

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

**CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS FERROELÉTRICOS: METODOLOGIA E  
RESULTADOS**

**CÉLIO WISNIEWSKI**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

OK

**USP/IFSC/SBI**



**8-2-001295**

São Carlos – São Paulo  
1999

**IFSC-USP** SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO

Wisniewski, Célio

Caracterização de polímeros ferroelétricos: metodologia e resultados/Célio Wisniewski - São Carlos, 1999.

145 p

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1.Polarização. 2.Piroeletricidade. 3. Ferroeletricidade  
4. Histerese.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CÉLIO WISNIEWSKI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE OUTUBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti/IFSC/USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro/IFSC-USP

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira/IFSC-USP

Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira/UFGM

Prof. Dr. José Arana Varela/UNESP

*à Maria José e Henrique*

*Dedico.*

## Agradecimentos

*Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Cabem nesse momento os devidos agradecimentos como reconhecimento de suas valiosas colaborações. Em especial, agradeço:*

*Ao professor Giacometti, meu orientador e amigo, que contribui muito para meu aprendizado nestes dois últimos anos; pela dedicação e paciência em indicar os caminhos para atingir as metas necessárias à conclusão do presente trabalho;*

*Aos amigos Paulo Antônio Ribeiro e Mauro M. Costa, pelas discussões que ajudaram a elucidar os problemas encontrados, e Walterley A. Moura, cuja dissertação foi precursora a este trabalho, pelas valiosas discussões e cooperação no desenvolvimento do método de corrente constante;*

*Ao amigo Jorge Tomioka;*

*Aos técnicos do “Grupo de Polímeros Bernhard Gross” do IFSC-USP que incontestavelmente prestaram seus serviços com competência e dedicação; Ademir, pelo seu excelente suporte em eletrônica e, Níbio e Bertho por resolverem os diversos problemas com relação à parte mecânica do sistema experimental;*

*Ao ilustre prof. Dr. Guilherme F. L. Ferreira que desenvolveu o equacionamento do problema e dirimiu minhas dúvidas e, juntamente com meu orientador, contribuiu para a interpretação dos resultados experimentais;*

*A todos os colegas e professores do “Grupo de Polímeros” que proporcionaram agradável convivência nestes últimos dois anos;*

*Ao apoio prestado pelas Oficinas Mecânica e Eletrônica do IFSC-São Carlos;*

*Finalmente agradeço ao apoio financeiro FAPESP, FINEP, CNPq e CAPES.*

*À Maria José, minha companheira, pelo incontestável apoio, compreensão e dedicação.*

# Sumário

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Índice de Figuras</b> .....  | <b>iv</b>   |
| <b>Lista de Tabelas</b> .....   | <b>xi</b>   |
| <b>Lista de Símbolos</b> .....  | <b>xii</b>  |
| <b>Resumo</b> .....   | <b>xiii</b> |
| <b>Abstract</b> .....   | <b>xiv</b>  |
| <b>Capítulo 1</b>   |             |
| <b>Introdução</b> .....   | <b>1</b>    |
| 1.1. Generalidades .....  | 1           |
| 1.2. Objetivos da tese.....   | 5           |
| 1.3. Organização da Tese.....   | 5           |
| <b>Capítulo 2</b>   |             |
| <b>Fundamentos Teóricos</b> .....                                       | <b>7</b>    |
| 2.1. Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinilideno - PVDF .....       | 7           |
| 2.2. Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinileno - PVF.....           | 12          |
| 2.3. Copolímero P(VDF-TrFE).....  | 14          |
| 2.4. Blendas P(VDF-TrFE)-PMMA.....                                      | 15          |
| 2.5. Ferroeletricidade.....   | 17          |
| 2.5.1. Conceitos Básicos da Ferroeletricidade .....                     | 17          |
| 2.5.2. Propriedades dos Ferroelétricos .....                            | 18          |
| 2.6. Piroeletricidade.....  | 20          |
| 2.6.1. O coeficiente piroelétrico .....                                 | 21          |
| 2.6.2. Técnica de Temperatura Oscilante – Método Senoidal .....         | 22          |
| 2.6.3. Piroeletricidade dos materiais estudados .....                   | 23          |
| 2.7. Métodos de Caracterização Elétrica dos Materiais Poliméricos ..... | 25          |
| 2.7.1. Introdução .....   | 25          |

|  |    |
|--|----|
| 2.7.2. Equação Geral da Densidade de Corrente.....   | 27 |
| 2.7.3. Evolução do campo elétrico em um material ferroelétrico ideal<br>carregado com corrente constante ..... | 29 |
| 2.7.4. Densidade de corrente elétrica de um material ferroelétrico<br>ideal carregado com rampa de tensão..... | 31 |
| 2.7.5. O método de de Sawyer-Tower - Determinação de $E_c$ e $P_r$ .....                                       | 33 |
| 2.8. Determinação da Polarização Ferroelétrica e Não Ferroelétrica.....  | 35 |
| 2.8.1. Introdução.....   | 35 |
| 2.8.2. O Método de Corrente Constante (CC).....  | 35 |
| 2.8.3. Método de Rampa de Tensão (RT).....   | 36 |

## Capítulo 3

### Implementação dos Sistemas Experimentais.....38

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Introdução .....   | 38 |
| 3.2. Implementação do método CC.....                          | 38 |
| 3.3. Implementação do método RT.....                          | 40 |
| 3.4. Implementação do método CP .....                         | 41 |
| 3.5. Medida da condutividade.....                             | 44 |
| 3.6. Equipamentos e amostras comuns a todas as técnicas ..... | 44 |
| 3.6.1. O microcomputador.....                                 | 44 |
| 3.6.2. Fonte de Alta Tensão .....                             | 45 |
| 3.6.3. Placa Processadora de Sinais e a Interface GPIB.....   | 46 |
| 3.6.4. Câmara de Vácuo e Conexões Elétricas .....             | 47 |
| 3.6.5. Amostras .....   | 49 |

## Capítulo 4

### Resultados Experimentais - Discussão.....50

|  |    |
|--|----|
| 4.1. Condutividade .....                             | 50 |
| 4.2. Raios-X.....                                    | 57 |
| 4.3. Determinação da polarização ferroelétrica ..... | 59 |
| 4.4. Interpretação da polarização .....              | 61 |
| 4.4.1. Efeitos hereditários.....                     | 62 |
| 4.4.2. Efeitos não hereditários .....                | 65 |

|   |    |
|---|----|
| 4.5. Interpretação da polarização do PVDF .....     | 65 |
| 4.6. O coeficiente piroelétrico do PVDF .....       | 71 |
| 4.7. Polarização em outros materiais .....          | 80 |
| 4.7.1. O PVF .....                                  | 80 |
| 4.7.2. O copolímero P(VDF-TrFE).....                | 82 |
| 4.7.3. A blenda P(VDF-TrFE)-PMMA.....               | 84 |
| 4.8. Determinação da polarização ferroelétrica..... | 85 |
| 4.8.1. O PVDF.....                                  | 85 |
| 4.8.2. Outros materiais.....                        | 88 |

## **Capítulo 5**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Conclusões .....</b>                 | <b>92</b> |
| 5.1. Publicações.....                   | 94        |
| <b>Referências Bibliográficas .....</b> | <b>96</b> |

## **Apêndice A**

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| <b>Controlador de Corrente.....</b> | <b>A.1</b> |
|-------------------------------------|------------|

## **Apêndice B**

|  |            |
|--|------------|
| <b>O Princípio da Superposição .....</b> | <b>B.1</b> |
|--|------------|

## **Apêndice C**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Fluxograma do Programa de Controle.....</b> | <b>C.1</b> |
|--|------------|

## **Apêndice D**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Equivalência dos Métodos ST e CC .....</b> | <b>D.1</b> |
|---|------------|

# Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela .....                                      | 8  |
| <b>Figura 2.</b> (a) Rede elementar do PVDF fase $\alpha$ ; (b) projeção da rede na conformação $TG^+TG^-$ .....   | 9  |
| <b>Figura 3.</b> (a) Rede elementar do PVDF na fase $\beta$ ; (b) cadeia na conformação zig-zag planar. ....   | 10 |
| <b>Figura 4.</b> Diagrama da orientação molecular: (a) fase $\gamma$ e (b) fase $\delta$ . ....  | 11 |
| <b>Figura 5.</b> Interconversão entre as diferentes fases do PVDF.....   | 12 |
| <b>Figura 6.</b> Conformações do polifluoreto de vinileno (PVF). As esferas vermelhas indicam a posição do átomo de flúor. ....  | 13 |
| <b>Figura 7.</b> Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico. $P_r$ é a polarização remanescente e $E_c$ é o campo coercitivo. .... | 18 |
| <b>Figura 8.</b> Representação esquemática de material ferroelétrico polarizado. ....  | 19 |
| <b>Figura 9.</b> Temperatura e corrente, em função do tempo, para uma medida típica do coeficiente piroelétrico. $\phi$ é o ângulo de fase.....                          | 23 |
| <b>Figura 10.</b> Identificação dos eixos de estiramento (eixos 1 e 2) e da direção dos dipolos (eixo 3).....  | 24 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 11.</b> Perfil do campo elétrico em uma amostra ferroelétrica, sem condução, carregada com corrente constante.....  | 30 |
| <b>Figura 12.</b> Perfil do campo elétrico para dielétricos sem polarização ferroelétrica: (A) sem condução elétrica, e (B) com condução elétrica. A componente capacitiva é $J_{CAP}(t) = \varepsilon dE/dt$ .....   | 31 |
| <b>Figura 13.</b> Perfil da densidade de corrente elétrica, usando a técnica RT, para um material ferroelétrico, com chaveamento ferroelétrico. (A) sem condução - $J_C(t) = 0$ . (B) com condução -- $J_C(t) \neq 0$ (não ôhmica). $J = \varepsilon k$ é a densidade de corrente capacitiva e $\delta = \delta(E - E_c)$ é uma delta de Dirac..... | 32 |
| <b>Figura 14.</b> Diagrama esquemático do circuito tradicional de Sawyer-Tower para determinação do ciclo histerese.....  | 33 |
| <b>Figura 15.</b> Gráfico de uma medida típica com o método CC em uma amostra de PVDF com 12 $\mu\text{m}$ de espessura e área igual a $0,78 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .....  | 36 |
| <b>Figura 16.</b> Gráfico de uma medida típica com o método RT em uma amostra de PVDF com 12 $\mu\text{m}$ de espessura e área igual a $0,78 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .....  | 37 |
| <b>Figura 17.</b> Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado para a medida da evolução temporal do campo elétrico. A linha pontilhada delimita a câmara de vácuo. ....   | 39 |
| <b>Figura 18.</b> Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado do método de Rampas de Tensão (RT).....   | 41 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 19.</b> Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado para o método de medida do Coeficiente Piroelétrico (CP) com e sem aplicação de campo elétrico. ....                              | 42 |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama esquemático da câmara de vácuo mostrando as conexões elétricas da amostra, as conexões para a realização de vácuo, para refrigeração do bloco de cobre e alimentação da célula “Peltier”. .... | 48 |
| <b>Figura 21.</b> Densidade de corrente de uma amostra de PVDF submetida a tensão constante de 500 V. ....  | 52 |
| <b>Figura 22.</b> Densidade de corrente de condução elétrica para amostras de PVDF (em ambiente de vácuo) em função do campo elétrico aplicado. ....  | 53 |
| <b>Figura 23.</b> Ajuste dos dados de condutividade do PVDF ao modelo de Poole-Frenkel. A inclinação da curva fornece $\epsilon = 38 \epsilon_0$ . ....   | 54 |
| <b>Figura 24.</b> Densidade de corrente de condução elétrica para amostras de PVF (em ambiente de vácuo) em função do campo elétrico aplicado. ....   | 54 |
| <b>Figura 25.</b> Ajuste dos dados de condutividade do PVF ao modelo de Poole-Frenkel. A inclinação da curva fornece $\epsilon = 31 \epsilon_0$ . ....  | 55 |
| <b>Figura 26.</b> Difratoograma de raios-X de amostras de PVDF biaxialmente estiradas e polarizadas com método RT com campos máximos de 300 MV/m. ....  | 58 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 27.</b> Difratoograma de raios-X de amostras de PVF polarizadas com método RT com campos máximos de 300 MV/m (espessura de 25 $\mu\text{m}$ ).....       | 58 |
| <b>Figura 28.</b> Variação da polarização ferroelétrica estável de amostras de PVDF com porcentagens diferentes de fase $\beta$ .....                              | 61 |
| <b>Figura 29.</b> $\phi(t)$ em função do tempo para as correntes de recarga 50, 80 e 167 nA, com o método CC. ....   | 67 |
| <b>Figura 30.</b> $\phi(t)$ em função do tempo de recarga para $dE/dt$ igual a 4,0, 2,0 e 1,2 $\text{MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , com o método RT. ....               | 67 |
| <b>Figura 31.</b> $d\Delta P_f/dE$ em função do campo elétrico aplicado para as correntes de recarga 50, 80 e 167 nA, com o método CC.....                         | 68 |
| <b>Figura 32.</b> $d\Delta P_f/dE$ em função do campo elétrico aplicado para $dE/dt$ igual a 4,0, 2,0 e 1,2 $\text{MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , com o método RT. .... | 68 |
| <b>Figura 33.</b> Dependência das recargas do PVDF, obtidas com método RT, com o tempo de curto circuito. Campo máximo: 250 MV/m.....                              | 70 |
| <b>Figura 34.</b> Dependência das recargas do PVDF, obtidas com método RT, com o tempo de curto circuito. Campo máximo: 300 MV/m.....                              | 70 |
| <b>Figura 35.</b> Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVDF polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado. ....            | 72 |
| <b>Figura 36.</b> $p/p_0$ para o PVDF polarizado com RT. O valor de $p_0$ é o valor de saturação (após 15 horas).....  | 73 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 37.</b> Coeficiente piroelétrico relativo em função do campo elétrico aplicado simultaneamente à medida. ....   | 74 |
| <b>Figura 38.</b> Coeficiente piroelétrico relativo para o PVDF em função do campo elétrico aplicado (permanecendo constante por 1 hora). ....                      | 75 |
| <b>Figura 39.</b> Difrátograma de raios-x do PVDF $\alpha$ não polarizado e polarizado com campo elétrico de 130 MV/m. ....   | 77 |
| <b>Figura 40.</b> Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVDF $\alpha$ polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado. ....    | 78 |
| <b>Figura 41.</b> $p/p_0$ para o PVDF $\alpha$ polarizado com RT. O valor de $p_0$ é o valor de saturação (5 horas). ....   | 78 |
| <b>Figura 42.</b> $(J - \epsilon E)/(dE/dt)$ com chaveamento (carga) e sem chaveamento (recarga) dos dipolos do PVDF $\alpha$ com o método RT. ....                 | 79 |
| <b>Figura 43.</b> $(J - \epsilon E)/(dE/dt)$ para o PVF obtidas com o método RT para duas taxas de subida do campo elétrico (carga e recarga). ....                 | 80 |
| <b>Figura 44.</b> $\Delta P_F$ para o PVF obtido com o método RT para duas taxas de subida do campo elétrico, 0,69 e 2,08 MV.m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> . .... | 81 |
| <b>Figura 45.</b> Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVF polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado. ....              | 81 |
| <b>Figura 46.</b> $p/p_0$ para o PVF polarizado com RT. O valor de $p_0$ é o valor de saturação (após 15 horas). ....   | 82 |
| <b>Figura 47.</b> $d\Delta P_F/dE$ para o copolímero obtida com o método RT. ....   | 83 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 48.</b> Deslocamento elétrico, polarização ferroelétrica e densidade de corrente para o copolímero P(VDF-TrFE).....  | 83  |
| <b>Figura 49.</b> $\phi(t)$ para a blenda obtida com o método RT para $dE/dt$ igual a 0,66 e 0,22 $MVm^{-1}s^{-1}$ . Amostra com 30 $\mu m$ . .....  | 84  |
| <b>Figura 50.</b> $d\Delta P_F/dE$ para a blenda obtida com o método RT para $dE/dt$ 0,66 e 0,22 $MVm^{-1}s^{-1}$ . Amostra com 30 $\mu m$ .....   | 85  |
| <b>Figura 51.</b> Comparação entre o $\Delta P_F$ do PVDF $\beta$ , obtido com o método RT e CC.....   | 87  |
| <b>Figura 52.</b> $\Delta P_F$ do PVDF $\beta$ , obtido com o método RT, com $dE/dt$ igual a 2,5 e 250 $MVm^{-1}s^{-1}$ .....  | 88  |
| <b>Figura 53.</b> $\Delta P_F$ do PVF, obtido com o método RT.....   | 89  |
| <b>Figura 54.</b> $\Delta P_F$ do copolímero P(VDF-TrFE), obtido com o método RT. ....   | 89  |
| <b>Figura 55.</b> $\Delta P_F$ da blenda P(VDF-TrFE)-PMMA, obtido com o método RT, para duas taxas de subida do campo elétrico. ....   | 90  |
| <b>Figura 56.</b> Diagrama de blocos do sistema de controle .....  | A.2 |
| <b>Figura 57.</b> Diagrama do circuito do controlador e os demais acessórios. ....   | A.3 |
| <b>Figura 58.</b> Desenho esquemático do método CC evidenciando o controlador.....   | A.4 |
| <b>Figura 59.</b> Fluxograma simplificado dos programas de controle.....   | C.1 |
| <b>Figura 60.</b> Evolução da corrente $I(t)$ que atravessa a amostra de PVDF $\beta$ (12 $\mu m$ de espessura e 0,5 $cm^2$ de área), com aplicação de uma tensão variando senoidalmente. .... | D.2 |

- Figura 61.** Cálculo da capacitância da amostra para vários pares  $i_k$  e  $V_k$ , a partir do gráfico  $I$  versus  $V$ , na região da curva onde não existe a contribuição da polarização, destacada pela região sombreada..... D.3
- Figura 62.** Gráfico das densidades de correntes total, capacitiva e de polarização em função da tensão aplicada na amostra..... D.4
- Figura 63.** Evolução do potencial para amostra de PVDF  $\beta$  (12  $\mu\text{m}$  de espessura e 0.5  $\text{cm}^2$  de área) carregada com densidade de corrente de 160  $\text{nA}/\text{cm}^2$ ..... D.5
- Figura 64.** Cálculo da capacitância da amostra na região onde não existe contribuição da polarização a partir da tangente à curva em ..... D.5
- Figura 65.** Comparação entre os ciclos de histerese, para o PVDF  $\beta$ , obtidos com o método CC e o circuito tradicional de Sawyer-Tower..... D.7
- Figura 66.** Comparação entre os ciclos de histerese da polarização, do PVDF, utilizando o método CC e o circuito tradicional de Sawyer-Tower..... D.7

# Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Valores do campo coercitivo e da polarização remanescente calculada para o PVDF, PVF, P(VDF-TrFE) e P(VDF-TrFE)-PMMA usando o método RT..... | 91 |
|---|----|

## Lista de Símbolos

|              |                                       |
|--------------|---------------------------------------|
| $P$          | Polarização elétrica                  |
| $P_R$        | Polarização elétrica remanescente     |
| $J$          | Densidade de corrente elétrica        |
| $J_C$        | Densidade de corrente de condução     |
| $D$          | Deslocamento elétrico                 |
| $E$          | Campo elétrico                        |
| $E_C$        | Campo elétrico coercitivo             |
| $V$          | Diferença de potencial elétrico (ddp) |
| $L$          | Espessura da amostra                  |
| $A$          | Área da amostra                       |
| $\Delta P_F$ | Polarização ferroelétrica             |
| $\sigma$     | Condutividade elétrica                |
| $C$          | Capacitância                          |
| $\epsilon$   | Permissividade elétrica               |
| $\phi$       | Função relaxação                      |
| $\tau$       | Tempo de relaxação                    |

## Resumo

Neste trabalho, foram desenvolvidos e implementados três métodos experimentais, o método de corrente constante - CC (adaptado a partir do triodo de corona à corrente constante), o método de rampa de tensão - RT (adaptado a partir do método bipolar de medida de histerese elétrica) e o método para medida do coeficiente piroelétrico pela técnica da temperatura oscilante (função senoidal). Os métodos foram empregados no estudo das polarizações elétricas apresentadas pelo PVDF, PVF, o copolímero P(VDF-TrFE) e a blenda P(VDF-TrFE) - PMMA. Verificou-se através de medidas de difratometria de raios-x, medida da polarização ferroelétrica (obtida pelos métodos CC e RT) e medida do coeficiente piroelétrico que parte da polarização elétrica relaxa após a remoção do campo elétrico e está associada a efeitos não hereditários. Foi estudada a dependência desta polarização com o campo elétrico aplicado (taxa de subida do campo e campo máximo), com o tempo de curto circuito que a amostra foi submetida entre processos de polarização consecutivos e o tipo de amostra. Foram determinados e comparados a polarização remanescente e o campo coercitivo dos materiais citados, obtidos pelos métodos CC e RT.

## Abstract

In this work three experimental setups were developed, the constant current method (CC) (derived from the corona triode with constant current), the ramp voltage method (RT) (derived from the bipolar hysteresis measurements) and measurement of the pyroelectric coefficient employing a sinusoidal temperature variation. These methods were used to study the ferroelectric polarization in polymers such as PVDF, PVF, copolymer of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE) – PMMA blend. From x-ray, electric polarization and pyroelectric measurements it was found that part of the total polarization decays after removing the electric field. The dependence of such decaying polarization on the rate of increasing of the electric field, on the maximum field applied to the sample and the time interval of short-circuit between successive measurements was investigated. The value of the remanent polarization and the coercive field was determined for polymeric materials listed above and a comparison of the results obtained using the CC and RT method was performed.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Generalidades

No mundo contemporâneo os polímeros vêm substituindo os materiais tradicionais em muitos setores de atividade. Na área da eletricidade eles foram inicialmente utilizados apenas como isolantes elétricos. Por exemplo, o TEFLON<sup>®</sup> possui uma alta resistividade elétrica e tornou-se conhecido como um dos melhores isolantes elétricos já descobertos. Recentemente, com a síntese de novos compostos poliméricos, eles começaram a ser utilizados como elementos ativos na construção dos mais diversos dispositivos.

Os materiais piezoelétricos e piroelétricos têm encontrado uso generalizado como transdutores eletro-mecânicos e eletro-térmicos. As propriedades piezoelétricas de materiais não inorgânicos, como os polímeros, começaram a ser investigadas já em 1924. KAWALI<sup>58</sup>, em 1969, mostrou que o polifluoreto de vinilideno (PVDF) tornou-se altamente piezoelétrico após ter sido mecanicamente estirado e submetido à ação de campo elétrico. Dois anos mais tarde, BERGMAN<sup>7</sup> e colaboradores e, NAKAMURA e WADA<sup>71</sup>, descobriram a atividade piroelétrica e as propriedades ópticas não lineares

(geração de segundo harmônico) no PVDF. É interessante salientar que, o “PVDF não é um material polimérico sintetizado recentemente, mas já era conhecido desde a década de 40 como um polímero de alta constante dielétrica e diversas fases cristalinas...”.<sup>36</sup>

O PVDF é um material de particular interesse científico e tecnológico<sup>82</sup>. Ele combina as características de um plástico com as de um elemento piezoelétrico e piroelétrico e apresenta uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica e resistência a agentes químicos. Isso facilita sua produção em larga escala conferindo-lhe algumas vantagens sobre os transdutores cerâmicos convencionais. Enquanto as cerâmicas são quebradiças, rígidas e densas, o PVDF é um material flexível, de baixa densidade ( $\approx 1,9 \text{ g/cm}^3$ ) e facilmente produzido na forma de filmes finos. Essas propriedades o qualificam para muitas aplicações tecnológicas como transdutores<sup>41, 66, 82</sup> eletro-mecânicos e eletro-térmicos. Além disso, ele é utilizado em revestimentos para evitar ataque de produtos corrosivos e recobrimento de cabos condutores de eletricidade usados em ambientes úmidos e corrosivos<sup>4</sup>. Estes fatos mostram que o PVDF não é somente um material com estrutura quimicamente estável, mas também um polímero funcional executando transduções de energia.

Os progressos para o entendimento<sup>13, 66</sup> do PVDF têm sido descritos na literatura. Porém, passaram-se quase dez anos para ele se tornar, na década de 80, reconhecido como um material ferroelétrico<sup>58</sup>. Estudos de suas características ferroelétricas são realizados explorando a histerese elétrica através do circuito tradicional de Sawyer-Tower<sup>80</sup>, suas variantes<sup>53, 56</sup> e o método de chaveamento dipolar<sup>37</sup>. A observação da histerese, que é a evidência da ferroeletricidade, foi relatada por TAMURA et al.<sup>84</sup> em 1974. Entretanto, o estudo detalhado da histerese do PVDF foi apresentado por FURUKAWA et. al.<sup>38</sup>, que realizando medidas com campo elétrico extremamente elevado, pôde avaliar o valor da polarização remanescente. Ele observou

que ela diminui levemente com o aumento da temperatura, como ocorre nos materiais ferroelétricos tradicionais. FURUKAWA também mediu o valor do campo coercitivo e observou que ele aumenta com o decréscimo da temperatura. Observou também que o ciclo de histerese, medido à temperatura ambiente, é independente da frequência do campo aplicado entre  $10^{-2}$  Hz e  $10^4$  Hz. Em paralelo com estas constatações, a existência da temperatura crítica <sup>39</sup>, uma evidência adicional da ferroeletricidade, está ausente no PVDF puro, mas aparece nos copolímeros de PVDF com trifluoretileno (TrFE).

Embora o PVDF tenha sido objeto de inúmeros estudos nas últimas três décadas, existem ainda aspectos que merecem investigações. Caracterizar a dependência <sup>10,61</sup> da polarização ferroelétrica com o campo é fundamental para o entendimento básico do polímero com a finalidade de otimizar sua atividade ferroelétrica. Medidas realizadas com o PVDF indicam a existência de dois tipos de polarizações elétricas <sup>46</sup>. A contribuição principal é oriunda da polarização ferroelétrica e um outro tipo, de menor intensidade, denominada de polarização não ferroelétrica. Esta depende do campo e possui um tempo de relaxação da ordem de 2 h (reversível), a qual tem sido atribuída a orientação dipolar da fase amorfa da amostra e eventualmente à polarização interfacial entre a parte amorfa e cristalina. <sup>79</sup>

O polifluoreto de vinileno (PVF) é um material conhecido desde a década de 30, mas não encontrou aplicações práticas como o PVDF devido principalmente à polarização ferroelétrica menor que o PVDF e um campo coercitivo maior. Desta forma, não há na literatura estudos tão avançados quanto o PVDF. Estudos recentes mostraram que existem dúvidas sobre a estrutura cristalina e as propriedades térmicas e mecânicas como a temperatura de transição vítrea <sup>32,62,63,64</sup>. As características da polarização elétrica foram pouco exploradas o que o torna um material interessante para

estudos tanto de suas características e possíveis aplicações, quanto comparativos com os resultados obtidos com o PVDF. Outros materiais, como o copolímero de P(VDF-TrFE), polifluoreto de vinilideno com trifluoretileno, e a blenda P(VDF-TrFE)-PMMA, do copolímero com polimetil metacrilato, serão também estudados e os resultados comparados com o PVDF.

Dentre os métodos para a determinação da polarização ferroelétrica (e não ferroelétrica) destacam-se o método de Corrente Constante (**CC**) e o método de Rampa de Tensão (**RT**). O método CC é uma adaptação do triodo de corona com corrente constante<sup>68</sup> e consiste em manter constante o valor da corrente através da amostra e medir a evolução temporal da diferença de potencial,  $V(t)$ , entre os eletrodos da mesma. O método RT é uma adaptação do método de Sawyer-Tower, no qual uma tensão cíclica e contínua no tempo (seno, co-seno, triangular, etc.), é aplicada nos eletrodos da amostra e a corrente elétrica que flui no circuito é medida. No método RT a função cíclica é substituída por rampas de tensão e caracteriza-se principalmente pela descontinuidade do ciclo, isto é, existe um tempo de curto circuito entre rampas consecutivas e o número de rampas de tensão, de mesma polaridade ou reversas, é controlado, permitindo uma seqüência arbitrária de rampas de tensão. O método CC é bastante semelhante experimentalmente ao método RT, exceto que o controle é sobre a corrente elétrica (constante) do circuito, variando-se a amplitude e polaridade da corrente a cada processo de polarização. Com a seqüência apropriada de rampas de tensão (ou corrente com amplitude constante no método CC), de mesma polaridade ou reversas, intercaladas com tempos de curto circuito determinados, pode-se determinar a dependência da polarização elétrica o campo ( $P$  versus  $E$ ) e investigar a origem de tais polarizações, nos filmes de polímeros ferroelétricos.

A medida da atividade piroelétrica é outro método com o qual se podem caracterizar os materiais ferroelétricos e polares. Ela fornece informações sobre os fenômenos físicos da polarização elétrica e também permite avaliar a aplicabilidade do material em dispositivos piroelétricos<sup>25</sup>. Com a técnica, acoplada a um sistema que permita a aplicação de campos elétricos sobre a amostra, simultaneamente à medida do coeficiente piroelétrico, pode-se obter informações sobre as polarizações ferroelétricas e não ferroelétricas, e comparar estas informações com as medidas obtidas com os métodos de CC e RT.

## **1.2. Objetivos da tese**

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização das polarizações elétricas de polímeros ferroelétricos como o PVDF, PVF, P(VDF-TrFE) e blendas de P(VDF-TrFE)-PMMA. Outros objetivos, correlacionados com o primeiro, são:

1. Desenvolvimento do método de Corrente Constante - CC;
2. Desenvolvimento do método de Rampas de Tensão - RT;
3. Implantação do método para determinação do coeficiente piroelétrico em ambiente de vácuo e com aplicação de campo elétrico simultâneo;
4. Desenvolvimento de sistemas de controle e automação das técnicas.

## **1.3. Organização da Tese**

No Capítulo 2, apresenta-se uma visão geral da estrutura do PVDF, do PVF, do P(VDF-TrFE) e da blenda P(VDF-TrFE)-PMMA. Apresenta-se ainda uma breve

exposição dos conceitos gerais da ferroeletricidade e piroeletricidade, uma descrição teórica dos métodos e as principais equações utilizadas no restante do texto.

No Capítulo 3 apresenta-se a descrição dos métodos experimentais (Corrente Constante, Rampa de Tensão e Coeficiente Piroelétrico) e a metodologia aplicada na preparação dos materiais poliméricos.

No Capítulo 4, apresenta-se os resultados experimentais obtidos utilizando os métodos CC, RT e CP, e medidas de condutividade e difratometria de raios-x dos materiais estudados (PVDF, PVF, copolímero e blenda). Discute-se e a interpreta-se os resultados, principalmente do método RT, quanto à natureza das polarizações medidas.

No Capítulo 5 apresenta-se a conclusão e publicações resultantes deste trabalho.

No APÊNDICE A, faz-se uma breve introdução sobre sistemas de controle, enfatizando o controlador de corrente utilizado nesse trabalho.

No APÊNDICE B, apresenta-se o princípio da superposição.

No APÊNDICE C, o fluxograma do programa de computador em "Visual Basic for Windows 5.0" para aquisição de dados e controle dos sistemas de medida.

No APÊNDICE D, apresenta-se a descrição do método de Sawyer-Tower para a medida de histerese elétrica e a comparação com os ciclos de histerese elétrica obtidos com o método CC e RT.

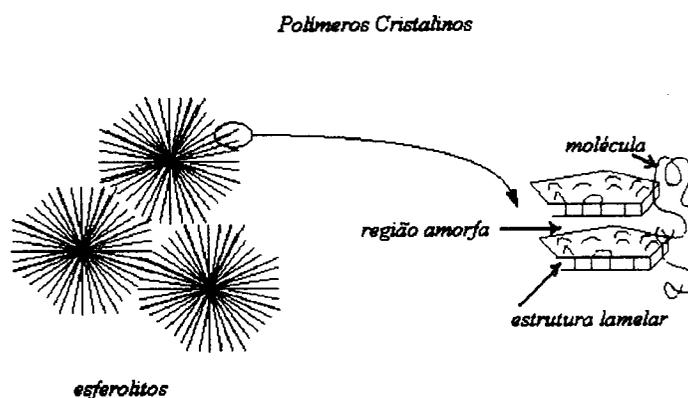
## Capítulo 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1. Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinilideno - PVDF

O PVDF é um polímero semicristalino formado por unidades repetidas  $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$  podendo apresentar quatro fases<sup>66</sup> estruturais distintas, identificadas por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Seu peso molecular ( $\overline{M}_w$ ) é da ordem de  $10^5$  g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. Este polímero cristaliza-se formando esferulitas, que são estruturas esféricas<sup>66</sup> constituídas de pilhas de lamelas, alternando-se material amorfo e cristalino, que crescem para fora a partir de um centro comum durante a cristalização. Estas lamelas têm tipicamente  $10^{-8}$  m de espessura e  $10^{-7}$  m de comprimento, dependendo das condições de cristalização. O material amorfo tem a característica de um líquido superresfriado, com uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de aproximadamente  $-50^\circ\text{C}$ , e está provavelmente localizado entre as lamelas adjacentes. A fração do volume do material cristalino é de aproximadamente 50%, valor este que depende da história térmica. BROADHUST et al.<sup>13</sup> propôs a estrutura lamelar esferulítica semelhante à mostrada na Figura 1.

