do sinal acústico, contendo a informação da carga espacial, terá

metade da amplitude total gerada. A onda de pressão estabelecida dentro da amostra é dada por

$$\Delta f_3(z_k, t) = \frac{1}{2} \rho(z_k) \Delta z \tilde{E}(t - \Delta t) \quad (25)$$

A onda acústica total que chega ao transdutor, devido à excitação de todas as camadas de carga será dada pela somatória de todas as componentes, $\sum \Delta f_3(z_k, t)$. No limite, quando $\Delta z \rightarrow 0$, obtemos a força total exercida no material dada por $f_3(z, t) = \frac{1}{2} \int_0^s \rho(z) \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{z}{v_{am.}} \right) dz$ com $z = v_{am.} t$. Podemos assumir que $r(t) = \rho(z = v_{am.} t)$ e obteremos

$$f_3(z, t) = \frac{1}{2} v_{am.} \int_0^t r(t') \tilde{E}_p \left(t' - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{z}{v_{am.}} \right) dt' \quad (26)$$

onde $r(t)$ é a transformada da distribuição da carga espacial, $\rho(z)$, no domínio do tempo.

(b) Nos Eletrodos

Agora determinaremos as forças eletrostáticas induzidas nos eletrodos quando o pulso elétrico $\tilde{E}_p$ de largura $\Delta \tilde{t}_p$ é aplicado. Assim, as densidades superficiais de cargas induzidas no eletrodo inferior ($z = 0$) é $\sigma_1 = \epsilon_0 \epsilon_s E_1(t)$ e no eletrodo superior ($z = s$) é $\sigma_2 = \epsilon_0 \epsilon_s E_2(t)$ e os campos nas interfaces dos eletrodos são dados por

$$\begin{aligned} E_1(t) &= E_{dc} + E_{c,1} + \tilde{E}_p(t) \\ E_2(t) &= E_{dc} + E_{c,2} + \tilde{E}_p(t) \end{aligned} \quad (27)$$

onde $E_{c,1}$ e $E_{c,2}$ são os campos elétricos produzidos pela carga espacial nos eletrodos A e B, E_{dc} é o campo elétrico da tensão DC de polarização e $\tilde{E}_p(t)$ é o campo elétrico

devido ao pulso. Portanto, a força elétrica f_1 que se originam no eletrodo devido a aplicação do pulso é dada por

$$\begin{aligned}
 f_1 &= \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 E_1^2 \\
 &= \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 (E_{dc} + E_{c,1} + \tilde{E}_p)^2 \\
 &= \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 [(E_{dc} + E_{c,1}) + \tilde{E}_p]^2 \\
 &= \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 [(E_{dc} + E_{c,1})^2 + 2(E_{dc} + E_{c,1})\tilde{E}_p + \tilde{E}_p^2] \\
 f_1 &= \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 (E_{dc} + E_{c,1})^2 + \epsilon_s \epsilon_0 (E_{dc} + E_{c,1})\tilde{E}_p + \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{E}_p^2
 \end{aligned} \tag{28}$$

O transdutor piezelétrico detecta apenas forças que variam no tempo. Portanto, na equação (28), o primeiro termo do segundo membro não gera sinal. Reescrevendo a equação (28), obtemos:

$$\begin{aligned}
 f_1 &= \epsilon_s \epsilon_0 (E_{dc} + E_{c,1})\tilde{E}_p + \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{E}_p^2 \\
 \sigma_1 &= \epsilon_s \epsilon_0 (E_{dc} + E_{c,1}) \\
 f_1 &= \sigma_1 \tilde{E}_p + \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{E}_p^2
 \end{aligned}$$

Reescrevendo f_1 , temos

$$f_1 = \left[\sigma_1 + \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{E}_p(t) \right] \tilde{E}_p(t) \tag{29}$$

Analogamente, a força elétrica f_2 que se originam no outro eletrodo devido a aplicação do pulso é dada por

$$f_2 = \left[\sigma_2 - \frac{1}{2} \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{E}_p(t) \right] \tilde{E}_p(t) \tag{30}$$

As forças que chegam ao transdutor, levando em consideração seus tempos de retardo, são dadas por

$$\begin{aligned}
f_1(t) &= \left[\sigma_1 + \frac{\varepsilon}{2} \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{s}{v_{am.}} \right) \right] \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{s}{v_{am.}} \right) \\
f_2(t) &= \left[\sigma_2 - \frac{\varepsilon}{2} \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} \right) \right] \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} \right)
\end{aligned} \tag{31}$$

As forças f_1 e f_2 provocam movimento das cargas σ_1 e σ_2 . Este movimento gera ondas acústicas que se propagam em direções opostas, uma na direção do eletrodo inferior e a outra na direção do eletrodo superior. Como o transdutor é preso no eletrodo inferior, somente a componente da onda acústica que se propaga na direção do eletrodo inferior é considerada.

3.5.2 - Descrição Acústica^[94]

Figura 3.6 – Esquema da amostra em termos da impedância acústica

A onda acústica que chega ao transdutor é transmitida através de várias interfaces, como ilustrado na Figura 3.6. Quando ela se propaga através destas interfaces, ela é parcialmente transmitida e refletida devido às diferenças de impedâncias acústicas dos materiais das interfaces. A impedância acústica, Z , de um material é definida como $Z = \gamma v$, onde γ é a densidade volumétrica da amostra e v é a velocidade de propagação da onda acústica na amostra. A impedância acústica se refere à propriedade de um meio se opor à vibração de suas partículas frente à passagem de ondas acústicas. Para cada fonte de carga, ou seja, os eletrodos e a camada da distribuição da carga espacial, somente uma parte da onda acústica chegará ao transdutor. Portanto, levando em conta os respectivos coeficientes de transmissão, T , e de geração, G , os sinais que chegam ao transdutor são dados por $f_{1,pwdf} = G_1 T_2 T_3 f_1$, $f_{3,pwdf} = T_2 T_3 f_3$ e $f_{2,pwdf} = G_2 T_3 f_2$ conforme mostra a Figura 3.6, onde

$f_{x,pvdf}$ com $x=1,2,3$ é a força mecânica de cada camada de carga que chega ao transdutor (PDVF), considerando os seus respectivos coeficientes de transmissão. Os coeficientes de transmissão, T , e de geração, G , são dados por

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{Z_{am.}}{Z_{am.} + Z_{semicon.}}, & T_2 &= \frac{2Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{am.}} \\ G_2 &= \frac{Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{am.}}, & T_3 &= \frac{2Z_{pvdf}}{Z_{pvdf} + Z_{Al}} \end{aligned} \quad (32)$$

onde Z_{Al} , Z_a , $Z_{am.}$, Z_{pvdf} são as impedâncias acústicas do alumínio, da camada semicondutora, da amostra e do transdutor (PVDF).

A onda acústica total que alcança o transdutor é a soma de cada uma das três parcelas da onda acústica

$$\begin{aligned} f_{pvdf}(z,t) &= f_{1,pvdf}(t) + f_{3,pvdf}(z,t) + f_{2,pvdf}(t) \\ f_{pvdf}(z,t) &= G_1 T_2 T_3 \left[\sigma_1 + \frac{\varepsilon}{2} \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{s}{v_{am.}} \right) \right] \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{s}{v_{am.}} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} T_2 T_3 v_{am.} \int_0^t r(t') \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - t' \right) dt' + G_2 T_3 \left[\sigma_2 - \frac{\varepsilon}{2} \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} \right) \right] \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

com $t' = \frac{z}{v_{am.}}$

No primeiro e terceiro termos da equação (33) observamos que aparece o elemento $\varepsilon \tilde{E}_p^2$ e, inicialmente, será desprezado, porém pode ser considerado na calibração. Para facilitar a análise, podemos admitir que as ondas acústicas $f_{1,pvdf}$, $f_{2,pvdf}$ e $f_{3,pvdf}$ que chegam ao transdutor tenham a mesma amplitude. Essa condição é satisfeita fazendo

$$G_1 T_2 T_3 = \frac{1}{2} T_2 T_3 = G_2 T_3 = \zeta \quad (34)$$

Vale lembrar que a constante ζ que aparece na equação (34) não tem a mesma conotação que a constante ξ ou $\bar{\xi}$ que aparece nas equações anteriores à equação (34). A equação (34) será satisfeita se

$$Z_{am.} = Z_a \quad (35)$$

Finalmente, a onda acústica que chega ao transdutor é dada por

$$\begin{aligned} p(z, t) &= f_{pdf}(z, t) \\ &= \zeta \left[\sigma_1 \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - \frac{s}{v_{am.}} \right) + v_{am.} \int_0^t r(t') \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} - t' \right) dt' + \sigma_2 \tilde{E}_p \left(t - \frac{b}{v_{Al}} \right) \right] \\ \text{com } t' &= \frac{z}{v_{am.}} \end{aligned} \quad (36)$$

Podemos escrever de forma simplificada, que a tensão de saída no transdutor, $v_{pdf}(t)$, desde que façamos $t - \frac{b}{v_{Al}} \rightarrow t$, como

$$v_{pdf}(t) = G(t) \zeta \left[\sigma_1 \tilde{E}_p \left(t - \frac{s}{v_{am.}} \right) + v_{am.} \int_0^t r(t') \tilde{E}_p(t - t') dt' + \sigma_1 \tilde{E}_p(t) \right] \quad (37)$$

onde, $G(t)$ é a constante que relaciona força elétrica com o sinal de tensão elétrica.

A camada absorvedora entre a amostra e o eletrodo superior (ver Figura 3.6) tem a mesma impedância acústica e pode ser um material semiconductor para facilitar um bom contato elétrico com a amostra. Sem esta camada, a interface acústica seria formada pelo material da amostra e o alumínio do eletrodo superior. Como a impedância do alumínio, contudo, é aproximadamente dez vezes maior que maioria dos polímeros usados (HDPE, LDPE, PMMA, PET entre outros), a condição dada pela equação (35) não seria satisfeita.

A transformada de Fourier de $p(t)$ será útil na discussão sobre sistema PEA com relação aos sinais de entrada e de saída. Por conseguinte, a transformada será dada por

$$\begin{aligned} P(f) &= \zeta \left\{ \left[S_1(f) e^{-j\omega \frac{s}{v_{am}}} + v_{am} R(f) + S_2(f) \right] e^{-j\omega \frac{b}{v_{Al}}} \right\} \tilde{E}_p(f), \text{ com } \omega = 2\pi f \\ P(f) &= \zeta J(f) \tilde{E}_p(f) \end{aligned} \quad (38)$$

3.6 - Análise do sinal no transdutor-amplificador

A carga induzida, $q(t)$, na superfície do transdutor, devido a pressão da onda acústica, é transformada em tensão elétrica devido ao efeito piezelétrico. Esta carga superficial é proporcional à convolução da onda de pressão, $p(t)$, e a função de transferência do transdutor, $h(t)$, de acordo com equação (39)

$$q(t) = v_{pvd} \int_0^t h(\tau) p(t - \tau) d\tau \quad (39)$$

onde v_{pvd} é a velocidade da onda acústica, $p(t)$, através do transdutor. A transformada de Fourier de $q(t)$ é

$$Q(f) = v_{pvd} H(f) P(f) \quad (40)$$

Além disso, a tensão no transdutor, no domínio da frequência, é dada por

$$V_{pvd}(f) = \frac{Q(f)}{C_{pvd}} \quad (41)$$

onde C_{pvd} é capacitância elétrica do transdutor. Substituindo a equação (40) na equação (41) obtemos

$$V_{pvd}(f) = \frac{v_{pvd}}{C_{pvd}} H(f) P(f) \quad (42)$$

A tensão no transdutor passa ainda por dois estágios. Estes estágios foram representados por $W(f)$ e $A(f)$ que correspondem respectivamente a função de transferência do circuito formado pela capacitância do transdutor em série com a impedância de entrada do amplificador e a função de transferência do amplificador. A Figura 3.7 mostra um diagrama de blocos onde estão apresentados todos os estágios do sistema PEA referente a equação (43). Deste diagrama podemos correlacionar o sinal de tensão mostrado no osciloscópio com a onda de pressão

$$V_s(f) = \frac{v_{pvd\bar{f}}}{C_{pvd\bar{f}}} H(f) W(f) A(f) P(f) \quad (43)$$

onde, $V_s(f)$ é sinal tensão de saída no domínio da frequência.

Figura 3.7 – Diagrama de bloco no domínio da frequência do sistema PEA. $H(f)$ é a função de transferência do transdutor, $W(f)$ é a função de transferência do circuito $R_A C_{pvd\bar{f}}$ onde R_A é a impedância de entrada do amplificador, $C_{pvd\bar{f}}$ é a capacitância do transdutor e $A(f)$ é a função de transferência do amplificador.

Agora, fazendo a substituição da equação (38) na equação (43), obtemos

$$V_s(f) = \zeta \frac{v_{pvd\bar{f}}}{C_{pvd\bar{f}}} H(f) W(f) A(f) J(f) \tilde{E}_p(t) \quad (44)$$

e podemos fazer $\Phi(f) = \zeta (v_{pvd\bar{f}} / C_{pvd\bar{f}}) H(f) W(f) A(f) J(f)$. Podemos escrever que $V_s(f) = \Phi(f) \tilde{E}_p(f)$, obtendo então uma forma simplificada para $V_s(f)$. Podemos então representar a relação entre o sinal de saída, $V_s(f)$ e o sinal de entrada, $P(f)$, num diagrama de blocos conforme ilustra a Figura 3.8.

Figura 3.8 – Diagrama de bloco representando a função de transferência do sistema PEA.

O sinal de entrada do sistema é o pulso, $\tilde{E}_p(t)$ e o problema é determinar a função de transferência do sistema composto pelo pulso-amplificador. Como a função de transferência deve ser única para uma determinada amostra, podemos então avaliar a função de transferência a partir da resposta do sistema quando se aplica uma função

impulso, $\delta(t)$, numa situação quando $\rho(z)$ e, nesse caso, temos apenas os sinais produzidos pelas densidades de cargas σ_1 e σ_2 .

Com intuito de analisar a onda incidente no transdutor suporemos que as funções de transferências $H(f)$, $W(f)$ e $A(f)$ e o pulso elétrico $\tilde{E}_p(f)$ tenham largura de banda mais larga do que a largura de banda da distribuição de carga espacial $R(f)$. Suponhamos ainda que $G(f) = G_0$ seja constante. Então, a tensão de saída $V_s(f)$ será linearmente proporcional à distribuição de carga $R(f)$ no domínio da frequência. Logo, a tensão de saída, $v_s(t)$, também será linearmente proporcional à distribuição de carga espacial, $r(t)$, no domínio do tempo. Porém, a afirmação acima nem sempre é verdadeira e necessitamos do procedimento de desconvolução do sinal obtido.

3.7 - Cálculo do perfil do campo elétrico da carga espacial

O campo elétrico dentro do filme muda com a posição z . Para qualquer posição z situado dentro do filme ($0 < z < s$), o campo $E(z)$ pode ser calculado da equação de Poisson, $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$, aplicado ao volume delimitado pelos planos $z = 0$ e $z = s$. Resolvendo a equação de Poisson para um dielétrico sem polarização dipolar, obtemos

$$E(z) = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z \rho(z') dz' \quad (a)$$

$$V(z) = \int_0^z E(z') dz' \quad (b)$$
(45)

3.8 - Análise da resposta em frequência do sinal para a determinação da carga espacial

(a) Relações constitutivas

Considerando a relação para o deslocamento elétrico, $\vec{D}$, de um material com permissividade, ϵ_s , e uma polarização local, $\vec{P}$, dada por

$$\vec{D} = \epsilon_s \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (46)$$

Sabemos que em um material piezelétrico a polarização local é proporcional à pressão aplicada

$$P(z) = g_{33} p(z) \quad (47)$$

onde g_{33} é a constante piezelétrica do material. Se o transdutor é homogêneo e a carga líquida é nula, pela lei de Gauss temos que $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$, resultando em

$$E(z) = -\frac{1}{\epsilon_s \epsilon_0} P(z) = -\frac{g_{33}}{\epsilon_s \epsilon_0} p(z) + \text{constante} \quad (48)$$

onde a “constante” tem que satisfazer as condições de contorno.

O campo elétrico local na posição z é proporcional à pressão nessa mesma posição no volume da amostra do material piezelétrico. A tensão no circuito através do transdutor é dada por

$$V_{pvd}f(t) = -\int E(z) dz = \frac{g_{33}}{\epsilon_s \epsilon_0} \int_0^a p(z, t) dz \quad (49)$$

para um transdutor de espessura $a = v_{pvd}f \tau_{pvd}f$, onde $\tau_{pvd}f$ é tempo de trânsito da onda acústica no transdutor.

A detecção do sinal acústico é afetada por duas constantes de tempo e por possíveis reflexões nas vizinhanças (interfaces) do transdutor. As constantes de tempo

são τ_{RC} e τ_{pvd} , onde a primeira constante é a constante de tempo do circuito formado pela capacitância do transdutor e impedância de entrada do amplificador e, a segunda, é a constante de tempo da onda acústica que propaga através do transdutor. Aqui o termo “casado” significa que os materiais da interface têm a mesma impedância acústica. Na montagem do transdutor três configurações são possíveis: (i) um sistema onde o transdutor é casado acusticamente em ambas as faces; (ii) um sistema onde o lado que entra a informação acústica é casado e o lado que sai informação acústica é aberto e (iii) um sistema onde nenhum dos lados do transdutor é casado acusticamente.

Como visto anteriormente (ver Figura 3.6), no transdutor estão presentes duas interfaces. Uma interface está no lado que entra a informação acústica e, a outra, no lado onde sai a informação acústica. Dois coeficientes de reflexão caracterizam as vizinhanças das interfaces. O coeficiente do lado onde entra a informação acústica será denominado de K_a e, do lado onde sai a informação acústica será denominado, de K_b .

Uma aproximação quase estática para o entendimento do transdutor é apropriada se ele for de banda larga, ou seja, ele responde linearmente num grande intervalo de frequência. Analisaremos aqui somente a situação em que o transdutor é casado acusticamente em ambas as faces.