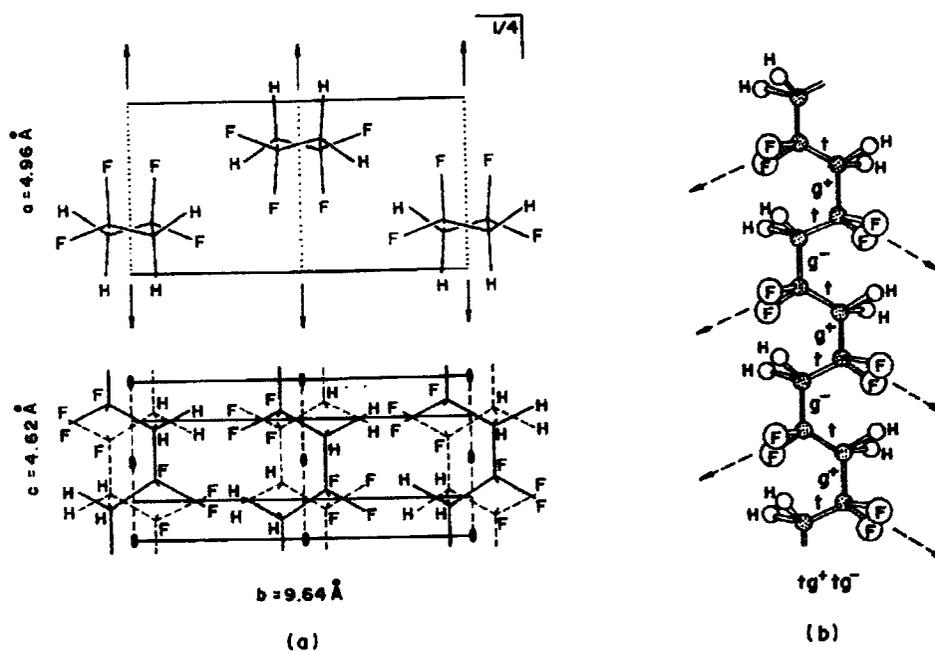
Na fase amorfa, a conformação molecular muda continuamente de forma devido à rotação através da ligação carbono-carbono. O momento de dipolo médio, de um grupo de moléculas na região amorfa, é nulo na ausência de campo elétrico externo devido à orientação aleatória dos dipolos individuais. Na fase cristalina, certas conformações moleculares são energeticamente favoráveis à orientação dipolar, podendo apresentar uma orientação preferencial.



**Figura 1.** Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela

Das quatro fases do PVDF, a fase  $\alpha$  (não polar) é a mais comum e é obtida por cristalização do polímero a partir do estado fundido. A célula unitária da fase  $\alpha$  do PVDF tem o grupo espacial de  $p2cm$ , é ortorrômbica e apresenta os parâmetros de rede  $a=4,96 \text{ \AA}$ ,  $b=9,64 \text{ \AA}$ ,  $c=4,62 \text{ \AA}$ , com  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , sendo  $c$  o parâmetro ao longo do eixo da cadeia molecular, conforme mostrado na Figura 2. A partir da fase  $\alpha$  pode-se obter as outras três fases através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados<sup>66</sup>. Além da mudança de fase, mudanças na orientação dos dipolos podem ocorrer sob campo elétrico. A mudança induzida pelo campo na orientação dipolar e na mudança de fase pode ocorrer pela rotação do flúor ao redor da ligação carbono-carbono e/ou por rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo.

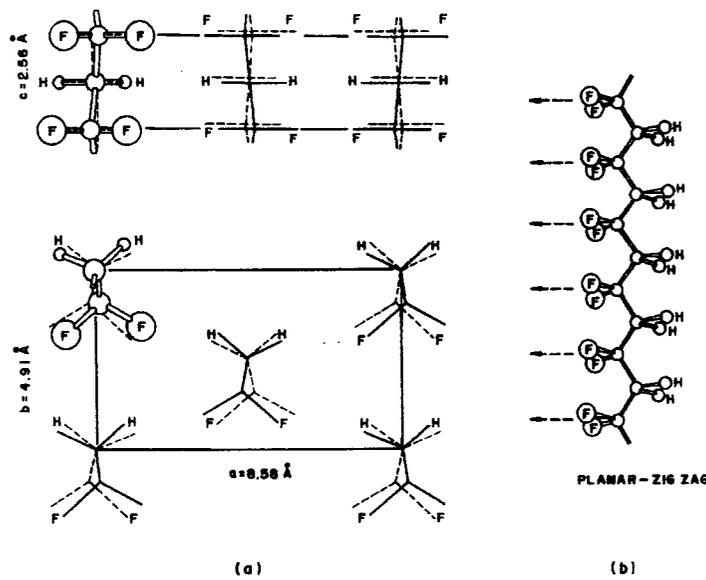
As cadeias poliméricas na fase  $\alpha$  têm conformação  $TG^+TG^-$  (como ilustra a Figura 2) e o empacotamento destas cadeias numa formação não polar (célula unitária centrossimétrica). Devido ao arranjo antiparalelo das cadeias, o momento de dipolo líquido é nulo, embora cada monômero tenha um momento dipolo perpendicular e ao longo da cadeia de  $4,0 \times 10^{-30}$  e  $3,4 \times 10^{-30}$  Cm.



**Figura 2.** (a) Rede elementar do PVDF fase  $\alpha$ ; (b) projeção da rede na conformação  $TG^+TG^-$ .

A fase  $\beta$  (polar) é considerada a mais importante por apresentar atividades piezoelétrica<sup>55</sup> e piroelétrica<sup>5,59</sup> mais elevada. Normalmente ela é obtida por estiramento mecânico, uniaxial ou biaxial, em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento<sup>67</sup> de filmes na fase  $\alpha$ . A célula unitária da fase  $\beta$  tem simetria ortorrômbica com grupo espacial  $cm2m$  e a cadeia possui conformação zig-zag planar<sup>66</sup>. Apresenta como parâmetro de rede  $a=8,58 \text{ \AA}$ ,  $b=4,91 \text{ \AA}$  e  $c=2,56 \text{ \AA}$ , conforme mostrado na Figura 3. O momento de dipolo da cadeia polimérica nesta fase é de

$7,0 \times 10^{-30}$  Cm, perpendicular à direção da cadeia, resultando num cristal não centrossimétrico. Se o comportamento ferroelétrico tem origem nas regiões cristalinas, uma amostra de PVDF  $\beta$  com a 100% de cristalinidade, na conformação *trans*, terá polarização espontânea máxima<sup>13</sup>, quando todos os dipolos estão orientados, de  $220 \text{ mC/m}^2$ . Valor este estimado supondo o momento dipolar do monômero no vácuo. Entretanto, as amostras de PVDF  $\beta$  são compostas de regiões cristalinas e amorfas, com aproximadamente 50% de cristalinidade<sup>36</sup>, o que diminui o valor da polarização teórica para a metade. Outro efeito da existência da região amorfa é o aparecimento de campos despolarizantes<sup>36</sup>.

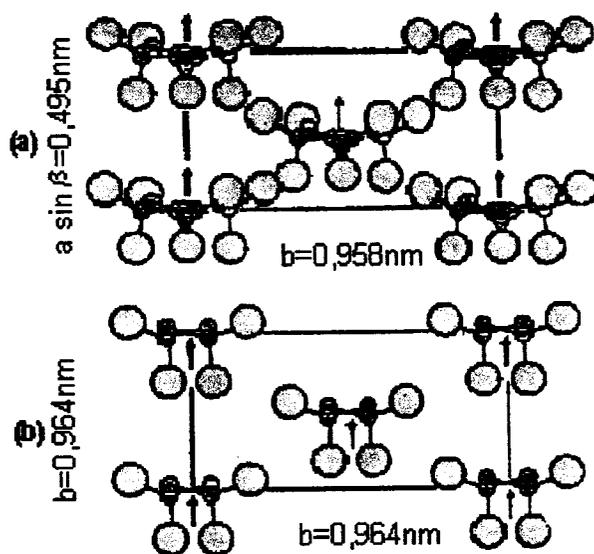


**Figura 3.** (a) Rede elementar do PVDF na fase  $\beta$ ; (b) cadeia na conformação zig-zag planar.

A fase  $\alpha$  do PVDF também pode ser convertida em uma fase polar pela aplicação de campo elétrico elevado, da ordem de  $120 \text{ MV/m}$  à temperatura ambiente. Embora a conformação das cadeias e as dimensões da célula unitária da fase  $\alpha$  sejam mantidas, os dipolos das células unitárias tornam-se alinhados na mesma direção. Esta

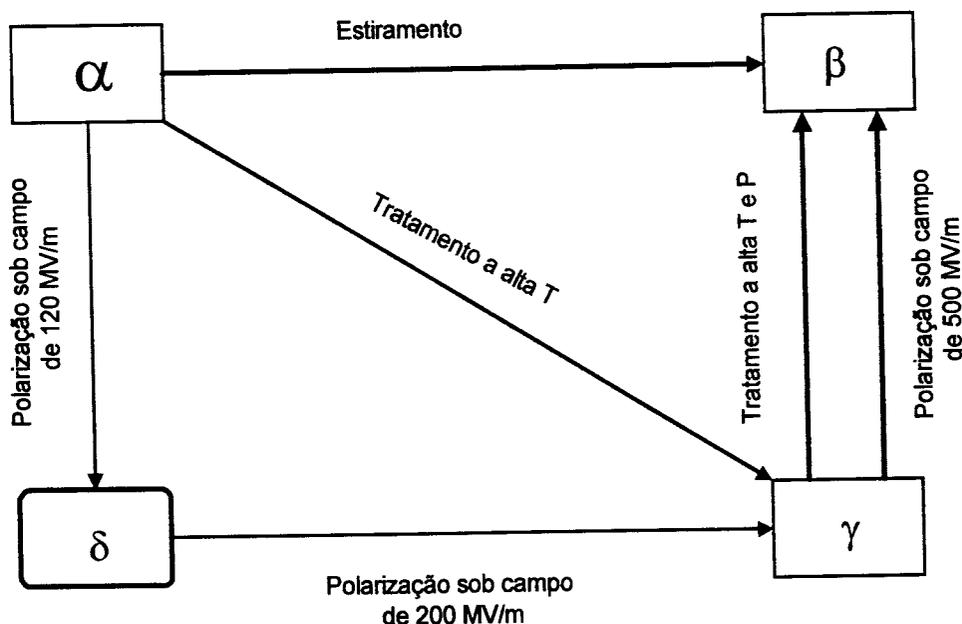
versão polar da fase  $\alpha$  é conhecida como fase  $\delta$ . Possui uma estrutura ortorrômbica  $P21Cn$ , com conformação das cadeias  $TG^+TG^-$  e com o vetor momento dipolo alinhado na mesma direção. Num campo de polarização maior que 400 MV/m ocorre a mudança da fase  $\delta$  para a fase  $\beta$ <sup>23</sup>.

A outra fase do PVDF é a fase  $\gamma$  (Figura 4). A conformação da cadeia  $\gamma$  é bem próxima à estrutura do tipo  $T_3GT_3G$  e é obtida em alta temperatura ou através do tratamento térmico da fase  $\alpha$  em altas temperaturas, sendo que a taxa de transformação aumenta com as imperfeições dos cristais. Com base no processo de transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$  polar foi sugerido que a fase  $\delta$  polar pode se transformar numa versão antipolar da fase  $\delta$  contendo as cadeias  $T_3G^+T_3G^-$  que foi designada como fase  $\epsilon$ . Ambas as estruturas possuem células unitárias polares, entretanto, os momentos de dipolos são menores que aqueles da fase  $\gamma$ .



**Figura 4.** Diagrama da orientação molecular: (a) fase  $\gamma$  e (b) fase  $\delta$ .

As diferentes fases do PVDF podem ser obtidas por fusão ou por solução. Para exemplificar, alguns procedimentos<sup>36</sup> conhecidos para interconversão de fases são ilustrados na Figura 5, comumente encontrada na literatura.



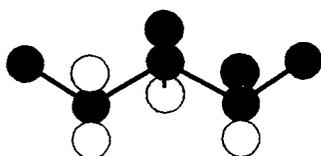
**Figura 5.** Interconversão entre as diferentes fases do PVDF.

## 2.2. Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinileno - PVF

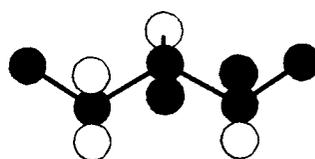
O PVF é um material já conhecido desde a década de 30, mas não encontrou aplicações práticas como o PVDF e, desta forma, não possui na literatura estudo tão extenso. O PVF é um polímero semicristalino formado por unidades repetidas  $(-H_2C-CHF_1-)_n$  podendo apresentar quatro conformações que diferem segundo a taticidade do carbono ligado ao flúor. Se o primeiro carbono for considerado como a cabeça H ("Head") e o segundo, ligado ao átomo de flúor, como cauda T ("Tail") tem-se uma cadeia isomórfica HT ou cadeias com a presença de defeitos HH e TT<sup>62</sup>. As conformações são: sindiotático, isotático, racêmica HH/TT e meso HH/TT (Figura 6). Dependendo do processo de síntese, a quantidade de defeitos pode ser controlada, da mesma forma que se consegue cadeias isomórficas<sup>63</sup>. A presença de defeitos na cadeia principal deve-se à semelhança do átomo de flúor ao hidrogênio segundo o tamanho

estérico ( $r_H = 1,5 \text{ \AA}$  e  $r_F = 1,65 \text{ \AA}$ ), desprezando-se naturalmente a diferença de eletronegatividade, que devido às considerações eletrostáticas, poderia perturbar o empacotamento cristalino. O PVF apresenta sub transições que provocam alguma confusão de interpretação<sup>63</sup>. Primeiramente BOYER<sup>9</sup> e depois ENNS e SIMHA<sup>28</sup> atribuíram quatro transições sub- $T_m$  (temperatura de fusão) para a transição sub- $T_g$  (modo de movimento local) de  $-100$  a  $-53^\circ \text{ C}$ , um baixo- $T_g$  entre  $-36$  e  $10^\circ \text{ C}$ , um alto- $T_g$  entre  $40$  e  $82^\circ \text{ C}$  e uma temperatura de pré-fusão entre  $100$  e  $170^\circ \text{ C}$ . A existência das transições sub- $T_m$  e as variações das temperaturas podem ser atribuídas à cristalinidade, à velocidade de cristalização e a quantidade de defeitos na cadeia.

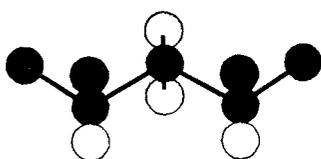
**Cabeça-Cabeça racêmico HH/TT**



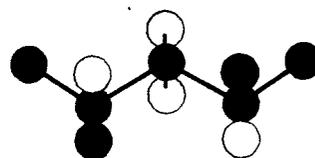
**Cabeça-Cabeça meso HH/TT**



**Cabeça-Cauda isotático**



**Cabeça-Cauda sindiotático**



**Figura 6.** Conformações do polifluoreto de vinileno (PVF). As esferas vermelhas indicam a posição do átomo de flúor.

Quanto à estrutura cristalina, o PVF pode apresentar diferentes estruturas<sup>48,64</sup>. GOLIKE<sup>48</sup>, em 1960, propôs uma estrutura hexagonal com  $a = b = 4,93 \text{ \AA}$  e  $c = 2,53 \text{ \AA}$ , resultando em uma densidade cristalina de  $1,44 \text{ g/cm}^3$ . Entretanto, a estrutura cristalina exige seis eixos de simetria e exige, portanto, uma conformação helicoidal (segundo o eixo  $c$ ), o que é incompatível com o valor de  $c$ . Em 1961, NATTA et al<sup>72</sup> classificou a estrutura de ortorrômbica, com parâmetros  $a = 8,57$ ;

$b = 4,95$  e  $c = 2,52$  Å, com duas cadeias na célula unitária (a segunda centrada na face  $c$ ) e atribuiu a estrutura ao grupo  $Cm2m$  (duas simetrias de reflexão, com planos de simetria perpendiculares ao eixo  $a$  e  $c$ , e eixos de rotação paralelos a direção  $b$ ). Estudos recentes mostram que a taticidade influencia na ordem do empacotamento. Em fibras, onde existe uma orientação preferencial segundo o eixo da fibra, a estrutura é monoclinica, com parâmetros  $a = b = 4,93$  Å e  $c = 2,52$  Å ( $\delta = 120^\circ$ ) (isto é, metricamente é uma célula hexagonal, como GOLIKE determinara) pertencente ao grupo  $pm$  (um eixo de simetria de reflexão perpendicular ao eixo  $c$ ).

### 2.3. Copolímero P(VDF-TrFE)

A introdução de monômeros diferentes na cadeia molecular de um polímero leva a produção de copolímeros: um novo material que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero base), mas que também pode apresentar novas propriedades. O PVDF possui vários copolímeros interessantes, que dependendo dos comonômeros utilizados, podem se tornar elastômeros ou termoplásticos, muito apropriados para aplicações industriais e científicas. Particularmente, a adição de comonômeros fluorados leva a produção de alguns copolímeros que apresentam também propriedades ferroelétricas, assim como o homopolímero<sup>29</sup>.

Um dos copolímeros de PVDF, estudados neste trabalho, é o poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno), P(VDF-TrFE) 70/30. Este é um copolímero termoplástico em toda a faixa de composição e, por apresentar ferroeletricidade em temperatura ambiente (sem necessidade de estiramento ou aplicação de campo elétrico intenso) tem um elevado interesse científico e comercial.

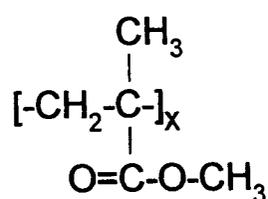
Os copolímeros de P(VDF-TrFE) são do tipo aleatórios obtidos copolimerizando-se os monômeros CHF-CF<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>. A ocorrência da transição de fase neste copolímero foi observada pela primeira vez em 1980 por um grupo de pesquisadores japoneses<sup>39,54,88</sup>. À temperatura de aproximadamente 343 K a polarização elétrica e a constante piezoelétrica anulam-se em uma amostra com 45% de trifluoretileno. A temperatura de transição de fase depende da composição molar de trifluoretileno e vem sendo objeto de estudo de vários autores. Da mesma forma que a temperatura, outras características elétricas do copolímero são também dependentes da composição molar de trifluoretileno. Há uma diminuição do campo coercitivo, da polarização remanescente e da cristalinidade do copolímero com o aumento da percentagem de trifluoretileno<sup>29</sup>.

#### **2.4. Blendas P(VDF-TrFE)-PMMA**

A mistura de um polímero com outro polímero com propriedades diferentes daquelas do primeiro, pode produzir um terceiro polímero com propriedades às vezes diferentes dos dois primeiros, dependendo dos parâmetros utilizados para a mistura e das propriedades dos polímeros. Estas misturas constituem as chamadas *blendas de polímeros*. Na produção de uma blenda pode-se, por exemplo, tentar melhorar a rigidez mecânica de um polímero misturando-o com pequenas porções de outro polímero rígido, ou ainda, um polímero fosco, que com a mistura de outro polímero e corantes com grupos polares, torna-se transparente e com boas características ópticas, como a blenda poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno) com poli(metacrilato de metila). Devido ao fato do PVDF ser um dos raros polímeros cristalinos termodinamicamente compatíveis com outros polímeros, suas blendas tem sido objeto de vários trabalhos

científicos e patentes desde 1966. Dentre os polímeros compatíveis com o PVDF, o poli(metacrilato de metila), PMMA, é sem dúvida o que tem mais despertado o interesse dos pesquisadores<sup>29</sup>. A razão particular deste interesse é a sua grande disponibilidade no mercado e o fato dos fenômenos termodinâmicos ligados à mistura, tais como, cristalização, transição vítrea e fusão, ocorrerem em uma faixa de temperatura bastante acessível experimentalmente.

A molécula de PMMA é composta de uma cadeia central com monômeros CH<sub>2</sub>-C que se repetem e também de duas cadeias laterais ligadas ao átomo de carbono destes monômeros, como mostra o esquema a seguir:



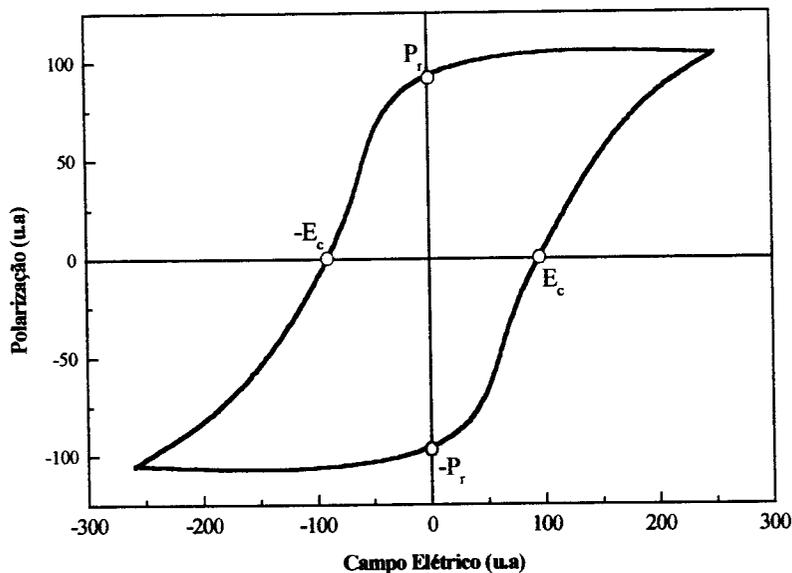
Normalmente o PMMA não é estereoregular e, portanto não pode cristalizar. Entretanto ele afeta profundamente a cinética de cristalização do PVDF provocando, em geral, mudanças na temperatura de transição vítrea e na mobilidade das cadeias. Há um aumento da temperatura de cristalização do PVDF à medida que se adiciona o PMMA. As cadeias do PMMA se alojam tanto na fase amorfa quanto cristalina do PVDF. A adição do PMMA atribui também uma maior rigidez mecânica à blenda e tende a piorar as características piezoelétricas. As blendas de P(VDF-TrFE)-PMMA possui boas propriedades ópticas e mecânicas do PMMA em conjunção com as propriedades ferroelétricas do copolímero, seja como substrato ou meio hospedeiro das moléculas ópticas não lineares<sup>29,30</sup>. Estudos de blendas com 10% de PMMA<sup>29</sup>, dopadas com cromóforo, indicam a melhora da cristalização da fase ferroelétrica β e simultaneamente decresce o tamanho dos cristalitos, reduzindo as perdas ópticas por

espalhamento, sem alterar as propriedades ópticas do sistema. Neste trabalho foram utilizadas amostras de P(VDF-TrFE)-PMMA 50/50 com 10% de PMMA, em peso.

## 2.5. Ferroeletricidade

### 2.5.1. Conceitos Básicos da Ferroeletricidade

Do ponto de vista elétrico, os materiais ferroelétricos são aqueles que na ausência de um campo elétrico externo exibem uma polarização espontânea, numa certa faixa de temperatura. Esta polarização pode ser revertida por aplicação de um campo elétrico adequado, processo conhecido como *chaveamento ferroelétrico*. Nesses materiais a relação entre a polarização elétrica,  $P$ , e o campo elétrico,  $E$ , não é dada por uma relação linear, ou seja, a susceptibilidade elétrica não é constante. A relação entre  $P$  e  $E$ , chamada de ciclo de histerese (Figura 7), é obtida medindo-se a densidade de corrente elétrica através da amostra  $J(t)$  quando esta é submetida a um campo  $E(t)$ , onde  $t$  é o tempo. A densidade de corrente  $J(t)$  carrega todas as informações sobre a amostra como a densidade de corrente capacitiva, de condução elétrica e de polarização (ferroelétricas e não ferroelétricas). A polarização elétrica,  $P$ , é obtida através da integração da densidade de corrente  $J(t)$ , descontadas as contribuições da corrente capacitiva e de condução. O ciclo de histerese também pode ser obtido controlando-se  $J(t)$  e medindo-se  $E(t)$ .



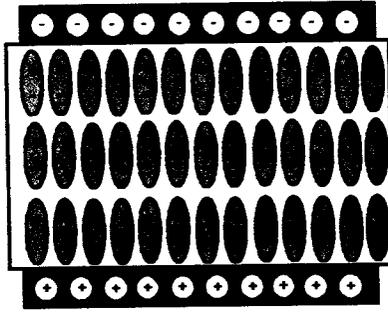
**Figura 7.** Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico.  $P_r$  é a polarização remanescente e  $E_c$  é o campo coercitivo.

A magnitude de  $P_r$  e  $E_c$  que caracterizam um material ferroelétrico, são representadas na Figura 7. São denominados de *polarização remanescente* e *campo coercitivo*. A definição clássica dessas grandezas é: polarização remanescente é a quantidade de polarização que permanece quando o campo é removido e, campo coercitivo é campo elétrico necessário para causar a reversão de 180° da polarização remanescente previamente induzida.

### 2.5.2. Propriedades dos Ferroelétricos

Quando uma amostra é polarizada por aplicação de tensão elétrica entre seus eletrodos metálicos, cargas livres acumulam-se na superfície da placa para neutralizar a carga superficial de polarização. Removendo-se o campo aplicado, a orientação dipolar, ou seja, o estado polarizado da amostra continua em uma configuração energética favorável, fazendo com que as cargas livres permaneçam inalteradas. A situação é ilustrada na Figura 8. Portanto, podemos afirmar que o estado polarizado do material

ferroelétrico é estável e, neste caso, não existe campo despolarizante no interior da amostra.



**Figura 8.** Representação esquemática de material ferroelétrico polarizado.

A aplicação de uma tensão reversa na amostra faz os dipolos se re-orientarem, dando origem a uma corrente (fluxo de cargas livres) no circuito externo, em quantidade suficiente para neutralizar as cargas livres que lá se encontravam e para neutralizar a nova carga de polarização.

O ciclo de histerese é a curva característica dos materiais ferroelétricos. É uma maneira conveniente de investigar suas propriedades fenomenológicas. Saliente-se que em geral todas as medidas de histerese são realizadas de forma contínua, isto é, a tensão aplicada na amostra é variada de forma cíclica e sem interrupção. Na presença de polarizações que relaxam no tempo e contribuições de correntes elétricas oriundas da condutividade elétrica, as medidas certamente levarão a resultados que dependem da frequência da tensão aplicada.

Os parâmetros que descrevem o ciclo de histerese são:

1. **Polarização espontânea  $P_s$**  : é a polarização presente nos materiais ferroelétricos na ausência de campo elétrico externo.  $P_s$  é igual ao produto do número de dipolos por unidade de volume,  $n = N/V$ , pelo momento de dipolo,  $p$ , ou seja,  $P_s = np$ . Quando a temperatura diminui,  $P_s$  normalmente aumenta até atingir o ponto Curie e

alcança saturação a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase, que é acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea. A temperatura na qual ocorre a transição de fase é denominada de temperatura crítica,  $T_C$ . Pode-se dizer que o *estado ferroelétrico* (polar), em geral, desaparece acima dessa temperatura, diz-se então que o material está no *estado paraelétrico* (não polar).

2. **Campo coercitivo  $E_C$** : é o campo necessário para anular uma polarização previamente induzida.  $E_C$  é uma quantidade não muito bem definida. Ela pode depender não somente da temperatura, mas também da frequência e da forma de onda da tensão aplicada.
3. **Inclinação da curva do ciclo de histerese, conectando P e E**: esta inclinação é denominada susceptibilidade do material,  $\chi = P/E$ .
4. **Tempo de chaveamento dipolar,  $\tau_s$** : é o tempo necessário para reverter uma polarização previamente induzida.

## 2.6. Piroeletricidade

O efeito piroelétrico é um processo inerente à polarização elétrica, o qual é uma função da temperatura. Os polímeros ferroelétricos são também piroelétricos, porque a direção de sua polarização pode ser revertida quando um campo elétrico é aplicado e sua polarização desaparece à temperatura crítica,  $T_C$ , por analogia com o ferromagnetismo. A piroeletricidade foi descoberta pelos irmãos Curie em 1880 e a ferroeletricidade foi descoberta por VALSEK's, em 1921. Em 1971, BERGMAN et al<sup>7</sup> fizeram a primeira observação sobre a piroeletricidade em um filme de PVDF, estirado e polarizado. Atualmente, o PVDF vem sendo largamente empregado em dispositivos

piezoelétricos e há vários modelos teóricos que podem ser utilizados para estimar o coeficiente piezoelétrico e o piroelétrico nos polímeros ferroelétricos.<sup>11, 12, 20, 35, 77, 86</sup>

### 2.6.1. O coeficiente piroelétrico

O coeficiente piroelétrico,  $p(T)$ , depende da variação da polarização elétrica da amostra com a temperatura. Define-se o coeficiente piroelétrico como:

$$p = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{E, X} \quad (1)$$

Onde  $P$  é a polarização elétrica,  $T$  é a temperatura,  $E$  o campo elétrico e  $X$  a tensão mecânica sobre a amostra ( $E$  e  $X$  são mantidos constantes). A partir do deslocamento elétrico  $D = \epsilon E + P$ , com  $E = 0$ , pode-se escrever:

$$p = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{E, X} = \left( \frac{J}{dT/dt} \right)_{E, X} \quad (2)$$

Onde  $J$  é a densidade de corrente devido à variação de temperatura.

Conhecendo o valor da polarização elétrica e o coeficiente piroelétrico para cada valor de campo pode-se determinar o valor do coeficiente de variação da polarização,  $\alpha_p$ , definido por,

$$\alpha_p = \frac{1}{P_0} \left( \frac{dP_0}{dT} \right) \quad (3)$$

e usando a definição do coeficiente piroelétrico, equação 1, tem-se,

$$p = \alpha_p P_0 \quad (4)$$

## 2.6.2. Técnica de Temperatura Oscilante – Método Senoidal

O método senoidal é baseado na temperatura oscilante no tempo<sup>51,42</sup> e possibilita a separação das correntes piroelétrica e não piroelétricas. A temperatura da amostra oscila segundo uma função senoidal com frequência e amplitude constantes. Mede-se diretamente a corrente elétrica (induzida nos eletrodos da amostra) e a temperatura. A corrente piroelétrica, por definição (Equação 1), é diretamente proporcional à derivada da temperatura no tempo. Se a temperatura oscila senoidalmente, a corrente piroelétrica é defasada com um ângulo de fase  $\phi = 90^\circ$ . Logo, se a corrente tem componentes não piroelétricas, o ângulo de fase se encontra no intervalo  $0 < \phi < 90^\circ$ , dependendo das amplitudes das correntes não piroelétricas. O tempo de relaxação associado com a mudança da polarização é normalmente da ordem de microssegundos ou menos, muito menor que a constante térmica da amostra. O período de medida é muito maior, então a corrente produzida é proporcional à derivada da temperatura com o tempo. Como resultado, é produzida uma corrente reversível assim que se inicia o aquecimento ou resfriamento na amostra.

Para a temperatura variando senoidalmente, tem-se:

$$T(t) = \Delta T e^{j\omega t} \quad (5)$$

Onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\Delta T$  a amplitude de oscilação. A resposta da corrente elétrica, em termos da densidade de corrente, é:

$$J(t) = \Delta J e^{j(\omega t + \Phi)} \quad (6)$$

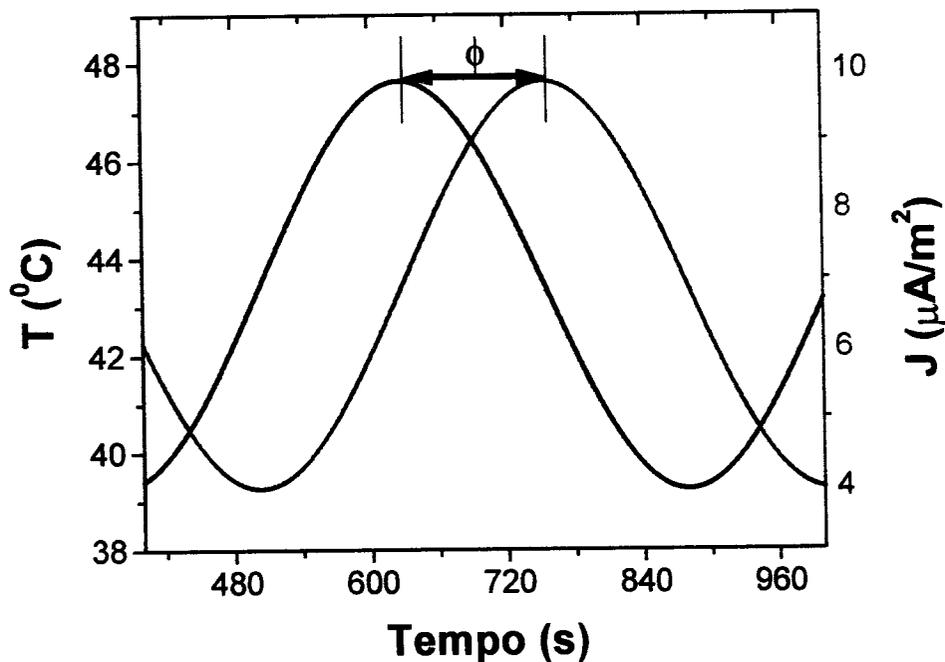
Onde  $\phi$  é o ângulo de fase e  $\Delta J$  a amplitude de oscilação da densidade de corrente. Substituindo as equações 5 e 6 na equação 2 e comparando as partes real e imaginária,

tem-se a contribuição piroelétrica (fora de fase) e a contribuição não piroelétrica (em fase) para o coeficiente piroelétrico.