Um sistema perfeitamente casado é aquele em que o transdutor tem a mesma impedância acústica em ambos os lados e, portanto, não reflete nenhum sinal nas suas vizinhanças, tal que $K_a = K_b = 0$. No domínio da frequência, a representação da tensão de saída no transdutor pode ser encontrada através da transformada de Fourier da equação (49)

$$H(f) = \left[\frac{V_{pvd}(f)}{P(f)} \right] = 2g_{33}v_{pvd} \frac{1}{j\omega} \operatorname{sen} \left(\frac{\omega\tau_{pvd}}{2} \right) e^{\frac{j\omega\tau_{pvd}}{2}} \quad (50)$$

O termo exponencial que aparece vem do tempo de retardo através do transdutor. A capacitância do transdutor, C_{pvd} , é então conectada ao amplificador, tendo uma impedância de entrada, R_A . Um circuito equivalente de Thèvenin para a fonte de tensão piezelétrica em série com o capacitor e resistor está ilustrado na Figura

3.9. O circuito formado é um filtro passa alta onde a constante de tempo é dada por $\tau_{RC} = R_A C_{pvd\text{f}}$. A função de transferência do circuito é dada por

$$W(f) = \left[\frac{V_i(f)}{V_{pvd\text{f}}(f)} \right] = \frac{j\omega C_{pvd\text{f}} R_A}{1 + j\omega C_{pvd\text{f}} R_A} \quad (51)$$

Figura 3.9 - Diagrama do sinal acústico que chega ao transdutor e circuito elétrico equivalente de Thèvenin do conjunto transdutor-amplificador

Quando a função de transferência acústica, dada pela equação (50), é combinada com a resposta elétrica dada pela equação (51), obtemos

$$\begin{aligned} D(f) &= H(f)W(f) \\ &= \left[\frac{V_{pvd\text{f}}(f)}{P(f)} \right] \left[\frac{V_i(f)}{V_{pvd\text{f}}(f)} \right] \\ &= \left[2g_{33}v_{pvd\text{f}} \frac{1}{j\omega} \text{sen} \left(\frac{\omega\tau_{pvd\text{f}}}{2} \right) e^{-j\frac{\omega\tau_{pvd\text{f}}}{2}} \right] \left[\frac{j\omega R_A C_{pvd\text{f}}}{1 + j\omega R_A C_{pvd\text{f}}} \right] \quad (a) \end{aligned} \quad (52)$$

sendo que $\tau_e = R_A C_{pvd\text{f}}$

$$\frac{|D(f)|}{2g_{33}v_{pvd\text{f}}} = \text{sen} \left(\frac{\omega\tau_{pvd\text{f}}}{2} \right) \frac{\tau_e}{\sqrt{1 + (\omega\tau_e)^2}} \quad (b)$$

onde $\omega = 2\pi f$. Fazendo o espectro de $|D(f)|$ (módulo de $D(f)$) dada pela equação (52) verificamos que é independente da frequência quando $\tau_{RC}^{-1} < \omega < \tau_{pvd\text{f}}^{-1}$ como ilustra a Figura 3.10, ou seja, a resposta é plana neste intervalo de frequências

Figura 3.10 – Diagrama do espectro de frequências para um transdutor casado acusticamente em ambas as faces $K_a = K_b$.

O sistema que se encontra montado no Grupo de Polímeros tem as seguintes características as quais estão tabeladas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características do transdutor, amplificador e linha de retardo

Transdutor (PVDF)	Linha de retardo (Alumínio)	Amplificador
$C \approx 1 \text{ nF}$	$b = 10 \text{ mm}$	$0,01 \leq f \leq 500 \text{ MHz}$
$g_{33} = 15 \text{ pC/N}$	$v = 6400 \text{ m/s}$	$R = 50 \Omega$
$a = 9 \mu\text{m}$	$\tau_{Al} = b/v_{Al} = 1,56 \mu\text{s}$	
$v = 2200 \text{ m/s}$		
$f_{RC} = \tau_{RC}^{-1} = \frac{1}{R_A C_{pvdF}} = 20 \text{ MHz}, \quad f_{pvdF} = \tau_{pvdF}^{-1} = \frac{v_{pvdF}}{a} = 220 \text{ MHz}, \quad \tau_{Al} = \frac{b}{v_{Al}} = 1,56 \mu\text{s}$		

Podemos verificar claramente que a região onde a resposta é plana tem uma frequência de corte inferior muita alta. Portanto, não podemos considerar que o sinal medido pelo osciloscópio seja a densidade de carga da amostra, a menos de uma constante. Precisamos de uma função de transferência que recupere o sinal em todo o espectro de frequências para se obter a densidade de carga da amostra. A banda da frequência está limitada à largura do pulso. Na situação na qual o pulso é ideal, ou seja, retangular, a frequência de corte superior da banda será dada por $f_{sup} = 1/\Delta t_p = 1/5 \times 10^{-9} = 200 \text{ MHz}$, ou seja, o pulso elétrico de 5 ns gera um sinal com componentes de frequência de até 200 MHz.

3.9 – Sumário

Neste capítulo desenvolvemos a análise da resposta dielétrica em polímeros isolante e da resposta ferroelétrica em cerâmicas. Na análise, fica claro que as características do sinal tem forte dependência com os parâmetros associados ao sistema PEA como, por exemplo, a largura do pulso, a espessura do transdutor e da amostra bem como a largura de banda do amplificador.

Capítulo 4

Experimental

4.1 - O sistema de medida e aquisição da técnica PEA

O sistema de medida da técnica do pulso eletroacústico está ilustrado na Figura 4.1 e o esquema elétrico do sistema PEA na Figura 4.2. O tamanho total da parte de detecção é aproximadamente $250 \times 180 \times 150 \text{ mm}^3$. A amostra, com diâmetro de aproximadamente 20 mm é colocada sobre o eletrodo inferior (placa de alumínio de 10 mm de espessura). A célula do eletrodo superior, conforme é ilustrada na Figura 4.3, é dotada de um resistor de $4 \text{ M}\Omega$ (limita a corrente fornecida pela fonte), um capacitor de acoplamento de 250 pF (é um curto-circuito para o pulso e circuito aberto para a fonte de corrente contínua - DC), um circuito atenuador de 3 dB (circuito casador de impedância), um resistor de 50Ω para casamento de impedância e o eletrodo de alumínio (todos esses elementos estão fixados por uma resina epóxi a fim de prevenir descargas parciais). A célula do eletrodo superior e o eletrodo inferior estão ligados ao terra, tal que ambos trabalham como proteção elétrica para diminuir o ruído induzido pela aplicação do pulso de alta tensão e eventual ruptura dielétrica da amostra ou descargas parciais na resina epóxi. O sistema PEA pode ser considerado um sistema seguro, pois o circuito de alta tensão e o circuito de detecção do sinal são completamente desacoplados. Portanto, o sinal de saída do sistema é facilmente protegido e menos ruído elétrico entra no sistema de detecção.

Figura 4.1 – Sistema de medida da técnica do pulso eletro-acústico.

Figura 4.2 – Diagrama elétrico do sistema de medida do pulso eletroacústico.

Figura 4.3 – Desenho esquemático da célula do eletrodo superior.

A onda de pressão gerada dentro da amostra propaga-se através do eletrodo inferior e é detectado por um sensor piezelétrico. O sensor utilizado foi um filme de PVDF de área aproximadamente igual a $0,8 \text{ mm}^2$. Utilizamos sensores obtidos de duas maneiras diferentes. A primeira, do estiramento biaxial de PVDF- α fornecido Bomberg Folien (polarizado no sistema triodo corona do Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos e metalizado com alumínio por evaporação em vácuo com uma espessura de 50 nm); a segunda, de filmes de PVDF- β fornecidos pela Solvay com $9 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura (sensor utilizado no trabalho). O sensor de detecção ainda possui um absorvedor (“backing”) de borracha de silicone de 2 mm de espessura e está montado como ilustra a Figura 4.2, para impedir a reflexão do sinal. O sinal do sensor é amplificado por um amplificador de baixo ruído e banda larga (10 kHz – 500 MHz). O sinal é digitalizado no osciloscópio digital (Digital Storage Oscilloscope - DSO, Tektronix TDS 680 – 5 GSample/s – DC a 1 GHz).

Para melhorar a relação sinal-ruído (SNR) da medida, uma média de várias amostragens, tipicamente de 0-10000 amostragens, é obtida com o DSO. O tempo exigido para se obter a média é dado por $\bar{t} = n/f$, onde n é o número de aquisições e f é a taxa de repetição do pulso. A taxa de operação do relé “reed-switch” (DT-105 MA – Sanyu Co., Japan - contatos de mercúrio), foi de 100 operações/segundo (100Hz) que corresponde a 10 ms para fazer cada operação de abrir-fechar. Esse tempo também é maior que a constante de tempo do cabo que gera o pulso, $\tau = R_2 C_{cabo} = 0,2 \text{ ms}$ (veja

dados da Figura 4.7). Portanto, se forem necessárias 100 medidas obtém-se um tempo $\bar{t} = 1$ segundo, ou seja, o programa de aquisição tem que aguardar, no mínimo, 1 segundo para fazer uma próxima aquisição.

A Figura 4.5 ilustra o circuito gerador de pulso acoplado com o circuito casador de impedância. O gerador de pulso fornece um pulso de 5 ns de largura com amplitude de 0 -5 kV.

Figura 4.4 – Seção reta do estojo protetor da seção de detecção.

Figura 4.5 – Circuito gerador de pulso e circuito casador de impedância e atenuador.

A amostra é equivalente a um capacitor de placas paralelas; as impedâncias da amostra e do cabo coaxial que conecta o gerador de pulsos a amostra são diferentes, ou seja, a impedância do sistema não é casada. Como resultado, uma reflexão do pulso ocorre no ponto A (ver Figura 4.5), esta reflexão se propaga até o ponto B com velocidade de aproximadamente 1 m a cada 5 ns. Após a reflexão em B o pulso é reaplicado na amostra depois de um tempo de retardo de $10L$ ns, retorna para a amostra (L é o comprimento do cabo). Este fenômeno pode gerar um falso sinal, começando em $10L$ ns depois do sinal real.

Uma maneira simples de separar o sinal real do falso sinal é usar um longo cabo coaxial para retardar o pulso refletido. Por exemplo, para uma amostra de PE de 1 mm de espessura, e com velocidade de propagação do som de 2200 m/s, o tempo de propagação da onda acústica na amostra é da ordem de 500 ns. Portanto, necessitaríamos de um cabo de 50 m de comprimento. Entretanto, depois de o pulso propagar 50 m ao longo do cabo, a amplitude do pulso cai pela metade e a sua largura dobra (dados obtidos para o cabo coaxial utilizado – modelo 2.5D2V com atenuação de 226 db/km). Por esta razão, para prevenir a degradação na forma de onda do pulso, optamos por usar no sistema PEA um circuito casador de impedância com uma atenuação de 3 dB.

4.2 - Preparação do transdutor de PVDF

Para analisar os efeitos da espessura do sensor no sinal utilizamos PVDF - α biaxialmente estirados nas espessuras de 6, 12 e 25 μm de espessura. A Figura 4.7 mostra a comparação dos sinais obtidos com os transdutores de 12 e 25 μm . Podemos observar que o transdutor de 25 μm produz um sinal de maior amplitude, mas a largura aumenta quando comparada com o sinal obtido com o transdutor de 12 μm (diminui a resolução do método). Testes com sensores de 12 μm mostraram praticamente a mesma eficiência dos transdutores de 9 μm e não se notou uma diminuição significativa da resolução espacial do sistema.

Figura 4.6 - Sinais medidos no osciloscópio para os transdutores de PVDF com espessuras de 12 e 25 μm para uma amostra de PET de 200 μm .

Os sinais elétricos obtidos com transdutores de 6 μm de espessura são muitos menores e ruidosos que os sinais obtidos com transdutores de maior espessura, pois, de acordo com a equação (20), a constante de tensão piezelétrica, D_{33} , varia linearmente com a espessura da amostra. Portanto, transdutor mais espesso gera maior sinal e vice-versa. Entretanto, com o aumento da espessura, o sistema perde resolução espacial, pois ela está diretamente ligada com a largura de banda do sinal, ou seja, $\Delta f = v_{\text{pvdf}} / a$, onde a é a espessura do transdutor. Transdutor espesso tem largura de banda estreita, resultando a perda de componentes de alta frequência. Um transdutor ideal seria aquele que cobrisse uma ampla largura de banda, ou seja, $\Delta f \rightarrow \infty$ e seria um transdutor com espessura nula, $a \rightarrow 0$.

4.3 - Circuito equivalente do sistema PEA

A Figura 4.7 mostra o circuito equivalente do sistema PEA. Este circuito mostra como os parâmetros de circuito, as resistências e as capacitâncias, afetam o sistema PEA.

Figura 4.7 – Circuito equivalente do sistema PEA.

A capacitância da amostra polimérica é sempre pequena, da ordem de $C_{amostra} \approx 10 \text{ pF}$ (para área do eletrodo de $1,13 \text{ cm}^2$ e constante dielétrica $\epsilon_r = 2,3$). A tensão DC é aplicada na amostra através do resistor $R_1 = 4 \text{ M}\Omega$ que limita a corrente no circuito. A constante de tempo do circuito, $R_1 C_{amostra} = 40 \mu\text{s}$, muito longa para o circuito com relação à largura do pulso $\Delta \tilde{t}_p = 5 \text{ ns}$ ($R_1 C_{amostra} \gg \Delta \tilde{t}_p$). É interessante observar que a fonte DC está acoplada capacitivamente com o pulso através de um capacitor $C_{acoplamento}$. A fonte DC é um terra AC para o pulso, pois a mesma tem um capacitor de alta capacitância em paralelo, funcionando como capacitor de desvio (“bypass”) para o pulso. Temos que levar também em consideração o tamanho do porta-amostras, pois ele se comporta como um capacitor em paralelo com a amostra. E, nesse caso, a capacitância equivalente é igual a soma das duas capacitâncias ($C_{eq} = C_{amostra} + C_{porta-amostras}$) e a impedância vista pelo pulso não seria somente a impedância da amostra. Daí a necessidade de se fabricar um porta-amostra com baixa capacitância ($C_{amostra} \gg C_{porta-amostra}$). Outro componente importante é o capacitor de acoplamento. O conjunto formado pelo capacitor de acoplamento e a amostra são vistos como elementos em série pelo pulso. Como se deseja que a amplitude do pulso

seja aplicada totalmente na amostra temos que impor: $C_{acoplamento} \gg C_{amostra}$, já que

$$V_{amostra} = \left[C_{acoplamento} / (C_{acoplamento} + C_{amostra}) \right] \tilde{V}_p, \text{ ou seja, } V_{amostra} \approx \tilde{V}_p.$$

4.4 - Metodologia de preparação das amostras de polietileno de alta densidade (HDPE) e dióxido de titânio (TiO₂)

Neste trabalho^[70] foi utilizado polietileno de alta densidade (GF 4750 - Ipiranga Petroquímica S.A), na forma de pó sem pré-estabilização. Os estabilizantes são produtos químicos que retardam a oxidação e o envelhecimento do polímero. Em geral, concentração de 1% em peso de estabilizantes já garante a eficiência contra a oxidação térmica. Para a estabilização térmica do polímero foi utilizada uma blenda IRGANOX B215 (CIBA-GEIGY). Este produto é composto de um antioxidante primário e de um antioxidante secundário na proporção de 1:2 em massa. Para a proteção contra raios ultravioleta foi utilizado o aditivo TINUVIM 111 (CIBA-GEIGY). Este estabilizante é composto por dois tipos de aminas: uma delas oligoméricas (TINUVIM 622) e a outra polimérica (CHIMASSORB 119).

O dióxido de titânio utilizado foi o R-FK-D/BR produzido pela TIMBRÁS. O dióxido de titânio é do tipo rutilo micronizado com núcleo cristalino estabilizado com alumínio e pós-tratado com composto de alumínio e tratamento orgânico na superfície da partícula. O diâmetro médio das partículas é em torno de 200 nm. Este material foi fornecido pela CROMEX BRANCOLOR na forma de concentrado na razão de 30% em peso de dióxido de titânio em polietileno de alta densidade e com índice de fluidez igual a 1,1g/min.

A incorporação dos aditivos ao polietileno foi feita utilizando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. A rotação da rosca foi de 110 rpm e o torque variou entre 70-75%. A velocidade de alimentação da rosca foi de 1,2 rpm, tendo uma pressão média no cabeçote (barril) de 440 psi. Depois de extrudado o material foi picotado em um picador BRABENDER com velocidade de 15 rpm no rolo puxador e 30 rpm nas facas.

Após a extrusão o material foi injetado para simular a confecção de um produto comercial. Utilizou-se uma injetora PIC BOY, a temperatura de 190°C no barril e 200°C no bico injeção. O material depois de injetado foi moído.

4.5 - Metodologia de confecção das amostras

As amostras na forma de filmes foram confeccionadas utilizando-se uma prensa hidráulica térmica. A temperatura de preparação das amostras foi de 180°C e uma pressão correspondente a uma força de 2 tons para amostras com espessura de 200 µm e, para as amostras mais finas, a força foi de 10 tons. A Figura 4.8 apresenta um esquema da disposição do conjunto para a produção das amostras. Entre as placas da prensa hidráulica foram colocados filmes de Kapton® para evitar contaminações e facilitar a retirada da amostra das placas.

Figura 4.8 – Esquema da disposição do conjunto formado pelas placas da prensa hidráulica, filme de Kapton® e material a ser prensado.

4.6 - Processamento e desconvolução do sinal

Com objetivo de entender o processamento e a desconvolução do sinal no sistema PEA a seguir é fornecida uma idéia geral de como se descreve um sinal utilizando a função impulso unitário. Uma medida pode ser visualizada como qualquer processo que transforma um sinal de entrada em um sinal de saída, podendo-se descrever qualquer sinal arbitrário, $\zeta(t)$, utilizando a função impulso, $\delta(t)$, como

sendo: $\zeta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \zeta(\tau) \delta(t - \tau) d\tau$. Se for aplicada uma função impulso unitário a um

sistema linear, o sistema responde com uma função $h(t)$ que é definida como resposta do sistema ao impulso unitário, $\delta(t)$, ou função de transferência do sistema. Para encontrar a resposta do sistema para qualquer entrada arbitrária utiliza-se a função de

transferência, ou seja, $y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) h(t - \tau) d\tau = x(t) * h(t)$ sendo que o símbolo “*”

representa a convolução entre x e y . Dessa equação, as características do sistema são completamente determinadas pela sua resposta ao impulso unitário.

Se a impedância do amplificador fosse alta, por exemplo, $R_A = 1 \text{ M}\Omega$, o sinal de saída, $v_s(t)$, em uma boa aproximação, seria proporcional à distribuição de carga, $r(t)$, pois o sistema teria uma frequência inferior de corte igual a $f_{RC} = 1/R_A C_{pdf} = 1 \text{ kHz}$ e cobriria praticamente todo o espectro do sinal. Os amplificadores de alta impedância são mais ruidosos que os de baixa impedância e também têm largura de banda mais estreita. Desta forma, para $R_A = 50 \Omega$, o sinal deixa de ser proporcional à distribuição de cargas. Com o intuito de determinar o perfil da carga espacial a partir do sinal acústico é necessário um algoritmo de processamento do sinal, ou seja, encontrar a função de transferência para a o sistema.

A função de transferência é determinada para uma situação na qual não existe carga espacial no interior da amostra, ou seja, $r(t) = 0$. Para isto, foi aplicada uma baixa tensão de polarização, V_{dc} (sem injeção de cargas e/ou dissociação iônica) e neste caso, o segundo termo da equação (37) é nulo. Decidimos escolher, entre as ondas de pressões $f_{1,pdf}(t)$ e $f_{2,pdf}(t)$, a onda de pressão $f_{2,pdf}(t)$ como sendo o “impulso” de pressão gerado pelo pulso elétrico, $\tilde{E}_p$, que chega ao transdutor. Da equação (38) do Capítulo 3, obtemos

$$P_2(f) = F_{2,pdf}(f) = \zeta S_2(f) \tilde{E}_p(f) \quad (53)$$

onde $S_2(f)$ é a transformada da carga induzida no eletrodo. Da equação (53) concluímos que onda de pressão tem quase a mesma forma que o pulso elétrico. Considerando a equação (30), podemos escrever o sinal de saída, $v_{s_2}(t)$, no domínio da frequência, em função do impulso de pressão como sendo

$$V_{s_2}(f) = (v_{pdf}/C_{pdf}) H(f) W(f) A(f) P_2(f) \quad (54)$$

Da equação (54), pode-se assumir que a função de transferência é dada por

$$\psi(f) = H(f)W(f)A(f) \quad (55)$$

Agrupando as equações (53), (54) e (55) temos que

$$V_{s_2}(f) = (v_{pdf}/C_{pdf})\zeta\Psi(f)S_2(f)\tilde{E}_p(f) \quad (56)$$

dessa expressão obtemos a função de transferência $\psi(f)$ dada por

$$\psi(f) = \frac{V_{s_2}(f)}{S_2(f)\tilde{E}_p(f)} \quad (57)$$

Por conseguinte, a equação (30) transforma-se em

$$R(f) = \frac{V_s(f)}{\psi(f)} \quad (58)$$

Nas equações (57) e (58) não foram consideradas as constantes multiplicativas. Portanto, a constante $G_0 = (v_{pdf}/C_{pdf})\zeta$ que apareceria na equação (58) deverá ser calibrada após a desconvolução do sinal.

Neste trabalho, o processamento do sinal foi baseado nas equações (57) e (58) e a calibração da constante G_0 será mostrada na próxima seção. O cálculo da função de transferência não é uma tarefa simples e alguns cuidados foram tomados. O primeiro cuidado foi determinar o sinal $v_{s_2}(t)$ o qual chamamos de tensão de referência, $v_{ref}(t)$, na condição já estabelecida no início dessa seção, ou seja, $r(t) = 0$. Essa tensão de referência é tomada nas proximidades do eletrodo inferior de modo que a função de transferência, $\Psi(f)$, calculada a partir da equação (57) não tenha muita distorção ou oscilação. Além disso, deve ser considerado o fato que $\psi(f)$ pode divergir, pois o denominador, $S_2(f)\tilde{E}_p(f)$, poderá possuir valores nulos e/ou muito pequenos e teremos uma função de transferência não definida nestes pontos. Para evitar a divergência da função de transferência um pequeno valor constante, τ_0 , é adicionado ao denominador de $\psi(f)$, resultando em $\psi_1(f) = V_{ref}(f) / [S_2(f)(\tilde{E}_p(f) + \tau_0)]$.

Posto que é difícil determinar teoricamente o valor τ_0 , decidimos encontrá-lo por tentativa e erro. A densidade volumétrica da carga espacial, no domínio da frequência, será dada por $R_1(f) = V_s(f)/\psi_1(f)$.

Para recuperar a distribuição da carga espacial no domínio do tempo basta determinar a transformada inversa de Fourier de $R_1(f)$ para obtermos $r_1(t)$. Para encontrar a carga espacial no domínio da posição basta fazer $\Delta z = v_{am}/\text{Res.}$, onde Res. é a resolução do osciloscópio dado em GSamples/s (GigaAmostragens/s). Para se obter a matriz da posição basta fazer $z_k = k\Delta z$, onde $k = 0, 1, 2, 3, \dots, N$ e N é a quantidade de pontos da distribuição da carga espacial.

No processamento dos dados utilizamos um filtro gaussiano para remover os efeitos de distorção provocados pela resposta do circuito de detecção e/ou pela reflexão da onda acústica na interface. O filtro gaussiano é do tipo: $g(t) = b e^{-(4\ln 2/w^2)t^2}$. A Figura 4.9 ilustra as características da função Gaussiana.

Antes de fazer a transformada inversa de $R_1(f)$ deve-se “passar” o filtro gaussiano, ou seja, $R(f) = R_1(f)G(f)$, onde $G(f)$ é a transformada rápida de Fourier (FFT) do filtro gaussiano $g(t)$. É evidente que a largura do filtro deve ser controlada para não produzir sinais com muitas oscilações.

Figura 4.9 - Função Gaussiana e as suas características, onde w é a largura da gaussiana na sua meia altura, b .

A Figura 4.10 ilustra um exemplo típico do sinal de saída do amplificador de uma amostra de PE com espessura igual a 170 μm sem carga espacial interna quando submetida a uma tensão de polarização de 2 kV. Como não existe carga espacial no interior da amostra, não deveria existir sinal no meio do sinal. Contudo, isso ocorre

devido à resposta do sistema pulso-transdutor, não associada com a carga espacial, daí o uso de um filtro do tipo gaussiano. A Figura 4.10 (a) mostra o sinal, $v_s(t)$, e a Figura 4.10 (b) o sinal de referência, $v_{ref}(t)$, que corresponde à resposta ao impulso unitário do sistema pulso-transdutor.

Figura 4.10 – Sinal típico de medida com aplicação do campo elétrico $E = 0,2 \text{ MV/m}$ em uma amostra de polietileno de $170 \mu\text{m}$. (a) Sinal de saída do amplificador de uma amostra de PE de $170 \mu\text{m}$ de espessura submetida a uma tensão 2 kV ; (b) sinal de referência a do impulso do sistema pulso-transdutor. O tempo de propagação da onda acústica foi de $76,8 \text{ ns}$.

A Figura 4.10 mostra o sinal obtido na tela do osciloscópio com um tempo de retardo igual ao tempo de propagação da onda acústica no eletrodo inferior, τ_{AI} . E o valor do tempo de atraso é de $1,56 \mu\text{s}$ ($\tau_{AI} = b/v_{AI} = 1,56 \mu\text{s}$). Assim, é possível separar o ruído do sinal. O sinal foi digitalizado com uma taxa de amostragem de $2,5 \text{ GS/s}$ e obtemos uma resolução horizontal $\Delta z = v_{am}/\text{Res.} = 0,88 \mu\text{m}$.

A Figura 4.11 ilustra a distribuição da carga espacial para o PE, sem a calibração, em função do tempo. Os picos que aparecem na figura são respectivamente do eletrodo inferior (cátodo) e do eletrodo superior (ânodo).

A recuperação do sinal é fortemente dependente da largura, w , da função gaussiana e do valor τ_0 . É muito difícil decidir teoricamente o valor de ambos. O valor w está associado à espessura da amostra e resolução do osciloscópio, enquanto que o valor de τ_0 está associado à largura do pulso.

Figura 4.11 – Distribuição da carga espacial, sem calibração de uma amostra de PE sem carga espacial submetida a uma tensão de 2 kV. A resolução do osciloscópio foi de 2,5 GS/s.

4.7 - Calibração e cálculo da distribuição da carga espacial no interior da amostra

Como o tempo de duração do pulso, $\tilde{E}_p(t)$, é muito menor do que o tempo de trânsito da onda acústica $p(t)$ através do transdutor, logo, $\tilde{E}_p(t)$ pode ser substituído por uma função delta com uma amplitude $\tilde{E}_{p_0}$. Desse modo, a tensão $v_s(t)$ é diretamente proporcional à distribuição da carga espacial $r(t)$. Da equação (37), apresentada no Capítulo 3, obtemos que

$$v_s(t) = G_0 \zeta [\sigma(0) + \sigma(s) + v_{am} \Delta T r(t)] \tilde{E}_{p_0} \quad (59)$$

Para obter a distribuição da carga espacial a partir da equação (59), a constante G_0 precisa ser calibrada. Para fazer esta calibração uma baixa tensão V_{dc} , sob a qual não há injeção de cargas, é aplicada na amostra. Neste caso, o último termo da equação (59) é nulo. O primeiro e o segundo termos da mesma equação tornam-se

$$\begin{aligned} v_{\sigma_1}(t) &= G_0 \zeta \sigma_1 \tilde{E}_{p_0} \\ v_{\sigma_2}(t) &= G_0 \zeta \sigma_2 \tilde{E}_{p_0} \end{aligned} \quad (60)$$

onde $v_{\sigma_1}(t)$ e $v_{\sigma_2}(t)$ são as tensões de saída do amplificador associadas com as cargas superficiais σ_1 e σ_2 . Ambas as equações podem ser usadas para calibrar o sistema, contanto que a atenuação e a dispersão acústica sejam desprezíveis. Integrando a equação $v_{\sigma_1}(t)$ dentro do intervalo ΔT e considerando que $\sigma_1 = \epsilon_s \epsilon_0 E_{dc}$, temos

$$\int_0^{\Delta T} v_{\sigma_1}(t) dt = G_0 \zeta \sigma_1 \tilde{E}_{p_0} \Delta T \Rightarrow G_0 \zeta = \frac{1}{\sigma_1 \tilde{E}_{p_0} \Delta T} \int_0^{\Delta T} v_{\sigma_1}(t) dt \quad (61)$$

Da integração da equação (61) obtemos a área da tensão $v_{\sigma_1}(t)$ associada com a carga superficial σ_1 . Substituindo o valor de $G_0 \zeta$ no terceiro termo da equação (61) obtemos

$$v_s(t) = \frac{1}{\sigma_1 \tilde{E}_{p_0} \Delta T \int_0^{\Delta T} v_{\sigma_1}(t) dt} v_{am.} \tilde{E}_{p_0} \Delta T r(t) \quad (62)$$

a densidade de carga espacial, no domínio do tempo, é

$$r(t) = v_s(t) \frac{\epsilon_s \epsilon_0 E_{dc}}{\Delta T \int_0^{\Delta T} v_{\sigma_1}(t) dt} \quad (63)$$

onde $v_s(t)$ é a tensão de saída do amplificador associado com a carga espacial $r(t)$ na amostra.

A calibração permite obter o perfil da carga espacial em unidades de densidade de carga em função da espessura da amostra. Na prática, a largura de banda do transdutor de PVDF é suficientemente larga e permitir-nos usar equação (37) para se obter diretamente o perfil da carga espacial. A resolução do método PEA é definida como $\Delta l = v_{am.} \Delta \tilde{t}_p$. Sob as nossas condições experimentais temos $\Delta \tilde{t}_p = 5 \text{ ns}$ e $v_{am.} = 2200 \text{ m/s}$, resultando uma resolução $\Delta l = 10 \mu\text{m}$. Porém, na prática, a resolução possui um valor menor do que o valor calculado, pois a onda acústica sofre dispersão e atenuação ao se propagar na amostra. Do exemplo acima, vê-se que a principal limitação

para se obter o perfil da carga espacial reside no efeito de atenuação e dispersão da onda acústica, entretanto, é possível estabelecer um método para este caso.

Supondo que a tensão V_{dc} assuma um valor suficiente para que ocorra acumulação de carga espacial dentro da amostra em estudo, ou seja, $\rho(z) \neq 0$. Como proceder a calibração para esta situação? Na verdade, o que se pretende é determinar, após a desconvolução do sinal, o valor de ΔT que aparece na equação (63), ou seja, até onde se estende a carga induzida nos eletrodos, $\sigma_1 = \epsilon\epsilon_0 \left[(E_{dc} + \tilde{E}_p) + E_{ci} \right]$, devido ao campo aplicado e à carga espacial. Sabemos que o sinal da carga superficial é espalhado, devido à resolução finita do sistema experimental. Para uma amostra que não tem carga espacial no seu volume, apresentarão apenas cargas superficiais nos seus respectivos eletrodos devido ao potencial aplicado. O campo elétrico no volume da amostra é efetivamente constante e, com a correta calibração, é igual ao campo laplaciano, $E_{laplaciano} = V_{dc}/s$. Para se obter a calibração do perfil da densidade de carga para o caso geral, ou seja, $\rho(z) \neq 0$, o valor médio do sinal é calculado sobre uma distância do eletrodo inferior, onde coincide com o campo elétrico nulo e, através da amostra, tipicamente na posição onde ocorre a máxima amplitude do campo elétrico. Assim, esta calibração inclui não somente a carga nos eletrodos, mas também a carga dentro do volume da amostra. Como exemplo, a Figura 4.12(a) e a Figura 4.12(b) representam duas amostras diferentes sob condições de campo elétrico bem distintas. A primeira situação mostra o perfil da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra de PET de 170 μm de espessura submetida a uma tensão de 5 kV. Nota-se que, nesse caso, não existe carga espacial dentro do volume da amostra, apenas cargas superficiais induzidas nos eletrodos. Portanto, o campo elétrico na amostra é uniforme. A calibração da densidade de carga, no eixo vertical, é feita calculando-se a área do perfil da carga espacial, $\rho(z)$, sob o eletrodo inferior (área sombreada), no qual o sinal não tem atenuação e dispersão e igualando a densidade de carga superficial devido à aplicação do campo elétrico, $\sigma = \epsilon_s \epsilon_0 E$. A área é calculada nos pontos onde o campo elétrico assume os valores nulo e máximo. Nesse caso, a área vale $\bar{\sigma} = 0,6 \text{ mC/m}^2$. Já na segunda situação, a figura apresenta uma amostra de XLPE de 160 μm de espessura submetido a uma tensão de 30 kV e a área correspondente $\bar{\sigma} = 3,8 \text{ mC/m}^2$. Nota-se que,

neste caso, o campo elétrico não é uniforme, entretanto ainda podemos aplicar o mesmo princípio.

Figura 4.12 – Calibração da densidade da carga espacial. (a) amostra de PET de $170 \mu\text{m}$ de espessura e submetida a uma tensão de 5kV; (b) amostra de XLPE de $160 \mu\text{m}$ de espessura e submetida a uma tensão de 30 kV por 45 segundos.

4.8 - Comportamento da carga espacial nas vizinhanças das interfaces

Figura 4.13 – Distribuição da carga espacial no XLPE. A barra sombreada acima da figura mostra a região da amostra e os respectivos eletrodos Al e SC. Al (alumínio) é o eletrodo inferior e SC (semicondutor) é o eletrodo superior.

O comportamento da carga espacial nas vizinhanças das interfaces de uma amostra de XLPE está ilustrado na Figura 4.13. Nesta figura podemos distinguir três regiões distintas I, II e III. As regiões I e III representam as cargas induzidas pela carga espacial nas vizinhanças da interface do eletrodo inferior e do eletrodo superior. A região II representa a carga espacial no volume da amostra. Um modelo da distribuição da carga espacial é ilustrado na Figura 4.14 e na situação apresentada as carga tanto do eletrodo quanto do volume coexistem. Das regiões I, II e III podemos calcular a carga espacial líquida, a carga espacial de cada espécie e o campo interfacial eletrodo-amostra. Estes três parâmetros podem caracterizar os efeitos da amplitude da tensão de polarização, V_{dc} , e do tempo de aplicação desta tensão. O campo interfacial pode ser calculado a partir das regiões sombreada designadas por I e III na Figura 4.13, ou seja, $\sigma_{c,1} = \epsilon_s \epsilon_0 E_{c,1}$ e $\sigma_{c,2} = \epsilon_s \epsilon_0 E_{c,2}$, onde $\sigma_{c,1}$ e $\sigma_{c,2}$ representam a área da região sombreada. A carga líquida, $\sigma_{liquida}$, é calculada a partir da área total da região II. Deste exemplo, obtemos: $E_{c,1} \approx 67 \text{ MV/m}$, $E_{c,2} \approx 50 \text{ MV/m}$ e $\sigma_{liquida} \times A \approx 0,38 \times 1,13 \times 10^{-4} = 0,043 \text{ } \mu\text{C}$.

Figura 4.14 – Modelo da distribuição da carga espacial no volume da amostra. O transporte ocorre e homocarga e heterocarga coexistem.

4.8 - Considerações gerais sobre o método PEA

Uma das dificuldades^[69] do método PEA é a determinação da função de transferência, pois há a possibilidade de existirem cargas residuais na amostra antes de aplicar a tensão elétrica. Essas cargas residuais poderiam gerar um sinal apreciável quando comparado com o sinal obtido durante a aplicação da tensão para calibração do sistema. A condição ideal para se determinar a função de transferência é a de se obter medidas sob a aplicação de um campo elétrico bastante baixo para não haver injeção e ionização/dissociação de cargas elétricas na amostra o que resultaria a existência de cargas residuais.

Outras dificuldades são os erros experimentais que ocorrem no sistema PEA. Os erros que podem ser identificados são: (i) erros aleatórios devido ao ruído dentro do sistema experimental que é minimizado fazendo média do sinal após várias aquisições num determinado intervalo de tempo; (ii) erros sistemáticos nos parâmetros exigidos na calibração, por exemplo, espessura da amostra, tensão aplicada ou constante dielétrica; (iii) erros devido à desconvolução.

4.9 - Conclusão

Neste capítulo apresentamos a descrição do sistema PEA, os métodos para confecção e preparação das amostras de polietileno e os procedimentos para desconvolução e calibração do sinal. Mostramos um exemplo de desconvolução e

calibração para os sinais obtidos de uma amostra de PE sem carga espacial e de uma amostra de XLPE contendo carga espacial. Na técnica de desconvolução utiliza-se a Transformada Rápida de Fourier (FFT) baseada no programa feito anteriormente por Tomioka^[69]. O processamento do sinal foi feito no software Matlab® e, para melhorar a interface gráfica com o usuário, utilizamos o programa “freeware” Agilent VEE fornecido pela Agilent Technologies. Também utilizamos este último para fazer a aquisição de dados e controlar o osciloscópio e a fonte de alta tensão. Neste capítulo também foram abordados os possíveis erros experimentais que surgem no sistema PEA.

Capítulo 5

Resultados experimentais do PEA para a investigação da resposta dielétrica no PET

5.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados da investigação dos sinais obtido em amostras do polímero PET poli(etileno de tereftalato) usando o método PEA na investigação de respostas dielétricas. Como o PET não apresenta a acumulação ou injeção de cargas no intervalo de tensão aplicada neste trabalho e tem propriedades mecânicas adequadas, ele se torna um material adequado para podermos explorar sua resposta com o objetivo de melhor compreender o comportamento dos sinais do PEA. Os resultados com o PET também serão de grande valia para ajudar a compreender as medidas realizadas com as cerâmicas ferroelétricas que serão mostradas no Capítulo 7.