Do termo fora de fase pode-se calcular o coeficiente piroelétrico, dado por,

$$p = \frac{\text{sen}(\phi) \Delta J}{\omega \Delta T} \quad (7)$$

Uma medida típica em uma amostra de PVDF é mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Temperatura e corrente, em função do tempo, para uma medida típica do coeficiente piroelétrico.  $\phi$  é o ângulo de fase.

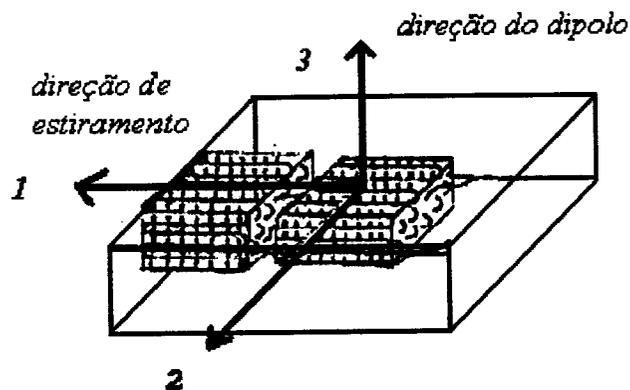
### 2.6.3. Piroeletricidade dos materiais estudados

A fase  $\beta$  do PVDF apresenta intensa atividade ferroelétrica e, associada a ela, a atividade piezo e piroelétricas. Considerando-se um filme de PVDF  $\beta$ , obtido por estiramento a partir da fase  $\alpha$ , tem-se o tensor piroelétrico.<sup>20</sup>

$$\tilde{p} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -p_3 \end{bmatrix} \quad (8)$$

As convenções usuais para denominação dos eixos do filme são (Figura 10):

- a) **eixo 1** - correspondente a direção de estiramento do filme;
- b) **eixos 2 e 3** - correspondem à direção perpendicular ao estiramento e ao filme respectivamente.



**Figura 10.** Identificação dos eixos de estiramento (eixos 1 e 2) e da direção dos dipolos (eixo 3).

O coeficiente piroelétrico nas direções 1 e 2 é nulo ( $p_1 = p_2 = 0$ ), pois não existe momento de dipolo nestas direções. Portanto, somente a direção perpendicular à superfície do filme contribui para a atividade piroelétrica. Um aumento na temperatura do material aumentará seu volume, que resultará numa diminuição na polarização de forma que  $p_3$  é negativo. O aumento da temperatura induz uma corrente piroelétrica oposta a corrente de polarização do filme<sup>85</sup> (devido à diminuição da polarização remanescente  $p_0$ ).

O valor do coeficiente piroelétrico para o PVDF (fase  $\beta$ ) encontrado na literatura<sup>65</sup>, à temperatura ambiente, varia de 20 a 40  $\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

O PVF apresenta polarização ferroelétrica intensa, porém menor que o PVDF, e apresenta também atividade piroelétrica e piezoelétrica<sup>65</sup>. O valor do coeficiente piroelétrico é de  $10 \mu\text{C}/\text{K}\cdot\text{m}^2$  e o coeficiente piezoelétrico  $1 \text{ pC}/\text{N}$ .

## 2.7. Métodos de Caracterização Elétrica dos Materiais Poliméricos

### 2.7.1. Introdução

Quando dipolos são re-orientados por aplicação de campo elétrico, flui uma corrente no circuito externo. Essa corrente é utilizada para caracterizar os materiais ferroelétricos, como o PVDF  $\beta$  e o PVF. Ao se aplicar um campo elétrico, além da resposta ferroelétrica, existem outras contribuições para a densidade de corrente total, tais como: a densidade de corrente de condução,  $J_c$  (nem sempre ôhmica), a resposta da polarização reversível,  $J_{rev}$ , e a resposta capacitiva,  $J_{cap}$ . É desejável muitas vezes, determinar apenas a contribuição devido à polarização ferroelétrica ( $P$  versus  $E$ ).

Vários sistemas do tipo tensão-corrente são empregados para a determinação das polarizações elétricas. Estes sistemas empregam corrente constante<sup>2, 3, 18, 44, 50</sup>, recentemente desenvolvido no Grupo de Polímeros, tensão constante<sup>40, 81, 87</sup> e tensão variando periodicamente.<sup>6, 24, 26, 38</sup> Outras técnicas têm sido adaptadas com o intuito de estudar os materiais poliméricos.<sup>24, 53</sup> Nos sistemas que empregam tensão variando periodicamente, em geral, utiliza-se o circuito de Sawyer-Tower<sup>26, 56, 80</sup> e obtém-se o ciclo de histerese dielétrica (Figura 7). Nos sistemas onde se aplica tensão constante, obtém-se o tempo de chaveamento dipolar. Nas técnicas onde se controla a corrente que atravessa a amostra em valor constante pode-se determinar, além da polarização ferroelétrica, a polarização dependente do tempo. O trípode de descarga corona à

corrente constante (em circuito aberto) foi recentemente desenvolvido<sup>69</sup> e aperfeiçoado<sup>43,44</sup>, utilizando o triodo de descarga corona.<sup>1,15,45,78,83</sup> Entre outras técnicas adaptadas a partir das técnicas citadas, destaca-se a colocação de uma resistência em paralelo conectada a um capacitor de medida e cuja magnitude compensa a condutividade da amostra. Uma segunda técnica<sup>24</sup>, consiste na medida simultânea da corrente em três amostras idênticas onde, na primeira amostra, aplica-se o ciclo bipolar de tensão e, nas outras duas amostras (referência), aplicam-se ciclos unipolares (um positivo outro negativo). A partir da soma das três correntes, devidamente ajustadas por constantes de proporcionalidade, encontra-se o valor da corrente elétrica devido à polarização ferroelétrica.

Em circuito fechado, destaca-se o método de Rampas de Tensão (RT) e o método de Corrente Constante<sup>47</sup> (CC), desenvolvidos nos últimos dois anos neste laboratório. O termo *circuito fechado* é usado para designar que a amostra possui dois eletrodos metálicos concêntricos,  $E_1$  e  $E_2$ , separados pela amostra, como está ilustrado na Figura 14.

O método RT é uma variante dos métodos com aplicação de tensão variando periodicamente. Este método é uma adaptação da técnica utilizada por Dickens et. al.<sup>26</sup>. No trabalho do autor, dois ciclos unipolares foram aplicados: o primeiro ciclo com o chaveamento ferroelétrico e o segundo sem o chaveamento. A diferença entre as correntes correspondentes ao primeiro e ao segundo ciclo fornece a corrente elétrica devido à polarização ferroelétrica. A integração direta no tempo desta diferença fornece a polarização elétrica sem assumir a forma funcional das correntes de condução e capacitiva. No método RT os ciclos unipolares foram substituídos por rampas de tensão intercaladas com tensão nula (curto circuito). A combinação apropriada de

rampas de tensão (de mesma polaridade ou invertidas) e tempos de curto circuito variável será explorada neste trabalho.

O método CC é uma adaptação do triodo de corona à corrente constante e o procedimento de medida é semelhante ao método RT, exceto os cálculos matemáticos realizados para a obtenção das polarizações elétricas.

O objetivo destas técnicas é determinar a polarização de amostras de PVDF  $\beta$  e PVF, medindo-se a evolução do campo elétrico (técnica CC) entre os eletrodos da amostra ou a corrente elétrica (método RT) que circula no sistema. Ao contrário do que geralmente se faz no método de Sawyer-Tower, onde as medidas são realizadas submetendo a amostra a ciclos contínuos, as medidas serão realizadas deixando a amostra em repouso e em curto circuito para que toda polarização não ferroelétrica relaxe. Este procedimento permite simplificar o equacionamento do problema, pois a condição inicial para a polarização reversível (dependente do tempo) é sempre nula. Em ambas as técnicas, para evitar a ruptura da amostra, introduziu-se borrachas de baixa resistividade elétrica ( $\rho \approx 10^7 \Omega.m$ ) entre os eletrodos metálicos e a amostra. Além disso, tem-se mais flexibilidade, pois a medida pode ser totalmente controlada por computador, ou seja, pode-se obter qualquer ciclo desejado.

A seguir serão apresentados mais detalhes sobre o circuito tradicional de Sawyer-Tower e dos métodos CC e RT.

### 2.7.2. Equação Geral da Densidade de Corrente

A equação da densidade de corrente total, que atravessa a amostra, é dada por

$$J(t) = \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + J_C(x,t) \quad (9)$$

onde  $J_C(x,t)$  é a densidade de corrente de condução.  $D(x,t)$  é o deslocamento elétrico, dado por:

$$D(x,t) = \epsilon E(x,t) + P(x,t) \quad (10)$$

onde  $E(x,t)$  é o campo elétrico,  $P(x,t)$  é a polarização elétrica e  $\epsilon$  é a constante dielétrica.

Integrando-se a equação 9 sobre a espessura,  $L$ , da amostra, têm-se:

$$J(t) = \epsilon \frac{d\bar{E}(t)}{dt} + \frac{d\bar{P}(t)}{dt} + \bar{J}_C(t) \quad (11)$$

onde o traço sobre as grandezas indica os valores escalares médios, isto é:

$$\bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L X(x,t) dx \quad X = E, P \text{ ou } J_C \quad (12)$$

e, por conveniência far-se-á a supressão do traço e as grandezas acima serão representadas por  $E(t)$ ,  $P(t)$  e  $J_C(t)$  no restante do texto. Outra substituição importante é a utilização, em alguns cálculos e resultados, do potencial de superfície da amostra.

Neste caso,

$$V(t) = E(t)L \quad (13)$$

O cálculo do deslocamento elétrico, em função do valor da densidade de corrente total, é feito a partir das equações 9 e 10, combinado com as equações 11 e 12, isto é:

$$D(t) = \int_0^t [J(t) - J_C(t)] dt \quad (14)$$

### 2.7.3. Evolução do campo elétrico em um material ferroelétrico ideal carregado com corrente constante

O perfil do campo elétrico de amostras de um material ferroelétrico ideal, polarizado (com chaveamento da polarização ferroelétrica) mantendo-se a densidade de corrente constante,  $J(t) = J_0$ , está ilustrada na Figura 11. Assume-se a existência de uma polarização ferroelétrica,  $P(t)$ , ausência de correntes de condução,  $\bar{J}_C(t) = 0$ , e  $\epsilon$  não varia com  $E(t)$ . Da Equação 9, obtém-se:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} \quad (15)$$

Para dipolos com tempo de chaveamento muito pequeno, ou seja, que revertem sua orientação imediatamente quando o campo elétrico atinge o campo coercitivo  $E_C$ , têm-se uma dinâmica de polarização ferroelétrica, com campo coercitivo bem definido, representada por:

$$\frac{dP(E)}{dE} = P_r \delta(E - E_c) \quad (16)$$

onde  $\delta(E - E_c)$ , representa a função delta de Dirac. A partir equações 15 e 16 e da Figura 11, pode-se distinguir três regiões contrastantes:

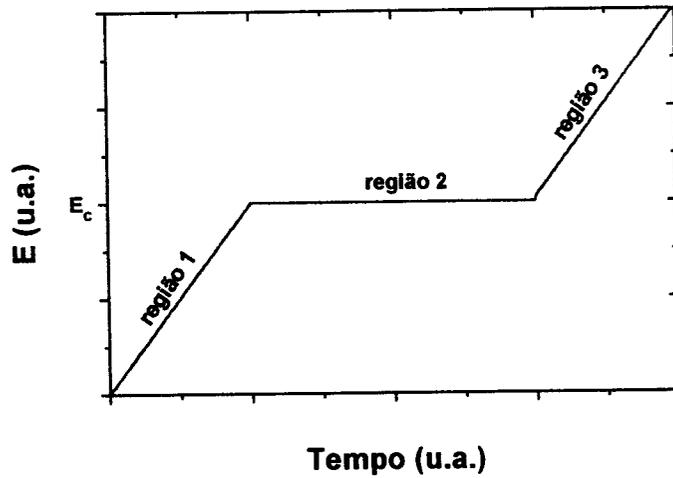
1. Aumento linear do campo elétrico  $E(t)$  no início do processo devido ao comportamento capacitivo da amostra, até que o campo coercitivo,  $E_C$ , seja alcançado. Nesta região não ocorre polarização e, portanto,  $dP(t)/dt = 0$ .
2. Os dipolos estão sendo orientados, o campo atinge o valor do campo coercitivo  $E_C$ , toda carga depositada na amostra é compensada pelo chaveamento dos dipolos. O campo permanece constante até a orientação completa dos dipolos. Durante o

período de tempo  $t_p$  em que o patamar é observado, é depositada na amostra a carga  $J_0 t_p$ , portanto a polarização remanescente é,

$$P_r = \frac{J_0 t_p}{2} \quad (17)$$

O fator 2 é colocado na equação 17 pois a curva de carregamento é obtida de uma amostra reversamente polarizada (reversão de  $180^\circ$ ).

3. processo é idêntico à região 1 uma vez que todos os dipolos já estão orientados na direção do campo,  $E$ , e novamente  $dP(t)/dt = 0$ .



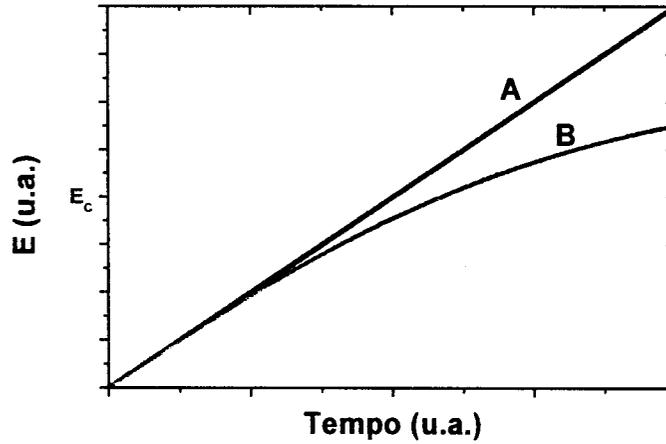
**Figura 11.** Perfil do campo elétrico em uma amostra ferroelétrica, sem condução, carregada com corrente constante.

Nas regiões 1 e 3 não há contribuição da orientação dipolar, logo a equação 15 reduz-se às equações 18. Pode-se concluir que o campo elétrico cresce linearmente no tempo com a taxa igual a  $J_0/\epsilon$  (curva A na Figura 12).

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} \rightarrow E(t) = \frac{J_0}{\epsilon} t \quad (18)$$

Se o dielétrico não for ideal, mas apresentar uma pequena corrente de condução elétrica, tem-se o efeito ilustrado na curva B na Figura 12, isto é, há uma

diminuição da taxa de subida do campo elétrico que pode ser linear (condução ôhmica) ou uma função do campo. Neste caso, o campo elétrico pode atingir um valor estacionário, isto é, se a corrente de condução, no campo estacionário, for igual à corrente de carga.

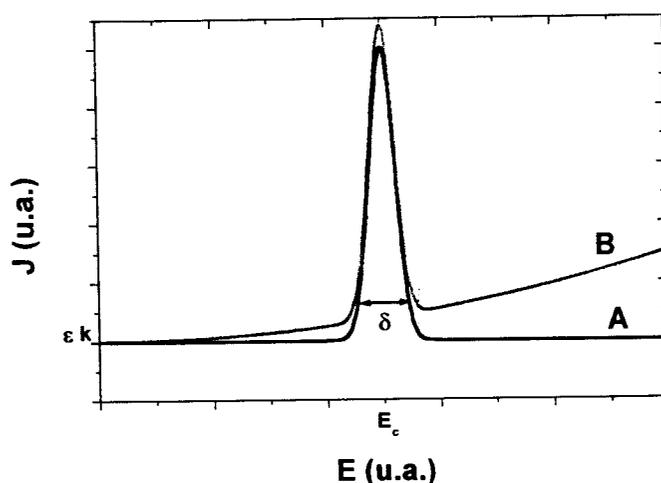


**Figura 12.** Perfil do campo elétrico para dielétricos sem polarização ferroelétrica: (A) sem condução elétrica, e (B) com condução elétrica. A componente capacitiva é  $J_{CAP}(t) = \epsilon dE/dt$ .

#### 2.7.4. Densidade de corrente elétrica de um material ferroelétrico ideal carregado com rampa de tensão

O perfil da curva do campo elétrico para um material ferroelétrico ideal, polarizado (com chaveamento da polarização ferroelétrica) mantendo-se a taxa de subida do campo elétrico constante,  $dE(t)/dt = k$ , está ilustrada na Figura 13. Assume-se a existência de uma polarização ferroelétrica,  $P(t)$ , ausência de correntes de condução,  $J_C(t)=0$ , e  $\epsilon$  não varia com  $E(t)$ . Da Equação 9, obtém-se,

$$J(t) = \epsilon k + \frac{dP(t)}{dt} \quad (19)$$



**Figura 13.** Perfil da densidade de corrente elétrica, usando a técnica RT, para um material ferroelétrico, com chaveamento ferroelétrico. (A) sem condução -  $J_c(t) = 0$ . (B) com condução -  $J_c(t) \neq 0$  (não ôhmica).  $J = \epsilon k$  é a densidade de corrente capacitiva e  $\delta = \delta(E - E_c)$  é uma delta de Dirac.

A polarização ferroelétrica é obtida por integração direta da equação 19. Assim como no processo anterior, à corrente constante, distingue-se três regiões em torno do campo coercitivo  $E_c$  (curva A na Figura 13):

1.  $E(t) < E_c$  : a corrente elétrica é constante e puramente capacitiva pois não ocorre polarização nesta região:

$$\frac{dP(t)}{dt} = 0, \quad e \quad J(t) = \epsilon k \quad (20)$$

2.  $\lim E(t) \rightarrow E_c$  : os dipolos estão sendo orientados e a corrente apresenta seu valor máximo na equação 21, onde  $J_p$  é o valor da densidade de corrente de polarização máxima multiplicado por uma delta de Dirac..

$$J_p \delta(E(t) - E_c) = J(t) - \epsilon k = \frac{dP(t)}{dt} \quad (21)$$

Toda a carga depositada na amostra é compensada pelo chaveamento dos dipolos, sendo igual a:

$$P_r = \lim_{\Delta t_p \rightarrow 0} \frac{J_p \Delta t_p}{2} \quad (22)$$

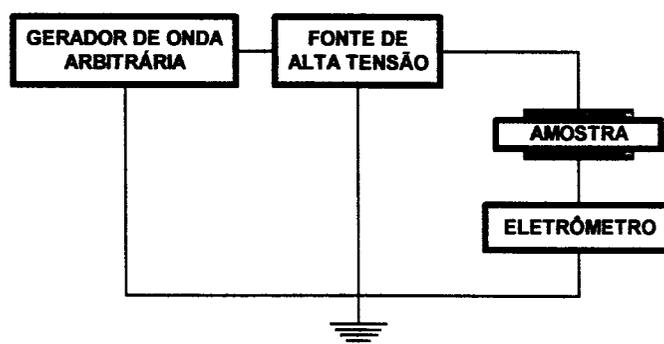
O fator 2 é colocado na Equação 22 pois a curva é obtida a partir de uma amostra reversamente polarizada (reversão de 180°).

3.  $E(t) > E_c$  : processo idêntico à região 1 uma vez que todos os dipolos já estão orientados na direção do campo,  $E$ .

Nas regiões 1 e 3 não há contribuição da orientação dipolar e a densidade de corrente é constante e puramente capacitiva (Equação 20). Se a amostra apresentar corrente de condução elétrica ( $J_c$ ), tem-se o efeito ilustrado curva B na Figura 13, isto é, há um aumento na corrente, que pode ser linear (condução ôhmica) ou uma dependência mais complexa com o campo elétrico.

### 2.7.5. O método de de Sawyer-Tower - Determinação de $E_c$ e $P_r$

O diagrama esquemático do circuito de Sawyer-Tower é mostrado na Figura 14. Ele consiste de uma fonte de alta tensão programável, uma amostra e um eletrômetro para medir a corrente elétrica. O campo elétrico aplicado é uma função contínua que pode ser senoidal ou triangular.



**Figura 14.** Diagrama esquemático do circuito tradicional de Sawyer-Tower para determinação do ciclo histerese

O deslocamento elétrico é diretamente proporcional a integral (eq. 14) da diferença entre densidade de corrente total  $J(t)$  (eq. 11) e a densidade de corrente de condução  $J_C(t)$  em função do tempo. O campo elétrico  $E(t)$  é obtido pelo quociente entre a tensão aplicada aos eletrodos da amostra e a espessura da mesma.

A corrente de condução normalmente pode ser desprezada. Entretanto, quando seu valor é comparável à corrente total, é necessário determinar o seu perfil em função do campo aplicado. Na maioria dos sistemas (e dos dados apresentados na literatura) pode ser aproximado a uma equação de reta e facilmente subtraído. Entretanto, os materiais poliméricos podem apresentar uma dependência mais complicada com o campo.

Construindo-se o gráfico do deslocamento elétrico  $D(t)$ , em função do campo elétrico  $E(t)$ , obtemos então o ciclo de histerese  $D$  versus  $E$ . A determinação de  $P(t)$  é feita subtraindo-se a componente capacitiva da corrente elétrica total medida. É importante destacar que a medida é feita com ciclos contínuos e é difícil determinar qual a contribuição de cada tipo de polarização (ferroelétrica e não ferroelétrica) para a polarização total. Outra dificuldade pertinente é como determinar, com precisão, a contribuição da corrente de condução e o valor da capacidade da amostra.

No Apêndice D é apresentada uma descrição mais detalhada do método de Sawyer-Tower e as equações normalmente utilizadas.

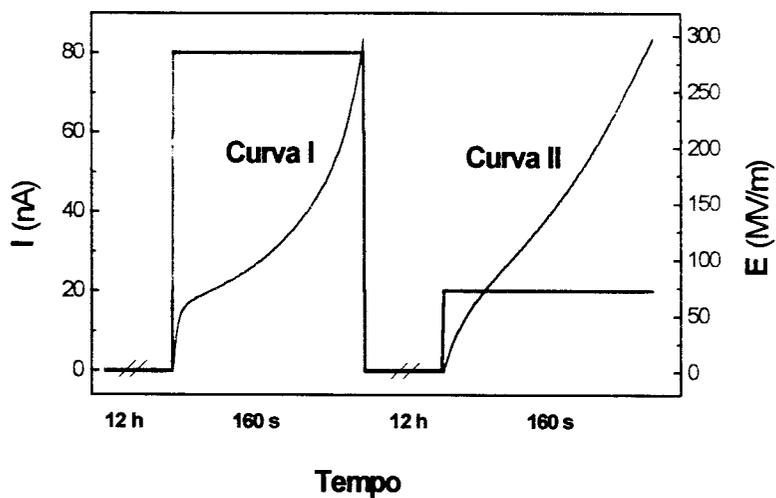
## 2.8. Determinação da Polarização Ferroelétrica e Não Ferroelétrica

### 2.8.1. Introdução

A polarização não ferroelétrica é dependente do tempo. Desta forma, este tipo de polarização depende do processo de polarização (taxa de subida do campo elétrico, campo elétrico máximo, tempo de curto circuito, etc). Nesta seção, descreve-se o procedimento e a forma de análise dos resultados dos métodos aplicados na determinação das polarizações elétricas.

### 2.8.2. O Método de Corrente Constante (CC)

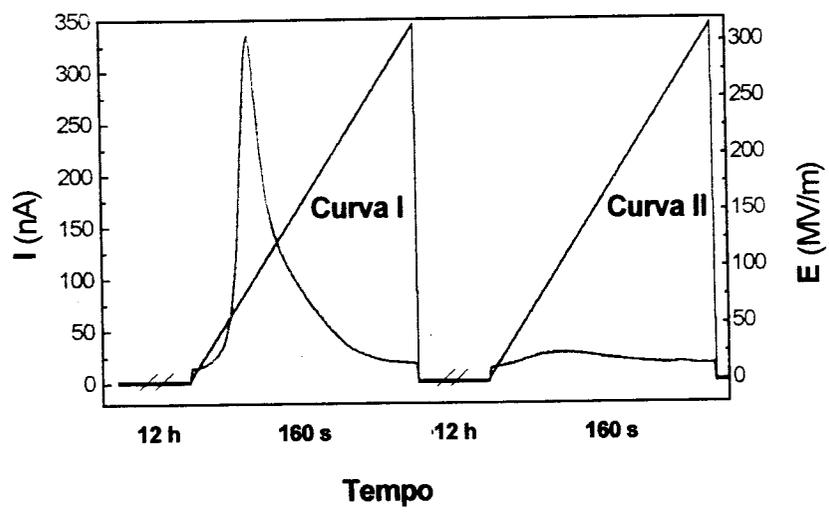
Na Figura 15 é mostrada uma medida típica feita com o método CC em uma amostra de PVDF. Na curva I a amostra sofre um processo de polarização com chaveamento dos dipolos enquanto que na curva II os dipolos (ferroelétricos) já estão orientados. A amostra é polarizada com corrente de mesma polaridade que a curva 1 e entre as curvas a amostra é colocada em curto circuito por um tempo determinado. O resultado obtido independe da polaridade usada. O valor da corrente menor na curva II é para que as duas curvas tenham tempos de polarização semelhantes. O aumento do campo no início da curva I corresponde ao valor da corrente capacitiva, isto é,  $E(t) = (J_0/\epsilon)t$  (com  $\epsilon = 13\epsilon_0$ , normalmente encontrado na literatura) e então a variação do campo diminui aproximando-se de uma constante, atribuída ao chaveamento dipolar, e depois aumenta novamente. O campo na curva II cresce de acordo com a corrente capacitiva, mas está longe de um dielétrico ideal (seção 2.7.3). Isto é um forte indício de que outras formas de polarização não estáveis contribuem para a corrente total.



**Figura 15.** Gráfico de uma medida típica com o método CC em uma amostra de PVDF com 12  $\mu\text{m}$  de espessura e área igual a  $0,78 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

### 2.8.3. Método de Rampa de Tensão (RT)

Na Figura 16 é mostrada uma medida típica feita com o método RT em uma amostra de PVDF. A curva I corresponde ao chaveamento ferroelétrico e a curva II sem chaveamento. Entre as medidas a amostra é mantida em curto por um tempo determinado. Como no método CC, a curva de recarga (curva II) desvia-se de uma constante (corrente capacitiva).



**Figura 16.** Gráfico de uma medida típica com o método RT em uma amostra de PVDF com 12  $\mu\text{m}$  de espessura e área igual a  $0,78 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

## Capítulo 3

### IMPLEMENTAÇÃO DOS SISTEMAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Introdução

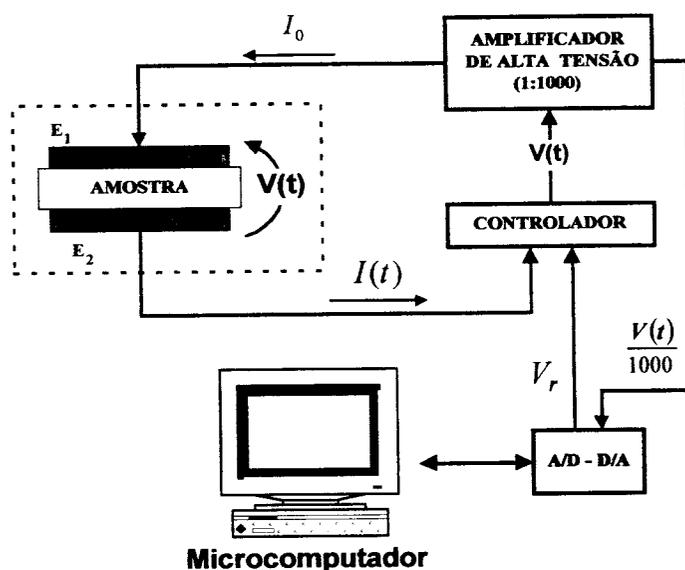
Neste trabalho foram desenvolvidos e implementados três sistemas experimentais, o método CC, o método RT e o método para medida do coeficiente piroelétrico (CP). A condutividade elétrica dos polímeros estudados foi medida utilizando-se a mesma montagem experimental do método RT, com a adaptação dos procedimentos experimentais. Neste capítulo será apresentada uma descrição detalhada dos métodos experimentais, procedimentos e amostras estudadas.

#### 3.2. Implementação do método CC

O sistema experimental foi implementado para controlar, em valor constante, a corrente que atravessa amostras poliméricas em circuito fechado, à temperatura ambiente e em câmara com ambiente de vácuo. A Figura 17 ilustra o diagrama esquemático do sistema experimental, apresentando os módulos do sistema e o fluxo dos sinais. O sistema consiste do *controlador* da corrente que atravessa a amostra, o

*microcomputador* para controle e aquisição de dados através da *placa A/D* e a fonte de alta tensão (operando como *amplificador de alta tensão*).

Os eletrodos da amostra  $E_1$  são ligados à saída da fonte de alta tensão e o eletrodo  $E_2$  a entrada do controlador. A evolução da diferença de potencial é medida utilizando a saída analógica da fonte de alta tensão (1000V/1V).



**Figura 17.** Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado para a medida da evolução temporal do campo elétrico. A linha pontilhada delimita a câmara de vácuo.

O controlador de corrente é o módulo principal do sistema. Ele compara o sinal,  $I(t)$ , que é convertido em um valor de tensão  $U$  por um circuito conversor de corrente/tensão na entrada do controlador. Este valor  $U$  (proporcional a corrente controlada) é comparado ao valor de referência de tensão  $V_r$ , fornecido pelo microcomputador. Para se ter maior precisão possível utilizou-se um amplificador operacional de tecnologia MOSFET, o qual possui uma alta impedância de entrada ( $\approx 1,5 \text{ T}\Omega$ ). A relação de conversão entre a tensão de referência e a corrente que atravessa a amostra é dada 30, 50 ou 100 mV/nA. O controlador é um sistema

automático de controle realimentado. Neste sistema a saída do processo interage diretamente na ação de controle através da realimentação do sinal. (ver Apêndice A).

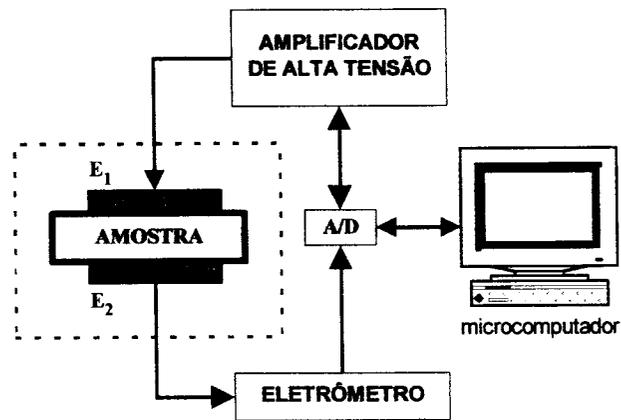
Todo o processo de medida é controlado pelo microcomputador que atua no sistema fornecendo a tensão de referência  $V_R$  e executando a aquisição da tensão aplicada nos eletrodos da amostra. A variável tempo é fornecida pelo temporizador da placa de aquisição de dados, que controla também a transferência de dados adquiridos através da notificação de eventos ao sistema operacional (*Windows 98*). A tensão e o tempo são registrados na tela do computador, em tempo real, e armazenados em arquivo no final da medida. Os arquivos são analisados e a polarização ferroelétrica é calculada no programa *Origin 5.0* da *Microcal Inc.*

### 3.3. Implementação do método RT

O sistema experimental foi implementado para controlar o campo elétrico aplicado aos eletrodos das amostras poliméricas em circuito fechado, à temperatura ambiente e em câmara com ambiente de vácuo. A Figura 18 ilustra o diagrama esquemático do sistema experimental. O sistema consiste de um *microcomputador*, para controle e aquisição de dados através da *placa A/D*, um *amplificador de alta tensão*, um *eletrômetro* e uma *câmara de vácuo*.

Através da saída analógica da placa A/D, uma função de onda (rampa, triangular, senoidal ou arbitrária) é aplicada na entrada da fonte de alta tensão. Esta amplifica o sinal em 1000 vezes e a tensão amplificada é então aplicada no eletrodo  $E_1$  da amostra. A corrente elétrica que circula no circuito é medida pelo eletrômetro. O eletrômetro opera como um conversor corrente/tensão transformando a corrente medida em um sinal de tensão que, a menos de um fator de escala, é diretamente

proporcional à tensão medida. Os valores de tensão de referência, da fonte de alta tensão e do eletrômetro, são adquiridos pela placa A/D e os dados processados pelo microcomputador.