O PET tem sido freqüentemente usado devido ao fato de poder ser obtido em um estado amorfo ou com controlado grau de cristalinidade. O PET é um polímero polar, não possui polarização permanente e constante dielétrica estática, ϵ_s , que pode variar entre 2,8 a 6,0, dependendo da sua história térmica. O caráter polar do PET é devido ao grupo $C=O$ já que a eletronegatividade do oxigênio é maior que a do carbono e, por esta razão, o grupo $C=O$ forma um dipolo e o material manifesta propriedades polares.

5.2 - Objetivos e procedimentos experimentais

O sinal acústico originado da carga induzida no eletrodo inferior não sofre atenuação nem dispersão ao se propagar no alumínio (linha de retardo). Supõe-se que a tensão de polarização, V_{dc} , aplicada ao PET não proporciona nenhuma injeção de cargas pelos eletrodos e/ou dissociação iônica de impurezas presentes no volume da amostra. Por estes motivos pode-se desprezar a acumulação de carga espacial que contribuiria para as cargas induzidas nos eletrodos.

Abordaremos os seguintes itens: (i) identificação da polaridade do sinal do PEA em relação a polaridade das cargas existentes na amostra e interfaces; (ii) a origem do sinal gerado nas interfaces (O sinal provém da amostra ou do eletrodo?); (iii) a validade da teoria de descrição dos sinais do PEA.

As amostras de PET foram cedidas pela empresa 3M® com espessura de 100, 175 e 200 μm e as medidas foram realizadas sem metalização. Foi utilizada uma camada de borracha semicondutora entre a amostra e o eletrodo superior para proporcionar o casamento acústico entre o alumínio e a amostra. Para melhorar o acoplamento acústico foi colocada uma película de óleo de silicone nas interfaces amostra/eletrodos. A impedância acústica da borracha semicondutora, $Z_{\text{semicon}} = 1,88 \times 10^6 \text{ kgs}^{-1}\text{m}^{-2}$, é muito próxima da impedância acústica do PET, $Z_{\text{PET}} = 2,8 \times 10^6 \text{ kgs}^{-1}\text{m}^{-2}$ evitando assim a perda acentuada de casamento de impedância entre ambos os materiais.

5.3 - Resultados experimentais

5.3.1 - Identificação da polaridade da carga na amostra e origem do sinal na interface amostra/eletrodo

Apresentaremos o método para determinar o sinal da carga nos eletrodos a partir da medida direta do sinal no osciloscópio. Quatro amostras de PET sem metalização e de espessura de 100 μm foram carregadas no triodo de corona. Duas amostras foram carregadas com carga positiva e as outras duas com carga negativa. O par de amostras carregado com a mesma polaridade foi unido pelas faces carregadas eletricamente. Em seguida, a amostra dupla resultante, com uma camada de carga na

posição média, foi então inserida na célula do sistema PEA. A Figura 5.1 mostra os sinais no osciloscópio medidos em curto-circuito.

Figura 5.1 – Sinal obtido no sistema PEA para amostras em curto-circuito, carregadas no triodo corona. A configuração da amostra está descrita no texto.

Nos sinais mostrados na Figura 5.1 pode-se observar na região que corresponde ao centro da amostra aparece um sinal de maior amplitude, devido à lâmina de cargas depositadas na amostra e, nas superfícies externas, um sinal de menor amplitude devido às cargas induzidas nos eletrodos (de sinal oposto ao da carga depositada).

Podemos analisar quantitativamente os sinais que aparecem no centro e nas extremidades da amostra. A relação entre as amplitudes é aproximadamente dois. Esse fator pode ser obtido aplicando-se as condições de contorno do campo elétrico e do deslocamento elétrico na interface entre as duas amostras. Para um capacitor de placas planas e paralelas composta por duas camadas de dielétricos na qual existe uma camada de carga entre os dielétricos, como ilustra Figura 5.2, a densidade superficial de carga pode ser obtida pelas condições de contorno na interface, dadas por: $E_1 x_1 + E_2 x_2 = 0$ e $D_1 - D_2 = q_s$. Resolvendo simultaneamente as equações e sabendo-se que a carga no eletrodo superior, $q_{sh} = D_1 = \epsilon_1 E_1$, e a carga no eletrodo inferior, $q_{sl} = -D_2 = -\epsilon_2 E_2$;

$$q_{sh} = -q_s \frac{1}{1 + \epsilon_2 x_1 / \epsilon_1 x_2} \quad \text{e} \quad q_{sl} = -q_s \frac{1}{1 + \epsilon_1 x_2 / \epsilon_2 x_1}$$

Como os dois dielétricos são do mesmo material e têm a mesma espessura, $\epsilon_1 = \epsilon_2$ e $x_1 = x_2$, as cargas superficiais induzidas nos eletrodos são iguais e tem-se $q_{sh} = q_{sl} = -q_s/2$, que confirma a relação entre as amplitudes dos sinais produzidos pela camada de carga na interface entre os dielétricos e as induzidas nos eletrodos.

Figura 5.2 – Configuração de um capacitor de placas paralelas com duas camadas de dielétrico em curto circuito, q_s é a carga depositada em $z = s/2$, com q_{sl} e q_{sh} as cargas induzidas nos eletrodos.

Falta ainda determinar de onde origina o sinal acústico vindo das interfaces. Ele vem do alumínio ou do PET? Analisando a equação (19) no Capítulo 3, dada por $v_s = \xi \epsilon_s \epsilon_0 V_d \tilde{V}_p [1 + \tilde{\epsilon}] / 2s^2$, podemos concluir que o sinal acústico vem do alumínio, ou seja, do material mais “duro” (maior impedância acústica). Todos os termos do segundo membro da equação (19) são positivos e os sinais que aparecem nas posições $z = 0$ e $z = s$ são opostos ao sinal que aparece no centro da amostra e sabemos que é positivo (como mostra a Figura 5.1). Conclui-se que os sinais que aparecem nessas posições são provenientes de cargas negativas, as quais são as cargas imagens nos eletrodos.

5.3.2 - Utilização da técnica PEA para o estudo do PET sob tensão elétrica

Discutiremos agora a validação da teoria do PEA proposta no Capítulo 3. Na Figura 5.3 é apresentada a medida da constante dielétrica em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) para uma amostra de PET com espessura igual a $100\ \mu\text{m}$. O valor da constante dielétrica é praticamente independente da frequência (1 Hz a 10 MHz) e igual a 4,5, de acordo com os valores obtidos na literatura.

Figura 5.3 – Medida da constante dielétrica do PET realizada no medidor de impedância Solartron modelo SI 1296 no intervalo de frequência entre 1Hz a 10MHz. Amplitude da tensão foi de 1V.

Para analisar os resultados obtidos com o PEA foram realizadas algumas medidas, com especial atenção à máxima amplitude do sinal, V_{pico} , correspondente ao eletrodo inferior. Um sinal típico é apresentado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Forma de onda típica do sinal acústico para uma amostra de PET. Tensão de polarização, $V_{dc} = 4\text{ kV}$, e amplitude do pulso, $\tilde{V}_p = 480\text{ V}$, para uma amostra de espessura $s = 150\text{ }\mu\text{m}$.

Foram executadas as seguintes medidas, sumarizadas abaixo:

- (i) manteve-se a espessura, s , da amostra constante e a amplitude, $\tilde{V}_p$, do pulso fixa enquanto que a tensão de polarização, V_{dc} , foi variada;

- (ii) manteve-se a espessura da amostra, s , e a tensão de polarização, V_{dc} , constante enquanto que a amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$, foi variada;
- (iii) os procedimentos (i) e (ii) foram realizados para outras espessuras.

Antes de realizar as medidas, foi feito um estudo para determinar qual a melhor condição acústica nas faces das amostras, ou seja, com ou sem metalização da amostra e, com ou sem óleo de silicone na interface amostra-eletrodo. Da Figura 5.5 concluímos que a melhor condição seria utilizar amostras sem metalização e com óleo de silicone, o que significa melhor acoplamento acústico entre as interfaces.

Figura 5.5 – Forma de onda para uma amostra de PET. (a) o sinal medido em amostras sem metalização e com óleo de silicone nas duas situações; (b) sinal medido nas mesmas condições que (a), mas com a amostra metalizada.

(a) Análise da característica $V_{pico} \times V_{dc}$ em função do parâmetro $\tilde{V}_p$

Nesta seção é feita a análise da característica da tensão de saída do transdutor, v_s , em função da tensão de polarização, V_{dc} . A equação (19), $v_s = \xi \epsilon_s \epsilon_0 V_{dc} \tilde{V}_p [1 + \tilde{\epsilon}] / 2s^2$, fornece a relação entre a tensão de saída, v_s , com os parâmetros acústicos, elétricos e dielétricos da amostra.

A Figura 5.6 apresenta a dependência do pico da tensão de v_s , V_{pico} , correspondente ao sinal gerado no eletrodo inferior em função da tensão de polarização, V_{dc} , para diversos valores da amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$. Reescrevendo a equação (19), $v_s = k_1 V_{dc}$ é uma função linear da tensão, onde k_1 é o coeficiente angular da reta. A

Figura 5.6 apresenta o ajuste dos pontos, $V_{pico} \times V_{dc}$, para os diversos valores da amplitude do pulso e para as duas amostras de PET com espessura de 100 μm e 175 μm . Em todos os casos, encontramos que o ajuste segue uma reta e confirma a equação (19). Os valores destes coeficientes angulares estão listados na Tabela 5.1.

Figura 5.6 – Dependência da tensão máxima no eletrodo inferior em função da tensão de polarização, V_{dc} , e da amplitude do pulso. Amostras com espessura de (a) 100 μm e (b) 175 μm . ($\square$) medido, (—) ajuste.

Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes angulares das curvas obtidas dos gráficos $V_{pico} \times V_{dc}$ para amostra de 100 e 175 μm de espessura

$\tilde{V}_p$	320 V	480 V	620 V
$k_1, s = 100 \mu\text{m}$	$28,87 \times 10^{-6}$	$42,00 \times 10^{-6}$	$54,92 \times 10^{-6}$
$k_1, s = 175 \mu\text{m}$	$10,38 \times 10^{-6}$	$14,97 \times 10^{-6}$	$19,57 \times 10^{-6}$

A partir do coeficiente angular, k_1 , podemos agora determinar o valor do parâmetro $\epsilon_s(1+\tilde{\epsilon})$ e da constante ξ , dados por $k_1 = \frac{1}{2} \xi \epsilon_s \epsilon_0 \tilde{V}_p (1+\tilde{\epsilon}) \frac{1}{s^2}$ e $\xi = G_2 T_3 D_{33} A_0 W$. O valor de ξ é calculado usando-se os valores dos parâmetros obtidos da literatura. Assim, obtemos

$$G_2 = \frac{Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{PET}} = 0,86, \quad T_3 = \frac{2Z_{pvdj}}{Z_{pvdj} + Z_{Al}} = 0,37, \quad A_0 = 10$$

$$D_{33} = \frac{g_{33} a}{\epsilon_{pvdj} \epsilon_0} = 1,38 \times 10^{-6}, \quad W = 1, \quad \xi = 4,39 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$$

Com o valor da constante ξ e reescrevendo a expressão que determina k_1 , temos:

$$\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon}) = \frac{2k_1 s^2}{\tilde{V}_p \epsilon_0}. \text{ A Tabela 5.2 lista os valores de } \xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon}) \text{ em diversas condições.}$$

Tabela 5.2 – Valores calculados para a constante $\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon})$ a partir do gráfico $V_{pico} \times V_{dc}$

$\tilde{V}_p$	$\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon}) = \frac{2 k_1 s^2}{\tilde{V}_p \epsilon_0}, \quad s = 100 \text{ } \mu\text{m}$	$\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon}) = \frac{2 k_1 s^2}{\tilde{V}_p \epsilon_0}, \quad s = 175 \text{ } \mu\text{m}$
320 V	$2,04 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$
480 V	$1,98 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$
620 V	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$

Observa-se que os valores de $\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon})$ variam muito pouco e as pequenas diferenças podem ser atribuídas ao erro experimental e/ou possível deformação do pulso. Nota-se que as retas da Figura 5.6 se interceptam num mesmo ponto $V_{dc} = -370 \text{ V}$ e $V_{pico} = -5,4 \text{ mV}$ e não em $V_{dc} = V_{pico} = 0$, como esperado. Quando a tensão de polarização é nula ($V_{dc} = 0$), de acordo com o gráfico da Figura 5.6, o valor desse sinal seria de aproximadamente $0,71 \text{ mV}$. Isso significa que possivelmente pode haver alguma carga residual quando se desliga a tensão de polarização.

Das medidas do PEA foi também possível avaliar o valor da constante dielétrica em alta frequência (200 MHz). Dos valores obtidos na Tabela 5.2, encontramos $\tilde{\epsilon} \approx 9,2$. Esperaríamos que o valor de $\tilde{\epsilon}$ fosse inferior ao valor de ϵ_s , pois a constante dielétrica decresce com o aumento da frequência. De qualquer maneira, sendo os valores das impedâncias acústicas apenas uma estimativa, o valor de $\tilde{\epsilon}$ é da ordem de grandeza do valor esperado.

(b) Análise da característica $V_{pico} \times \tilde{V}_p$ com dependência de V_{dc}

Analisa-se a tensão de pico, V_{pico} , correspondente ao sinal do eletrodo inferior, em função da tensão de polarização, V_{dc} .

Reescrevendo a equação (19) na forma $v_s = k_2 \tilde{V}_p$ observa-se que v_s é uma função linear da amplitude do pulso, onde k_2 é o coeficiente angular da reta. A Figura 5.7 apresenta a dependência da tensão de pico, V_{pico} , em função da tensão de polarização, V_{dc} , para diversos valores da amplitude do pulso. Foi feito o ajuste dos pontos para os diversos valores da amplitude do pulso para uma amostra de PET com espessura de 100 μm . Nota-se que sempre foi possível obter uma reta passando pela origem. O coeficiente angular estão listados na Tabela 5.3.

Figura 5.7 - Dependência da tensão máxima no eletrodo inferior em função da amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$, e da tensão de polarização, V_{dc} . Amostras com espessura de (a) 100 μm e (b) 175 μm .

Tabela 5.3 – Valores dos coeficientes angulares das curvas obtidas dos gráficos $V_{pico} \times \tilde{V}_p$ para amostra de 100 μm de espessura

V_{dc}	2 kV	4 kV	12 kV
$k_2, s = 100\mu\text{m}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$3,69 \times 10^{-4}$	$10,50 \times 10^{-4}$

A Tabela 5.4 mostra os valores da constante $\xi \epsilon_s (1 + \tilde{\epsilon})$ para diversos valores de tensão de polarização, V_{dc} , calculadas a partir do gráfico $V_{pico} \times \tilde{V}_p$. Os valores obtidos têm a mesma ordem de grandeza do valor para a referida constante calculada a partir do gráfico $V_{pico} \times V_{dc}$. Da Figura 5.7 observa-se, porém, que os ajustes passam exatamente pela origem.

Tabela 5.4 – Valores calculados para a constante $\xi\epsilon_s(1+\tilde{\epsilon})$ a partir do gráfico $V_{pico} \times \tilde{V}_p$.

V_{dc}	2 kV	4 kV	12 kV
$\xi\epsilon_s(1+\tilde{\epsilon}) = \frac{2k_2s^2}{V_{dc}\epsilon_0}, s = 100 \mu\text{m}$	$2,15 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-4}$

5.4 – Conclusão

O método do pulso eletroacústico foi usado para obter informações da resposta dielétrica do PET e com isto melhor compreender os sinais medidos com esta técnica. Amostras de PET carregadas no triodo corona, com carga de polaridade conhecida, permitiram estabelecer a correlação de polaridade do sinal medido com a polaridade da carga na amostra/interface. Verificou-se que o sinal originário na interface amostra/eletrodo é resultante das cargas induzidas nos eletrodos pela aplicação da tensão de polarização. Demonstrou-se a validade da teoria da resposta do PEA descrita no Capítulo 3. Para alcançar este objetivo mostrou-se que a tensão de pico do sinal correspondente a carga induzida no eletrodo inferior varia linearmente em função dos parâmetros, da amplitude da tensão de polarização e da amplitude do pulso, $V_{pico} = f(s, V_{dc}, \tilde{V}_p)$, como era esperado do modelo.

Capítulo 6

Estudo da carga espacial no HDPE com dióxido de titânio e no XLPE

6.1 – Introdução - O Polietileno e a transmissão de energia elétrica em corrente contínua

Inicialmente faremos uma revisão de pontos básicos que envolvem a utilização prática dos isolantes poliméricos em que o seu desempenho é altamente solicitado, tal como na distribuição^[71] de energia elétrica em corrente alternada e na transmissão^[72, 73] de energia em corrente contínua.

As concessionárias de energia elétrica sempre dispensaram especial atenção à verificação da suportabilidade dos materiais isolantes às solicitações elétricas a que estão sujeitos em suas aplicações normais. O conhecimento do comportamento dos materiais isolantes tradicionalmente empregados, tais como o ar, o óleo, a cerâmica e o papel impregnado já está bastante consolidado. A evolução da indústria dos materiais poliméricos, porém, têm utilizado uma grande diversidade de materiais poliméricos sólidos, tais como XLPE, EPDM e HPDE para a confecção de isoladores, terminais e, principalmente, na cobertura de cabos, cujo comportamento e desempenho são pouco conhecidos. Os materiais poliméricos apresentam comportamentos distintos, quando comparados aos materiais mais tradicionais, e requerem o conhecimento específico. Trabalhos experimentais têm sido realizados para melhor caracterizar o comportamento físico dos dielétricos sólidos submetidos às mais diversas solicitações tanto elétricas quanto ambientais, investigando também a degradação desses materiais poliméricos por

meio dos processos de envelhecimento natural e artificial que determinam as suas limitações de uso.

A transmissão de energia elétrica em corrente contínua tem se popularizado pela sua grande vantagem em relação à transmissão em corrente alternada. Entre as vantagens podemos destacar: são linhas de baixo custo, baixas perdas (sem energia reativa) e fácil controlabilidade. Estes sistemas são utilizados na transmissão de energia elétrica em longa distância, em linhas de transmissão submarina e na interconexão entre diferentes sistemas de potências. Neste contexto, há a necessidade de desenvolver cabos e equipamentos utilizados na transmissão em corrente contínua. A compreensão da resposta elétrica dos materiais poliméricos, submetidos à alta tensão elétrica em corrente contínua é um objetivo ainda a ser alcançado.

O polietileno é um polímero não polar foi sintetizado pela primeira vez na Inglaterra em 1933, quando então começou a ser utilizado em cabos telefônicos. Atualmente o polietileno, devido às suas propriedades favoráveis, é amplamente utilizado como dielétrico na fabricação de fios e cabos. Tem baixa constante dielétrica, $\epsilon_r \approx 2,3$ e baixo fator de perda, $\text{tg}\delta \approx 10^{-4}$, num amplo intervalo de frequências. Além disso, o polietileno possui uma excelente resistência ao ataque de produtos químicos, tem uma boa resistência à umidade e pode ser utilizado ao ar livre com a inserção de protetores contra raios ultravioleta. Entretanto, o polietileno exibe alguns inconvenientes e o principal deles, para aplicação em alta tensão, é que em temperaturas superiores a 100°C o polietileno amolece^[74]. Alguns desses inconvenientes podem ser vencidos com a reticulação do polímero.

Reticulação é ligação química entre cadeias poliméricas e o polímero fica mais rígido. Quanto maior o número dessas ligações num polímero, mais rígido será o material. Com isso as propriedades mecânicas são melhoradas tornando o material mais estável frente às variações de temperatura. O polietileno reticulado, XLPE, não sofre alterações nas condições de operação de cabos, pois as cadeias reticuladas não deformam. Por outro lado, como a cristalização do polímero é reduzida o módulo de elasticidade é menor, quando comparado com o HDPE. Após a reticulação o polímero passa a ter uma grande quantidade de carbonos terciários menos estáveis quimicamente e bastante suscetíveis à degradação por radiação, podendo afetar as propriedades elétricas.

A Figura 6.1 ilustra um esquema das cadeias moleculares, na Tabela 6.1^[75] são apresentadas as propriedades estruturais e na Tabela 6.2 as propriedades elétricas e mecânicas dos polietilenos: HDPE, LDPE e XLPE. As características são relacionadas à morfologia dos diversos tipos de polietilenos. O HDPE (0,935 - 0,960 g/cm³) tem uma cadeia macromolecular linear e poucas ramificações, portanto a taticidade é melhor, a densidade é maior e a cristalinidade é mais elevada. O LDPE (0,910-0,925 g/cm³) tem cadeias curtas e ramificações longas tais como o metil, o etil e o butil, de forma que a taticidade não é boa, e sua cristalinidade e densidade são baixas. O XLPE é um termorrígido fabricado a partir do LDPE por diversos processos de reticulação.

O polietileno reticulado (XLPE) é o material isolante mais freqüentemente utilizado em cabos de alta tensão em corrente alternada. As razões são por causa das excelentes propriedades elétricas e a estabilidade térmica relativamente alta, ou seja, o polímero não oxida ou oxida muito pouco quando submetido a temperaturas elevadas. Além disso, o processo de fabricação do polímero é facilmente adaptável para produzir cabos, pois a reticulação é feita após o processo de extrusão. O processo de extrusão também garante a boa homogeneização do polímero com os aditivos e pigmentos.

Tabela 6.1 - Propriedades estruturais do LDPE, HDPE e XLPE

PROPRIEDADE	LDPE	HDPE	XLPE
Comprimento médio molecular (unidades CH ₂)	1500~3500	7000~14000	-
Número de cadeias ramificadas (por 1000 cadeias)	20 ~ 40	<5	-
Grau de cristalinidade (%)	50 ~ 60	>90	17 ~ 25
Temperatura de fusão da parte cristalina (°C)	115	135	~120
Temperatura de transição vítrea (°C)	-13	-	-

A presença de carga espacial em isolantes poliméricos é um fenômeno conhecido, porém não muito bem compreendido, apesar das pesquisas sobre esse assunto^[76, 77, 78]. Tal fenômeno dificulta o uso destes materiais onde eles são submetidos à alta tensão em corrente contínua. A falta de compreensão da formação da carga espacial reside em duas principais dificuldades: a) a primeira é que a carga espacial nos isolantes, depende das estruturas física e química do material, dos aditivos,

envelhecimento, da intensidade e do tempo de aplicação do campo elétrico, da temperatura, entre outros fatores^[79, 56]; b) a segunda reside na dificuldade de sua avaliação através de medidas diretas e não destrutivas. Com o desenvolvimento de técnicas não destrutivas de medidas da carga espacial (abordadas nos Capítulos 2 e 3) esta última dificuldade foi removida.

Tabela 6.2 - Propriedades elétricas e mecânicas do LDPE, HDPE e XLPE

PROPRIEDADE	LDPE	HDPE	XLPE
Campo elétrico de ruptura (kV/mm)	75	100	50
Permissividade (em 1 MHz)	~2,3	~2,3	~2,3
Resistividade elétrica volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	5×10^{17}	5×10^{17}	$\sim 10^{16}$
$\tan \delta$ (medida em 1 MHz)	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
Densidade (g/cm^3)	0,92	0,95	0,92
Resistência à tração (N/mm^2)	12	15	20
Módulo de elasticidade (kN/mm^2)	0,15	0,7	0,1

Figura 6.1 – Estrutura molecular dos polietilenos HDPE, LDPE e XLPE

O acúmulo de carga espacial em isolantes leva a uma distorção do campo elétrico dentro do material e conseqüentemente ocorre uma diminuição da tensão de ruptura, especialmente sob condições de serviço. Para melhorar o desempenho dos materiais poliméricos, isto é, minimizar os efeitos da carga espacial, vários métodos têm sido sugeridos: (i) modificação das características da interface metal-polímero: vários trabalhos mostram que a interface metal-polímero representa um importante papel na

formação da carga espacial^[80, 81]. A injeção de portadores de cargas pode ser reduzida com o emprego de uma camada de material semicondutor na interface polímero-metal; (ii) modificação das características do isolante: Em geral, a formação da carga espacial em polímeros pode ser suprimida pela modificação das características do material tal como a redução da função trabalho e afinidade eletrônica do polímero, aumentando a eficiência do transporte de carga por preenchimento das armadilhas, aumentando-se a mobilidade dos portadores e/ou neutralizando os portadores injetados pelos eletrodos. Para minimizar estes efeitos utilizam-se aditivos ou blendas poliméricas, ou seja, misturando o polímero com outro polímero. Pesquisadores têm sugerido^[82, 83, 84] que o emprego de aditivos suprime a acumulação de carga espacial no polietileno sob condições DC. Os aditivos empregados são geralmente o negro de fumo, o dióxido de titânio e o titanato de bário. A supressão de carga espacial também é realizada pela mistura do “ionomer” misturado ao XLPE e HDPE; (iii) uso do polietileno sem quaisquer modificações; (iv) uso do PE reticulado (XLPE).

Nesse capítulo, usando a técnica PEA, investigaremos a acumulação de carga espacial no HDPE com a adição de dióxido de titânio e em amostras de XLPE.

6.2 - Resultados e Discussões

Serão apresentados os resultados experimentais obtidos com o sistema PEA para as amostras de HDPE puro e com antioxidantes, com protetores contra UV e quantidades variáveis de TiO_2 e em amostras de XLPE retiradas de cabos. Foram utilizadas amostras de XLPE virgens, envelhecidas durante 25 anos em serviço e envelhecidas aceleradamente (submetidas à tensão de 1 kV, frequência de 1 kHz, e temperatura ambiente e 90°C durante diferentes intervalos de tempo). As técnicas de teste de envelhecimento acelerado fornecem subsídios para prever o comportamento de longos períodos. Testes acelerados é uma aproximação para se obter mais informações de um dado teste.

As amostras virgens são aquelas sem tratamento térmico e que não foram previamente submetidas a campos elétricos (que denominaremos de pré-carregamento). As amostras de HDPE poderão ser puras e/ou com os aditivos. Todas as medidas com o PEA foram realizadas em temperatura ambiente.

6.3 - Influência do TiO_2 na distribuição da carga espacial no HDPE

A utilização de aditivos representa um dos métodos para supressão dos efeitos da carga espacial em materiais isolantes submetidos a alta tensão em corrente contínua (HVDC). Para entender o efeito desse aditivo na formação da carga espacial foram utilizadas amostras de HDPE com várias concentrações de TiO_2 . Os filmes foram submetidos a tensão elétrica tendo como parâmetros a amplitude da tensão de polarização, V_{dc} , e o tempo, Δt_{dc} , de aplicação da tensão. O objetivo foi investigar o efeito do dióxido de titânio no padrão da carga espacial no HDPE dopado e HDPE puro (sem dióxido de titânio). Estudos realizados por Kalil^[82] *et. al.*, utilizando difração de raios-X concluiu que o polietileno e o dióxido de titânio mantêm suas estruturas cristalinas distintas. Assim, a presença do dióxido de titânio não altera a cristalinidade do polímero.

(a) Carga espacial em função do campo aplicado – amostra pura

A Figura 6.2 ilustra a distribuição da carga espacial no HDPE em função da posição para diferentes tensões aplicadas elétrica dc aplicada para uma amostra virgem. Nesta figura pode-se observar que existe a tendência de formação de homocarga negativa, que corresponde ao sinal negativo não nulo entre os eletrodos. Cargas negativas são injetadas do eletrodo inferior e a frente de carga se espalha por todo o material.

A Figura 6.3 ilustra a carga espacial de uma amostra de HDPE a qual passou por pré condicionamento em que o material foi submetido a uma tensão de 16 kV ($\sim 65 \text{ MV/m}$) durante 12 horas e, em seguida, a amostra foi guardada em curto-circuito. Após os 6 dias a amostra foi novamente submetida a tensão elétrica. Na situação descrita acima, pode ser visto na figura que a carga espacial permanece próxima ao eletrodo inferior.

Figura 6.2 – Perfis da carga espacial no HDPE para diferentes valores de tensão. A tensão dc foi aplicada durante 5 min.

Figura 6.3 - Perfis da carga espacial de uma amostra de HDPE pré-condicionada, durante 12 horas sob tensão elétrica de 16 kV e depois 6 dias em curto-circuito.

(b) Carga espacial em função do campo aplicado no HDPE com aditivos e TiO_2

Apresentaremos os perfis da distribuição da carga espacial e do campo elétrico para as amostras novas de HDPE com diversas quantidades de dióxido de titânio. As medidas foram realizadas após 5 minutos de aplicação da tensão elétrica.

Figura 6.4 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 1% de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.

Figura 6.5 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 2,5% de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.

Figura 6.6 - Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 4 % de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.

Figura 6.7 - Perfis da carga espacial e do campo elétrico para uma amostra virgem de HDPE com 6 % de TiO_2 quando se aplica tensão durante 5 minutos.

O comportamento do material pode ser acompanhado através da evolução do perfil do campo elétrico. Na Figura 6.4, amostra de HDPE com 1% de TiO_2 , à medida que o campo é aumentado ocorre um aumento do campo elétrico no eletrodo superior, ou seja, no lado onde se aplica a tensão positiva enquanto que, no eletrodo oposto, o campo diminui. Isso caracteriza o acúmulo de homocarga no eletrodo inferior e heterocarga no eletrodo superior. Na Figura 6.5, com 2,5% de TiO_2 , há o acúmulo de heterocarga em ambos os eletrodos e, nesse caso, o campo elétrico aumenta em ambos os eletrodo e diminui na interior da amostra. Na Figura 6.6, com 4% de TiO_2 , ocorrer um aumento muito pequeno do campo elétrico no eletrodo inferior. Na Figura 6.7, com 6% de TiO_2 , não se observa nenhuma alteração do campo elétrico no interior da amostra ou nos eletrodos. Nas amostras novas de PE com dióxido de titânio não ocorrem aumento ou diminuições muito significativas do campo elétrico dentro da amostra ou nos eletrodos. O maior aumento observado não ultrapassa a 2% do campo elétrico médio na amostra.

Das amostras estudadas observamos que o HDPE com aditivos ocorre formação de homocarga. Foi mostrado por Lewis^[80] que a carga injetada por aplicação de campo elétrico em um polímero em contato com um metal é dependente do tempo. Assim, a homocarga poderia aumentar nas vizinhanças do eletrodo inferior. É claro que a presença do dióxido de titânio produz modificações na distribuição da carga espacial principalmente nas concentrações de 1,5% e 2,5%. Nas concentrações de 4% e 6% não se observa nenhuma modificação do perfil. Nessas medidas não houve possibilidade de investigar a verdadeira tendência do material. Portanto, seria necessário fazer medidas

por longo tempo de aplicação de tensão para investigar e entender a tendência da formação da carga espacial no HDPE dopado com dióxido de titânio.

6.4 - Resultados e Discussões

6.4.1 - Estudo do mecanismo de formação de carga espacial no polietileno reticulado (XLPE)

O objetivo é estudar a formação de carga espacial no polietileno reticulado (XLPE) frente a aplicação de tensão. Quando se aplica tensão, para alcançar o equilíbrio, a carga será distribuída na interface do metal e no volume do material, ocorrendo um processo que é provavelmente dependente da tensão e do tempo de aplicação da tensão.

Investigaremos a carga espacial em amostras novas e envelhecidas em operação durante 25 anos e envelhecidas aceleradamente sob tensão de 1 kV à frequência de 1 kHz durante 500 horas (~20 dias). As amostras de XLPE utilizadas aqui foram fornecidas pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC- Curitiba). As amostras foram cortadas com espessura de aproximadamente 150 μm diretamente do cabo. Seleccionamos quatro regiões e atribuímos as seguintes denominações: (i) porção interna, (ii) porção externa, (iii) porção $\frac{1}{4}$ interna e (iv) porção $\frac{1}{4}$ externa, como ilustra a Figura 6.8. As medidas foram realizadas sem deposição de eletrodos metálicos nas amostras.

Para analisar o perfil da carga espacial do XLPE a tensão na amostra foi aumentada gradualmente de 2 a 10 kV em intervalos de 300 s, como ilustra a Figura 6.9. A medida é realizada depois de decorrido os 300 s sem desligar a tensão.

Figura 6.8 – (a) Seção reta de um cabo utilizado em linha de distribuição elétrica, mostrando as porções na qual foram cortadas as amostras; (b) seção reta do cabo real.

Figura 6.9 - Protocolo da tensão aplicada na amostra.

6.4.2 - Comportamento da carga espacial em amostra envelhecida de XLPE sob degrau de tensão

A Figura 6.10 mostra os perfis da carga espacial de uma amostra virgem de XLPE onde as tensões aplicadas seguiram o protocolo mostrado na Figura 6.9. Observa-se a formação de heterocarga em ambos os lados da amostra. A Figura 6.11 ilustra os perfis do campo elétrico e observa-se aumento do campo elétrico nas regiões próximas aos eletrodos.

Figura 6.10 – Perfis da carga espacial de uma amostra virgem de XLPE. A amostra foi submetida ao degrau de tensão.

Figura 6.11 – Perfis do campo elétrico interno obtido a partir da integração numérica do perfil da carga espacial ilustrada na figura anterior.

6.4.3 – Comportamento da carga espacial em amostra nova de XLPE sob degrau de tensão

A Figura 6.12 mostra os perfis da carga espacial de uma amostra envelhecida de XLPE onde as tensões aplicadas seguiram o protocolo mostrado na Figura 6.9. A Figura 6.12 mostra os perfis da carga espacial aonde se observa uma pequena heterocarga no eletrodo inferior da amostra. A Figura 6.13 ilustra os perfis do campo elétrico. O campo elétrico é intensificado próximo ao eletrodo inferior e reduzido próximo ao eletrodo superior.

Figura 6.12 – Perfis da carga espacial de uma amostra de XLPE envelhecida aceleradamente sob tensão de 1 kV e frequência de 1 kHz. A amostra foi submetida ao degrau de tensão.

Figura 6.13 – Perfis do campo elétrico interno obtido a partir da integração numérica do perfil da carga espacial ilustrada na figura anterior.

6.5 – Análise da carga espacial e do campo elétrico no XLPE envelhecido no laboratório aceleradamente (1 kHz) em temperatura ambiente e 90°C

As Figuras de 6.14 a 6.19 mostram os resultados obtidos no XLPE envelhecido em temperatura ambiente e envelhecido a temperatura de 90°C. A medida do sinal foi realizada após 30 min de aplicação da tensão positiva. Comparando os resultados verificamos que sempre há formação de heterocarga na amostra. Nota-se que na porção externa do cabo os perfis do campo elétrico são bem diferentes. No cabo envelhecido à temperatura ambiente como mostra a Figura 6.17, a evolução do perfil é mais uniforme que no cabo envelhecido à 90 °C, como mostra a Figura 6.14. Porém, o campo elétrico nas vizinhanças do eletrodo inferior atinge o mesmo valor em ambas as amostras.

Figura 6.14 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, *porção externa* do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.

Figura 6.15 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, *porção interna* do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.

Figura 6.16 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, a *porção média* do cabo de XLPE envelhecido a 90°C.

Figura 6.17 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, *porção externa* do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.

Figura 6.18 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, *porção interna* do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.

Figura 6.19 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico sob diferentes tensões, *porção média* do cabo de XLPE envelhecido a temperatura ambiente.

6.6 - Comportamento da carga espacial em cabos de XLPE sob operação durante 25 anos e cabos de XLPE envelhecido durante 500 horas, frequência de 60 Hz e temperatura ambiente

Escolhemos a parte externa do cabo para analisar a formação da carga espacial por ser a região mais sujeita às solicitações ambientais com o cabo em uso. Submetemos a amostra de XLPE a valores sucessivos de tensão para entre 2 e 10 kV. A Figura 6.20 mostra os perfis da carga espacial e do campo elétrico onde cada valor de tensão foi aplicado por 60 segundos. Nota-se que também ocorre acumulação de heterocarga nas vizinhanças dos eletrodos. Com aplicação de 10 kV, que corresponde ao campo elétrico médio de ~ 67 MV/m, verifica-se que ocorre um aumento de aproximadamente 100% do campo no eletrodo inferior e de 5% no eletrodo superior. Investigamos o perfil do campo elétrico em função do tempo após aplicar previamente tensão reversa de -10 kV (tensão reversa) na amostra durante 5 horas. A Figura 6.21 mostra os perfis da carga espacial e do campo elétrico. No instante da reversão do campo aplicado a carga espacial e o campo elétrico continuam evoluindo até assumir uma configuração estacionária. Entretanto, se compararmos as duas situações apresentadas, com tensão aplicada com mesma polaridade e, a outra, após a amostra ter sido submetida previamente a uma tensão de -10 kV podemos verificar que os campos elétricos têm perfis bem diferentes. O perfil do campo elétrico na segunda situação aumenta muito, tanto no eletrodo inferior quanto no eletrodo superior, da ordem de 100%, ou seja, ocorre a injeção de portadores de ambos os lados da amostra e no centro da amostra o campo elétrico tende a se anular. Observamos ainda nessa situação que ocorre um movimento de carga espacial ou formação de um pacote de carga que tende a se mover na direção do catodo (eletrodo inferior). Na primeira situação ocorre somente a acumulação de carga espacial.