**Figura 18.** Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado do método de Rampas de Tensão (RT).

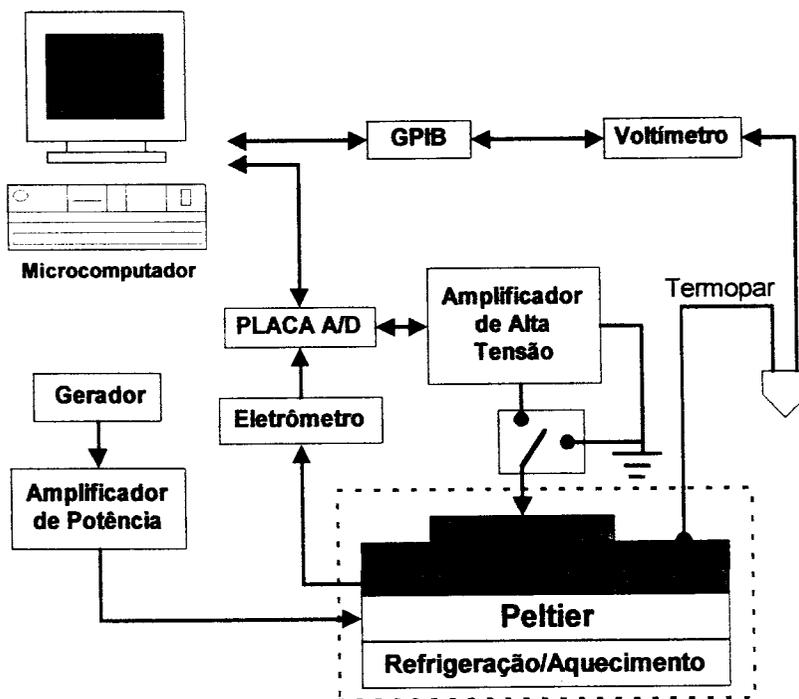
O microcomputador atua no sistema fornecendo o sinal de referência (rampas de tensão) ao amplificador de alta tensão e adquire a corrente elétrica, convertida pelo eletrômetro em um sinal de tensão, proporcional à corrente medida. Para evitar erro na aquisição, a tensão do amplificador de alta tensão é medida e comparada com a tensão de referência. A variável tempo é fornecida pelo temporizador da placa de aquisição de dados. As informações são armazenadas em arquivo e analisadas posteriormente com o programa *Origin 5.0* da *Microcal Inc.*

### 3.4. Implementação do método CP

O sistema experimental foi implementado para controlar a temperatura da amostra e adquirir a corrente piroelétrica gerada em circuito fechado e em câmara com ambiente de vácuo. A Figura 19 ilustra o diagrama esquemático do sistema

experimental. O sistema consiste de um *microcomputador*, para controle e aquisição de dados através da *placa A/D*, um *amplificador de alta tensão*, um *eletrômetro* para a medida da corrente elétrica, uma *câmara de vácuo* e um *sistema de aquecimento/resfriamento* da amostra.

O sistema de aquecimento da amostra é composto de uma célula Peltier com uma das faces conectada ao eletrodo inferior da amostra e a outra face em um bloco de cobre, cuja temperatura é controlada por um banho térmico de aquecimento/refrigeração, externo à câmara de vácuo. Utilizou-se célula Peltier do tipo CP1.4-71-10L (Melcor Eletrônicos). A célula é alimentada por um amplificador de potência (modelo Tectrol 20-03 – fonte de tensão programável), o qual é controlado por um gerador de onda (Keithley-3940) que determina a forma de oscilação da temperatura.



**Figura 19.** Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado para o método de medida do Coeficiente Piroelétrico (CP) com e sem aplicação de campo elétrico.

O amplificador de alta tensão é utilizado quando se mede o coeficiente piroelétrico com aplicação simultânea de campo elétrico na amostra. Seu funcionamento é semelhante ao método RT (seção 3.3).

A temperatura é medida com o auxílio da junção de um termopar (efeito *Seebeck*) colocada sobre a superfície da amostra, fora da área do eletrodo. O sinal do termopar é lido por um voltímetro digital (modelo 195 A, fabricado pela Keithley Instruments). Através do interfaceamento com uma placa GPIB (Keithley), os dados são transferidos para o computador.

Para converter a tensão em temperatura, utilizamos os dados da tabela do termopar tipo T(Cu-Co), fornecida pelo fabricante (Omega Engineering, Inc.). Foi traçada a curva de calibração em milivolts versus temperatura em graus centígrados e após a inversão dos parâmetros, obtêm-se a equação 23, que introduzida no programa de coletas de dados fornece diretamente o valor da temperatura (em graus Celsius).

$$T(^{\circ}C) = \sqrt{25,083 V + 235.333} - 485,1 \quad (V \text{ em volts}) \quad (23)$$

A medida com aplicação simultânea de tensão elétrica nos eletrodos da amostra é semelhante ao método RT, isto é, aplica-se uma rampa de tensão, sem chaveamento elétrico, com a temperatura da amostra mantida constante. Após um tempo de curto circuito suficientemente longo para que todos os processos de relaxação ocorram, aplica-se novamente a rampa de tensão, porém com a temperatura da amostra variando senoidalmente. A diferença entre as correntes medidas nas duas situações é a corrente piroelétrica. Outra forma de medida consiste em manter o campo constante em um valor determinado e então fazer a medida do coeficiente piroelétrico. Este processo é melhor, porém pode ocorrer a ruptura da amostra se a medida for feita sob campo elétrico alto e um tempo de medida longo.

### **3.5. Medida da condutividade**

As amostras, quando submetidas a um campo elétrico, demoram algum tempo até o relaxamento ou orientação completa dos dipolos. A medida de resistividade é baseada na mesma configuração do método de rampas de tensão (Figura 18). O campo elétrico aplicado é mantido constante e a corrente elétrica é medida. Após um tempo suficientemente longo (acima de duas horas) não se percebe mudanças significativas no valor da corrente e esta pode ser considerada constante. Como a resposta da corrente capacitiva e de polarização são aproximadamente nulas, o valor medido é devido somente à corrente de condução. Repetindo-se o procedimento para vários valores de campo, de zero ao campo máximo usado nas medidas, determina-se o valor da condutividade em função do campo. A tensão é ajustada manualmente na fonte TREK, que agora opera no modo fonte. O valor da corrente é registrado da mesma forma que no método RT. Os valores do campo elétrico foram ajustados com intervalos de 41,67 MV/m partindo do valor nulo até o valor máximo. Para maior confiabilidade da medida, foi feito o processo inverso do campo máximo ao campo nulo.

### **3.6. Equipamentos e amostras comuns a todas as técnicas**

#### **3.6.1. O microcomputador**

O microcomputador, através de um programa especializado em *Visual Basic 5.0* (ver Apêndice C) é utilizado para controle de todos sistemas, aquisição de dados e processamento dos sinais. No método CC realiza o controle remoto do chaveamento da saída de alta tensão, gera o sinal de referência para o controlador, e faz a aquisição e processamento dos dados (campo elétrico na amostra). No método RT gera a função

de onda (rampas de tensão ou outra função) para o amplificador de alta tensão e faz a aquisição e processamento dos dados (campo elétrico aplicado e corrente elétrica resultante). No método CP faz a aquisição e processamento dos dados (corrente piroelétrica e temperatura). Quando é feita a medida do coeficiente piroelétrico com campo aplicado, este também é adquirido. O computador também atua como dispositivo de segurança abortando a medida sempre que há a ruptura da amostra. A interação com o sistema de medida é feita através do conversor A/D e de uma interface tipo GPIB. Ambas são controladas via *software* pelo microcomputador. O sistema de controle (programa) é multitarefa e as informações são trocadas com as placas através de interrupções automáticas (através de geração de eventos pela placas) permitindo rapidez e agilidade na aquisição e processamento dos dados. Utilizou-se um microcomputador "Pentium", processando com um "clock" de 166 MHz, com sistema operacional Windows98.

### **3.6.2. Fonte de Alta Tensão**

Utilizou-se neste trabalho a fonte de alta tensão TREK MODEL 610 C, operando no modo "AMPLIFIER", ou seja, esta fonte opera como um amplificador de alta tensão ( $\pm 10\text{kV}$ ). Operando-se a TREK no modo remoto, tem-se um controle liga-desliga comandado diretamente através do microcomputador, a qual ocorre de duas formas diferentes: através da intervenção do usuário (iniciar a aquisição ou parar) ou término forçado da operação, quando a tensão máxima é atingida (método CC, término normal ou ruptura da amostra) ou a corrente máxima é atingida (método RT, quando ocorre ruptura da amostra). A principal característica desta fonte é a capacidade de operar em modo bipolar automaticamente.

### 3.6.3. Placa Processadora de Sinais e a Interface GPIB.

Os sinais elétricos utilizados no sistema experimental exprimem quantidades de um fenômeno elétrico. Os sinais que caracterizam estes fenômenos são sinais analógicos. Os sinais digitais, diferentes dos analógicos, não expressam diretamente os fenômenos elétricos, mas valores discretizados através dos sinais analógicos. Para realizar a conversão destes sinais analógicos em digitais utilizamos um conversor A/D (Analógico-Digital).

Utilizou-se uma placa multifuncional A/D e D/A, modelo Lab PC+, National Instruments (<http://www.natinst.com>), a qual é acoplada ao barramento ("slots") do microcomputador. Através desta placa conversora, o microcomputador pode adquirir os dados de tensão elétrica dos dispositivos conectados a ela. A placa possui quatro canais Analógico-Digitais de 12 bits e dois conversores Digital-Analógico de 12 bits, além de um amplificador de instrumentação (entrada analógica) de ganhos iguais a 1, 2, 5, 50, 100 e dois temporizadores independentes, para aquisição de dados.

Ela opera por interrupção de *hardware* e *software* e possui memória interna para armazenamento de dados. Estas características permitiram a elaboração de um programa que responde a geração de eventos pela placa e transferência automática de informações. Desta forma, pôde-se adquirir grandes quantidades de dados e processamento de sinais sem prejuízo ao processo de multitarefas do sistema operacional.

No método CC a placa é utilizada para enviar os sinais de referência ao controlador de corrente, o sinal de disparo que permite ligar remotamente a fonte de alta tensão e adquirir a tensão de referência do sinal gerado por esta fonte.

No método RT a placa é utilizada para gerar a função de onda para a fonte de alta tensão e adquirir as tensões de referência da fonte de alta tensão e do eletrômetro.

No método CP a placa é utilizada para adquirir a corrente do eletrômetro. Quando este sistema é utilizado com aplicação simultânea de tensão na amostra, adquire também a tensão de referência da fonte de alta tensão.

A interface GPIB ("General Protocol Interface Board") é utilizada para controle e aquisição de dados do Multímetro Keithley (modelo 195A). Utilizou-se uma placa GPIB da Keithley Instruments, conectada diretamente ao barramento ("slot") do microcomputador.

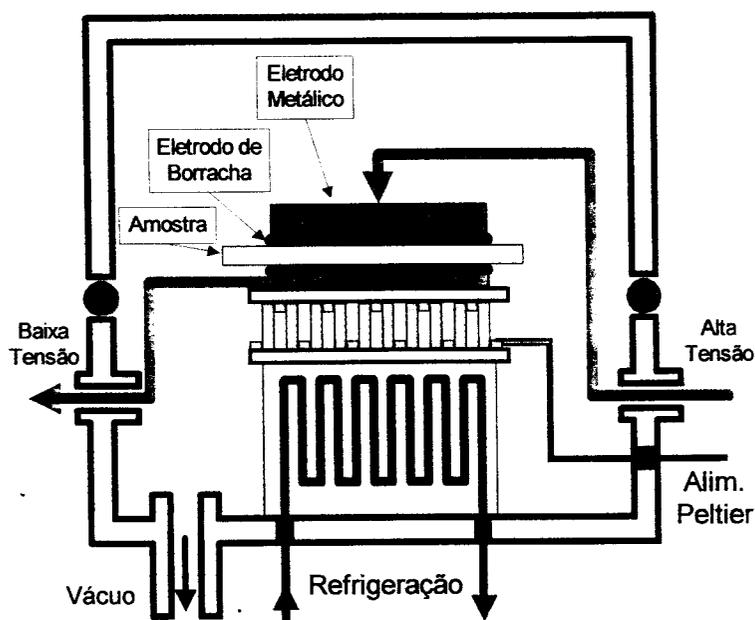
A programação para controle da placa AD/DA e GPIB foi feita com a linguagem de programação *Microsoft Visual Basic* 5.0. Os sistemas desenvolvidos permitem o controle do experimento em multitarefa e interfaceamento com o usuário no padrão do sistema operacional, *Microsoft Windows 95/98* (ver Apêndice C).

#### **3.6.4. Câmara de Vácuo e Conexões Elétricas**

As medidas foram realizadas em ambiente de vácuo ( $\approx 10^{-6}$  torr). Estudos anteriores realizados no "Grupo de Polímeros" do IFSC-USP, evidenciaram que a condutividade de amostras de PVDF diminui com a redução da umidade relativa<sup>17,31,50</sup> da câmara através de um ambiente de ar superseco. Entretanto, a condutividade do PVDF, em ambiente de vácuo, é muito menor (como será demonstrado no próximo capítulo) e, desta forma, a contribuição da condução pode ser desprezada. O PVF apresenta condutividade elétrica razoável, maior que o PVDF e não pôde ser desprezada em algumas medidas.

Utilizaram-se a câmara de vácuo mostrada na Figura 20. A amostra é colocada entre dois eletrodos circulares de borracha condutora concêntricos. Sob estes eletrodos é colocado um segundo eletrodo de latão, com mesmo diâmetro da borracha. Todo o conjunto é colocado sobre uma base. No método CP, a base da Figura 20 é uma fonte de calor com temperatura controlada. A fonte consiste de uma célula “Peltier”, com uma das faces colada ao eletrodo inferior da amostra e a outra face em um bloco de cobre, cuja temperatura é controlada com um banho térmico externo (através da circulação de um líquido como água, glicerina, óleo, nitrogênio líquido, etc., com temperatura controlada).

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (vácuo primário) e uma bomba difusora (alto vácuo).



**Figura 20.** Diagrama esquemático da câmara de vácuo mostrando as conexões elétricas da amostra, as conexões para a realização de vácuo, para refrigeração do bloco de cobre e alimentação da célula “Peltier”.

### 3.6.5. Amostras

Utilizou-se amostras de PVDF  $\beta$  com 12  $\mu\text{m}$  de espessura, estirada biaxialmente, adquiridas da Kureha Chemical Industry Company<sup>90</sup>. A cristalinidade é de aproximadamente 42%, e a razão entre as fases  $\beta$  e  $\alpha$  é de 45% (dados obtidos de amostras virgens).

As amostras de PVF são da *Goodfellow* (<http://www.goodfellow.com>), com espessura de 25  $\mu\text{m}$ .

As amostras do copolímero P(VDF-TrFE) 70/30 e da blenda P(VDF-TrFE)-PMMA 50/50, com 10% em peso de PMMA, foram fornecidas pelo Prof. MOREIRA, R. L. do Departamento de Física da UFMG. As amostras foram sintetizadas em solução e posteriormente prensadas para obtenção dos filmes, portanto com espessura variável em torno de 30  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, foram obtidas no laboratório de química do grupo de polímeros prof. "Bernhard Gross".

O filme foi montado sobre bastidor de 40 mm de diâmetro para manter a amostra esticada durante o processo de polarização e para facilitar a colocação dos eletrodos de borracha condutora (resistividade aproximada de  $10^7 \Omega\text{m}$ ). Os eletrodos são colocados em ambas as faces da amostra, com áreas coincidentes (aproximadamente  $0,79 \times 10^{-4} \text{m}^2$ ). A colocação dos eletrodos de borracha requer alguns cuidados para evitar a presença de bolhas de ar entre a superfície da amostra e a borracha. As bolhas são uma fonte de descargas elétricas (ruídos) e que acabam provocando a ruptura dielétrica das amostras. As amostras são colocadas na câmara de vácuo onde permanecem por várias horas sob alto vácuo, antes de se iniciar o processo de polarização.

## Capítulo 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS - DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais para as amostras de PVDF, PVF, P(VDF-TrFE) e P(VDF-TrFE)-PMMA obtidos com o métodos CC, RT e CP. Pretende-se discutir as limitações dos métodos e a natureza das polarizações envolvidas, obter a polarização ferroelétrica estável e estudar a polarização que relaxa no tempo e sua dependência com o campo elétrico.

#### 4.1. Condutividade

A condutividade é de fundamental importância na determinação das diversas formas de polarização elétrica, tanto nas aproximações e restrições feitas nas equações utilizadas (ver seções 2.7.3, 2.7.4, 4.4.1 e 4.4.2), quanto na qualidade dos dados experimentais medidos. Quanto maior a condução, maior a dificuldade para separar as componentes da corrente elétrica devido às polarizações ferroelétricas e não ferroelétricas.

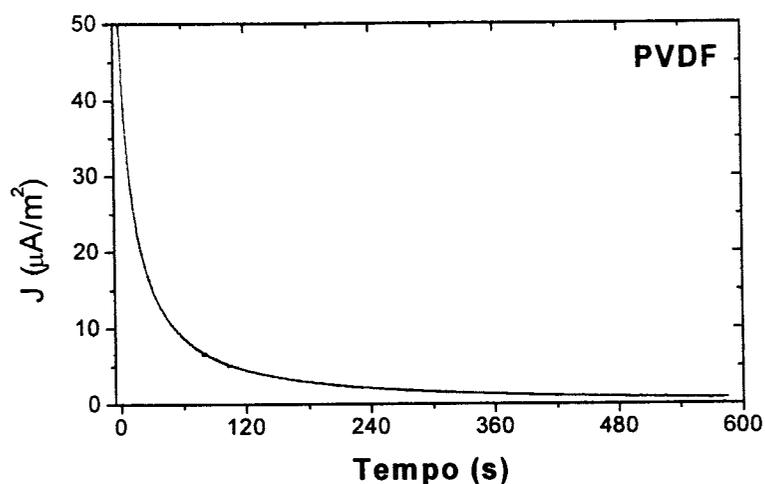
A condutividade elétrica foi obtida segundo o procedimento descrito na seção 3.5 para duas amostras em condições contrastantes, o PVDF, com condutividade

desprezível (quando comparado às correntes de carga ou recarga), e o PVF, que apresenta condutividade elétrica considerável. Na Figura 21 é apresentada uma medida típica de corrente elétrica em PVDF. A amostra, previamente polarizada, foi submetida a uma tensão constante de 500 V. A forma da curva demonstra que há uma corrente transiente típica em dielétricos. O transiente, após a aplicação ou remoção do campo elétrico (“degrau de tensão”), consiste em uma corrente de decaimento que ajusta-se aproximadamente à lei de potências de Curie-von Schweidler<sup>60</sup>,  $I(t) = I_0 t^{-n}$  ( $n < 1$ ). Na maioria dos casos, o transiente da corrente de carga e descarga obedece ao princípio de superposição<sup>31,34,61</sup>. A medida do transiente da corrente ou a medida de perda dielétrica fornece, em muitos casos, uma larga distribuição de tempos de relaxação<sup>8,60,89</sup>, associada à orientação dipolar. Em alguns casos (como o polietileno), pode-se obter alguma informação sobre injeção de cargas espaciais<sup>31,60</sup>.

Os dipolos responsáveis pela polarização ferroelétrica estável, dos materiais utilizados, foram orientados durante o período de pré-polarização, portanto, a contribuição para a corrente de decaimento (Figura 21) deve-se aos dipolos que relaxam quando o campo é removido. Essa relaxação (ou orientação) não é instantânea e o equilíbrio ocorre somente após algumas horas. O decaimento obedece à lei de potências de Curie-von Schweidler, com  $n \cong 0,8$ , com uma queda acentuada no início (correspondendo a maior parte da relaxação da corrente) e uma queda mais lenta após alguns minutos.

FARIA et al, 1992, estudaram estes processos de relaxação através da aplicação de degrau de tensão em amostras de PVDF  $\alpha$ , variando dois parâmetros, o grau de umidade das amostras e o campo elétrico máximo aplicado. Concluíram que existe um "excesso de cargas" atribuído à dissociação de moléculas de água (e formação de íons, com campo aplicado). Quando o campo elétrico máximo foi aumentado, houve um

acrécimo do excesso de cargas. Quando as medidas foram realizadas em vácuo, houve também o aparecimento do excesso de cargas, atribuído às moléculas de água residuais na amostra. Os campos aplicados, entretanto, são baixos quando comparados aos campos aplicados neste trabalho, mas suficientemente altos para que houvesse a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\delta$ . Saliente-se que as amostras de PVDF  $\alpha$  tem condutividade elétrica alta o que justifica as conclusões dos autores. As amostras de PVDF  $\beta$  apresentam baixa condutividade, logo os efeitos de relaxação não podem ser atribuídos somente a efeitos de condução ou cargas espaciais.



**Figura 21.** Densidade de corrente de uma amostra de PVDF submetida a tensão constante de 500 V.

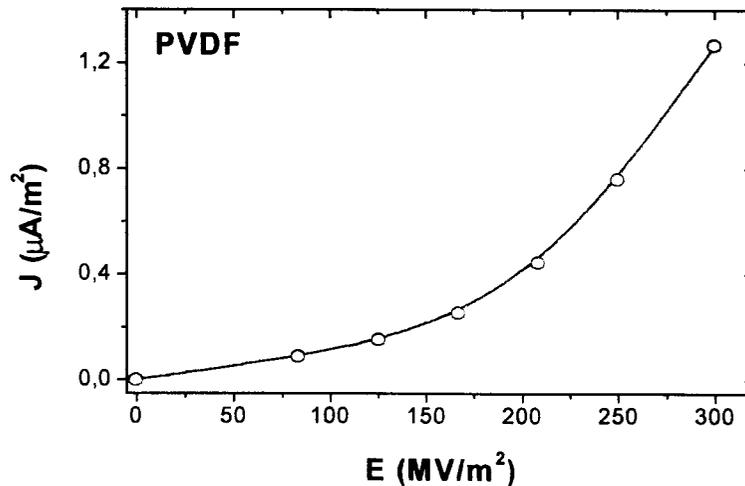
Nas figuras 22 e 24 são apresentadas as medidas da densidade de corrente de condução, no estado estacionário, em função do campo elétrico, para o PVDF e o PVF. Observa-se que a relação entre a densidade de corrente de condução e o campo elétrico não é linear (a linearidade é típica da condução ôhmica) e há a dependência da condutividade com o campo elétrico aplicado. Este tipo de condutividade é muito comum em materiais poliméricos e existem vários modelos que podem ser associados a esta condutividade, como o modelo de Poole-Frenkel<sup>57</sup> e o modelo de Adamec-

Calderwood<sup>89</sup>. Devido à melhor concordância dos dados experimentais com o modelo de Poole-Frenkel, somente este será explorado.

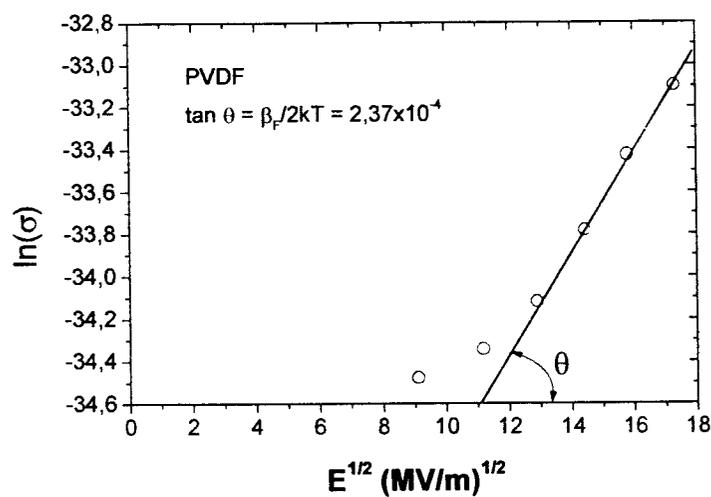
O modelo de Poole-Frenkel está associado à formação do par elétron-doador e é freqüentemente utilizado para campos elétricos elevados. A expressão para a condutividade é,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\phi_F - \beta_F E^{1/2}}{2kT}\right) \quad (24)$$

onde  $\sigma_0$  é uma constante,  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23}$  J/K),  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $\phi_F$  é a energia de ionização do doador (sem campo aplicado) e  $\beta_F$  o coeficiente de Frenkel, cujo valor é dado por  $\beta_F = (q^3/\pi\epsilon_0\epsilon)^{1/2}$ . O valor de  $\beta_F$ , obtido do ajuste dos valores experimentais a curva teórica, fornece o valor da constante dielétrica  $\epsilon$ .



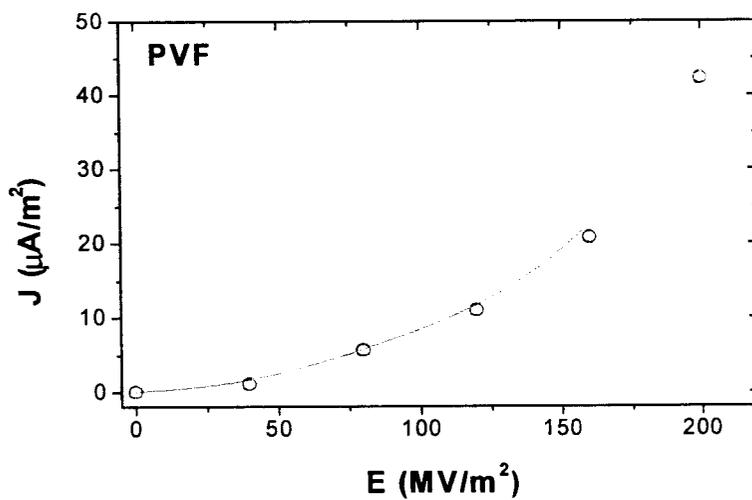
**Figura 22.** Densidade de corrente de condução elétrica para amostras de PVDF (em ambiente de vácuo) em função do campo elétrico aplicado.



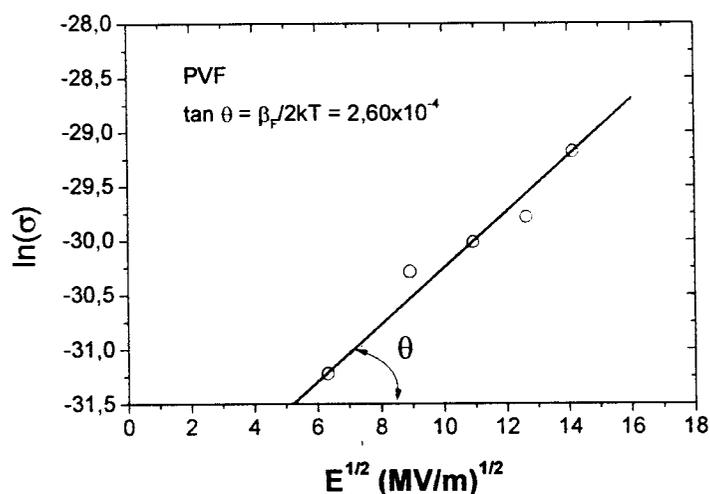
**Figura 23.** Ajuste dos dados de condutividade do PVDF ao modelo de Poole-Frenkel.

A inclinação da curva fornece  $\epsilon = 38 \epsilon_0$ .

O ajuste dos dados experimentais do PVDF (Figura 23) forneceu valores muito acima do valor esperado da constante dielétrica ( $\epsilon = 38 \epsilon_0$ ). Este valor está muito acima do valor encontrado na literatura,  $\epsilon = 13 \epsilon_0$ . O ajuste é melhor em campos altos. Isto já havia sido registrado por DAS-GUPTA<sup>21</sup>, 1980, em amostras de PVDF  $\alpha$  e PVDF  $\beta$ . Em campo baixos, a condutividade se aproxima à condução ôhmica.



**Figura 24.** Densidade de corrente de condução elétrica para amostras de PVF (em ambiente de vácuo) em função do campo elétrico aplicado.



**Figura 25.** Ajuste dos dados de condutividade do PVF ao modelo de Poole-Frenkel. A inclinação da curva fornece  $\epsilon = 31 \epsilon_0$ .

O ajuste dos dados experimentais de condutividade para o PVF (Figura 25), pelo modelo de Poole-Frenkel, forneceu valores da constante dielétrica ( $\epsilon = 31 \epsilon_0$ ) maiores que os encontrados na literatura ( $\epsilon = 8 \epsilon_0$ ). Embora o valor esteja acima do esperado, os dados estão bem ajustados à curva teórica.

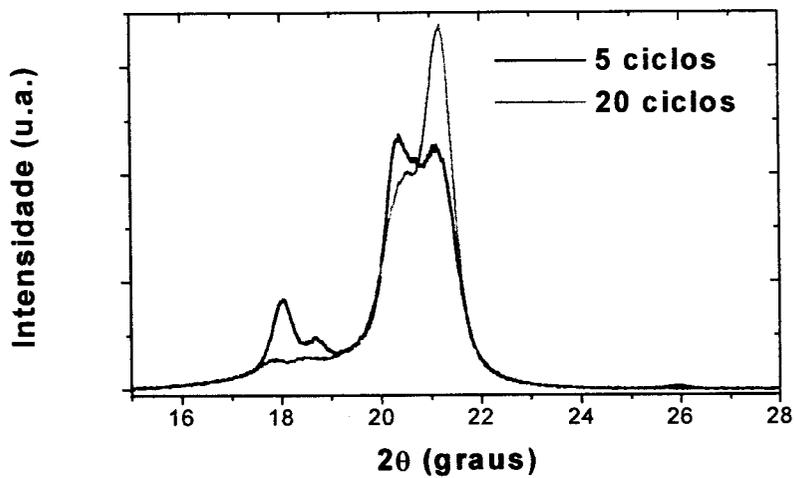
O valor da condutividade obtida para o PVDF, em campos pequenos ( $< 50 \text{ MV/m}$ ), é da ordem de  $1,2 \times 10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$  e, para o PVF, da ordem de  $7 \times 10^{-14} \text{ S.m}^{-1}$ , obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de condução ôhmica ( $J = \sigma E$ ,  $\sigma = \text{constante}$ ). O valor máximo da condutividade, para o campo elétrico de  $300 \text{ MV/m}$ , é de  $4 \times 10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$ , para o PVDF, e de  $2 \times 10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$  para o PVF, isto é, houve um aumento de 4 vezes para o PVDF e de 10 vezes para o PVF em relação à condutividade em campos elétricos baixos. Estes valores poderiam ser ainda menores se as amostras fossem mantidas sob campo elétrico aplicado por vários dias. Isto não é possível, pois ocorre a ruptura dielétrica das amostras.

Para o cálculo da polarização elétrica, os valores de corrente de condução obtidos para o PVDF demonstram que estes são desprezíveis sob ambiente de vácuo.

Isto pode ser verificado comparando-se a densidade carga devido à corrente de condução, menor que  $0,08 \text{ mC/m}^2$  ( $0,4 \text{ }\mu\text{A/m}^2 =$  valor médio da densidade de corrente de condução da Figura 22, durante 200 s) com a densidade de carga típica da polarização de uma amostra sem chaveamento ferroelétrico à corrente constante é  $50 \text{ mC/m}^2$  (método de CC à corrente de 80 nA). A densidade da carga de condução é aproximadamente 600 vezes menor (menor que 0.2 %) que a densidade de carga de polarização e, portanto, está dentro do erro experimental e pode ser desprezada. Os copolímeros de P(VDF-TrFE) e as blendas de P(VDF-TrFE)-PMMA apresentam condutividade um pouco maior que o PVDF, mas permite a utilização de ambos os métodos, CC e RT. A condutividade do PVF é muito alta, quando comparada às correntes de polarização. A densidade de carga típica do PVF, com polarização sem chaveamento ferroelétrico à corrente constante, é  $\cong 70 \text{ mC/m}^2$  (método CC à corrente de 80 nA) e, considerando-se que a integração foi feita sem descontar a condução, pode-se dizer que é da ordem de  $50 \text{ mC/m}^2$ , como no PVDF (pois o valor da constante dielétrica do PVF = 8 é próximo do PVDF = 12). A densidade de corrente de condução média é de  $\cong 13 \text{ }\mu\text{A/m}^2$  (Figura 24), correspondendo à densidade de carga de  $2.6 \text{ mC/m}^2$ , isto é, aproximadamente 20 vezes ( $\cong 5\%$ ) menor que a densidade de carga do processo de polarização sem chaveamento (em 200 s), ou erros 25 vezes maiores que o PVDF, principalmente no cálculo da polarização ferroelétrica com o método CC. A corrente de condução, neste caso não pode ser desprezada. Com o método RT foi possível obter a polarização ferroelétrica (Figura 44), embora não se possa fazer mais considerações sobre a natureza de todas as correntes de polarização, pois o processo consiste na subtração direta das correntes de carga e recarga.