Figura 6.20 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico aplicando degrau de tensão em amostra de XLPE envelhecida naturalmente durante 25 anos de operação.

Nas amostras envelhecidas no laboratório durante 500 horas e a temperatura ambiente conforme mostrado na Figura 6.22 também ocorre a formação de heterocarga. Nas primeiras 6 horas de aplicação de tensão não ocorrem modificações significativas nos perfis da carga espacial. Porém, após 11 horas a carga espacial assume um perfil bem diferente do anterior. Ocorre a acumulação de heterocarga nas interfaces e dentro do volume acumulam sendo que, próximo ao eletrodo inferior acumulam cargas negativas e, próximo ao eletrodo superior acumulam cargas positivas. Essas cargas positivas espalham quase que uniformemente dentro do volume enquanto que o mesmo não ocorre com as cargas negativas, como ilustra as regiões sombreadas 1 e 2 da Figura 6.22.

Figura 6.21 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico durante aplicação de 10 kV após a amostra ter sido polarizada com tensão de -10kV durante 12 horas. Amostra de XLPE envelhecida naturalmente durante 25 anos de operação.

Figura 6.22 – Perfis da carga espacial e do campo elétrico durante aplicação de 10 kV após a amostra ter sido polarizada com tensão de -10 kV durante 12 horas. Amostra de XLPE envelhecida no laboratório durante 500 horas na frequência industrial (60 Hz).

Os resultados apresentados demonstram que mesmo após a reversão do campo elétrico para uma posterior aplicação de campo direto ainda ocorre formação de heterocarga espacial o que aumenta o campo elétrico nas interfaces. A formação do pacote de carga pode ser relacionada com a dissociação iônica das impurezas decorrentes da reticulação do PE e a aplicação do campo reverso forçaria tal situação. Entretanto, podem existir, na aplicação de campo direto, um valor de campo elétrico e tempo de aplicação do campo na qual começa a formação desse pacote, ou seja, começa a dissociar as impurezas presentes no volume. Notamos também que o modelo apresentado na Figura 4.14 é aplicável à segunda situação (Figura 6.21). Com efeito, esperamos um perfil de campo elétrico diferente na região central e tende a diminuir. Se compararmos amostra de XLPE, na qual ocorre somente a formação de heterocarga, com a amostra de PE com dióxido de titânio (que supomos não existam impurezas dissociáveis, na qual ocorre a formação de homocarga) concluímos que: (i) a formação de heterocarga pode ser atribuída às impurezas dissociáveis no volume da amostra enquanto que, (ii) a homocarga é atribuída a injeção de cargas dos eletrodos.

Capítulo 7

Resultados experimentais da investigação da resposta ferroelétrica do PZT usando o PEA

7.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados da análise dos sinais obtidos na investigação de respostas da polarização ferroelétrica em amostras de PZT (titanato zirconato de chumbo) usando o método do Pulso Eletroacústico (PEA). O estudo do PET deu suporte para que fôssemos capazes de entender o comportamento da cerâmica PZT quando analisada com o sistema PEA. Na investigação da resposta ferroelétrica a amostra inserida no sistema PEA pode ser submetida a uma tensão DC ou a uma rampa de tensão com o objetivo polarizar a cerâmica e/ou chavear a polarização ferroelétrica.

O PZT é uma cerâmica ferroelétrica muito utilizada como transdutor eletromecânico. Esse material na ausência de campo elétrico exibe, numa certa faixa de temperatura, uma polarização espontânea que pode ser chaveada por aplicação de campo elétrico reverso, sendo denominados de cristais polares^[85]. A constante dielétrica em cerâmicas ferroelétricas tem valor elevado e uma forte dependência com a tensão de polarização DC^[86]. Os materiais ferroelétricos apresentam regiões que exibem uma polarização espontânea e uniforme as quais são denominadas de domínios ferroelétricos. Estes domínios ferroelétricos são classificados de acordo com o ângulo que formam com os domínios adjacentes. Entretanto, como existem mais de um domínio, existe uma região de transição (interface) entre os domínios, denominada de parede de domínios. Estas paredes adjacentes formam entre si um determinado ângulo. A microestrutura dos materiais ferroelétricos confere uma complexidade adicional sendo

que as propriedades dielétricas e ferroelétricas são fortemente influenciadas. Em particular, no PZT, a dependência da constante dielétrica com o campo elétrico DC, é influenciada^[86] fortemente pelos domínios de 180° e de 90°. Quando se remove o campo DC, parte dos domínios de 90° permanecem alinhados, que é mantida pelo campo interno devido ao alinhamento dos domínios de 180° que estabilizam a reorientação dos domínios de 90°. De um modo geral, a constante dielétrica em materiais ferroelétricos dependem tanto da orientação dos dipolos dentro dos domínios quanto da orientação das paredes de domínio.

7.2 - Procedimentos experimentais

Nos resultados experimentais abordaremos os seguintes itens: (i) o sinal da carga induzida nos eletrodos quando se aplica tensão de polarização na amostra; (ii) a origem do sinal das interfaces (o sinal provém da amostra ou do eletrodo?); (iii) a validade da teoria; (iv) o campo coercitivo do PZT; (v) o chaveamento ferroelétrico aplicando-se rampa de tensão reversa (curva de histerese); (vi) processamento do sinal das amostras de PZT e (vii) determinar o perfil do campo elétrico ao longo da espessura da amostra.

As medidas foram realizadas com óleo de silicone, pois foi o material de acoplamento que apresentou os melhores resultados dentre os outros experimentados. Algumas amostras de PZT foram preparadas pelo Dr. Manuel H. Lente, pós-doutorando do Departamento de Física da UFSCar e outras eram amostras comerciais utilizadas em equipamentos de ultra-som. As amostras foram metalizadas de ambos os lados com alumínio evaporado em vácuo.

7.3 - Resultados experimentais do sistema PEA aplicado às cerâmicas ferroelétricas

De Reggi *et. al*^[87] relatou uma comparação de resultados obtidos com a técnica do pulso térmico com o acústico para a medida do perfil de polarização em amostras de PZT e propõe que novos métodos experimentais para investigação destes processos são necessários para compreender os processos de polarização e efeitos da carga espacial^[88].

Analisaremos os resultados obtidos no PZT com o sistema PEA, com base na equação (22) dada por $v_s = -\bar{\xi}\bar{e}\left[P_0(V_{dc})\tilde{V}_p/s + \epsilon_0\tilde{V}_pV_{dc}/s^2\right]$.

7.3.1 - Uso da técnica do PEA para o estudo do PZT

(a) Introdução

O sistema PEA foi projetado para examinar o perfil da carga espacial em materiais poliméricos. Isto quer dizer que o casamento da impedância não foi realizado adequadamente para as medidas com os materiais cerâmicos. A Tabela 7.1 mostra a impedância acústica de materiais usados. Portanto, é necessário analisar o sinal devido à perda do casamento da impedância em cada interface.

Tabela 7.1 - Impedâncias acústicas dos materiais envolvidos no sistema PEA

Material	Impedância Acústica ($10^6\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
Semicondutor	1,88
PZT	35
Alumínio	17,3
PVDF	3,9

(b) Amplitude do sinal em função da largura do pulso

Mostraremos a dependência da amplitude do sinal, correspondente ao eletrodo inferior, com a largura do pulso do PEA. A constante ξ , que aparece na equação (22), que relaciona a força elétrica proporcionada pelo pulso elétrico é proporcional à duração do pulso, ou seja, o sinal de tensão é proporcional ao impulso elétrico, $\tilde{F}\Delta T_p$, e não à força elétrica, $\tilde{F}$. Isso é válido se o tempo de propagação da onda acústica for muito menor que o tempo de duração do pulso elétrico, ou seja, se a amostra for “grossa”.

Figura 7.1 – (a) Pulsos elétricos de 5 ns e 13 ns; (b) sinal resultante da aplicação dos pulsos.

A Figura 7.1(a) apresenta dois pulsos de duração diferentes, sendo que o pulso de 5 ns é utilizado neste trabalho e o de 13 ns é usado somente para a comparação. A Figura 7.1(b) apresenta os sinais do PEA gerados pelo PZT pela aplicação dos pulsos de 5 ns e de 13 ns. Comparando as amplitudes dos sinais concluímos que são proporcionais à amplitude do pulso. Entretanto, nessa investigação usaremos apenas o pulso com largura de 5 ns para melhorar a resolução do sinal.

(c) Origem do sinal

A Figura 7.1 mostra que a forma geral do sinal obtido em cerâmicas é similar àquela observada em materiais poliméricos, porém, os sinais nos eletrodos, como mostra a Figura 7.2, correspondentes a cada um dos materiais para a mesma polaridade da tensão de polarização, aparecem invertidos.

Comparando a equação (19) dada por $v_s(t) = \xi \epsilon_s \epsilon_0 V_{dc} \tilde{V}_p (1 + \tilde{\epsilon}) / 2s^2$ (PET), com a equação (22), dada por $v_s(t) = -\tilde{\xi} \tilde{\epsilon} [P_0(V_{dc}) \tilde{V}_p / s + \epsilon_0 \tilde{V}_p V_{dc} / s^2]$ (PZT), tem sinais algébricos opostos. Isso significa (desde que as amostras sejam submetidas a uma tensão de polarização e um pulso de mesma polaridade) o sinal da interface alumínio - cerâmica sai do material mais “duro” (maior impedância acústica), ou seja, o sinal “sai” da cerâmica.

Figura 7.2 – Representação esquemática dos pulsos que sai da interface polímero-alumínio e cerâmica-alumínio para uma mesma situação de configuração de carga nos eletrodos.

A Figura 7.3(a) ilustra um sinal típico obtido de uma amostra de PZT polarizada, em duas situações, uma com a amostra metalizada e, a outra, sem metalização. Este experimento indica claramente que o sinal vem da cerâmica e ficaria de acordo com a hipótese feita para obter a equação (22). A Figura 7.3(b) mostra o sinal obtido para a amostra despolarizada. Os sinais obtidos são semelhantes, entretanto, devido ao processo de remoção da metalização por material abrasivo a amostra tornou-se mais delgada e o tempo de propagação do sinal acústico foi menor.

Figura 7.3 – (a) Sinal típico de uma amostra de PZT de 0,6 mm polarizada com a tensão de 1,4 kV; (b) sinal para a amostra despolarizada na estufa a 600°C por 60 minutos. Medida realizada em curto-circuito (note a diferença de amplitude dos sinais).

7.3.2 - Determinação das características do PZT

O objetivo dessa seção é usar o PEA para estimar a constante dielétrica do PZT em alta frequência, a universalidade da resposta, e, em seguida, analisar a estabilidade da polarização ferroelétrica no PZT com a remoção da tensão de polarização, V_{dc} . Estamos interessados em determinar como a polarização ferroelétrica decai frente à remoção da tensão de polarização. Ainda neste tópico determinaremos o campo coercitivo do PZT.

(a) Análise de $V_{pico} \times \tilde{V}_p$ com a amostra em curto-circuito para determinar a constante dielétrica em alta frequência

Agora estimaremos o valor da constante dielétrica instantânea de alta frequência, $\tilde{\epsilon}$. O pulso do PEA é muito estreito e corresponde a aplicação de sinais de alta frequência (até 200 MHz). Esperamos que em altas frequências o valor da constante dielétrica independa do estado de polarização da amostra. Para determiná-la com a técnica do pulso eletroacústico, adotou-se o seguinte procedimento: o PZT foi polarizado com tensão de 1,4 kV durante 20 min; em seguida a amostra foi colocada em curto-circuito. Esse procedimento permite relaxar a polarização metaestável. Mediu-se o sinal do PEA com várias amplitudes do pulso, $\tilde{V}_p$. A Figura 7.4(a) mostra os sinais para as diferentes amplitudes e a Figura 7.4(b) a amplitude do sinal no eletrodo inferior, V_{pico} , em função da amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$. Os pontos experimentais correspondem a uma reta com o coeficiente angular $m = 9,52 \times 10^{-4}$. Podemos também observar que o ajuste não passa exatamente pela origem, contudo esse “off-set” é muito pequeno (menor que -5 mV).

Figura 7.4 – Sinais obtidos do PEA no eletrodo inferior, amostra de espessura de 1,35 mm de PZT polarizada com 1,4 kV. (a) Sinal obtido para várias amplitudes do pulso e (b) gráfico da tensão máxima em função da amplitude do pulso. O símbolo ($\square$) representa o valor medido e (–) é o ajuste.

Da equação (22) e considerando que a medida é realizada após 20 minutos em curto-circuito, $V_{dc} = 0$, tempo necessário para a polarização ferroelétrica se estabilizar (como veremos na próxima seção) obtemos a expressão $v_s = [D_{33} T_2 T_3 A_0 \bar{\epsilon} P_0(0)/s] \tilde{V}_p = [\bar{\xi} \bar{\epsilon} P_0(0)/s] \tilde{V}_p$, onde $P_0(0)$ é a polarização remanescente. Calculando os parâmetros temos: $T_2 = 0,67$, $T_3 = 0,37$, $A_0 = 10$, $D_{33} = 1,38 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$ e $s = 1,35 \times 10^{-3} \text{ m}$ e assim obtemos que $\bar{\xi} = 3,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$. O coeficiente angular é dado por $m = \bar{\xi} \bar{\epsilon} P_0(0)/s$. Substituindo os valores calculados na expressão de m , encontramos $\bar{\epsilon} P_0(0) = 0,38$. O valor aproximado da polarização remanescente $P_0(0) \approx 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ foi determinado por Lente et al.^[89] usando medidas de histerese. Por substituição desse valor na equação anterior obtemos que $\bar{\epsilon} \approx 2,23$, que parece ser razoável, visto que o valor da constante dielétrica tende a diminuir em altas frequências.

(b) Análise de $V_{\text{pico}} \times V_{dc}$ tendo como parâmetro a amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$

Apresentaremos agora os resultados da tensão de pico no eletrodo inferior, V_{pico} , em função da tensão de polarização, V_{dc} , para diversas amplitudes do pulso. O objetivo dessa medida foi determinar se o sinal obtido era uma resposta universal, ou seja, independe da amplitude do pulso.

A amostra foi polarizada com a tensão de polarização $V_{dc} = 2 \text{ kV}$ por 20 min e, em seguida, realizado o curto-circuito por 20 minutos. As medidas no sistema PEA foram realizadas aumentando-se a tensão de polarização em degrau de 100 V, mantendo-se a amplitude do pulso constante. A Figura 7.5(a) ilustra o resultado da tensão de pico no eletrodo inferior, V_{pico} , em função da amplitude do pulso, $\tilde{V}_p$. A Figura 7.5(b) apresenta a normalização em termos da amplitude do pulso, observando-se a superposição dos resultados, indicando que as medidas não dependem da amplitude do pulso. Nota-se, porém, neste gráfico, que o valor da tensão máxima no eletrodo inferior, V_{pico} , não aumenta para valores de tensão de polarização acima de 1200 V como mostra a Figura 7.5(a) e o sinal permanece constante no valor de, por exemplo, 0,62 V quando a amplitude do pulso é 265 V. De acordo com a Figura 7.5(b) o valor normalizado de $V_{pico} / \tilde{V}_{pulso} \approx 2,3$.

Figura 7.5 - (a) Dependência da tensão de pico de $v_s(t)$, em função da tensão de polarização, V_{dc} , variando a amplitude do pulso; (b) Normalização das curvas $V_{pico} \times V_{dc}$ em função da amplitude do pulso.

(c) Estabilidade da polarização ferroelétrica

Mostraremos como a tensão de pico, V_{pico} , relativa ao eletrodo inferior, decai quando a tensão de polarização da amostra é desligada e a amostra colocada em curto-circuito.

A diminuição do valor da tensão de pico relativa ao eletrodo inferior é ilustrada Figura 7.6(a) para diversos intervalos de tempos de curto circuito. A Figura 7.6(b) ilustra o decaimento do valor da tensão de pico relativa ao eletrodo inferior em função do tempo de curto circuito. A polarização elétrica tem três contribuições^[90], uma contribuição instantânea, (P_i), uma contribuição estável, P_f (ferroelétrica), e outra metaestável, P_{NF} . A metaestável, não é ferroelétrica e dependente do campo elétrico, ou seja, quando o campo é removido ela desaparece e tem características de polarização reversível^[91]. Esta componente é geralmente atribuída à polarização interfacial entre as fases cristalinas e amorfas em polímeros ferroelétricos e em cerâmicas ferroelétricas poderia ser atribuída às paredes de domínios.

Figura 7.6 - (a) sinal relativo ao eletrodo inferior para diversos intervalos de curto-circuito; (b) tensão de pico do eletrodo inferior em função do tempo de curto-circuito.

Após várias medidas com uma amostra de PZT, supõe-se que ela tenha passado várias horas sob tensão constante. Foi observado que a mesma mantinha o mesmo sinal na aplicação de tensão reversa (maior que o valor coercitivo). De outra maneira, nesse estado não foi possível chavear a polarização do PZT. Segundo alguns autores nesse estado a polarização ferroelétrica está ancorada.

(d) Análise do sinal residual no PZT após despolarização

A análise a seguir será feita partindo de uma condição inicial cuja polarização líquida na amostra é supostamente nula. Foi realizado um tratamento térmico da amostra de PZT: a amostra foi aquecida a taxa de 15 °C/min e permaneceu durante 1 hora sob a temperatura de 600°C. De acordo com Lente et al.^[92] este procedimento

diminui as tensões internas no material e elimina toda a polarização residual na amostra devido aos processos de polarizações anteriores. Entretanto, mesmo que a amostra tenha passado pelo processo de despolarização descrito acima, existe um pequeno sinal residual como apresentado na Figura 7.3(b).