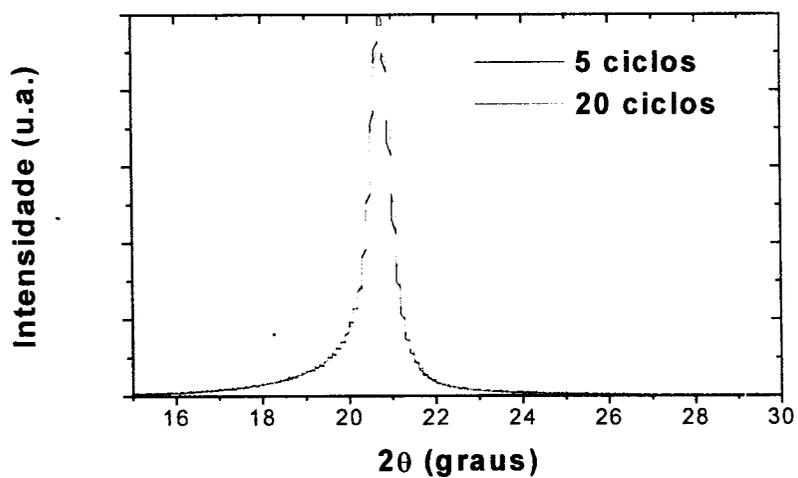
## 4.2. Raios-X

Na figura Figura 26 é apresentado um difratograma de raios-x de amostras de PVDF para duas situações distintas, amostras com 5 ciclos e com mais de 20 ciclos de polarização. Um ciclo com o método RT corresponde a seqüência de dois processos de carga com polaridades invertidas. A escolha destas situações está relacionado à conversão das fases  $\alpha \rightarrow \delta \rightarrow \beta$  do PVDF (ver seção 2.1), que ocorre sob ação de campos altos (acima de 300 MV/m), isto é, dentro do intervalo de campos elétricos adotados nas medidas experimentais. Após 5 ciclos, percebe-se a repetibilidade do perfil da curva da corrente obtida no método RT, embora haja um aumento do pico relacionado com a orientação dipolar (chaveamento ferroelétrico) a medida que se faz um novo ciclo. A partir do vigésimo ciclo, há a saturação e o perfil da curva de corrente permanece o mesmo nos ciclos seguintes. Os campos elétricos máximos atingidos foram da ordem de 350 MV/m e o tempo de polarização da ordem de 600 s. As amostras com 5 ciclos possuem fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ , enquanto que nas amostras com 20 ciclos houve uma diminuição da fase  $\alpha$  com conseqüente aumento das fases  $\delta$  e  $\beta$ <sup>18,76</sup>. Isto pode ser verificado através da evolução dos picos de difração 1, 2 e 3, correspondem a 18, 18,5 e 20,5 graus ( $2\theta$ ) e referem-se à fase  $\alpha$  enquanto que o quarto pico, a 21 graus, refere-se à fase  $\beta$ <sup>66</sup>. Considerando-se a área relativa sob cada pico, houve a diminuição dos primeiros picos, embora não seja evidente no terceiro pico, enquanto que houve um aumento no pico 4 (em 20%), referente à fase  $\beta$ . O cálculo da área integrada relativa de cada pico foi realizado ajustando-se múltiplas curvas do tipo “lorentzianas” (uma para cada pico), simultaneamente, e dividindo-se a área integrada de cada curva ajustada pela soma das áreas de todas as curvas.



**Figura 26.** Difratoograma de raios-X de amostras de PVDF biaxialmente estiradas e polarizadas com método RT com campos máximos de 300 MV/m.

Para comparação com o PVDF, o mesmo procedimento foi adotado para o PVF (Figura 27). Não se verificaram mudanças significativas na intensidade integrada do pico, que foram comprovadas pela saturação da corrente medida já nos ciclos iniciais. Portanto, há necessidade de se polarizar somente o PVDF, por vários ciclos, para se obter a saturação da polarização.



**Figura 27.** Difratoograma de raios-X de amostras de PVF polarizadas com método RT com campos máximos de 300 MV/m (espessura de 25  $\mu\text{m}$ ).

### 4.3. Determinação da polarização ferroelétrica

Assumindo-se que somente a polarização elétrica instantânea (capacitiva) e a polarização ferroelétrica contribuem para a densidade de corrente total, a partir da equação 11 tem-se a variação da polarização, em um dielétrico plano, com condução elétrica desprezível ( $J_c(t) \cong 0$ ),

$$\Delta P(E) = \int_0^t J(t) dt - \epsilon E(t) \quad (25)$$

O campo elétrico é também função do tempo, então a variação da polarização pode ser escrita em função do campo elétrico,  $\Delta P(E)$ . Se o índice 1 indicar a carga da amostra (com chaveamento) e 2 a recarga (sem chaveamento) tem-se  $\Delta P_1(E_1)$  e  $\Delta P_2(E_2)$ , que são facilmente calculados usando a equação 25. A polarização ferroelétrica pode ser então obtida com a equação 25, onde os valores da variação da polarização para a carga e a recarga são tomados para o mesmo valor de  $E$ .

$$\Delta P_F(E) = \Delta P_1(E) - \Delta P_2(E) \quad (26)$$

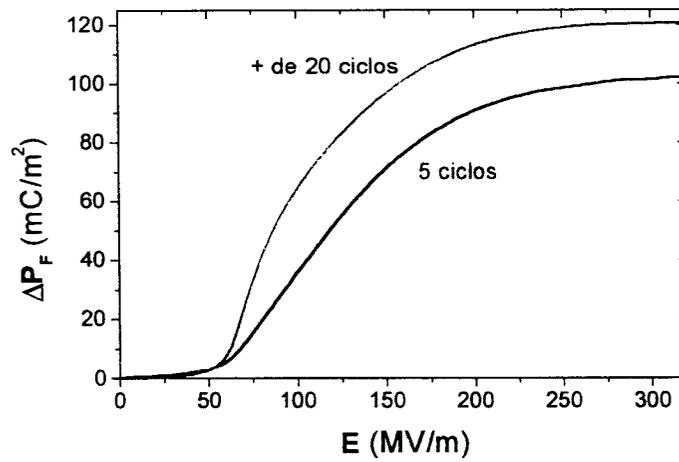
Estas equações são válidas para ambos os métodos. No método CC é necessário fazer uma interpolação de pontos em  $\Delta P(E)_1$  e  $\Delta P(E)_2$  para que possuam o mesmo número de pontos experimentais e a subtração seja direta.

No método RT uma simplificação importante ocorre com o segundo termo da equação 25, pois a variação do campo elétrico é a mesma na carga e recarga e, se o valor de  $\epsilon$  é constante,  $\Delta P(E)$  independe do valor da constante dielétrica. No método CC, a simplificação ocorre no primeiro termo da equação 25, isto é,  $J(t) = J_0 = \text{constante}$ , e pode ser retirado da integral.

A equação 26 fornece a polarização da amostra já descontando os efeitos de polarizações instantâneas que relaxam após o campo aplicado ser removido. Entretanto, polarizações que possuem um tempo de relaxação da mesma ordem de grandeza do tempo de medida ou maior, serão subtraídos do valor final de  $\Delta P(E)$  somente se a medida for feita com tempo de curto circuito, antes da carga e entre a carga e recarga, suficientemente longo para que haja a relaxação dos dipolos. Então, pode-se chamar a polarização  $\Delta P(E)$  de polarização ferroelétrica estável  $\Delta P_F(E)$ .

Na Figura 28 é apresentada a polarização ferroelétrica estável do PVDF. de O tempo de curto circuito antes da carga e entre a carga e recarga foi de 12 horas e a taxa de subida do campo elétrico foi de  $0,53 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . As amostras possuem percentagem diferente de fase  $\beta$ . A polarização remanescente,  $\Delta P_F/2$ , de  $50 \text{ mC}/\text{m}^2$  é de uma amostra com 5 ciclos e de  $60 \text{ mC}/\text{m}^2$  de uma amostra com 20 ciclos. O chaveamento foi feito seqüencialmente, sem curto circuito, invertendo-se a polaridade da corrente (método CC) ou da rampa de tensão (método RT), em relação ao processo de polarização anterior. Os campos elétricos máximos atingidos foram da ordem de  $320 \text{ MV}/\text{m}$  e o tempo de polarização da ordem de  $600 \text{ s}$ . A amostra com 5 ciclos possui fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ , enquanto que na outra houve uma diminuição da fase  $\alpha$  com conseqüente aumento da fase  $\beta$  (ver os resultados de difratometria de raios-x e da medida do coeficiente piroelétrico, seções 4.2 e 4.6).

Esta medida é uma das aplicações dos métodos CC e RT, isto é, determinar a polarização ferroelétrica estável.



**Figura 28.** Variação da polarização ferroelétrica estável de amostras de PVDF com porcentagens diferentes de fase  $\beta$ .

#### 4.4. Interpretação da polarização

A polarização elétrica pode ser dividida em duas componentes principais, a polarização ferroelétrica  $P_F$  e não ferroelétrica  $P_{NF}$ . A polarização ferroelétrica, em nossos experimentos, pode ser considerada instantânea, pois o campo elétrico varia lentamente.

A polarização não ferroelétrica pode conter uma componente instantânea,  $P_i$ , uma orientacional,  $P_o$ , levando em geral a efeitos hereditários<sup>34</sup>. A contribuição do vácuo  $\epsilon_0 E$  para o deslocamento elétrico  $D$  está incluída na componente instantânea da polarização  $P_i$ . O deslocamento elétrico (equação 10) pode ser escrito como,

$$\Delta D = P_{NF} + \Delta P_F = P_i(t) + P_o(t) + \Delta P_F(t) \quad (27)$$

onde  $\Delta P_F$  é a variação da polarização ferroelétrica. Nos métodos CC e RT os valores iniciais de  $P_i$  e  $P_o$  são nulos e a polarização ferroelétrica é chaveada previamente com polaridade invertida. A equação 27, combinada com a equação 11, fornece,

$$J(t) = \frac{dP_{NF}}{dt} + \frac{d\Delta P_F}{dt} \quad (28)$$

A partir da equação 28, far-se-á duas considerações distintas quanto à natureza das polarizações que contribuem para a densidade de corrente total  $J(t)$ , efeitos hereditários e não hereditários (polarização ferroelétrica dependente do tempo).

#### 4.4.1. Efeitos hereditários

Os efeitos da hereditariedade são dependentes somente do tempo. Quando um campo unitário é aplicado em uma amostra, a corrente de carregamento da amostra, além da componente instantânea, terá uma contribuição devido à orientação de dipolar. Se existir um tempo intrínseco, necessário à orientação completa dos dipolos (ou relaxação, se o campo for removido), pode-se definir uma função relaxação.

Suponha-se que depois da carga da amostra com chaveamento dos dipolos, a amostra foi colocada em curto circuito por um longo tempo e então recarregada com uma corrente de mesma polaridade daquela utilizada no chaveamento. Neste caso, somente a polarização instantânea e a polarização dependente do tempo deveriam contribuir para a corrente de polarização total e a equação 28 será rescrita na forma:

$$J(t) = \frac{dP_{NF}}{dt} + \frac{dP_i(t)}{dt} + \frac{dP_0(t)}{dt} \quad (29)$$

A equação dependente do tempo obedece o princípio de superposição<sup>19, 49</sup>, dado pela equação 30, que é a corrente de relaxação integrada sobre a história elétrica da amostra ( $\tau \leq t$ ).  $\varphi(t)$  é a função relaxação ou função de decaimento com o tempo, para um degrau de tensão de valor unitário [ $\varphi(t \rightarrow \infty) = 0$ ], e normalmente tem a forma de uma exponencial decrescente ou na forma de  $t^{-n}$  (com  $n \leq 1$ ), ou ainda possuir uma soma de tais funções, com tempos de relaxação diferentes.

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \int_0^t \frac{dE(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau \quad (30)$$

Mudando a variável de integração para  $u = t - \tau$ , a equação 30 pode ser reescrita como:

$$\int_0^t \frac{dE(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau = \int_0^t \frac{dE(t-u)}{du} \varphi(u) du \quad (31)$$

e para pequenos valores de  $u$ :

$$\frac{dE(t-u)}{du} \cong \frac{dE(t)}{dt} - u \frac{d^2E(t)}{dt^2} + \dots \quad (32)$$

A expansão da equação 32, considerando somente os termos de primeira ordem, combinada com a equação 31, resulta:

$$\int_0^t \frac{dE(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau \cong \frac{dE(t)}{dt} \int_0^t \varphi(u) du \quad (33)$$

A componente instantânea é  $P_i = \epsilon E$ , onde  $\epsilon = \kappa \epsilon_0$  ( $\kappa$  é a constante dielétrica relativa).

A integral do lado direito da equação 33 é uma função do tempo e pode ser representada por  $\phi(t)$ . A equação 29, na ausência de polarização ferroelétrica (carga sem chaveamento ferroelétrico), pode ser escrita:

$$J(t) = [\epsilon + \phi(t)] \frac{dE(t)}{dt} \quad (34)$$

Entretanto, se os efeitos da polarização hereditária estiverem presentes no experimento de recarga, o gráfico de  $J(t)/(dE/dt)$  versus o tempo leva a uma função universal, isto é, a função não depende da forma como o campo é aplicado,

$$\phi(t) = J(t) \left[ \frac{dE(t)}{dt} \right]^{-1} - \epsilon \quad (35)$$

Se esta condição é verdadeira, pode ser demonstrado<sup>70</sup> que a polarização ferroelétrica pode ser determinada por:

$$\Delta P_F = \int_0^t \left( J_2(t) - J_1(t) \frac{dE_1(t)}{dE_2(t)} \right) dt \quad (36)$$

onde os índices 1 e 2 representam dois experimentos de recarga ou uma de carga e outra de recarga.  $dE_1(t)$  e  $dE_2(t)$  são os incrementos diferenciais em relação à variável tempo comum nos dois experimentos correspondendo às correntes  $J_1(t)$  e  $J_2(t)$ . A equação não depende explicitamente da constante dielétrica  $\epsilon$  e da espessura da amostra.

No método CC, as densidades de corrente  $J_1$  e  $J_2$  podem ser substituídos pêlos respectivos valores constantes e retirados da integral da equação 36. Neste caso, a equação reduz-se a,

$$\Delta P_F(t) = J_2 t - J_1 \int_0^t \frac{dE_1(t)}{dE_2(t)} dt \quad (37)$$

No método RT, a simplificação na equação 36 está na razão entre os incrementos diferenciais de tensão, que é igual a 1, isto é, no método RT a contribuição de efeitos hereditários (integral de  $\varphi(u)$  na equação 33) é idêntica para experimentos com a mesma taxa de subida do campo elétrico (carga e recarga, por exemplo). A equação reduz-se a,

$$\Delta P_F(t) = \int_0^t [J_2(t) - J_1(t)] dt \quad (38)$$

#### 4.4.2. Efeitos não hereditários

A segunda possibilidade é que a polarização no experimento de recarga é devido a efeitos não hereditários, ou efeitos ferroelétricos devido à forma semelhante com a polarização ferroelétrica estável. Se esta polarização é dependente do tempo e implicitamente dependente do campo elétrico, tem-se que para o tempo de curto circuito parte da polarização ferroelétrica se extingue e reaparece quando a amostra é novamente polarizada. Se a polarização  $P_0 = 0$  e  $P_{NF} = P_i = \epsilon E$ , da equação 28, tem-se:

$$J(E(t)) = \left( \epsilon + \frac{d\Delta P_F(E)}{dE} \right) \frac{dE(t)}{dt} \quad (39)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $E(t)$  é o campo elétrico aplicado. Esta equação pode ser reescrita,

$$\frac{d\Delta P_F(E)}{dE} = J(E(t)) \left[ \frac{dE(t)}{dt} \right]^{-1} - \epsilon \quad (40)$$

Note que a Equação 40 é bastante semelhante à Equação 35, mas o termo do lado esquerdo é escrito em função do campo elétrico, logo o lado direito da equação será também escrito em função do campo elétrico e a validade e universalidade desta expressão será testada.

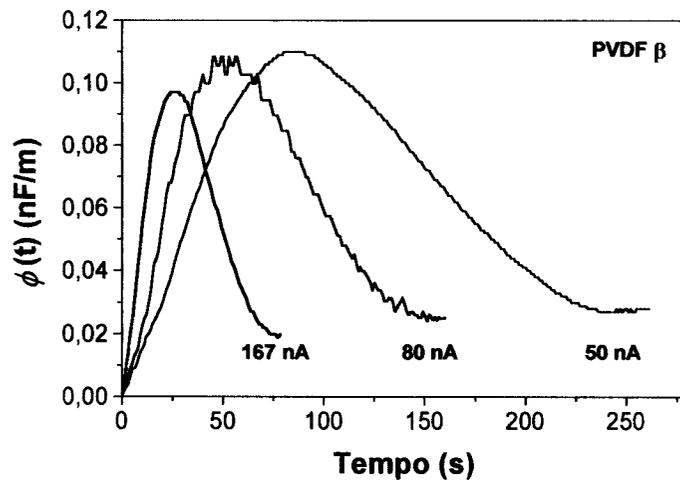
#### 4.5. Interpretação da polarização do PVDF

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de recarga para três correntes, 50, 80 e 167 nA, com o método CC. Na Figura 30, são apresentadas as medidas obtidas com as mesmas amostras com o método RT. A taxa de subida do campo elétrico foi calculada

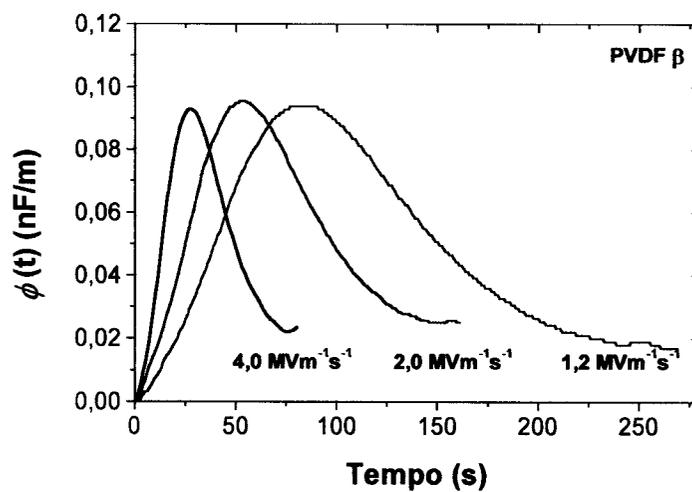
de maneira que o tempo de recarga fosse o mesmo em ambos os métodos, isto é, tempo de recarga de 300, 160 e 80 s, para 50, 80 e 167 nA, no método CC, e  $dE/dt$  igual a 4, 2 e 1,2 (MV/m)/s, no método RT. As amostras permaneceram em curto circuito, antes de cada medida, por 12 horas e o campo elétrico máximo atingido foi de 300 MV/m.

Pode-se observar, em ambas as figuras, que as curvas não são coincidentes. Os efeitos hereditários tem uma dependência temporal universal com o tempo (Equação 35) e independe do campo  $e$ , portanto, o deslocamento da curva em direção a origem das coordenadas à medida que a corrente de recarga aumenta (ou a taxa de subida do campo elétrico) indica que esta contribuição não é devido à efeitos hereditários ou tais efeitos são desprezíveis.

A forma da curva, quando há somente a contribuição da corrente capacitiva aproxima-se de uma constante (equação 20) e na presença de condução elétrica haverá uma contribuição normalmente crescente com o campo ou com o tempo (curva B na Figura 13). Pode-se observar, entretanto, que as curvas aqui apresentadas possuem um pico em torno do campo coercitivo e decresce até um valor aproximadamente constante em campos elétricos altos (contribuição capacitiva) e que existe a contribuição de polarizações instantâneas (quando comparado ao tempo de medida dos experimentos). Há também um pequeno aumento do valor de  $d\Delta P_f/dE$  nas curvas obtidas pelo método CC, que provavelmente está relacionado às condições experimentais, isto é, quanto maior a corrente de referência, mais preciso é o controle da corrente do sistema, pelo controlador. Este efeito não é observado nas curvas de recarga obtidas com o método RT.



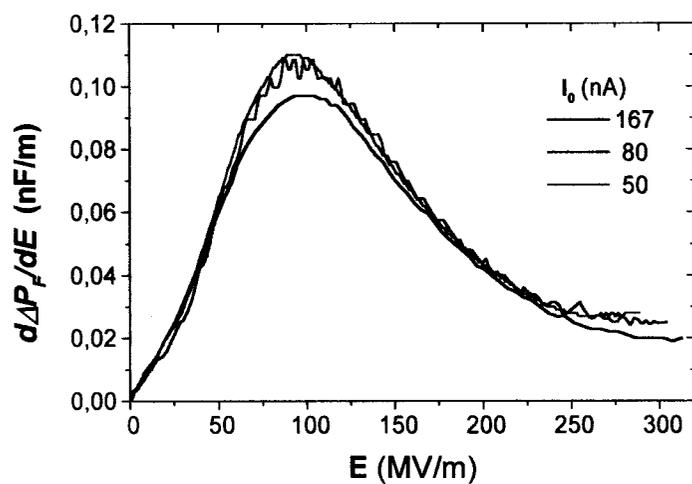
**Figura 29.**  $\phi(t)$  em função do tempo para as correntes de recarga 50, 80 e 167 nA, com o método CC.



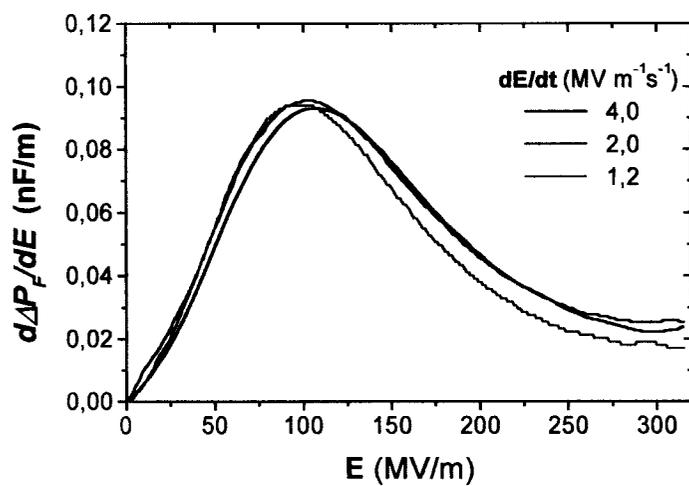
**Figura 30.**  $\phi(t)$  em função do tempo de recarga para  $dE/dt$  igual a 4,0, 2,0 e 1,2  $\text{MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , com o método RT.

Na Figura 31 e Figura 32 são apresentadas as mesmas curvas das figuras anteriores em função do campo elétrico aplicado nas amostras. Em ambos os métodos, observa-se a equivalência das curvas e pode-se afirmar, dentro do erro experimental, que neste intervalo de tempos de medida (de 80 à 300 s, da corrente maior para a menor) as curvas são coincidentes, isto é, existe a universalidade das curvas quando colocadas em função do campo elétrico  $e$ , além disso, existe equivalência das medidas obtidas por

métodos diferentes. A equivalência já havia sido obtida por MOURA<sup>70</sup> estudando ciclos de histerese elétrica, obtidos com funções contínuas no tempo. Estes resultados são apresentados no Apêndice D. A universalidade das curvas está de acordo com a teoria proposta na seção 4.4.2, efeitos não hereditários ou ferroelétricos, isto é, o pico provavelmente é resultante da contribuição de dipolos que se orientam na direção do campo e relaxam quando o campo é removido.



**Figura 31.**  $d\Delta P_F/dE$  em função do campo elétrico aplicado para as correntes de recarga 50, 80 e 167 nA, com o método CC.

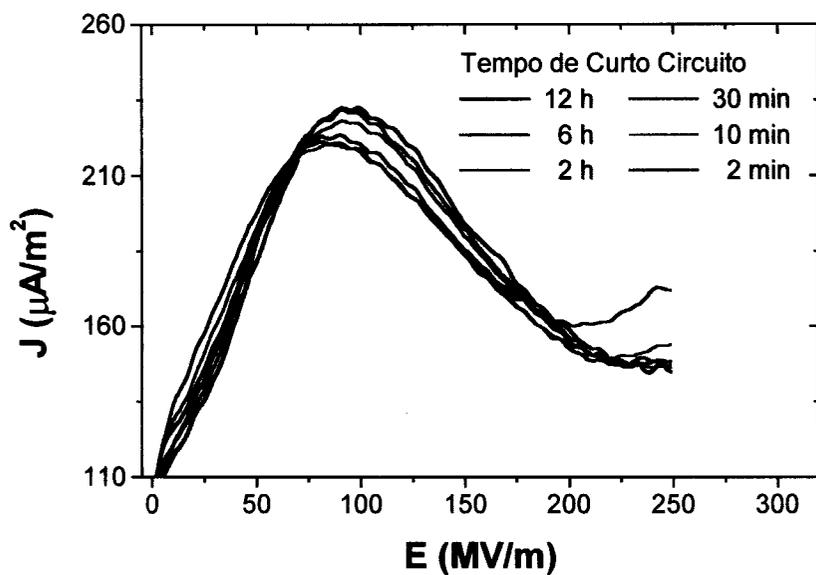


**Figura 32.**  $d\Delta P_F/dE$  em função do campo elétrico aplicado para  $dE/dt$  igual a 4,0, 2,0 e 1,2  $\text{MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , com o método RT.

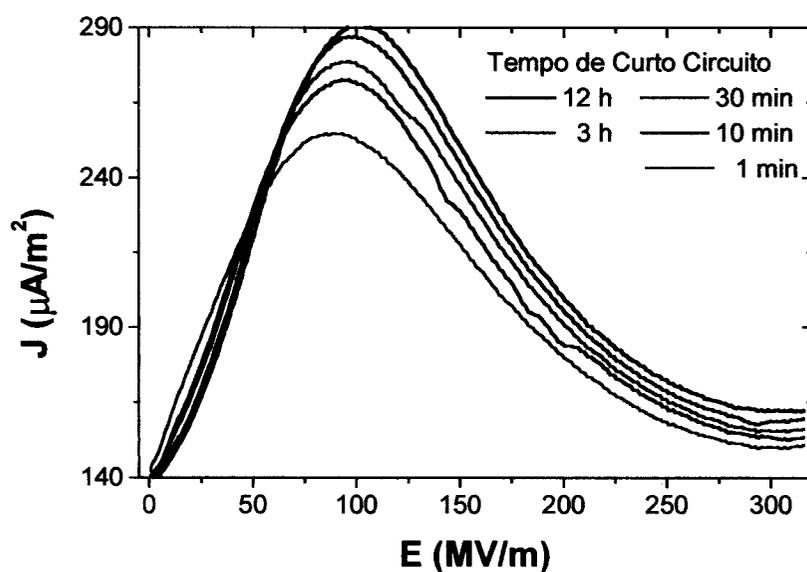
A maior parte da polarização dependente do tempo é instantânea para os tempos de medida explorados, lembrando-se que todas as medidas foram obtidas com a amostra mantida em curto circuito por longo tempo, isto é, todos os dipolos dependentes do tempo estão relaxados. Mas quem ou o que, de fato, contribui para esta polarização dependente do tempo? No restante do texto tentar-se-á obter esta resposta, partindo primeiramente da caracterização desta polarização.

A seguir, a polarização devido a efeitos ferroelétricos é estudada em duas situações distintas, a partir de amostras de PVDF não polarizadas. Na primeira (Figura 33), a amostra é polarizada durante vários ciclos (até o perfil da curva se tornar repetitivo) com campo elétrico máximo de 250 MV/m. Na segunda (Figura 34), a amostra é submetida ao mesmo procedimento da primeira, mas com o campo elétrico máximo de 300 MV/m. Após cada processo de recarga a amostra é mantida em curto circuito para que os dipolos dependentes do tempo relaxem. Observa-se que o efeito de relaxação é maior na amostra submetida à campos maiores. Em campos da ordem de 300 MV/m já ocorre a formação da fase  $\beta$  a partir da fase  $\delta$ , mostrado através de difratometria de raios-x (seção 4.2), o que equivale a dizer que a diferença das duas situações provavelmente é devido à maior contribuição de dipolos que se encontram na fase  $\beta$ , porém em uma configuração não muito estável. Não se pode afirmar que há uma contribuição maior da fase  $\delta$  na amostra 2 do que na amostra 1, pois, em ambas as amostras, o campo elétrico aplicado está bem acima do campo necessário para a conversão da fase  $\alpha$  para a fase  $\delta$  ( $\approx 120$  MV/m) e não se encontrou estudo na literatura sobre a dependência da fase  $\delta$  com o campo elétrico máximo aplicado ou se a fase  $\delta$  é totalmente transformada em  $\beta$  quando o campo atinge o valor limite. Entretanto, percebe-se em ambas as situações a presença do pico de polarização já discutido anteriormente. Este pico está presente em amostras polarizadas com campos

inferiores ao campo limite de conversão da fase  $\delta$  para  $\beta$ , evidenciando que esta contribuição provavelmente deve-se à orientação dos dipolos da fase  $\delta$ .



**Figura 33.** Dependência das recargas do PVDF, obtidas com método RT, com o tempo de curto circuito. Campo máximo: 250 MV/m.



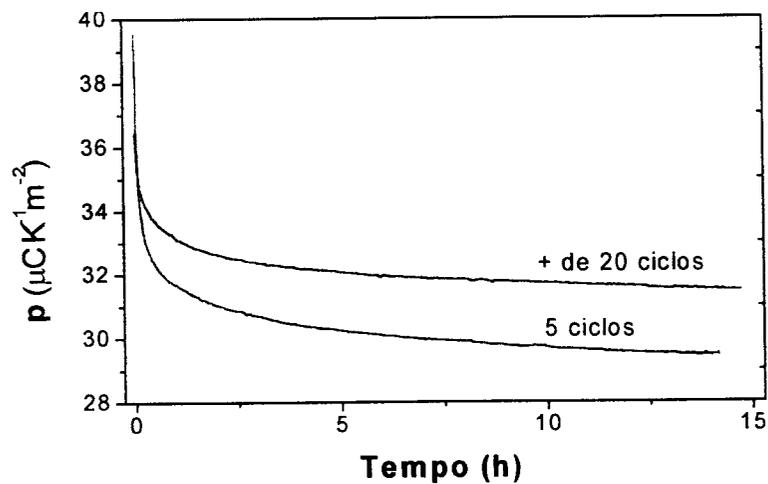
**Figura 34.** Dependência das recargas do PVDF, obtidas com método RT, com o tempo de curto circuito. Campo máximo: 300 MV/m.

Outra evidência importante é o tempo necessário para a relaxação dos dipolos. A maior parte dos dipolos relaxa em aproximadamente 2 a 3 horas, mas somente após 12 horas se obtém a relaxação completa. Esta medida, evidentemente não foi realizada obedecendo-se o tempo de curto circuito de 12 horas, consistindo em uma fonte de erro na medida pois há contribuição de efeitos hereditários (seção 4.1) decorrentes da remoção do campo da medida anterior. Este efeito pode ser observado no deslocamento da curva para o campo zero quando se diminui o efeito de curto circuito nas recargas com tempo de curto circuito pequeno (menor que 10 minutos). Entretanto, este efeito é decrescente para tempos de curto circuito maiores, reforçando o efeito de relaxação (crescimento do pico).

#### **4.6. O coeficiente piroelétrico do PVDF**

A medida do coeficiente piroelétrico através do método CP (ver seções 2.6 e 3.4) é uma técnica auxiliar que permite avaliar qualitativamente, a partir do valor do coeficiente piroelétrico, a polarização que contribui para mesmo. As medidas apresentadas na Figura 35 foram feitas após um curto período de curto circuito (menos de 5 s) precedido pela aplicação de campos elétricos com 350 MV/m, com o método RT, à taxa de  $0,58 \text{ MV.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ . O período de curto circuito é necessário para neutralizar a componente instantânea do transiente da corrente elétrica. O coeficiente piroelétrico do PVDF foi obtido em duas situações distintas, amostras consideradas virgens (com apenas 5 ciclos de polarização) e amostras bem polarizadas, com mais de 20 ciclos. Estas situações foram exploradas na seção 4.2, onde conclui-se que amostras polarizadas com mais de 20 ciclos apresentam a fase  $\beta$  percentualmente maior que as amostras com 5 ciclos, devido à conversão de parte da fase  $\alpha$  em fase  $\beta$ . Esta informação é agora

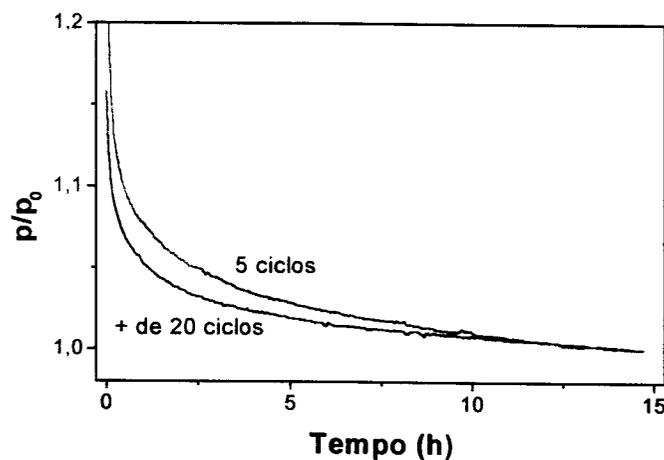
confirmada pelo valor do coeficiente piroelétrico de equilíbrio (após 12 horas, na Figura 35). As amostras com 5 ciclos têm o coeficiente piroelétrico menor, indicando que a fase ferroelétrica (associada à fase  $\beta$  do PVDF) é percentualmente menor.



**Figura 35.** Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVDF polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado.

As curvas apresentam ainda um efeito de relaxação do coeficiente piroelétrico. O efeito pode ser melhor visualizado na Figura 36, com o coeficiente piroelétrico normalizado pelo valor de equilíbrio. A relaxação independe do percentual de fase  $\beta$  das amostras, indicando que a polarização responsável pelo aumento do coeficiente piroelétrico (em cerca de 20 %) não é estável, isto é, ela aparece quando a amostra é polarizada e desaparece quando o campo elétrico é removido, com um tempo de relaxação relativamente grande (da ordem de 12 horas), mas com a maior parte da polarização relaxando nos primeiros minutos. Há uma pequena diferença no tempo de relaxação nas primeiras horas com a amostra com 5 ciclos relaxando mais lentamente que a amostra com +20 ciclos. Esta diferença provavelmente está associada a maior quantidade de dipolos, na fase  $\delta$ , na amostra com 5 ciclos que ainda não foram convertidos para a fase  $\beta$ . Por ser ferroelétrica, a fase  $\beta$  tem maior dificuldade de relaxar

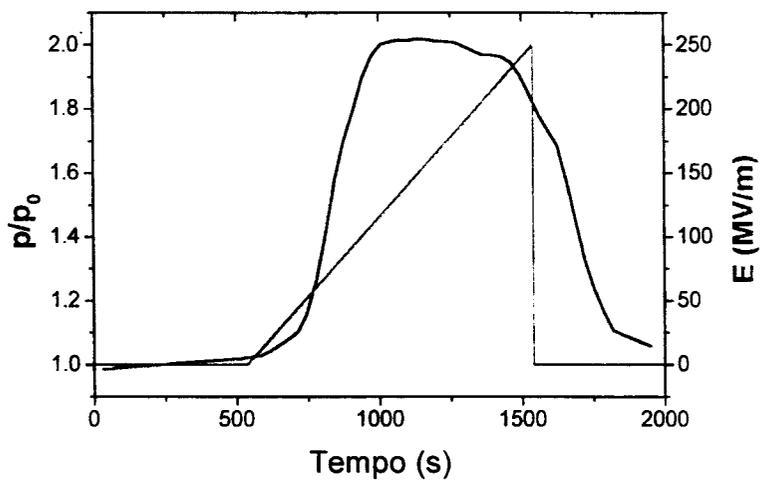
(ou não relaxa) devido ao efeito cooperativo dos dipolos, desta forma, a contribuição é menor. São poucos os estudos sobre a fase  $\delta$  do PVDF. COSTA, M. M. e GIACOMETTI, J. A.<sup>18</sup> estudaram a transição de fase  $\alpha \rightarrow \delta$  polarizando a amostra com campo máximo de 220 MV/m e verificaram um comportamento semelhante à fase  $\beta$  (ferroelétrica), atribuído à fase  $\delta$ , mas estudos complementares são necessários para verificar este comportamento.



**Figura 36.**  $p/p_0$  para o PVDF polarizado com RT. O valor de  $p_0$  é o valor de saturação (após 15 horas).

O método CP, com aplicação simultânea de campos elétricos, permitiu avaliar o comportamento do coeficiente piroelétrico em função do campo elétrico de maneira dinâmica. Na Figura 37 é apresentado o coeficiente elétrico relativo (normalizado em função do valor de equilíbrio, antes da aplicação do campo elétrico) e o campo elétrico aplicado, à taxa de  $0,25 \text{ MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ . A temperatura da amostra foi ajustada a oscilar senoidamente, com amplitude de  $3^\circ\text{C}$  e frequência de 10 mHz, isto é, ocorreram 10 ciclos durante a aplicação do campo elétrico. A amostra foi previamente polarizada, com mesma polaridade, para o chaveamento da polarização ferroelétrica. Após esta

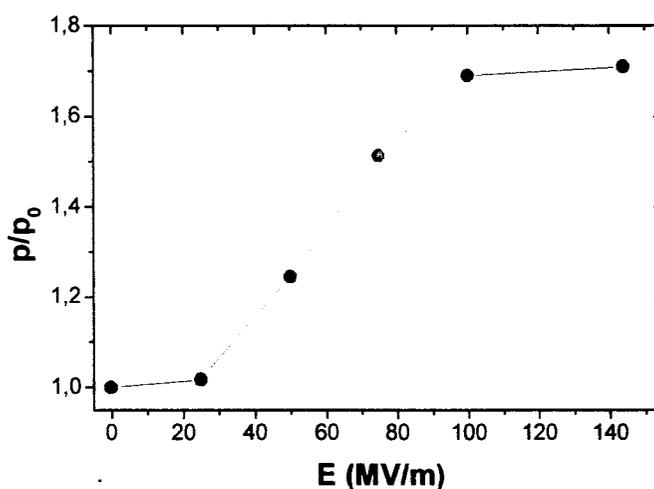
medida, a aplicou-se a mesma curva de campo elétrico, apresentada na Figura 37, porém com a temperatura constante (valor médio da temperatura da medida anterior) para subtrair da primeira a corrente não piroelétrica. O coeficiente piroelétrico medido, com o campo aplicado, apresenta a maior taxa de crescimento em torno de 60MV/m atingindo o máximo em torno de 130 MV/m. A diferença de fase entre a medida da temperatura e da corrente piroelétrica permanece aproximadamente constante, indicando as correntes não piroelétricas foram todas descontadas com a subtração da curva de referência.



**Figura 37.** Coeficiente piroelétrico relativo em função do campo elétrico aplicado simultaneamente à medida.

O valor de saturação do coeficiente piroelétrico é muito alto (100 % maior) com o campo aplicado. É importante salientar que a medida foi feita dinamicamente com o campo variando simultaneamente à medida do coeficiente piroelétrico. Em uma situação em que o campo elétrico aplicado é mantido constante durante 1 hora e o coeficiente elétrico é medido (Figura 38), os valores de saturação são um pouco menores (70 % maior que o valor de equilíbrio), ficando estáveis até a remoção do campo. Entretanto, não se pode esquecer que com o campo aplicado a vibração média

em torno da direção de orientação dos dipolos (libração) tende a se orientar com o campo, diminuindo a amplitude de oscilação e aumentando o valor efetivo da polarização, sem haver de fato um aumento do número de dipolos orientados. Isto causaria um aumento no coeficiente piroelétrico. A dilatação térmica é responsável pela maior parte do coeficiente piroelétrico, mas em alguns casos, como o PVC, a libração dos dipolos compõem até 1/3 do efeito, sem campo aplicado<sup>82</sup>. Outro fator que provavelmente contribui para o aumento da polarização é o aumento da separação das cargas dos dipolos (com aumento do momento de dipolo), forçada pelo campo elétrico. Este pode ser o efeito mais importante, pois os dipolos que relaxam com a remoção do campo possuem maior liberdade de rotação e podem comportar-se como “super dipolos”, isto é, sob campo elétrico a contribuição para o coeficiente piroelétrico é maior, pois a separação entre o par de cargas tende a ser maior que dipolos os dipolos responsáveis pela polarização ferroelétrica.

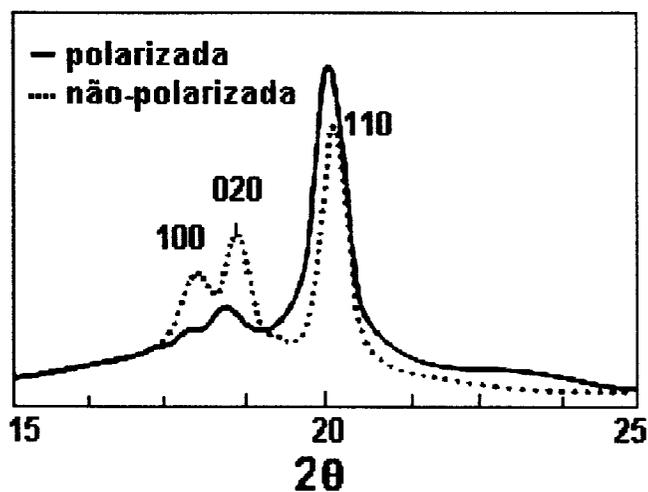


**Figura 38.** Coeficiente piroelétrico relativo para o PVDF em função do campo elétrico aplicado (permanecendo constante por 1 hora).

Entretanto, a contribuição percentual de cada efeito não pode ser obtida a partir desta medida, pois não se sabe exatamente, em uma situação sem campo aplicado,

qual a contribuição de cada efeito para o coeficiente piroelétrico. (Figura 35 e Figura 36). A origem destes dipolos pode ser atribuída a dois processos diferentes: a transição da fase  $\delta$  para a fase  $\beta$ , que neste caso não seria totalmente estável, ou a própria formação da fase  $\delta$  a partir da fase  $\alpha$ .

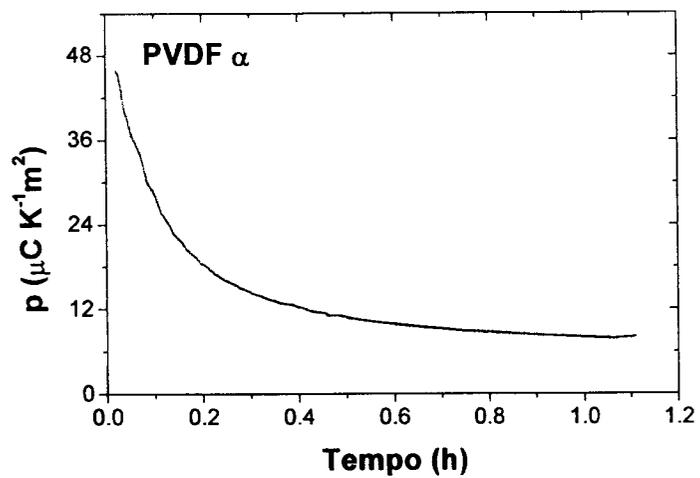
Na Figura 40 e na Figura 41 são apresentados os valores do coeficiente piroelétrico obtidos para amostras de PVDF  $\alpha$ . Observa-se que, apesar do valor baixo do coeficiente piroelétrico (aproximadamente dez vezes menor que o PVDF), há uma queda acentuada quando o campo é removido. A variação de  $p$  é de aproximadamente seis vezes, isto é, quando a amostra está sob efeito de campos elétricos, ela possui um valor de  $p$  extremamente alto quando comparado ao valor de equilíbrio. Saliente-se que o valor obtido para esta amostra ( $12 \mu\text{CK}^{-1}\text{m}^{-2}$ ) está de acordo com os valores encontrados na literatura ( $p = 13 \mu\text{CK}^{-1}\text{m}^{-2}$ ). A amostra utilizada tem origem diferente das amostras utilizadas com fase  $\beta$ , logo a comparação deve ser feita com ressalvas. Na Figura 39 é apresentada uma medida de difratometria de raios-x do PVDF  $\alpha$  utilizado nas medidas do coeficiente piroelétrico de uma amostra não polarizada e uma amostra polarizada com campo de 130 MV/m (abaixo do campo necessário para a conversão  $\delta \rightarrow \beta$ , mas suficiente para a conversão  $\alpha \rightarrow \delta$ ). Comparando a Figura 39 com a Figura 26 observa-se que o pico correspondente à fase  $\beta$  está ausente e somente os picos relacionados à fase  $\alpha$  estão presentes, mas a fase  $\beta$  ( $2\theta = 21,5^\circ$ ) pode estar presente pois o pico correspondente à reflexão 110 é largo.



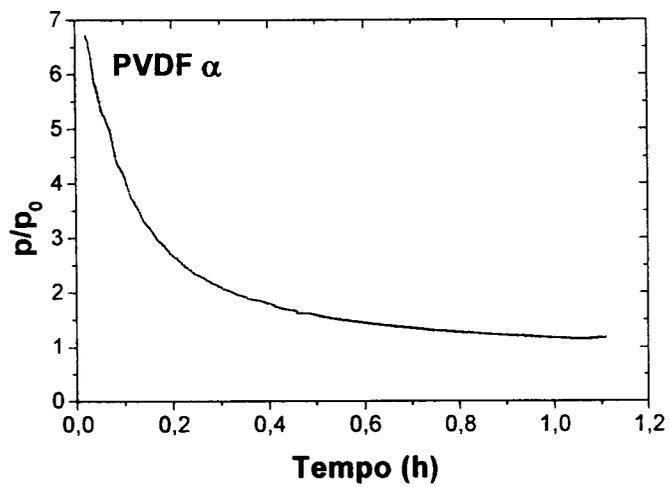
**Figura 39.** Difratoograma de raios-x do PVDF  $\alpha$  não polarizado e polarizado com campo elétrico de 130 MV/m.

A relaxação do coeficiente piezoelétrico do PVDF  $\alpha$  tem um tempo de relaxação (aproximadamente 1 hora) inferior ao PVDF  $\beta$ . Isto pode explicar a queda acentuada observada na relaxação do coeficiente piezoelétrico no PVDF  $\beta$  logo após a remoção do campo, isto é, esta relaxação inicial estaria associada à relaxação dos dipolos que compõem a fase  $\delta$ .

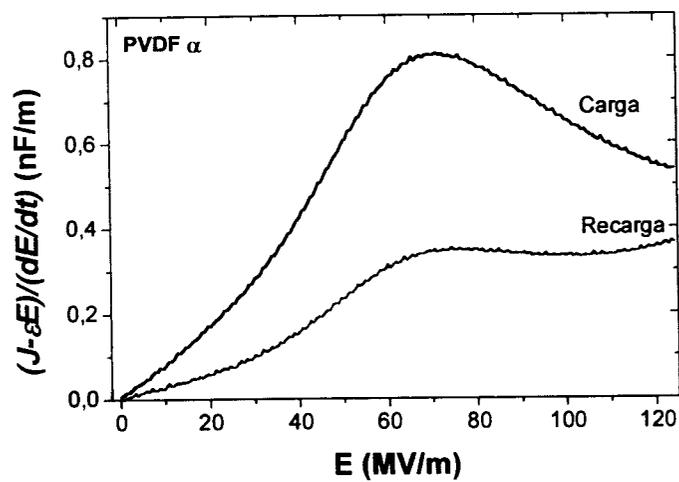
Na Figura 42 são apresentadas as curvas de polarização com chaveamento (carga) e sem chaveamento (recarga) dos dipolos. Pode-se observar que, a menos do efeito de condução, as curvas apresentam um pico em torno do “campo coercitivo” e uma polarização ferroelétrica resultante (integração da subtração das correntes de carga e recarga – Equações 25 e 26) semelhante à polarização ferroelétrica do PVDF  $\beta$ . A curva de recarga é também bastante semelhante às recargas do PVDF  $\beta$  (Figura 31) e provavelmente tem a mesma origem.



**Figura 40.** Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVDF  $\alpha$  polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado.



**Figura 41.**  $p/p_0$  para o PVDF  $\alpha$  polarizado com RT. O valor de  $p_0$  é o valor de saturação (5 horas).



**Figura 42.**  $(J - \epsilon E)/(dE/dt)$  com chaveamento (carga) e sem chaveamento (recarga) dos dipolos do PVDF  $\alpha$  com o método RT.

Uma última contribuição importante é a presença de cargas espaciais, principalmente nas interfaces da região amorfa com a região cristalina<sup>21,31,52,74,75</sup>. A injeção de cargas ocorre a partir de eletrodos metálicos e há a formação de íons flúor e de hidrogênio, verificado pela emissão de moléculas detectadas em espectrômetro de massa<sup>27</sup>. A contribuição de tais cargas é clara em cerâmicas, principalmente devido à formação de domínios<sup>74,75</sup>. Em polímeros, alguns atribuem o aumento da corrente, sob aplicação de campo elétrico, à presença de cargas espaciais<sup>16</sup>, outros à relaxação da polarização e, ainda, a estabilidade da própria polarização é atribuída à presença de cargas espaciais. Os resultados experimentais apresentados foram todos obtidos com a utilização de borrachas condutoras como eletrodos, isto é, não são bons injetores de cargas como os eletrodos metálicos, e não se encontrou nenhuma evidência da dependência dos processos de polarização com a polaridade do campo elétrico aplicado. As cargas espaciais, se injetadas, deveriam apresentar uma corrente piroelétrica em fase com a temperatura, pois teriam o mesmo sinal das cargas dos eletrodos (contrários às cargas devido aos dipolos elétricos) e causariam uma diminuição da polarização

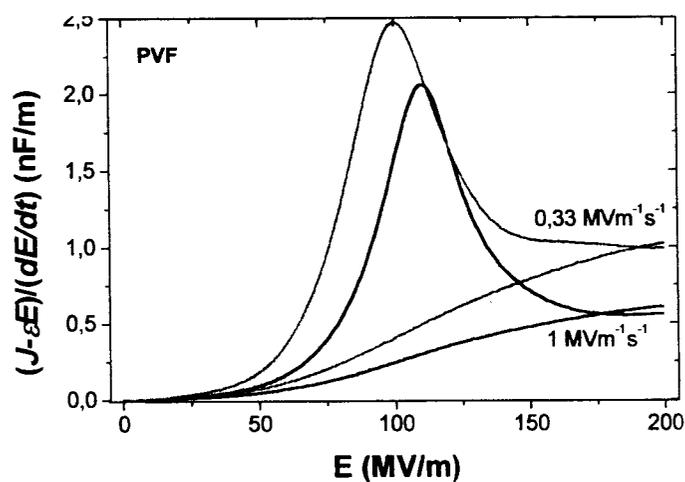
ferroelétrica com o número de ciclos aplicados na amostra e alteração da diferença de fase entre a temperatura e a corrente medidas. Esses efeitos não foram observados.

#### 4.7. Polarização em outros materiais

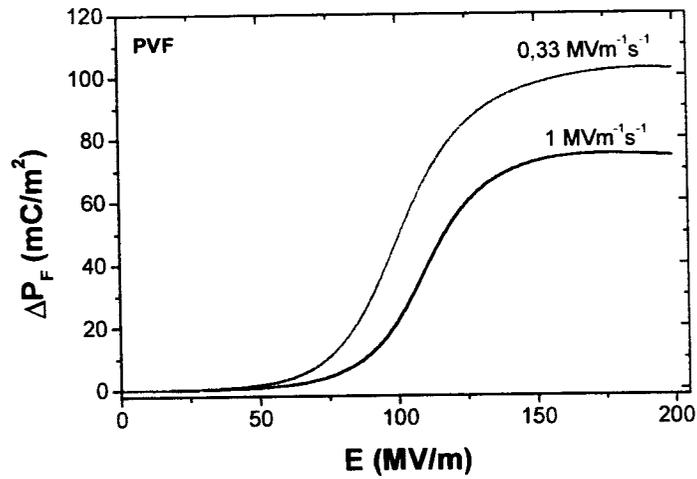
Para comparação com os resultados obtidos com o PVDF, fez-se medidas em outros materiais como o PVF, P(VDF-TrFE) e P(VDF-TrFE)-PMMA.

##### 4.7.1. O PVF

O PVF não apresenta a diversidade de fases como o PVDF pois sua estrutura é mais simples, mas apresenta uma estrutura cristalina (ver seção 2.2). Na Figura 43 são apresentadas as curvas de carga e recarga para duas taxas de subida do campo elétrico para o PVF. Embora a condutividade dificulte a interpretação dos resultados, nota-se que a polarização ferroelétrica é maior quando a taxa de subida do campo elétrico é menor (Figura 44). Isto mostra que o PVF apresenta efeitos de relaxação e dependência com a taxa de subida do campo elétrico.

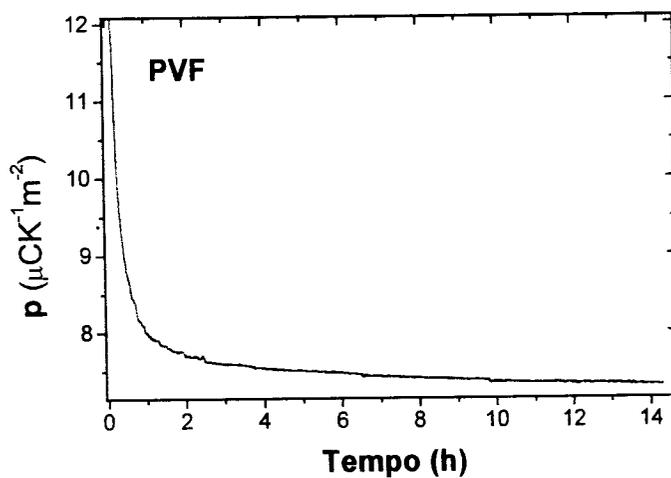


**Figura 43.**  $(J - \epsilon E)/(dE/dt)$  para o PVF obtidas com o método RT para duas taxas de subida do campo elétrico (carga e recarga).

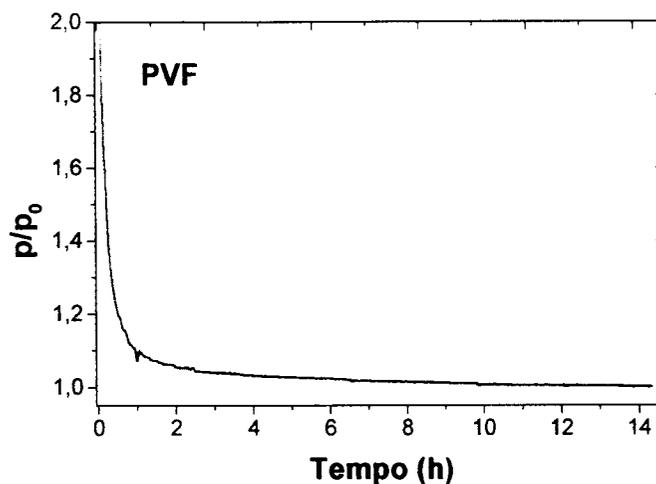


**Figura 44.**  $\Delta P_F$  para o PVF obtido com o método RT para duas taxas de subida do campo elétrico, 0,69 e 2,08  $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Na Figura 45 é apresentada a medida do coeficiente piroelétrico do PVF em função do tempo, após a remoção do campo elétrico. Este resultado é normalizado em função do valor de equilíbrio na Figura 46. Pode-se observar que o PVF apresenta um comportamento bastante semelhante ao PVDF  $\beta$ , mas apresenta um decaimento mais acentuado no início, embora o tempo para a relaxação completa dos dipolos seja aproximadamente o mesmo.



**Figura 45.** Relaxação do coeficiente piroelétrico do PVF polarizado com RT. O tempo zero corresponde à retirada do campo elétrico aplicado.



**Figura 46.**  $p/p_0$  para o PVF polarizado com RT. O valor de  $p_0$  é o valor de saturação (após 15 horas).

Não foi possível obter medidas com o método CC devido à alta condutividade do PVF. Também não foi possível obter medidas do coeficiente piroelétrico com campo aplicado, pois a condutividade depende da temperatura e do campo, introduzindo uma fonte de erro adicional nos resultados, mascarando principalmente a medida da diferença de fase, isto é, este material apresenta uma corrente oscilante em fase com a temperatura.

O coeficiente piroelétrico obtido ( $7 \mu\text{CK}^{-1}\text{m}^{-2}$ ) está de acordo com os valores encontrados na literatura<sup>65</sup> ( $10 \mu\text{CK}^{-1}\text{m}^{-2}$ ), assim como os valores da constante dielétrica (obtido através do valor da corrente próximo ao campo elétrico nulo).

#### 4.7.2. O copolímero P(VDF-TrFE)

Na Figura 47 é apresentado o valor de  $d\Delta P_f/dE$  em função do campo elétrico, obtido com o método RT. Observa-se a ausência do pico em torno do campo coercitivo (observado no PVDF) e a forma da curva evidencia a contribuição da corrente de condução elétrica somente. A condução é um pouco maior que o PVDF,

mas muito menor que o PVF. Não se observou neste material efeito de relaxação ou a contribuição de tal efeito é desprezível. O copolímero pode apresentar mais de um campo coercitivo, isto é, a polarização ferroelétrica tem contribuições de diferentes fases coexistentes<sup>36</sup> (Figura 48), mas os picos referentes a cada a orientação dipolar de cada fase é bastante simétrico e estreito, uma evidência a mais da ausência de efeitos de relaxação.

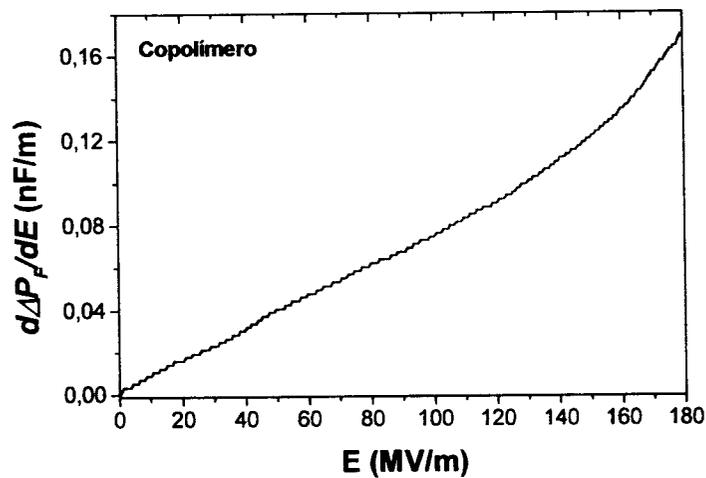


Figura 47.  $d\Delta P_F/dE$  para o copolímero obtida com o método RT.

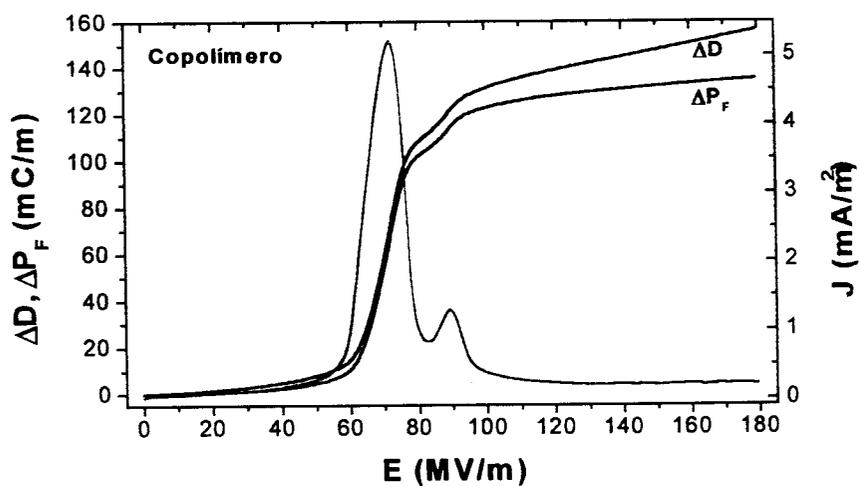


Figura 48. Deslocamento elétrico, polarização ferroelétrica e densidade de corrente para o copolímero P(VDF-TrFE).

### 4.7.3. A blenda P(VDF-TrFE)-PMMA

Na Figura 49 são apresentadas as curvas de recarga para a blenda, obtidas com o método RT, com duas taxas de subida do campo elétrico. A blenda apresenta condução elétrica da mesma ordem de grandeza do copolímero e um pequeno pico em torno do campo coercitivo, como no PVDF. Pode-se observar na Figura 50, quando colocado em função do campo elétrico, que as curvas são coincidentes em campos pequenos, mas em campos altos a amostra polarizada com uma taxa menor de subida do campo elétrico tem o valor da densidade de corrente elétrica um pouco maior. Este aumento da condução ocorreu também no PVF (Figura 43), embora o efeito seja muito menor para a blenda. Não se pode concluir se este aumento é devido somente à corrente de condução ou se existe a contribuição de dipolos dependentes do tempo e medidas adicionais, com a determinação da contribuição real da corrente de condução, são necessárias.

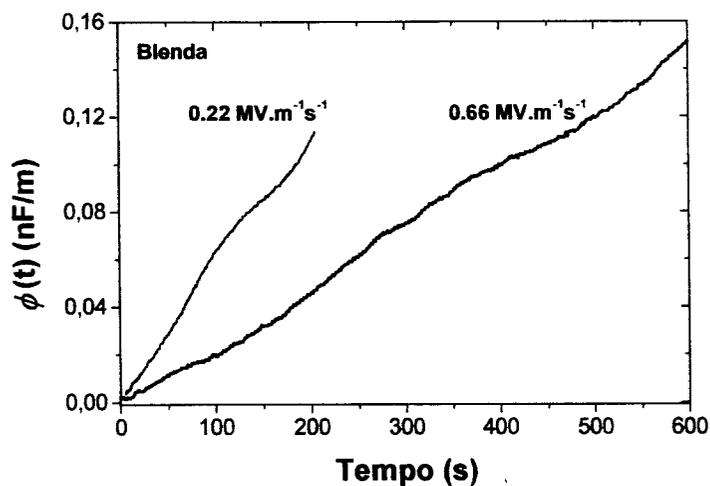
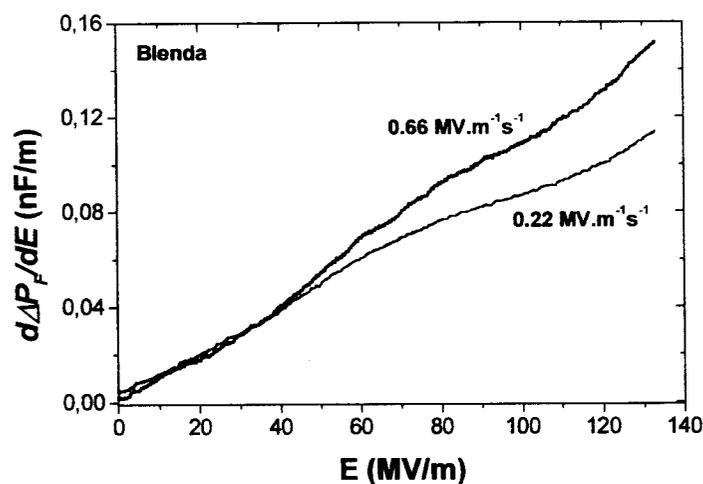


Figura 49.  $\phi(t)$  para a blenda obtida com o método RT para  $dE/dt$  igual a 0,66 e 0,22  $MVm^{-1}s^{-1}$ . Amostra com 30  $\mu m$ .



**Figura 50.**  $d\Delta P_F/dE$  para a blenda obtida com o método RT para  $dE/dt$  0,66 e 0,22  $MVm^{-1}s^{-1}$ . Amostra com 30  $\mu m$ .

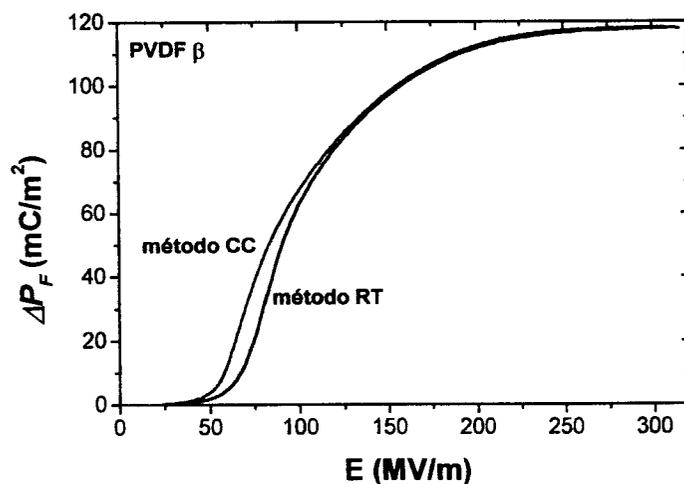
## 4.8. Determinação da polarização ferroelétrica

### 4.8.1. O PVDF

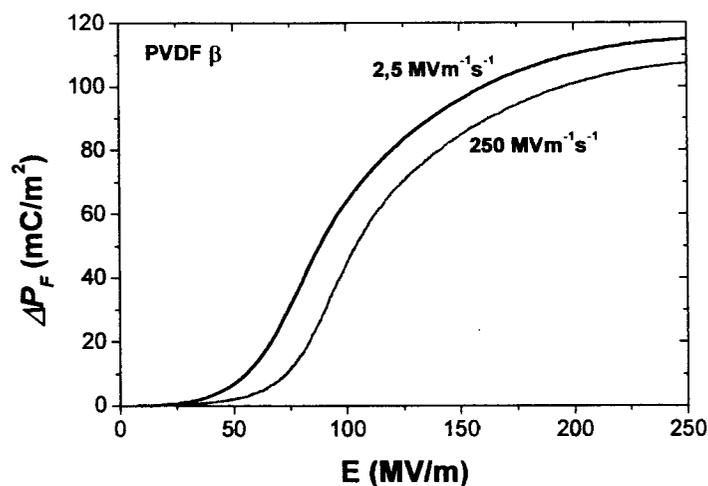
O método de Sawyer-Tower (Apêndice D) permite calcular a polarização ferroelétrica, mas é necessário se conhecer previamente a capacidade da amostra e a corrente de condução. Além disso, não é possível separar a contribuição da polarização que relaxa após a remoção do campo (efeitos ferroelétricos). O método RT, no qual a amostra é colocada em curto circuito, permite o cálculo da polarização ferroelétrica estável, sem a contribuição das polarizações não ferroelétricas e da corrente de condução. Nas figuras abaixo são apresentadas as figuras das polarizações ferroelétricas em função do campo elétrico aplicado para os materiais estudados neste trabalho.