A ordem de grandeza esperada da amplitude do sinal correspondente ao eletrodo inferior foi avaliada recorrendo à equação (22), porém, levando em conta a parcela considerada desprezível. A equação abaixo mostra todos os termos da equação (22)

$$v_s = -\xi \left[\tilde{\epsilon} P_0(V_{dc}) \tilde{V}_p / s + \epsilon_0 V_{dc} \tilde{V}_p / s^2 + \epsilon_0 \tilde{\epsilon}^2 \tilde{V}_p^2 / 2s^2 \right]$$

Com a amostra despolarizada, temos: $P_0(V_{dc}) = 0$, $V_{dc} = 0$ e a equação acima resulta em: $v_s = -\xi \epsilon_0 \tilde{\epsilon}^2 \tilde{V}_p^2 / 2s^2$. Substituindo os respectivos valores dos parâmetros que aparecem na equação acima, com $\xi = 3,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $\tilde{\epsilon} = 2,23$, $s = 1,35 \times 10^{-3} \text{ m}$ e $\tilde{V}_p = 516 \text{ V}$, encontramos que $V_{pico} \approx 70 \times 10^{-6} \text{ V}$. O valor medido do sinal, $V_{pico} \approx 20 \times 10^{-3} \text{ V}$, obtido na Figura 7.3(b), é maior que o valor calculado. Porém, sabemos que o sistema PEA apresenta um “off-set”, aumentando consideravelmente o sinal calculado. Tais ruídos são provenientes de sinais espúrios ou do próprio sistema de medida. Entretanto, quando se aplica o campo DC para polarizar a amostra, a relação sinal/ruído (SNR) aumenta consideravelmente.

(d) Determinação do campo coercitivo do PZT com a técnica PEA

Analisaremos agora o comportamento do sinal na amostra de PZT, partindo do estado despolarizado até a polarização de saturação. A medida foi realizada aplicando-se uma rampa de tensão com uma taxa de subida $\beta = 4 \text{ V/s}$. Este processo pode ser considerado como quase-estacionário, da tensão nula até o valor máximo de 2400 V. O sinal foi medido em intervalos de 5 segundos resultando um total de 120 medidas. A evolução do sinal para alguns valores de V_{dc} é apresentada na Figura 7.7 (b). A Figura 7.7(a) apresenta dois sinais, um deles, quando a amostra está completamente despolarizada e o outro sinal quando a tensão aplicada é de 2400 V. Observa-se que durante o processo de polarização os sinais característicos do eletrodo superior e do eletrodo inferior vão se aproximando no tempo como discutiremos na próxima seção.

A Figura 7.8(a) mostra que a amplitude de pico do sinal se manteve constante no intervalo entre 0 e 750 V. Observa-se em seguida, um aumento acentuado do sinal até o valor de tensão igual a 1,5 kV. A partir desse valor de tensão, o pico do sinal resposta tem agora um aumento muito lento. Concluímos então que a tensão de 750 V, produzindo um campo elétrico de 0,55 kV/mm, não é suficiente para induzir a polarização no PZT detectável no sistema PEA. A amostra neste estado apresenta um sinal muito baixo e podemos considerar que $P(V_{dc}) = 0$. Assim, a equação (22) pode ser escrita como: $v_s = -\xi \epsilon_0 V_{dc} \tilde{V}_p / s^2$ (amostra despolarizada com tensão V_{dc} e $\tilde{V}_p$ aplicados). Substituindo os respectivos valores dos parâmetros que aparecem na equação anterior, com $\xi = 3,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $s = 1,35 \times 10^{-3} \text{ m}$, $V_{dc} = 700 \text{ V}$ e $\tilde{V}_p = 265 \text{ V}$, encontramos que $V_{pico} \approx 5 \times 10^{-6} \text{ V}$, um valor muito próximo do valor encontrado experimentalmente e apresentado na Figura 7.8(a).

Vale abrir aqui uma discussão. A hipótese empregada para deduzir as equações (19) e (22) foi supor que o sinal do eletrodo inferior era proveniente da parte mais “dura” (do material de maior impedância acústica) da interface. Os sinais das respostas de pico confirmam as hipóteses: quando as medidas são realizadas com polímero, o sinal positivo ou negativo é proveniente do alumínio, e quando realizado na cerâmica o sinal positivo ou negativo é proveniente da cerâmica.

Observa-se que cima do campo de 0,55 kV/mm (700 V) começa aparecer no material uma polarização e à medida que o campo aumenta, o material polariza-se cada vez mais até a saturação. Portanto, a Figura 7.8 representa a curva de polarização ferroelétrica do PZT. O campo coercitivo, E_c , é calculado da região da curva de polarização onde a taxa de variação da polarização com o campo é máxima. A Figura 7.8(b) ilustra a gráfico da derivada da tensão de pico correspondente ao eletrodo inferior em função da tensão aplicada. A partir dessa curva podemos calcular o campo coercivo usando:

$$\left. \frac{dP(E_{dc})}{dE_{dc}} \right|_{m\acute{a}x} \Rightarrow E = E_c$$

obtendo-se $E_c \approx 1 \text{ kV/mm}$, muito próximo aos valores encontrados na literatura.

Figura 7.7 – (a) Evolução dos sinais para uma amostra de PZT despolarizada até ser polarizada por uma tensão de 2,4 kV. (b) Sinais para o PZT despolarizado e polarizado.

Figura 7.8 – (a) Dependência da tensão de pico no eletrodo inferior com o campo elétrico aplicado à amostra; (b) curva da derivada tensão de pico no eletrodo inferior em função do campo elétrico de polarização.

(e) Curva de histerese do PZT via pulso eletroacústico

Um material ferroelétrico passa por transformações durante o processo contínuo de chaveamento de sua polarização o que poderá causar a fadiga. Por exemplo, pode haver a redução da polarização remanescente e da polarização de saturação. O fenômeno ocorre devido ao ancoramento de alguns domínios ferroelétricos, ou seja, eles tomam uma direção preferencial e deixam de contribuir para o chaveamento da polarização espontânea.

Além do processo de fadiga ainda pode ocorrer a variação da velocidade acústica na amostra durante o processo de chaveamento da polarização ferroelétrica. Inicialmente mostraremos os resultados obtidos quando se submete o material, inicialmente despolarizado, ao processo de polarização e, em seguida, a despolarização através da aplicação de campo reverso. A Figura 7.9 apresenta os sinais obtidos nos dois casos, ou esquematicamente: (a) $0 \rightarrow P(V_{dc})$ e (b) $P(V_{dc}) \rightarrow -P(V_{dc})$, onde $V_{dc} = 2 \text{ kV}$. Nesta mesma figura é apresentado o sinal quando o PZT está despolarizado. Durante o processo de polarização a velocidade da onda acústica aumenta, pois se observa que os sinais correspondentes aos eletrodos estão mais próximos e no chaveamento ferroelétrico a velocidade da onda acústica diminui, ou seja, os sinais aparecem mais afastados. Durante o processo de chaveamento ferroelétrico a velocidade da onda acústica realmente diminui^[93]. A velocidade da onda acústica foi obtida através da equação $v = s/\Delta t$, encontramos que na polarização temos $\Delta t_{pol.} = 309 \text{ ns}$ e uma espessura $s = 1,35 \text{ mm}$, obtemos que $v_{pol.} = 4369 \text{ m/s}$. Para a condição de chaveamento ferroelétrico, veja Figura 7.9, encontramos que $\Delta t_{chav.} = 326 \text{ ns}$, encontramos que $v_{despol.} = 4141 \text{ m/s}$. Tomando como base a velocidade do PZT polarizado, podemos determinar o percentual de redução da velocidade quando se inverte a polarização no PZT. A velocidade foi reduzida de 5,21% para a polarização de saturação. Este resultado foi observado em medidas ultra-sônicas por YIN *et. al.*^[93]. Nesta amostra a velocidade diminui de aproximadamente 5% quando a polarização sai do valor máximo e vai até ao valor próximo de zero.

Finalmente a Figura 7.10 apresenta a curva de histerese obtida a partir da técnica PEA. A rampa de tensão utilizada $\beta \approx 34 \text{ V/s}$ e a tensão máxima atingida foi de 2 kV.

Figura 7.9 – (a) Sinal obtido quando polarizado desde o estado despolarizado até saturação e (b) desde o estado polarizado até estado polarizado reverso.

Figura 7.10 – Curva de histerese obtida a partir da técnica do pulso eletroacústico para uma amostra de PZT. O ponto P_r corresponde a polarização remanescente (u.a) e o ponto E_c representa o campo coercitivo.

Vale ressaltar que os valores do eixo vertical da Figura 7.10, que corresponderiam aos valores da polarização (C/m^2), correspondem aos máximos dos sinais obtidos no eletrodo superior em função da tensão de polarização aplicada. Veremos no próximo parágrafo que não foi possível referi-lo em unidades de polarização.

7.4 – Análise do perfil da polarização ferroelétrica do PZT durante chaveamento ferroelétrico

Faremos a análise do sinal obtido nas amostras de PZT para avaliar o perfil do campo elétrico ao longo da espessura. Para determinar a função de transferência^[94] das amostras poliméricas sempre utilizamos uma tensão relativamente “baixa” de tal

maneira que não há injeção de cargas dos eletrodos. Nesta condição não existe carga espacial dentro da amostra e somente cargas induzidas nos eletrodos devido a aplicação da tensão. Para uma amostra ferroelétrica a situação é mais complexa. Se, por exemplo, aplicarmos alguma tensão de polarização, V_{dc} , entre zero e o correspondente campo coercitivo, a amostra apresentará um valor de polarização, P , mesmo após a remoção do campo elétrico. Assumiremos que o sinal de referência, para determinar a função de transferência, seja o sinal obtido para o valor de tensão de polarização no qual ocorre a saturação da polarização ferroelétrica. Nessa situação assumimos que a polarização tem um perfil uniforme, ou seja, este sinal gera a função de transferência de maneira análoga aos materiais poliméricos.

Figura 7.11— (a) Medida da resposta no sistema PEA para a amostra de PZT inicialmente polarizada com a tensão de -2 kV durante 1 hora e depois submetida a tensão de -0.85 kV para chavear a polarização. As medidas foram realizadas a cada 10 segundos em temperatura ambiente. (b) início e final do chaveamento ferroelétrico

A Figura 7.11 ilustra o sinal medido no sistema PEA para uma amostra de PZT previamente polarizada com a tensão de -2 kV polarizada durante ~20 minutos. Foi realizado em seguida o chaveamento ferroelétrico aplicando-se a tensão constante de 0,85 kV, de polaridade oposta ao processo de polarização e as medidas do PEA foram realizadas a cada segundo. Mostramos apenas as medidas a cada 10 segundos, que cobre o decréscimo do chaveamento ferroelétrico de seu valor máximo (polarização de saturação) até próximo de zero (polarização nula). Usando a tensão de 0,85 kV (um campo aproximadamente igual ao campo coercitivo de ~1 kV/mm) sabe-se que o tempo de chaveamento da polarização ferroelétrica é relativamente longo o que permitiu utilizar o sistema PEA para acompanhar a dinâmica do processo de chaveamento ferroelétrico.

O sinal mostrado na Figura 7.11 tem uma forma muito semelhante dos sinais obtidos em amostra poliméricas. O sinal em -100 ns corresponde ao lado da amostra em contato com o eletrodo inferior e 120 ns corresponde ao lado da amostra na qual se aplica a tensão de polarização. A Figura 7.11 também mostra que as amplitudes dos sinais relativos aos eletrodos da amostras, decresce a medida que o chaveamento ferroelétrico prossegue. A Figura 7.11 mostra também que o pico do sinal em 120 ns desloca para a direita, ou seja, o tempo de propagação do sinal acústico dentro da amostra tende a aumentar durante o chaveamento da polarização ferroelétrica. Isso pode ser explicado pelo fato que a velocidade da onda acústica tende a diminuir durante o processo de chaveamento ferroelétrico.

A Figura 7.13 mostra a função de transferência determinada a partir da medida ilustrada na Figura 7.12. Tivemos o cuidado de aplicar um pulso com amplitude muito baixa, aproximadamente 65 V. Essa pequena amplitude evita uma eventual polarização, em alta frequência, mantida pelo pulso. A amostra foi polarizada por um campo de valor maior que o campo coercitivo e por um longo tempo, garantindo assim a saturação da polarização ferroelétrica. Supomos também que a polarização ferroelétrica é a responsável pela densidade de cargas induzidas nos eletrodos. Medidas do ciclo de histerese realizadas por Lente^[89] indicam que a polarização ferroelétrica de saturação é da ordem de $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a cerâmica PZT.

Figura 7.12 - Sinal obtido no sistema PEA para uma amostra de PZT que foi previamente polarizada durante 2 horas aplicando uma tensão de 2 kV. A amplitude do pulso foi de 65 V.

Figura 7.13 - Função de transferência para uma amostra de PZT utilizando o sinal ilustrado na Figura 7.12.

Figura 7.14 – Densidade de carga de polarização para uma amostra de PZT.

Com o sinal obtido ainda necessitamos fazer a sua calibração. Utilizando $P_F = 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como o valor de referência, obtemos a densidade de carga calibrada como ilustrado na Figura 7.14. A suposição de polarização uniforme foi confirmada observando que depois do chaveamento ferroelétrico obtém-se sempre o mesmo sinal no sistema PEA. Espera-se que isso não seria verdade se a distribuição não fosse uniforme. A Figura 7.15 ilustra o sinal da amostra que foi polarizada com tensão de -1,5 kV e 1,5 kV e verificamos que os sinais obtidos são os mesmos.

Figura 7.15 – Medida para verificar a uniformidade da polarização ferroelétrica para uma amostra de PZT polarizada com tensões de 1,5 kV e -1,5 kV em ambos os lados

A desconvolução dos sinais apresentados na Figura 7.11 representa o perfil da carga de polarização para a amostra de PZT. A Figura 7.16 apresenta os perfis da “carga de polarização” durante o processo de chaveamento da polarização ferroelétrica.

Figura 7.16 - Perfil da carga de polarização para amostra de PZT durante o processo de chaveamento em unidades arbitrárias (u.a). Esta figura mostra a atenuação da onda acústica durante o processo de chaveamento.

A densidade de carga negativa do lado esquerdo decresce com o chaveamento e tem uma forma de duplo pico. No lado direito, a densidade decresce constantemente e o pico dessa densidade desloca-se para a direita devido ao decréscimo da velocidade da onda acústica.

O perfil do campo elétrico, ilustrado na Figura 7.17, foi obtido a partir das curvas da Figura 7.16 por integração numérica da equação de Poisson. No início do processo de chaveamento ferroelétrico o campo elétrico é uniforme através da amostra. Prosseguindo o processo de chaveamento, o lado esquerdo apresenta um perfil de campo elétrico fortemente não-uniforme, que corresponde ao duplo sinal encontrado no perfil da distribuição da “carga de polarização”, ilustrada na Figura 7.16. No lado esquerdo o campo elétrico não depende da posição e varia uniformemente de um valor até o final.

Figura 7.17 - Perfil do campo elétrico durante o processo de chaveamento da polarização ferroelétrica. Um perfil não-uniforme se desenvolve no lado esquerdo da amostra.

Figura 7.18 - Perfil do campo elétrico no PZT durante a polarização reversa. As curvas mostram o completo chaveamento da polarização ferroelétrica.

7.5 – Conclusão

Os resultados apresentados aqui mostraram que o sistema PEA pode ser empregado para o estudo do processo da dinâmica do chaveamento ferroelétrico ou o perfil do campo elétrico em cerâmicas. Mostramos que um campo elétrico não-uniforme aparece no lado esquerdo da amostra (lado em contato com o eletrodo inferior). Além disso, fomos capazes de detectar a variação da velocidade da onda acústica durante o chaveamento. Outra aplicação do sistema PEA é a determinação do campo coercitivo aplicando uma rampa de tensão reversa. Usando a técnica PEA será possível ainda avaliar o comportamento do campo coercitivo quando se varia a taxa de crescimento da rampa de tensão e poderíamos inferir quem realmente contribui mais para a polarização da amostra, ou seja, os domínios ou as paredes dos domínios.

Dos cálculos efetuados, o sinal foi calibrado e a função de transferência determinada na condição de polarização de saturação, a qual assumimos ser uniforme e cujo valor é obtido através de medidas de histerese. Os efeitos da carga espacial são conhecidos em dielétricos quando se executa um processo de polarização elétrica. No caso das cerâmicas, a aplicação de campo elétrico em temperaturas próximas ou acima do ponto Curie da amostra leva a formação de carga espacial. A acumulação de carga foi usada para explicar as mudanças na polarização remanescente e constante piezelétrica com o processo de envelhecimento^[88,95]. A técnica PEA poderá trazer novas contribuições para o estudo deste problema.

Capítulo 8

Conclusão

Apresentamos neste trabalho o estudo medidas do perfil da carga espacial/campo elétrico usando o sistema de pulso eletroacústico (PEA). No Capítulo 5 apresentamos a montagem PEA e os procedimentos para desconvolução e calibração dos sinais medidos e as distorções associadas aos sinais elétricos medidos, tais como, efeitos de acoplamento acústico, circuito de medida, etc.. No Capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos em amostras PET que deu suporte ao entendimento do sinal obtido em outros materiais principalmente os ferroelétricos, o qual foi estudado no capítulo seguinte.

No trabalho foi estudada a acumulação de carga espacial em amostras de HDPE e XLPE através do sistema PEA. Os resultados obtidos são importantes para a área de isolamento elétrica, pois um conhecimento prévio das propriedades elétricas dos materiais permite prever falhas nos materiais utilizados para construção de cabos utilizados na transmissão e distribuição de energia elétrica. O outro problema abordado de interesse foi o chaveamento ferroelétrico em cerâmicas. O acompanhamento deste fenômeno, no tocante ao perfil de campo elétrico, ainda é um estudo não realizado na literatura. A nossa contribuição foi dar a primeira contribuição ao tema.

Quando iniciamos o estudo dos materiais com a técnica de pulso eletroacústico detectamos vários inconvenientes relacionados à reprodutibilidade das medidas. Eles estão diretamente relacionados com a montagem do sensor de PVDF e com a pressão que se faz sobre a amostra. Se substituíssemos o sensor ocorreriam pequenas mudanças no sinal. Portanto, uma vez montado o sensor se deve fazer todas as medidas para efeito de comparação. O mesmo se deve fazer com a pressão sobre a amostra, ou seja, manter

a mesma pressão até que todas as medidas sejam realizadas com uma determinada amostra. Como as amostras poliméricas têm impedâncias acústicas semelhantes deve-se fazer uma pressão semelhante nas diversas amostras. Estes inconvenientes estão todos relacionados com perda de acoplamento acústico entre os materiais com mudança das condições das interfaces, mesmo que as interfaces sejam de materiais semelhantes.