Na Figura 51 é apresentada a polarização ferroelétrica obtida para o PVDF  $\beta$  com os métodos CC e RT. A corrente de polarização no método CC foi de 80 nA e 20 nA para a polarização elétrica com e sem chaveamento ferroelétrico, respectivamente. A taxa de subida do campo elétrico no método RT foi escolhida para obter-se o mesmo tempo de polarização do método CC. A amostra foi previamente polarizada com campo máximo de 350 MV em ciclos bipolares (mais de 20 ciclos) e as medidas foram feitas com campo máximo de 300 MV/m, com tempo de curto circuito de 12 horas antes de cada medida. Os valores do campo coercitivo (obtido através da equação 16, isto é, o campo onde a polarização possui a máxima variação) e a polarização remanescente são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que a polarização ferroelétrica obtida é aproximadamente a mesma em ambos os métodos, mas existe uma pequena diferença em torno do campo coercitivo, que provavelmente é devido à variação diferente do campo elétrico em ambos os métodos, isto é, enquanto o crescimento do campo é linear no método RT, no método CC o campo permanece aproximadamente constante na região do chaveamento ferroelétrico (ver seção 2.7.3). Este efeito é melhor visualizado quando se faz o chaveamento ferroelétrico com diferentes taxas de subida do campo elétrico,  $dE/dt$  (Figura 52). Quando a diferença de  $dE/dt$  é pequena (de 2 a 5 vezes), como na maioria das medidas deste trabalho, não se percebe uma diferença significativa nos resultados devido aos erros experimentais. Entretanto, com uma diferença de 100 vezes, como na Figura 52, estes efeitos são evidentes. Saliente-se que nos experimentos de recarga (sem chaveamento ferroelétrico) esta diferença é muito pequena indicando que o efeito está relacionado ao chaveamento ferroelétrico (carga). A polarização dependente do tempo (efeitos ferroelétricos), para  $dE/dt$  da ordem de  $250 \text{ MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , deve provavelmente contribuir mais do que os  $dE/dt$  da ordem de  $1 \text{ MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$  empregados neste trabalho, devido à maior parte desta

relaxação ocorrer em tempos curtos (inferiores a duas horas), como fora demonstrado anteriormente. Conseqüentemente, a polarização dependente do tempo será subtraída do valor final da polarização ferroelétrica obtidos com o método RT, diminuindo ainda mais o valor da polarização remanescente. A diminuição da polarização remanescente, no PVDF, com o aumento da frequência do campo aplicado (método de Sawyer-Tower modificado) foi obtido por HICKS, J. C. e JONES, E<sup>53</sup>. Os autores demonstraram que a polarização remanescente aumenta abaixo de 10 Hz e anula-se para frequências superiores a 100 Hz, e está associado à “dificuldade” de rotação dos dipolos na cadeia polimérica e ao tempo necessário ao chaveamento dos dipolos. Portanto, com o aumento da taxa de subida do campo elétrico, uma quantidade menor de dipolos (ferroelétricos) será chaveada. Entretanto, devido às dificuldades experimentais para polarizar as amostras com  $dE/dt$  elevados no método RT, estes experimentos foram implementados recentemente e estes resultados são preliminares. Portanto, estes estudos precisam ser complementados para melhor interpretação.



**Figura 51.** Comparação entre o  $\Delta P_F$  do PVDF  $\beta$ , obtido com o método RT e CC.



**Figura 52.**  $\Delta P_F$  do PVDF  $\beta$ , obtido com o método RT, com  $dE/dt$  igual a 2,5 e 250  $\text{MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

#### 4.8.2. Outros materiais

Na Figura 53 é apresentada a polarização ferroelétrica obtida para o PVF com os métodos CC e RT. A corrente de polarização no método CC foi de 167 nA (corrente máxima fornecida pelo controlador) e a taxa de subida do campo elétrico de  $0,33 \text{ MVm}^{-1}\text{s}^{-1}$ . O erro obtido na medida pelo método CC é devido à condução elétrica do PVF (ver seção 4.1), pois para obter a polarização ferroelétrica com este método impôs-se que a condução elétrica fosse desprezível. Com o método RT, se a condutividade elétrica não for muito alta (da ordem da corrente de polarização) é possível calcular a polarização com boa precisão (Tabela 1), pois o método baseia-se na subtração direta das correntes de carga e recarga obtidas com a mesma taxa de subida do campo elétrico.

Na Figura 54 é apresentada a polarização ferroelétrica obtida com o método RT para o copolímero P(VDF-TrFE). A medida correspondente com o método CC não foi possível devido à espessura elevada das amostras (acima de  $25 \mu\text{m}$ ) e à

condutividade um pouco maior que o PVDF, pois o circuito controlador estava limitado à corrente de 167 nA. O copolímero apresenta diferentes fases cristalinas (ferroelétricas) que podem, dependendo da taxa de subida do campo elétrico, o campo máximo aplicado e a história elétrica da amostra, apresentar diferentes campos coercitivos e polarizações remanescentes. Esta é mais uma das vantagens do método RT, a possibilidade de separação dos efeitos e o cálculo dos campos coercitivos e das polarizações remanescentes (Tabela 1).

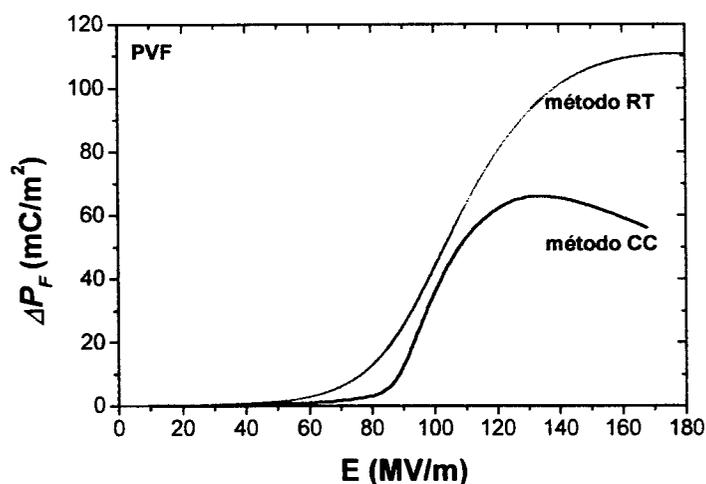


Figura 53.  $\Delta P_F$  do PVF, obtido com o método RT.

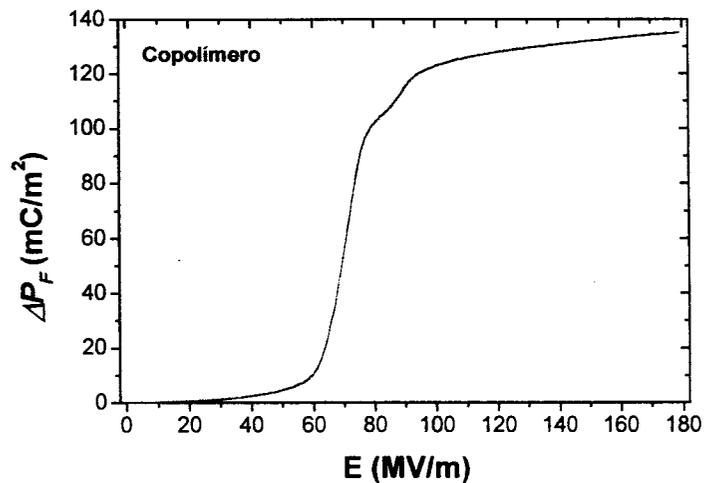
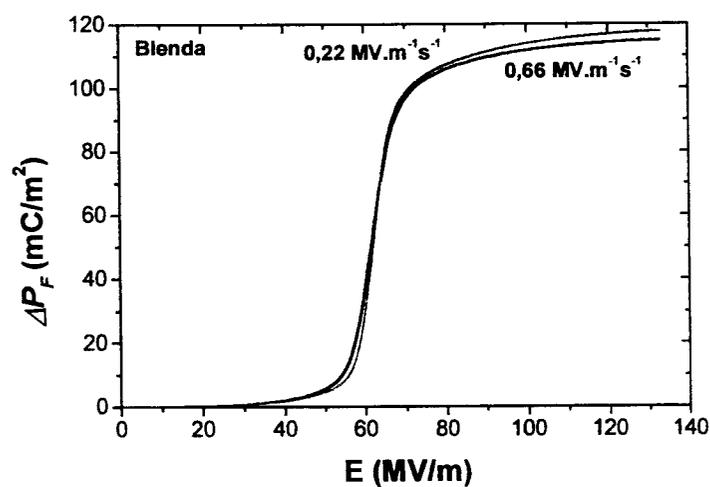


Figura 54.  $\Delta P_F$  do copolímero P(VDF-TrFE), obtido com o método RT.

Na Figura 55 é apresentada a polarização ferroelétrica para a blenda P(VDF-TrFE)-PMMA para duas taxas de subida do campo elétrico. Como exemplificado anteriormente, para pequenas variações da taxa de subida do campo elétrico, a variação da polarização ferroelétrica é imperceptível dentro do erro experimental apresentado pelo método. A blenda apresenta um campo coercitivo bem definido e a curva de polarização elétrica é bastante simétrica. Devido às possibilidades do emprego deste material em dispositivos ópticos, é de extrema importância a determinação precisa das características ferroelétricas (Tabela 1) e esta é uma das propostas de estudos futuros deste material.



**Figura 55.**  $\Delta P_F$  da blenda P(VDF-TrFE)-PMMA, obtido com o método RT, para duas taxas de subida do campo elétrico.

**Tabela 1.** Valores do campo coercitivo e da polarização remanescente calculada para o PVDF, PVF, P(VDF-TrFE) e P(VDF-TrFE)-PMMA usando o método RT.

| <b>material</b>     | <b>campo coercitivo <math>E_c</math><br/>(MV/m)</b> | <b>polarização ferroelétrica<br/>remanescente <math>P_r</math><br/>(nC/m)</b> |
|---------------------|---|---|
| PVDF $\beta$        | 70  | 60  |
| PVF                 | 102   | 55  |
| P(VDF-TrFE)         |   |   |
| 1 <sup>o</sup> pico | 71  | 54  |
| 2 <sup>o</sup> pico | 89  | 15  |
| P(VDF-TrFE)-PMMA    | 62  | 55  |

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES

O PVDF, na fase  $\beta$ , apresenta uma polarização elétrica estável (polarização ferroelétrica) e uma polarização dependente do tempo (efeitos não hereditários ou ferroeletricos).

Medidas da condutividade elétrica indicam que a condutividade do PVDF é desprezível em ambiente de vácuo, da mesma forma que o copolímero P(VDF-TrFE) e a blenda P(VDF-TrFE)-PMMA, embora os últimos apresentem condutividade elétrica superior ao PVDF. Para o PVF não é possível desprezar a condutividade elétrica, pois esta é da ordem da corrente de polarização. A condutividade destes materiais é aproximadamente linear à campos elétricos inferiores a 50 MV/m (condução ôhmica) e aumenta com uma função aproximadamente exponencial com o campo elétrico.

As medidas de raios-x indicam que há a conversão  $\alpha \rightarrow \delta \rightarrow \beta$  quando as amostras de PVDF  $\alpha$  e  $\beta$  são submetidas a campos elétricos superiores a 120 MV/m ( $\alpha \rightarrow \delta$ ) e a 300 MV/m ( $\delta \rightarrow \beta$ ), com o correspondente aumento da polarização ferroelétrica estável e aumento dos efeitos não hereditários. Nos outros materiais, o aumento da polarização elétrica com o campo máximo aplicado não foi detectado.

A análise dos experimentos de recarga indica que existe uma polarização que é uma função universal do campo elétrico e relaxa quando o campo elétrico é removido e reaparece quando este é aplicado novamente (efeitos ferroelétricos). A maior parte desta polarização parece instantânea, quando comparada aos tempos de medida utilizados neste trabalho, mas uma parte desta polarização tem um tempo de relaxação de aproximadamente 12 horas, embora a maior parte relaxe nas duas primeiras horas após a remoção do campo elétrico.

A medida que o elétrico máximo aplicado na amostra é aumentado, ocorre um aumento dos efeitos ferroelétricos. Isto parece ser devido ao aumento da fase  $\beta$  a partir da fase  $\delta$ , mostrando uma forte dependência da polarização dependente do tempo com a quantidade de fase  $\beta$ . Verificou-se ainda, em amostras de PVDF  $\alpha$  submetidas a campos elétricos superiores a 120 MV/m, que existem efeitos ferroelétricos associado à formação da fase  $\delta$ , que é também ferroelétrica. O PVF apresenta os mesmos efeitos do PVDF, embora a condutividade do PVF seja muito maior que o PVDF, dificultando a interpretação. No PVF não existem fases diferentes, logo a relaxação pode ser atribuída simplesmente à relaxação de parte dos dipolos ferroelétricos. No copolímero e na blenda os efeitos ferroelétricos são desprezíveis ou da ordem da condutividade elétrica destes materiais. Entretanto, investigações mais detalhadas são necessárias. Portanto, pode-se atribuir os efeitos ferroelétricos a dipolos pertencentes às fases ferroelétricas, que possuem mais liberdade de rotação e podem relaxar.

A medida do coeficiente piroelétrico comprova que os dipolos que relaxam contribuem para o coeficiente piroelétrico, distinguindo-se de cargas espaciais por estarem fora de fase com a variação da temperatura. O aumento é significativo em medidas com aplicação simultânea do campo elétrico e não pode ser atribuído apenas ao aumento do número de dipolos orientados, isto é, ocorrem também efeitos de libração e

de separação das cargas dos dipolos devido ao campo elétrico. Pode-se também atribuir parte do coeficiente piroelétrico a "super dipolos", isto é, dipolos que relaxam e tem menos "dificuldade" de rotação e, portanto, podem possuir uma separação de cargas maiores que os dipolos ferroelétricos.

Não se encontrou evidências nos resultados experimentais que tais fenômenos possam ser atribuídos à injeção de cargas espaciais a partir dos eletrodos. É necessário, entretanto, o emprego de técnicas específicas como os métodos de pulso de pressão para avaliar o perfil do campo elétrico dentro do material.

Os métodos CC e RT foram utilizados para a determinação das polarizações elétricas e verificou-se que os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura (Tabela I). Os métodos apresentaram resultados semelhantes quando a condutividade elétrica dos materiais era desprezível. O método CC é limitado pela condutividade elétrica alta dos materiais, mas o método de RT é um método eficaz para a obtenção da polarização ferroelétrica estável e um método auxiliar importante quando se pretende avaliar os efeitos, tanto de condução quanto de processos de relaxação dipolar. Entretanto, é necessária a implementação futura dos métodos para medidas em um intervalo de frequências maior, de  $\mu\text{Hz}$  à  $\text{KHz}$ .

## 5.1. Publicações

- Wisniewski, C., Ferreira, G.F. L. & Giacometti, J. A. *Determination of the ferroelectric polarization in poly(vinylidene fluoride) using the constant current method.* Artigo submetido à publicação.

- Wisniewski, C., Giacometti, J. A., Moura, W. A. & Ferreira, G.F. L. *Dependence of the PVDF Ferroelectric Polarization on the Electric Field Obtained by Two Methods*. ISE 10, Grécia, 1999.
- Costa, M. M., Wisniewski, C., Miranda, M. G. & Giacometti, J. A. *Relaxation and polarisation phenomena in poly(methyl methacrylate) with the disperse red 1 dye*. ISE 10, Grécia, 1999.
- Wisniewski, C., Giacometti, J. & Ferreira, G.F. L. *Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF usando o método de Rampa de Tensão*. 5º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia, 1999.
- Giacometti, J. A., Wisniewski, C., Moura, W. A. e Ribeiro, P. A. *Constant Current: A New Method for Obtaining Hysteresis Loops in Ferroelectrics Materials*. Rev. Sci. Instrum., v. 70 (6), p. 2699-2702, 1999.
- Giacometti, J. A., Wisniewski, C., Moura, W. A. e Ribeiro, P. A. *Constant Current: A Method for Obtaining Hysteresis Loops in Ferroelectrics Materials*. XIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. p. 3952-58. Curitiba, 1998.
- Giacometti, J. A. Wisniewski, C. e Moura, W. A.; *Using a Constant Current for obtaining dielectric hysteresis loops in ferroelectric polymers*. Anais do XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú – MG, 1998.
- Moura, W. A.; Wisniewski, C. e Giacometti, J. A. *Medida da polarização remanente e do campo coercivo em polímeros ferroelétricos empregando o método de Corrente Constante*. Anais do XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambú – MG, 1997.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, N. Estudo da Polarização Ferroelétrica no Copolímero P(VDF-TrFE). Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 1992. (Tese)
2. ALVES, N.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. Measuring Hysteresis Loops of Ferroelectric Polymer Using the Constant Charging Current Corona Triode. *Rev. Sci. Instrumen.*, v. 62(7), p. 1840-43, 1991.
3. ALVES, N.; MINAMI, G.; GIACOMETTI, J.A.; FERREIRA, G.F.L.; OLIVEIRA Jr., O.N. Surface Potentials of Corona-Charged Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymer Samples. *Ferroelectrics*, v. 150, p. 219-26, 1993.
4. ATOCHEM, PVDF - *Foraflo®*, Catálogo.
5. BAER, S. & LANG, S., Pyroelectric Polymer Electrets, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation., v. 3, p. 647, 1996.
6. BAUER, F. PVF<sub>2</sub> Polymer: Ferroelectric Polarization and Piezoelectric Properties Under Dynamic Pressure and Shock Wave Action. *Ferroelectrics*, v. 49, p. 231-40, 1983.
7. BERGMAN, J.G.; Jr. McFEE, J.H.; CRANE, G.R. Pyroelectricity and Second Harmonic Generation in Polyvinylidene Fluoride Films. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18(5), p. 203-05, 1971.
8. BLYTE, A. R. Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, 1<sup>st</sup> ed., Oxford, 1979.
9. BOYER, R. F. J. Polym. Sci. Symp., v. 50, p. 189, 1975, em LANDO, J. B. & HANES, M. D., 1993.

10. BROADHURST, M.G.; AND DAVIS, G.T. Ferroelectrics Polarization in Polymer. *Ferroelectrics* . v. 32, p. 177-80, 1981.
11. BROADHURST, M. G. & DAVIS, G. T. Topics in Appl., Electrets”, Ed. G.M.Sessler, Springer –Verlag, Berlin , 1980, 285p.
12. BROADHURST, M. G., DAVIS, G. T. & MCKINNEY, J. E., Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride – A Model, *J. Appl. Phys.*, v. 49, p. 4992, 1978.
13. BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T.; MCKINNEY, J.E.; COLLINS, R.E. Piezoelectricity and Pyroelectricity Polyvinylidene Fluoride - A Model *J. Appl. Phys.*, v. 49(10), p. 4992-97, 1978.
14. BURKARD, H. & PFISTER, G., Reversible pyroelectricity and inverse Piezoelectricity in Polyvinylidene Fluoride, *J. Appl. Phys.*, v. 45, p. 3360, 1974.
15. CAMPOS, J.S.CARVALHO. Novo Triodo Corona e sua Aplicação no Estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF. Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1990. (Tese)
16. CHAND, S., SHARMA, G. D., CHANDRA, S. & CHANDRA, R. Space-charge distributed relaxations in vacuum-deposited polyvinyl fluoride films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 30, p. 1243-47, 1997.
17. COSTA, M.M. Estudo do Comportamento Elétrico de Filmes de PVDF na Fase  $\alpha$ . Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1991. (Dissertação).
18. COSTA, M.M.; GIACOMETTI, J.A. Electric field induced phase changes in polyvinylidene fluoride: effects from corona polarity and moisture. *Appl. Phys. Lett.*, v. 62(10), p. 1091-93, 1993.
19. DANIEL, V. *Dielectric Relaxation*, Academic Press Inc.. London, 1967.
20. DAS-GUPTA, D. K. Pyroelectricity in polymers. *Ferroelectrics*, v. 118, p. 165-89, 1991.

21. DAS-GUPTA, D. K., DOUGHTY, K. & BROCKELEY, R. S. Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 13, p. 2101-14, 1980.
22. DAS-GUPTA, D. K. & DUFFY, J. S. Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride, *J. Appl. Phys.*, v. 50, p. 561, 1979.
23. DAVIS, G. T., MCKINNEY, Broadhurst, M. G. and Roth, Sc. Electric field induced phase changes in poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys.*, v. 49, p. 4998-5002, 1978.
24. DIAS, C.J.; DAS-GUPTA, D.K. Hysteresis Measurements on Ferroelectric Composites. *J. Appl. Phys.*, v. 74, p. 6317, 1993.
25. DIAS, C., SIMON, R., QUAD, R., & DAS-GUPTA, D. K., Measurement of the pyroelectric Coefficient in Composites Using a Temperature Modulated Excitation, *J. Appl. Phys.*, v. 26, p. 106, 1993.
26. DICKENS, B.; BALIZER, E.; DeREGGI, A.S.; ROTH, S.C. Hysteresis Measurements of Remanent Polarization and Coercive Field in Polymer. *J. Appl. Phys.*, v. 72(9), p. 4258-64, 1992.
27. EBERLE, G., SCHIMIDT, H. & EISENMENGER, W. Piezoelectric polymer electrets. *IEEE Trans. on Dielect. and Elect. Insul.*, v. 3(5), p. 624-46, 1996.
28. ENNS, J. B. & SIMHA, R. *J. Macromol. Sci. Phys.*, v. B13(1), p. 11, 1977, em LANDO, J. B. & HANES, M. D., 1993.
29. FARIA, L. O. Propriedades estruturais e cinética das transições de fase de blendas polu(fluoreto de vinilideno trifluór-etileno)/poli(metacrilato de metila), UFMG, Belo Horizonte – Brasil., 1999, 137p. (tese)
30. FARIA, R. L. & MOREIRA, R. L. *Polymer*, v. 40, p. 4465, 1999.
31. FARIA, R.M.; NOGUEIRA, J.S.; ALVES, N. Influence of Moisture in Step-Voltage Measurements of PVDF. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 25, p. 1518, 1992.

32. FARNETH, W. E., ARONSON, M. T. & USCHOLD, R. E. Degradation mechanisms of poly(vinyl fluoride) films. *Macromolecules*, v. 26, p. 4765-69, 1993.
33. FEDOSOV, S.N.; SERGEEVA, A.E. Model of Polarization Build-Up During Corona Charging of Ferroelectric Polymer. *J. Electrostatics*. v. 30, p. 39-45, 1993.
34. FERREIRA, G, F. L. & MORENO, R. A. *Ferroelectrics*, v. 189, p. 63, 1996.
35. FREDERICK, I.M. & BROADHURST, G.M., Molecular Dipole Electrets, *J. Appl.Phys.*, v. 46, p. 4204, 1975.
36. FURUKAWA, T. Ferroelectrics Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers. *Phase Transition*, v. 18, p. 143-211, 1989.
37. FURUKAWA, T.; DATE, M.; JOHNSON, G.E. Polarization Reversal Associated with Rotation of Chain Molecules in  $\beta$ -Phase Polyvinylidene Fluoride. *J. Appl. Phys.*, v. 54(3), p. 1540-46, 1983.
38. FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylidene Fluoride Under High Electric Field. *J. Appl. Phys.*, v. 51(2), p. 1135-41, 1980.
39. FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E.; TAJITSU, Y.; CHIBA, A. Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluorethylene. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 19(2), p. L109-L112, 1980.
40. FURUKAWA, T.; JOHNSON, G.E. Measurements of Ferroelectrics Switching Characteristics in Polyvinylidene Fluoride. *Appl. Phys. Lett.*, v. 38(12), p. 1027-29, 1981.
41. GALLETTI, P.M.; De ROSSI, D.E.; De REGGI, A.S. *Medical Applications of Piezoelectric Polymers*, Gordon and Breach Science Publisher, v. 5, 1988.
42. GARN, L. E. & SHARP, E. J. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents". Part I and II, *J. Appl. Phys.*, v. 53, p. 8974-87, 1984.

43. GIACOMETTI, J.A. Corona com Corrente Constante: Um Novo Método para o Estudo de Transporte de Carga em Isolante. Aplicações em Polímeros. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 1982. (Tese).
44. GIACOMETTI, J.A.; CAMPOS, J.S.C. Constant Current Corona Triode with Grid Voltage Control. Application to Polymer Foil Charging. *Rev. Sci. Instrumen.*, v. 61(3), p. 1143-50, 1990.
45. GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. Corona Charging of Polymer. *IEEE - Trans. Elec. Ins.* v. 27(5), p. 924-43, 1992.
46. GIACOMETTI, J.A.; RIBEIRO, P.A; RAPOSO, M.; MARAT-MENDES, J.N.; CAMPOS, J.S.C; DeREGGI, A.S. Study of Poling Behavior of Biaxially Stretched Poly(Vinylidene Fluoride) Films Using the Constant-Current Corona Triode. *J. Appl. Phys.* v. 78(9), p. 5597-5603, 1995.
47. GIACOMETTI, J. A., WISNIEWSKI, C., MOURA, W. A. & RIBEIRO, P. A. Constant Current: a method for obtaining hysteresis loops in ferroelectrics materials. *Review Sci. Instrum.*, v. 70(6), 1999.
48. GOLIKE, R. C. *J. Polym. Sci.*, v. 42, p. 583, 1960, em LANDO, J. B. & HANES, M. D., 1995.
49. GROSS, B. On the Theory Dielectric Loss. *Phy. Rev.*, v. 59, p. 748-50, 1941.
50. GROSS, B.; GIACOMETTI, J.A.; FERREIRA, G.F.L.; OLIVEIRA Jr., O.N. Current Constant Corona Charging in PVF<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, v. 56(5), p. 1487-91, 1984.
51. HARTHEY, N. P., SQUERE, P. T. & PUTLEY, E. H., A new method of measuring pyroelectric coefficients, *J. Physics E: Sci. Inst.*, v. 5, p. 789, 1972.
52. HAYASHI, K. & KUBO, U. Pyroelectricity and space charge in polyvinylidene fluoride. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 21(9), p. 1379-80, 1982.
53. 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.119-26, 1981.

54. HIGASHIHATA, Y., SAKO, J. & YAGI, T. *Ferroelectrics*, v. 32, p. 85, 1981, em FARIA, 1999.
55. HILCZER, B. & MALACHY, J., *Studies in electral and electronic Egeeing electrets*, ed.Elsevier, p343-366.
56. IKEDA, S.; KOBAYASHI, S.; WADA, Y. *Analysis of the Effect of Electrical Condutance of Ferroelectric Polymer on D-E Hysteresis Curve Measured by the Sawyer-Tower Method. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, v. 23, p. 1513-21, 1985.
57. KAO, K. C., HWANG, W. *Electrical transport in solids. International series in the science of the solid state*, v. XIV, Pergamon Press, 1<sup>st</sup> ed., USA, 1981.
58. KAWALI, H. *The Ferroelectricity of Poly(vinylidene Flouride). Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 8, p. 975-76, 1969.
59. KEPLER, R.G. & ANDERSON, R. A., *On The Origin of Pyroelectricity in Polyvinylidene fluoride, J. Appl. Phys.*, v. 49, p. 4918, 1978.
60. KU, C. C. & LIEPINS, R. *Electrical properties of polymers*, p. 246-47, C. H. Verlag Press, New York, 1987.
61. JIMBO, M.; KOBAYASHI, S.; HORINO, K.; IKEDA, S.; WADA, Y. *Analysis of the Hysteresis Curve of Ferrelectric Polymer by a Phenomenological Relaxation Theory. J. Polym. Sci: Polym. Phys.*, v. 22, p. 2139-44, 1984.
62. LANDO, J. B. & HANES, M. D. *Molecular Modeling of Poly(vinyl fluoride). Macromolecules*, v. 28, p. 1135-41, 1995.
63. LANDO, J. B. & HANES, M. D. *Thermal Analysis of Poly(vinyl fluoride). J. of Appl. Polym. Sci.*, v. 49, p. 1223-32, 1993.
64. LANDO, J. B. & HANES, M. D. *X-ray Analysis of Poly(vinyl fluoride). Macromolecules*, v. 28, p. 1142-51, 1995.
65. LOVINGER, A. J. *Ferroelectric polymers. Science* 220, p. 1115, 1983.

66. LOVINGER, A.J. *Developments in Crystalline Polymers-1*, D.C. Basset Ed., Applied Science Publisher, Gordon, 1982.
67. MALMONGE, L.F. Caracterização Estrutural e Elétrica do Poli(fluoreto de vinilideno) para Aplicação em Transdutores. Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1989. (Dissertação).
68. MINAMI, G. Interpretação Teórica da Subida do Potencial de Superfície em Polímeros Ferroelétricos Carregados com Corrente Constante. Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1994. (Dissertação).
69. MORENO, R.; GROSS, B. Measurements of Potential Buildup and Decay, Surface Charge Density, and Charging Currents of Corona-Charged Polymer Foil Electrets. *J. App. Phys.*, v. 47(8), p. 3397-3402, 1976.
70. MOURA, W. A. Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF estirado biaxialmente utilizando a técnica de corrente constante. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 100p, 1998. (dissertação)
71. NAKAMURA, K.; WADA, Y. Piezoelectricity, Pyroelectricity, and the Electrostriction Constant of Poly(vinilidene Fluoride). *J. Polym. Sci., A-2*, v. 9, p. 161-73, 1971.
72. NATTA, G., BASSI, I. W. & ALLEGRA, G. *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Natl., Rend.*, v. 31, p. 350, 1961.
73. OGATA, K. *Modern Control Engineering*. New York, Prentice Hall, 1988.
74. OKAZAKI, K. Normal poling and high poling of ferroelectric ceramics and space charge effects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 32, p. 4241-44, 1993.
75. OKAZAKI, K. & MAIWA, H. Space charge effects on ferroelectric ceramic particles surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 31, p. 3113-16, 1992.
76. PFISTER, G., ABKOWITZ, M. & CRYSTAL, R. G. Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride. *J. Appl. Phys.*, v. 44(5), p. 2064-71, 1973.

77. PURVIS, C. K., & TAYLOR, P.L. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride: Influence of The Lattice Structure, *J. Appl. Phys.*, v. 54, p. 1021, 1983.
78. RIBEIRO, P.A.; RAPOSO, M.; MARAT-MENDES, J.N.; GIACOMETTI, J.A. Constant-Current Corona Charging of Biaxially Stretched PVDF Films in Humidity-Controlled Atmospheres. *IEEE - Transactions on Electrical Insulation*, v. 27(4), 1992.
79. ROLLIK, D.; BAUER, S. E GERHARD-MULTHAUPT, R. *J. Appl. Phys.*, v. 85, p. 3282, 1999.
80. SAWYER, C.B.; TOWER, C.H. Rochelle Salt as a Dielectric. *Phys. Rev.* v. 35, p. 269-373, 1930.
81. SEGGERN, H. von.; WANG, T.T. Polarization Behavior During High Field Poling of Poly(Fluoride Polyvinylidene). *J. Appl. Phys.*, v. 56(9), p. 2448-52, 1984.
82. SESSLER, G.M.; WEST, J.E. "Electrets", edited by G.M Sessler, *Topics in Applied Physics*, v. 33, (Spring, Berlin, 1987), p. 347-381.
83. SOUTEGHATE, P.D. Room-Temperature Poling and Morphology Changes in Pyroelectric Polyvinylidene Fluoride. *Appl. Phys. Lett.*, v. 28, p. 250, 1976.
84. TAMURA, M.; OGASAWARA, K.; ONO, N.; HAGIWARA, S. Piezoelectricity in Uniaxially Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Appl. Phys.*, v. 45(9), p. 3768-71, 1974.
85. TEYSSÈDRE, G., BERNÉS, A. & LACABANNE, C., Temperatura Dependence of The Pyroelectric Coefficient in Polyvinylidene Fluoride. *Ferroelectrics*, v. 160, p. 67, 1994.
86. WADA, Y. & HAYAKAWA, R., A Model Theory of Piezo- and Pyroelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) Electret. *Ferroelectrics*, v. 32, p. 115, 1981.
87. WANG, T.T.; SEGGERN, H. von. High Electric Field Poling of Electroded Poly(Vinylidene Fluoride) at Room Temperature. *Appl. Phys.*, v. 54(8), p. 4602-04, 1983.

88. YAMADA, T., UEDA, T. & KITAYAMA, T. J. Appl. Phys., v. 52, p. 948, 1981 em FARIA, 1999.
89. ZANIM, M. Propriedades elétricas do elastômero EPDM para aplicação em isolamento elétrica. USP, 1992. (Tese).
90. Material cedido gentilmente pelo Dr. Aimé DeReggi da Divisão de Polímeros do *National Institute of Standards and Technology - NIST (Gaithersburg - Maryland)*.

# APÊNDICE A

## CONTROLADOR DE CORRENTE

### A.1. Introdução

Um controlador é algum tipo de regulador, usado particularmente no controle de processos industriais ou para uso geral. Estes controladores são geralmente do tipo pneumático ou elétrico. Têm como sinais de entrada ou saída pressões, tensões ou correntes, ligados diretamente ao sistema a controlar através de transdutores ou conversores. Estes controladores se adaptam as características do sistema, de modo a obter uma regulação o mais rápida e estável possível.

Um sistema de controle em malha fechada é aquele no qual o sinal de saída (tensão) possui um efeito direto na ação de controle (corrente), ou seja, são sistemas de controle realimentados. O sinal erro atuante de baixo nível, (diferença entre o sinal de entrada (sinal de referência) e o valor real do sinal (realimentado), é suficientemente amplificado de modo a reduzir o erro e manter a saída no valor desejado.

O nosso sistema de controle da corrente elétrica consiste de vários componentes. Com a finalidade de mostrar as funções desempenhadas pelos mesmos, será usado o diagrama de bloco da Figura 28. O diagrama de blocos de um sistema representa as funções desempenhadas pelos componentes e o fluxo do sinal, ou seja,

estes diagramas indicam a correlação existente entre os vários componentes. Cada bloco desempenha uma função matemática chamada de função transferência, conectando cada uma das variáveis (R, T, E, S e P), como mostra as equações abaixo:

$$\begin{aligned}
 E(t) &= T(t) - R(t) \\
 S(t) &= \frac{1}{T_i} \int E(t) dt \\
 Q(t) &= K \cdot S(t) \\
 P(t) &= \frac{Q(t)}{Z} \\
 T(t) &= R \cdot P(t)
 \end{aligned}
 \tag{A-1}$$

onde:

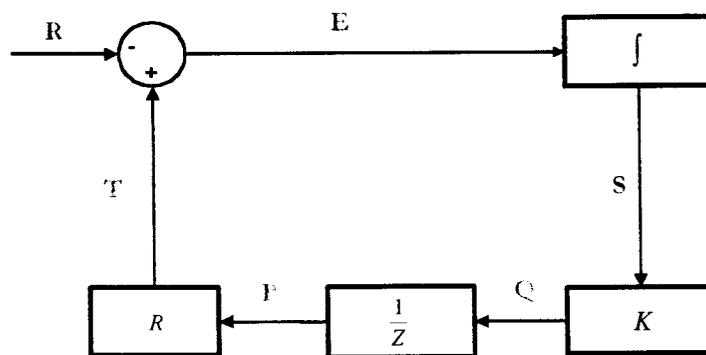
$K = 100 \rightarrow$  ganho do amplificador de alta tensão;

$Z(t) \rightarrow$  impedância da amostra;

$R = 50$  ou  $100 \text{ M}\Omega \rightarrow$  resistência de entrada do conversor corrente-tensão;

$T_i = R_x C \rightarrow$  constante de tempo do integrador.