As sugestões para trabalhos futuros são:

1. Medir simultaneamente a corrente elétrica na amostra e o sinal do PEA associado à carga espacial;
2. Construir um sistema PEA acoplado ao sistema TSC (corrente estimulada termicamente);
3. Obter um sistema de aquisição baseado em placas A/D e não em osciloscópio, e chave de comutação baseadas em MOSFET de potência e não em relés de mercúrio, o qual está limitado à frequência de chaveamento em 400 Hz, limitando assim a taxa de aquisição. As chaves baseadas em estado sólido a frequência pode chegar até 50 kHz e assim poderíamos fazer aquisição em milisegundos. Portanto, poder-se-ia acompanhar a perfil da carga espacial com campos muito próximos ao da ruptura elétrica;
4. Construir um sistema PEA portátil para medir a o perfil da carga espacial *in situ*, ou seja, durante a fabricação do material ou medir a carga espacial com o cabo em operação;
5. Investigar mais detalhadamente a formação da carga espacial no XLPE, tais como: origem da heterocarga, e, nesse caso, retirar os produtos residuais responsáveis pela reticulação para investigar os efeitos dos constituintes do XLPE na formação da carga espacial; aplicar campo elétrico com intensidades próximas ao campo de ruptura; a dinâmica da carga espacial imediatamente antes da ruptura elétrica; determinar o campo da interface na qual começa a formação de pacotes de carga; determinar qual o mecanismo da injeção de portadores; entender o transporte e injeção de portadores quando se aplica polaridade reversa; estudar o mecanismo de formação da carga espacial sob tensão na frequência industrial.

6. Usar o sistema PEA para investigar as cerâmicas ferroelétricas uma vez que este tipo de medida é inédito na literatura e vários aspectos físicos do processamento ferroelétrico são desconhecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FUKUNAGA, K. Industrial applications of space charge measurements in Japan. *IEEE Elect. Ins. Mag.* v.15, n.5, p.6-18, 1995.
- [2] SESSLER, G.M., WEST, J.E., Trap-modulated mobility of electrons and holes in Teflon FEP. *J. Appl. Phys.*, v. 47, p.3480, 1976.
- [3] BARTNIKAS, R. Engineering Dielectrics. Vol. IIA – Electrical properties of solid insulation materials: Molecular structure and electrical behavior, ASTM Special Technical Publication 783.
- [4] TRACEY, L.H., BURFORD, R.P., FLEMING, R.J., BARBER, K.W. A general review of polymer insulation for use in HVDC cables. *IEEE Elect. Ins. Mag.* v.19, p.1, p.13-24, 2003.
- [5] SAECHTLING, H. International plastics handbook. Carl Hanser Verlag, Munich, 1983.
- [6] BARLOW, A. The Chemistry of polyethylene insulation. *IEEE Elect. Ins. Mag.* v.7, v.1, p. 8-19, 1991.
- [7] WANG, X., YOSHIMURA, N., MURATA, K. TANAKA, Y., TAKADA, T. Space-charge characteristic in polyethylene. *J. Appl. Phys.*, v. 84, n 3, p.1546-1550, 1998.
- [8] LI, Y., TAKADA, T. Experimental observation of charge transport and injection in XLPE at polarity reversal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 25, p.704-716, 1992.
- [9] FUKUNAGA, K., MAENO, T. Internal space charge measurement for the study of the electrostatic phenomena. *J. of Electrostatics*, v.40-41, p.431-435, 1997.
- [10] FENG, H.G., GONG, K., WANG, A.Z. A novel on-chip electrostatic discharge protection design for RF Ics. *Microelectronics Journal*, v.32, p.189-195, 2001.
- [11] GIBSON, N. Static electricity - An industrial hazard under control? *J. Electrostatics*, v.40-41, p. 21-30, 1997.
- [12] ANDERSON, J.H. The effect of additives on the tribocharging of electrophotographic toners. *J. of Electrostatics*, v.37, p.197-209, 1996.
- [13] FOTHERGILL, J.C., MONTANARI, G.C., STEVENS, G.C., LAURENT, C., TEYSSÉDRE, G., DISSADO, L.A., NILSSON, U.H., PLATBROOD, G. Electrical, microstructural, physical and chemical characterization of HV XLPE cable peelings for an electrical aging diagnostic data base. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, v.10, n.3, p.514-527, 2003.

- [14] JANIMAK, J.J., BASSETT, D.C. On morphological instability in polymeric crystallization. *Polymer*, v.40, n. 2, p.459-468, 1999.
- [15] OKAMOTO, K., FUKUNAGA, K.. Observation of cooper ionic migration in insulation layer by pulsed electroacoustic method. *IEEE – Trans. on Components and Packing Techonologies*, v.25, n.2, p.239-243, 2002.
- [16] BARTNIKAS, R.. Engineering dielectrics. electrical properties of solids insulating materials: molecular structures and electrical behavior. v.IIA, 1983.
- [17] KWANG-SUCK SUH, JOHN TANAKA, DWIGHT DAMON. What is TSC? *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v.8, N. 6, 1992.
- [18] TURNHOUT, J. VAN. Topics in Applied Physics. Edited by G.M. Sessler, Springer-Verlag, v.33, Chapter 3, 1980.
- [19] CHEN, G., TAY, T.Y.G., DAVIES, A.E. TAKADA, T TANAKA, Y. Electrodes and charge injection in low-density polyethylene – Using the pulsed electroacoustic techniqe. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.8, n.6, p.867-873, 2001.
- [20] FUKUMA, M. Space charge dynamic in LDPE films immediately before breakdown. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.8, n.2, p.304-306, 2001.
- [21] DISSADADO, L.A., SWEENEY, P.J.J. Physical model for breakdown structures in solids dielectrics. *Phys. Rev. B*, v.48, n.22, p.16621-16628, 1993.
- [22] O'DWYER, J.J. The theory electrical conduction and breakdown in solids dielectrics. Claredon Press, Oxford, 1973.
- [23] FUKUNAGA, K. AND MAENO, T. Measurement of internal space charge distribution of an anti-electrostatic discharge polymer. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.2, p.36-39, 1995.
- [24] WALKER, D.K., JEFIMIENKO, O. Volume charge distribution in carnauba wax electrets. *J. Appl. Phys.*, v.44, p.3459-3464, 1973.
- [25] COLLINS, R.E. Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets. *J. Appl. Phys.*, v.51, p.2973-2986, 1980.
- [26] ALQUIÉ, C., DREYFUS, G., LEWINER, J. Stress-wave probing electric field distribution in dielectrics. *J. Phys. Rev Lett.*, v.47, p.1483-1487, 1988.
- [27] MAENO, T., FUTAMI, T., KUSHIBE, H., TAKADA, COOKE, C.M. Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method. *IEEE: Trans. Elect. Insul.*, v. 23, p.433-439, 1988.
- [28] MAENO, T., KUSHIBE, H., TAKADA, T. An electric stress pulse technique for the measurement of charges in a plastic plate irradiated by an electron beam. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.EI-22, p. 497-501, 1987.

- [29] MAENO, T., FUTAMI, T., KUSHIBE, H., TAKADA, T. Measurement and simulation of the spatial charge distribution in electron-beam-irradiated polymers. *J. Appl Phys.*, v.65, p. 1147-1151, 1989.
- [30] BERNSTEIN, J.B. Analysis of the electrically stimulated acoustic-wave method for observing space charge in semi-insulating films. *Phys. Rev. B*, v.44, p.10804-10814, 1991.
- [31] BERNSTEIN, J.B. COOKE, C.M. Electric poling behavior of polymethylmethacrylate. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.26, p.1087-1093, 1991.
- [32] MAENO, T., FUKUNAGA, TANAKA, K., TAKADA, T. Signal processing of the high resolution PEA charge measurement system. *Trans. IEE Japan*, v.115A, n.5, p.101-106, 1995.
- [33] ROBINSON, A.L. Flexible PVF2: An exceptional polymer for transducer. *Science*, v.200, 1978.
- [34] SESSLER, G.M., WEST, J.E. Electrets, edited by G.M Sessler. Topics in Applied Physics, v.33, p.347-381, Springer, Berlin, 1987.
- [35] LOVINGER, A.J. Developments in crystalline polymers-1. D.C. Basset Ed., Applied Science Publisher, Gordon, 1982.
- [36] LAURENCEAU, P., DREYFUS, G., LEWINER, J. New principle for the determination of potential distributions in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, v.38, n.1, p.46-49, 1977.
- [37] LEWINER, J. Evolution of Experimental techniques for the study of the electrical properties of insulating materials. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.E1-22, p.351-360, 1986.
- [38] SESSLER, G. M., WEST, J.E., GERHARD-MULTHAUPT, R. High-resolution laser-pulse method for measuring charge distributions in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, v.48, p.563-566, 1982.
- [39] GERHARD-MULTHAUPT, R. Analysis of pressure-wave methods for the nondestructive determination of spatial charge or field distributions in dielectrics. *Phys. Rev. B*, v.27, n.4, p.2494-2503, 1983.
- [40] FUKUNAGA, K. Industrial applications of space charge measurement in Japan. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v.15, n.5, p.6-18, 1999.
- [41] GAVIN, M.R., HOULDIN, J.E. Principles of electronics. London, U.K. English Universities Press, 1959.
- [42] DISSADO, L.A, FOTHERGILL, J.C. Electrical degradation and breakdown in polymers. Peter Peregrinus Ltda, 1992.
- [43] LEWIS, T.J. Charge transport in polymers. *IEEE Proc. Electr. Insul. and Dielect. Phenomena*, p.533-561, 1976.

- [44] BOŻENA HILCZER, JERZY MAŁECKI. Electrets. PWN – Polish Scientific Publishers-Elsevier, 1986.
- [45] LEWIS, T.J. Electrical effects at interfaces and surfaces. *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, v.21, p.289-295, 1986.
- [46] NATH, R., PERLMAN, M.M. Effects of cristallinity on charge storage in polypropilene and polyethylene. *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, v.24, p.409-412, 1989.
- [47] SUH, K.S., HWANG, S.J. NOH, J.S. Effects of constituents of XLPE on the formation of space charge. *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul.*, v.24, n.3, p.1077-1083, 1994.
- [48] XU. Y. Ferroelectrics materials and their applications. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [49] LARSEN, P.K. Ferroelectrics Memories. *Ferroelectrics*, v.128, p.265-292, 1992.
- [50] VIEHLAND, D., CHEN ,Y.H., J. Random-field model for ferroelectric domain dynamics and polarization reversal. *Appl. Phys.*, Vol. 88, p.6696-6707, 2000.
- [51] LENTE, M.H., EIRAS, J.A. 90° domain reorientation and domain wall rearrangement in lead zirconate titanate ceramics characterized by transient current and hysteresis loop measurements. *J. Appl. Phys.*, v.89, p.5093-5099, 2001.
- [52] MATHIAS, B., VON HIPPEL, A. Domain structure and sielectric response of barium titanate single crystals. *Phys. Rev.*, v.73, p.1378, 1948.
- [53] YIN, J. AND CAO, W. Polarization reversal study using ultrasound. *App. Phys. Lett.*, v.79, n.27, p.4556-4558, 2001.
- [54] COLLINS, R.E. Analysis of spatial distribution of charges and dipoles in electrets by a transient heating technique. *J. Appl. Phys.*, v.47, p.4804-4808, 1976.
- [55] COLINS, R.E. Analisys of spatial distributions of charge and dipoles in electrets. *J. Appl. Phys.*, v.47, p.4804-4808, 1976.
- [56] TAKADA, T. Acoustic and optical methods for measurements electrical charge distributions in dielectrics. *CEIDP*, p.1-14, 1999.
- [57] AHMED, N.H., SRINIVAS, N.N. Review of space charge measurements in dielectrics. *IEEE – TDEI*, v.4, n.5, p.644-656, 1997.
- [58] GERHARD-MULTHAUPT, R. Analysis of pressure-pave methods for the nondestructive determination of spatial sharge or field distribution in dielectrics. *Phys. Rev.*, v.B27, p.2494-2503, 1982.
- [59] ALQUIÈ, C., LEWINER, J., DREYFUS, G. Analysis of laser induced acoustic pulse probing of charge distributions in dielectrics. *J. Phisique Letres*, v.44, p.L171-L178, 1983.

- [60] COLLINS, R.E. Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets. *J. Appl. Phys.*, v.51, n.6, p.2973-2986, 1980.
- [61] LANG, S. B. Laser intensity modulation method (LIMM): Experimental techniques, theory and solution of the integral equation. *Ferroelectrics*, v.118, p.343-361, 1991.
- [62] BAUER, S., PLOSS, B. Polarization distribution of thermally poled PVDF filmes, measured with a heat wave method (LIMM). *Ferroelectrics* v.118, p.363-378, 1991.
- [63] TAKADA, T. Current trend of space charge measurement techniques. *transaction on IEE of Japan A*, v.117, n.6, p.545 551, 1997.
- [64] LAURENCEAU, P. DREIFUS, G. LEVINER, J. New principle for the determination of potential distribution in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, v.38, p.46, 1977.
- [65] COLLINS, R.E. Measurements of distribution in electrets. *Rev. Sci. Instr.*, v.48, p.83, 1977.
- [66] COLLINS, R.E. Analysis of distribution of charges and dipoles in electrets by a transient heating technique. *J. App. Phys.*, v.7, n.11, 1976.
- [67] SESSLER, G.M., WEST, J.E., BERKLEY, D.A., MORGENSTERN, G. Determination of distribution space charge in thin dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, v.38, p.368, 1977.
- [68] TAKADA, T. Acoustic and methods for measuring electric charge distribution in Dielectrics. *IEEE – TDEI*, v.6, n.5, 1999.
- [69] J TOMIOKA, J. Técnica do pulso eletroacústico para medidas de perfis de carga espacial em dielétricos. São Carlos, 1999. 110p. Tese (Doutoramento) – Universidade de São Paulo - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais.
- [70] SCHWANTES, D. Estudo exploratório da influência da adição de TiO_2 na rigidez dielétrica e na distribuição da carga espacial no PEAD. São Carlos, 2000. 125p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos.
- [71] PINHEIRO, W. Rede aérea de distribuição de energia elétrica com cabo coberto, uma opção nacional: estudo de problemas e proposta de soluções. São Paulo, 1997, 135p. Dissertação (Mestrado)-Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- [72] MIZUTANI, T. High-Voltage DC insulation and space charge, Proc. of the 6th Intenational Conference on Properties and Applications of Dielectrics Materials. June 21-26, Xi'an-China.
- [73] BERNSTEIN, B.S. Cable testing: Can we do better? *IEEE – Electrical Insulation Magazine*, v.10, n.4, p.33-38, 1994.

- [74] M. FISCHER, T. Impact of polyethylene curing methods on wire an cable performance. *IEEE - Electrical Insulation Magazine*, v.5, n.1, p.29-32, 1989.
- [75] WANG, X., YOSHIMUR, N., MURATA, K., TANAKA, Y., TAKADA, T. Space charge characteristic in polyethylene. *J. Appl. Phys.*, v.84, n.3, p.1546-1550, 1998.
- [76] MIZUTANI, T., SEMI, H., KANEKO, K. Space charge behavior in low-density polyethylene. *IEEE - TDEI*, v.7, n.4, p.503-508, 2000.
- [77] WANG, X., YOSHIMURA, N., TANAKA, Y., MURATA, K., TAKADA, T. Space charge characteristics in cross-linking polyethylene under electrical stress from dc to power frequency. *J. Physics D - Applied Physics*, v.31, n.16, p.2057-2064, 1998.
- [78] HOZUMI, N., TAKEDA, T., SUZUKI, H., OKAMOTO, T. Space charge behavior in XLPE cable insulation under 0.2-1.2 MV/cm dc fields. *IEEE - TDEI*, v.5, n.1, p.82-90, 1998.
- [79] MIZUTANI, T. Space charge measurement techniques and space charge in polyethylene. *IEEE - TDEI*, v.1, p.923-933, 1994.
- [80] LEWIS, T.J. The role of electrodes in conduction and breakdown phenomena in solid dielectrics. *IEEE - TDEI*, v.19, p.210-216, 1984.
- [81] DITCHI, T., ALQUIE, C., FAVRIE, J.C., JOCTEUR, R. Electrical properties of electrode/polyethylene/electrode structures. *IEEE - TDEI*, v.24, p.403-408, 1989.
- [82] CHERIFI, A., TOUREILLE, A., REBOUL, J.P., SALAH KHALIL, M. Influence of barium titanate additive on space charge formation on polyethylene. *Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena Ann. Report*, p.140-145, 1993.
- [83] SALAH KHALIL, M. Effect of additive and polarization temperature on space sharge formation in polyethylene. *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Ann. Report*, p.180-185, 1993.
- [84] SALAH KHALIL, M., HENK, P.O., HENRIKSEN, M. On the effect of the structural properties of polyethylene on the dc conductivity in the temperature range from 40°C to 80°C. *Conference On Electrical Insulation And Dielectric Phenomena Ann. Report*, p.225-230, USA, 1990.
- [85] JAFFE, B. Piezoelectric Ceramics. Academics Press, 1971
- [86] CHAIM, N.B., BRUNSTEIN, M., GRÜMBERG, J., SEIDMAM, A. A electrical field dependence of dielectric constant of PZT ferroelectric ceramic. *Appl. Phys.*, v. 45. n.6, 1974.
- [87] DE REGGI, A.S., DICKENS, B., DITCHI, T., ALQUIÉ, C., LEWINER, J. Determination of the polarization-depth profile in poled ferroelectric

ceramics using thermal and pressure pulse techniques. *J. Appl. Phys.*, v.71, n.2, p.854, 1992.

- [88] OKAZAKI, L., MAIWA, K. Space charge effects on ferroelectric ceramic particle surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.31, p.3113-3116, 1992.
- [89] LENTE, M. H., EIRAS, J. A. 90° domain reorientation and domain wall rearrangement in lead zirconate titanate ceramics characterized by transient current and hysteresis loop measurements. *J. App. Phys.*, v.89, n.9, pp.5093-5099, 2000.
- [90] WISNIEWSKI, C., FERREIRA, G. F. L., FARIA, R. M., GIACOMETTI, J. A. Stable and metastable ferroelectric polarization analyzed by the ramp voltage technique. *IEEE - Proceedings of 11th International Symposium on Electrets*. Piscatway: p.215-218, 2002.
- [91] HICKS, C., JONES, T.E. Frequency dependence of remanent polarization and the correlation of piezoelectric coefficient with remanent polarization in polyvinylidene fluoride. *Ferroelectrics*, v. 32, p.119-126, 1981.
- [92] LENTE, M.H. Caracterização de reorientação de domínios ferroelétricos em cerâmicas a base de PZT. São Carlos, 1997. 109p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [93] WIN, J., CAO, W. Polarization reversal study using ultrasound. *Appl. Phys. Lett.*, v.79, p.4556-4558, 2001.
- [94] MAENO, T., FUTAMI, T., KUSHIBE, H., TAKADA, T., COOKE, C.M. Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method. *IEEE – TEI*, v. 23, n.3, p.433-439, 1988.
- [95] OKAZAKI, K. Normal poling and high poling of ferroelectric ceramics and space-charge effects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.32, p.4241-4244, 1993.