Representa-se na Figura 56 o diagrama de blocos do sistema com suas respectivas funções.



**Figura 56.** Diagrama de blocos do sistema de controle

O detetor de erro **R** é um amplificador operacional (AMP-OP) com ganho unitário. O *detetor de erro* faz a diferença entre o sinal de referência e o sinal realimentado, isto é, detecta o sinal erro atuante, usualmente de baixo nível, e o envia ao atuador (**J**) que o amplifica até um nível suficientemente alto. O atuador (**J**) é um AMP-OP opera como integrador, ou seja, um dispositivo de potência que produz uma entrada para processo de acordo com o sinal de controle de modo que o sinal realimentado corresponderá ao valor da referência. Neste trabalho o atuador possui lógica PI<sup>73</sup> (proporcional-integrativa). Os processos a serem controlados são representados pela amostra ( $1/Z$ ) e pelo amplificador de alta tensão (**K**). O elemento de medida (**R**) é uma AMP-OP que converte a corrente controlada em tensão, para que este sinal possa ser comparado no detetor de erro com a tensão de referência.

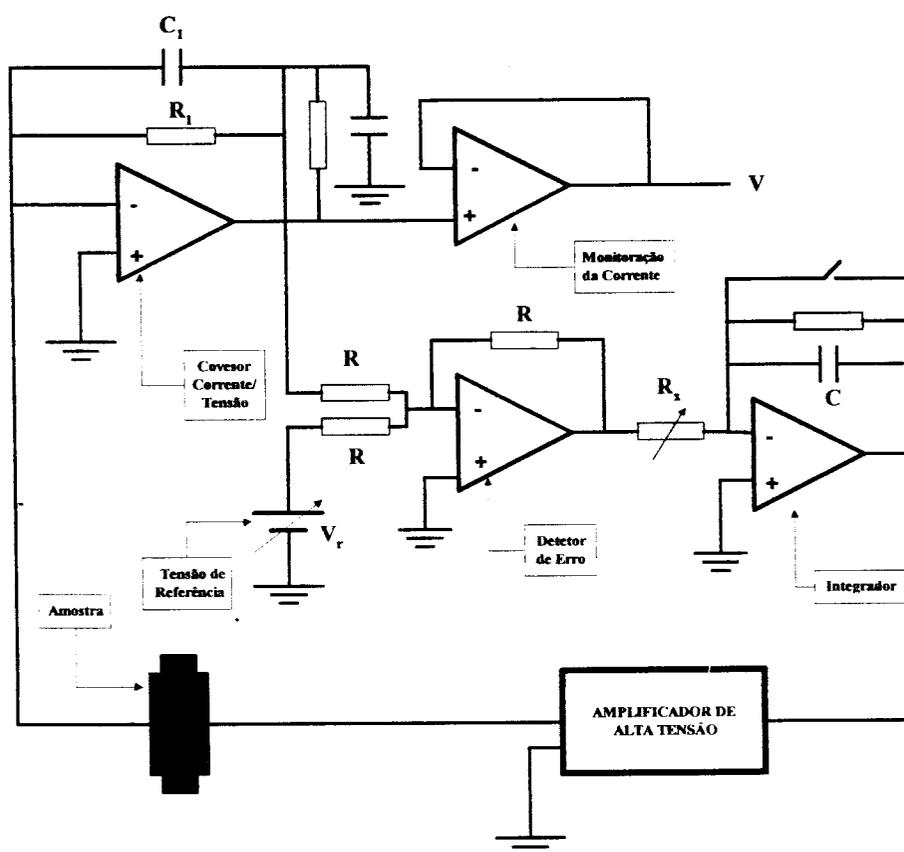
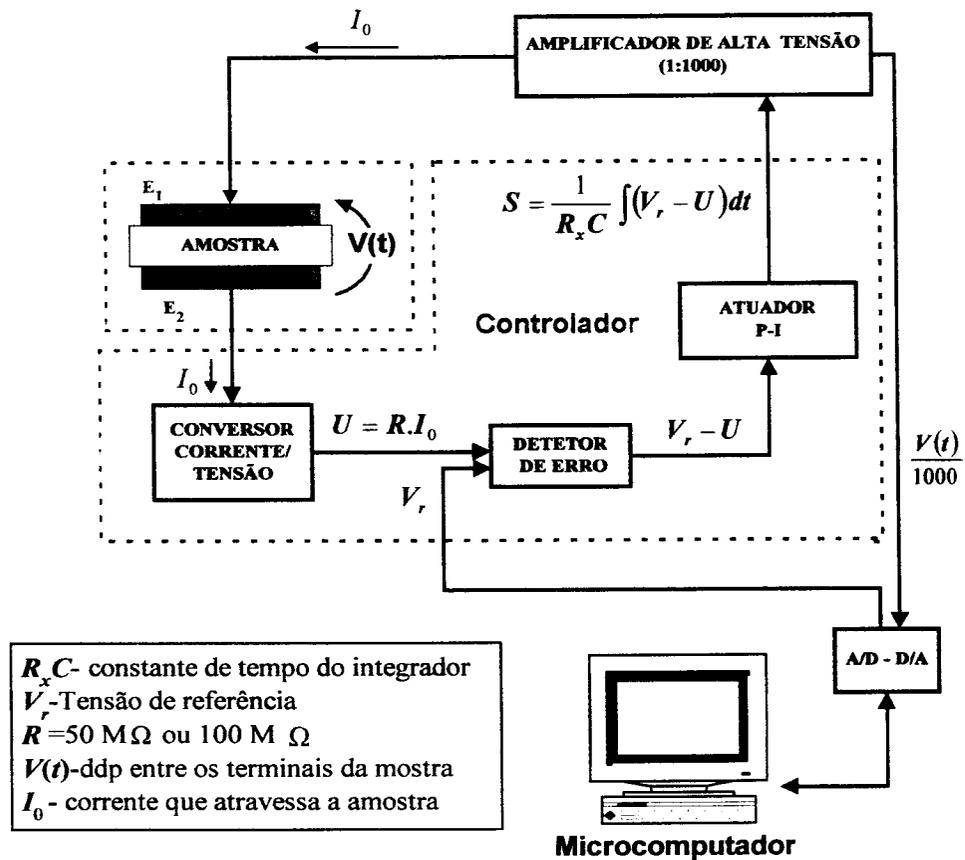


Figura 57. Diagrama do circuito do controlador e os demais acessórios.

O circuito do controlador acoplado com o circuito conversor de corrente/tensão é ilustrado na Figura 57. O controlador P-I assume as características de um controlador proporcional às pulsações elevadas e integral as baixas. Ou de outro modo, este bloco assume tanto a função de amplificador como filtro.



**Figura 58.** Desenho esquemático do método CC evidenciando o controlador.

# APÊNDICE B

## O PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO

A relaxação dielétrica, em geral, é um fenômeno linear. O estímulo (tensão ou corrente) e a resposta (relaxação) são proporcionais. Se o estímulo for um degrau unitário e a resposta for  $\varphi(t)$ , ao aplicarmos um degrau de amplitude “ $k$ ” a resposta será  $k\varphi(t)$ . A relaxação é a resposta atrasada para a mudança de estímulo.

O *princípio da superposição* foi formulado por Boltzmann em 1874 para explicar o fenômeno de elasticidade residual. Dois anos depois Hopkinson aplicou-o ao estudo dos fenômenos elétricos sob tensão constante. A extensão do princípio ao fenômeno sob tensão alternada foi realizada em 1907 por Schweidler, que conseguiu assim "calcular" as perdas dielétricas.

O *princípio da superposição* exprime o fato de que as soluções de equações diferenciais lineares com coeficientes constantes se superpõem linearmente. O efeito produzido por um estímulo é sempre o mesmo, independente do tempo em que ele é aplicado, portanto, independente do estado inicial, desde que o estímulo seja sempre o mesmo. O princípio da superposição permite tratar aspectos do comportamento de sistemas complexos, sem a necessidade de conhecer as equações diferenciais correspondentes. Assim operamos com funções observáveis, ou seja, o estímulo e a resposta.

O problema geral é determinar a resposta de um sistema linear à ação de um estímulo aplicado arbitrariamente, desde que seja conhecida a resposta a um estímulo unitário. Mostraremos a solução para o caso de uma equação diferencial total de segunda ordem, mas o resultado tem validade geral.

Seja a equação diferencial abaixo

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} + A \frac{df(t)}{dt} + Bf(t) = F(t) \quad (\text{B-1})$$

e seja  $\varphi(t)$  a solução que representa a resposta decorrente do estímulo unitário aplicado, dado por:

$$F(t) = \begin{cases} 1, & \text{se } t > 0 \\ 0, & \text{se } t \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B-2})$$

e portanto  $\varphi(t)$  satisfaz que:

$$\begin{cases} \ddot{\varphi}(t) + A\dot{\varphi}(t) + B\varphi(t) = 1, & t > 0 \\ \varphi(t) = 0, & t \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B-3})$$

As condições iniciais do problema de acordo com a Equação B-3, são

$$\begin{cases} \varphi(0) = 0 \\ \dot{\varphi}(0) = 0 \end{cases} \quad (\text{B-4})$$

A solução da Equação B-3 é

$$f(t) = \int_0^t \frac{dF(s)}{ds} \varphi(t-s) ds \quad (\text{B-5})$$

De fato, substituindo esta solução na Equação B-3, e lembrando da regra de Leibnitz, temos:

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{dF(t)}{dt} \varphi(0) + \int_0^t \frac{dF(s)}{ds} \frac{d\varphi(t-s)}{d(t-s)} \quad (\text{B-6})$$

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} = \frac{d^2 F(t)}{dt^2} \varphi(0) + \frac{dF(t)}{dt} \frac{d\varphi(0)}{dt} + \int_0^t \frac{dF(s)}{ds} \frac{d^2 \varphi(t-s)}{d^2(t-s)} \quad (\text{B-7})$$

Substituindo B-6 e B-7 em B-1, observando B-4 e escrevendo  $F(t) = \int_0^t \frac{dF(s)}{ds} ds$ , temos:

$$\int_0^t \frac{dF(s)}{ds} \left[ \frac{d^2 \varphi(t-s)}{d^2(t-s)} + A \frac{d\varphi(t-s)}{d(t-s)} + B\varphi(t-s) \right] ds = \int_0^t \frac{dF(s)}{ds} ds$$

Daí, conclui-se  $\varphi + A\varphi + B\varphi = 1$ , que está de acordo com B-1. Pode-se observar que o tempo  $t = 0$  é totalmente arbitrário. Assim, a solução pode ser também escrita

$$f(t) = \int_{-t_0}^t \frac{dF(s)}{ds} \varphi(t-s) ds$$

se o estímulo é aplicado em  $-t_0$  ao sistema em repouso. Temos também

$$f(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dF(s)}{ds} \varphi(t-s) ds \quad (\text{B-8})$$

coabrindo assim toda a história do sistema. Integrando, por partes, B-8, temos:

$$\int_{-\infty}^t \frac{dF(s)}{ds} \varphi(t-s) ds = F(s)\varphi(t-s) \Big|_{-\infty}^t + \int_{-\infty}^t F(s) \frac{d\varphi(t-s)}{d(t-s)} ds \quad (\text{B-9})$$

Mas,

$$\begin{cases} F(-\infty) = 0 \\ \varphi(\infty) = Cte \\ \varphi(0) = 0 \end{cases}$$

A Equação B-9 exprime o fato de que o sistema é amortecido ou livre, mas sempre passivo. Assim, podemos escrever B-5 de outra forma

$$f(t) = \int_{-\infty}^t F(s)\psi(t-s)ds$$

onde,

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

verificando as seguintes condições:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \\ \dot{\psi}(0) = 0 \end{cases}$$

De um modo geral, se  $n$  for a ordem da equação diferencial,  $\varphi$  é solução e satisfaz as seguintes condições

$$\varphi(0) = \dot{\varphi}(0) = \dots = \varphi^{(n)}(0) = 0$$

A representação da resposta, pelo princípio da superposição, é evidentemente geral e conveniente mas, saiu a custa de informações específicas. A informação sobre forma específica da função  $\varphi(t)$  terá que ser obtida independentemente. No caso mais simples  $\varphi(t)$  é dado por uma função exponencial (modelo de Debye)

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação. No caso mais geral, a função será representada por uma soma finita ou infinita de exponenciais

$$\varphi = \sum_{i=1}^n \varphi_i e^{-\frac{t}{\tau}}$$

caracterizada por um espectro de constantes de relaxação, ou seja, o dielétrico possui um número finito ou infinito de elementos polarizáveis<sup>19</sup>.

# APÊNDICE C

## FLUXOGRAMA DO PROGRAMA DE CONTROLE

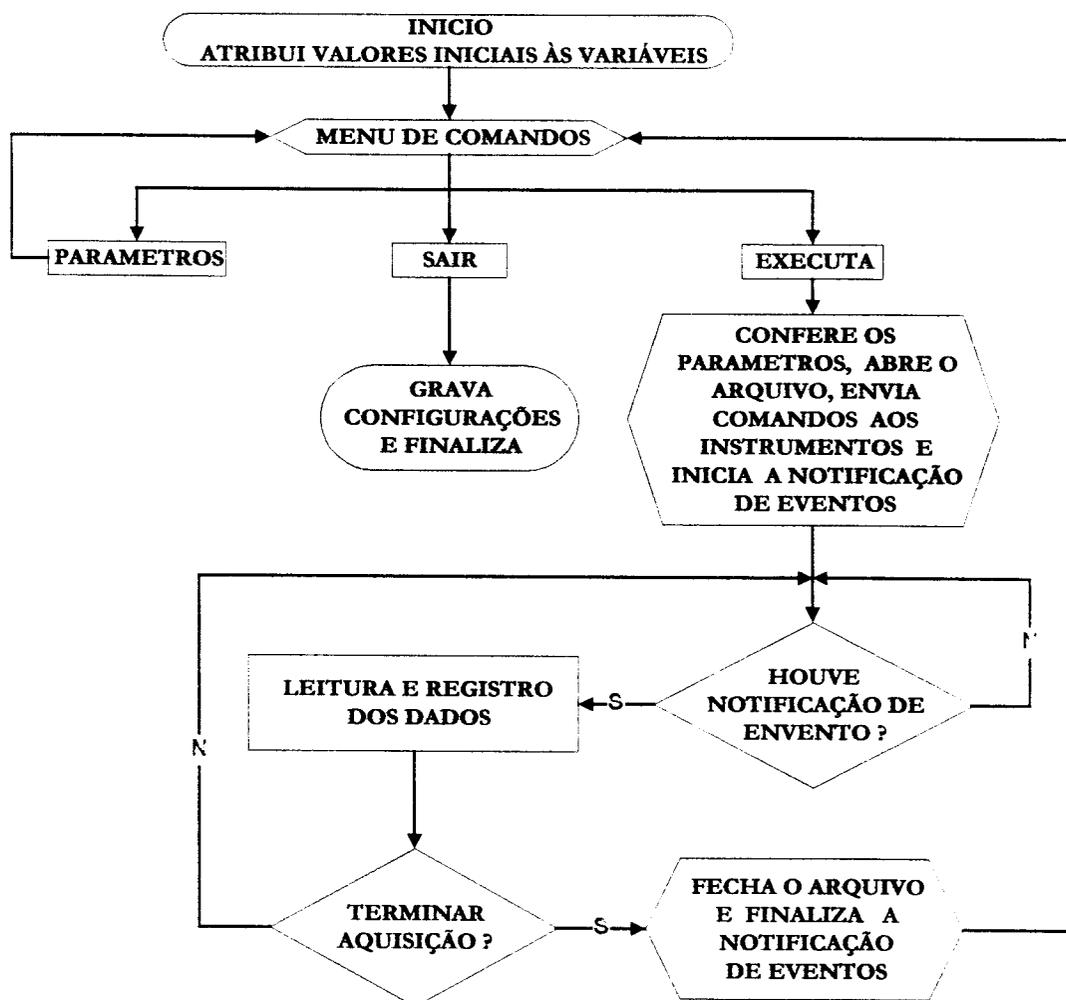


Figura 59. Fluxograma simplificado dos programas de controle.

# APÊNDICE D

## EQUIVALÊNCIA DOS MÉTODOS ST E CC

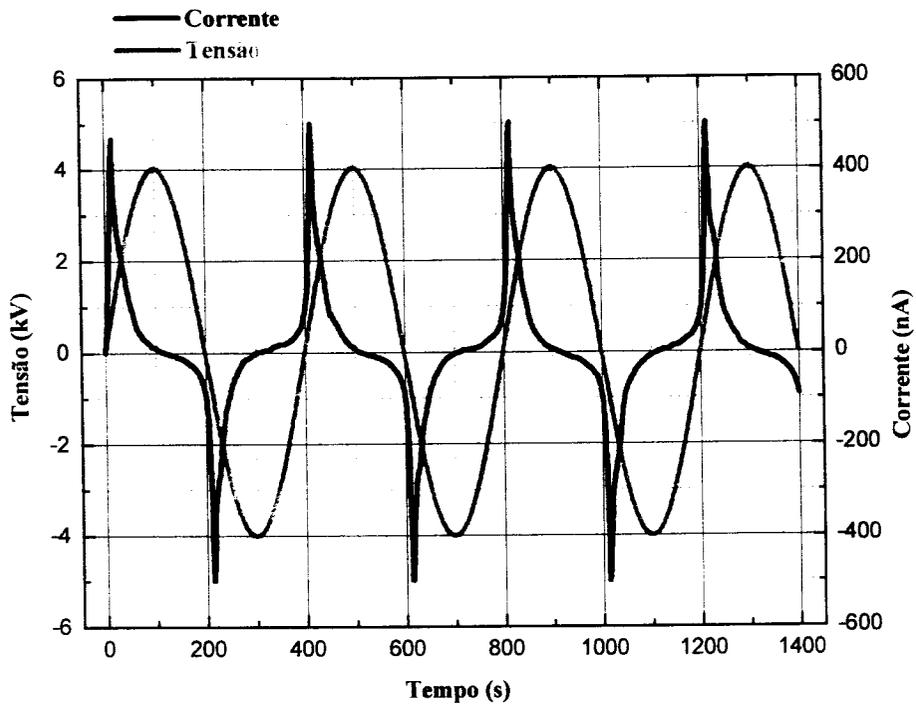
### D.1. Introdução

Neste capítulo mostra-se a equivalência entre os ciclos de histerese obtidos pelo método tradicional de Sawyer-Tower e pelo método de corrente constante. Essa comparação já foi parcialmente investigada por GIACOMETTI et al.<sup>44</sup>, porém utilizando descarga corona no triodo de corona com corrente constante. O ciclo de histerese, com o método CC, é obtido invertendo-se a polarizada da corrente constante do sistema sempre que a tensão máxima atribuída pelo computador for atingida.

#### D.1.1. O circuito de Sawyer-Tower

O sistema experimental de Sawyer-Tower consiste de um gerador de onda senoidal, um amplificador de alta tensão, um eletrômetro para medir a corrente elétrica, a amostra, um conversor A/D e o microcomputador. A Figura 14 ilustra a montagem experimental do circuito tradicional de Sawyer-Tower..

A Figura 60 ilustra os gráficos da tensão,  $V(t)$ , e da corrente,  $I(t)$ , em função do tempo realizadas durante alguns ciclos de tensão. Os picos que aparecem na curva correspondem ao chaveamento da polarização ferroelétrica (em torno do campo coercitivo).



**Figura 60.** Evolução da corrente  $I(t)$  que atravessa a amostra de PVDF  $\beta$  ( $12 \mu\text{m}$  de espessura e  $0,5 \text{ cm}^2$  de área), com aplicação de uma tensão variando senoidalmente.

A Figura 65 ilustra o ciclo de histerese obtido a partir dos dados experimentais da Figura 60 e com o uso da equação,

$$D(t) = \frac{1}{A_0} \int I(t) dt \quad (\text{D.1})$$

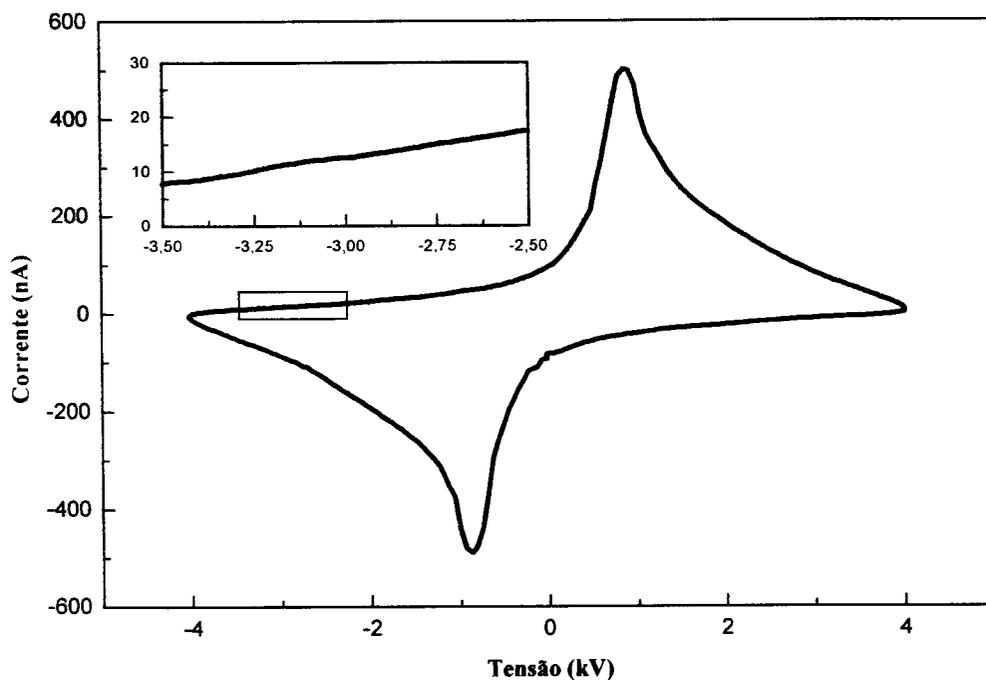
Supõe-se que a condução elétrica é desprezível, logo se tem somente a componente capacitiva que deve ser subtraída da corrente total. Para determinar a polarização elétrica, subtrai-se da densidade de corrente total a densidade de corrente capacitiva,  $J_{CAP}(t)$ ,

$$J_t(t) = \frac{I_t(t)}{A} = J_{cap}(t) + J_{pol}(t) \quad (\text{D.2})$$

Para calcular essa parcela, determina-se a capacitância da amostra a partir da Equação D.3 (equação da elipse) para vários pares de corrente/tensão,  $i_k$  e  $V_k$ , tiradas

da curva  $I$  versus  $V$  na região da curva onde não existe contribuição da polarização, como ilustra Figura 62.

$$\frac{V_k^2}{V_p^2} + \frac{i_k^2}{\omega \omega^2 C^2 V_p^2} = 1 \quad V(t) = V_p \text{ sen } \omega t, \omega = 2\pi/T. \quad (\text{D.3})$$



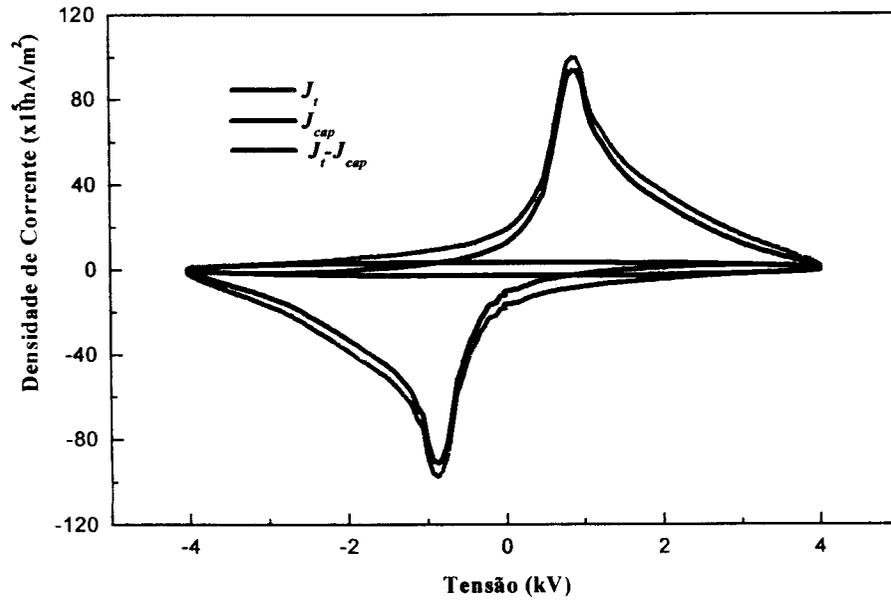
**Figura 61.** Cálculo da capacitância da amostra para vários pares  $i_k$  e  $V_k$ , a partir do gráfico  $I$  versus  $V$ , na região da curva onde não existe a contribuição da polarização, destacada pela região sombreada.

O valor da capacitância utilizada é a média dos valores da capacitância encontrada para cada par de corrente/tensão, ou seja,

$$\bar{C} = \frac{\sum_{k=0}^n C_k}{n} \quad (\text{D.4})$$

onde  $C_k$  é a capacitância para cada par  $(i_k, V_k)$  no intervalo da região sombreada na Figura 61. Substitui-se o valor da capacitância encontrado na Equação D.3 e calcula-se a corrente capacitiva para todos os valores de tensão. Lança-se a respectiva densidade

de corrente capacitiva,  $J_{CAP}(t)$ , em um gráfico em função da tensão aplicada, como ilustra a Figura 62.



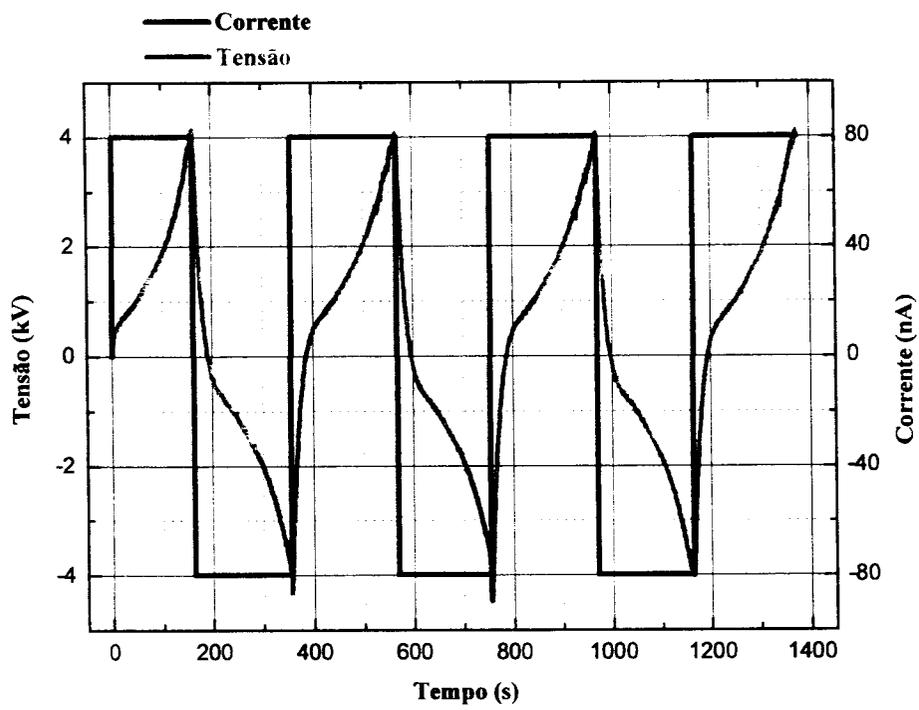
**Figura 62.** Gráfico das densidades de correntes total, capacitiva e de polarização em função da tensão aplicada na amostra.

### D.1.2. O Método CC

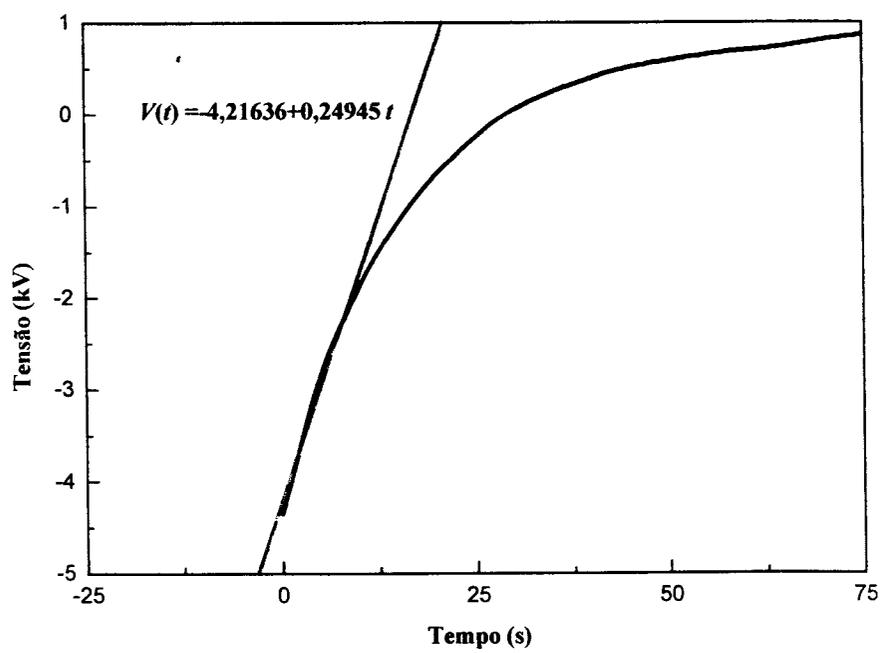
A polarização com chaveamento é feita de forma contínua, invertendo-se a polaridade da corrente constante. A Figura 63 ilustra a evolução da diferença de potencial elétrico em função do tempo.

Para determinar a histerese da polarização (Figura 65) utilizando a técnica de corrente constante aplica-se a Equação D.3. Entretanto, a corrente capacitiva é calculada de modo diferente. Essa contribuição é calculada determinando-se a tangente da subida inicial da tensão no gráfico  $V$  versus  $t$ ,

$$\frac{I_0}{C} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{V(t)}{t} \quad (\text{D.5})$$



**Figura 63.** Evolução do potencial para amostra de PVDF  $\beta$  (12  $\mu\text{m}$  de espessura e 0.5  $\text{cm}^2$  de área) carregada com densidade de corrente de 160  $\text{nA}/\text{cm}^2$ .

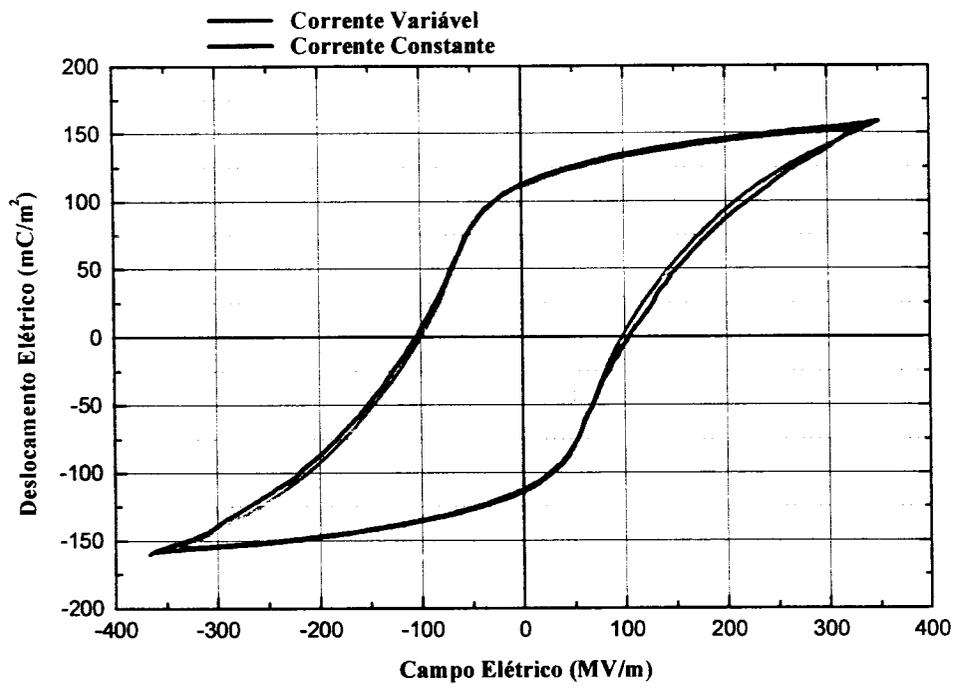


**Figura 64.** Cálculo da capacitância da amostra na região onde não existe contribuição da polarização a partir da tangente à curva em .

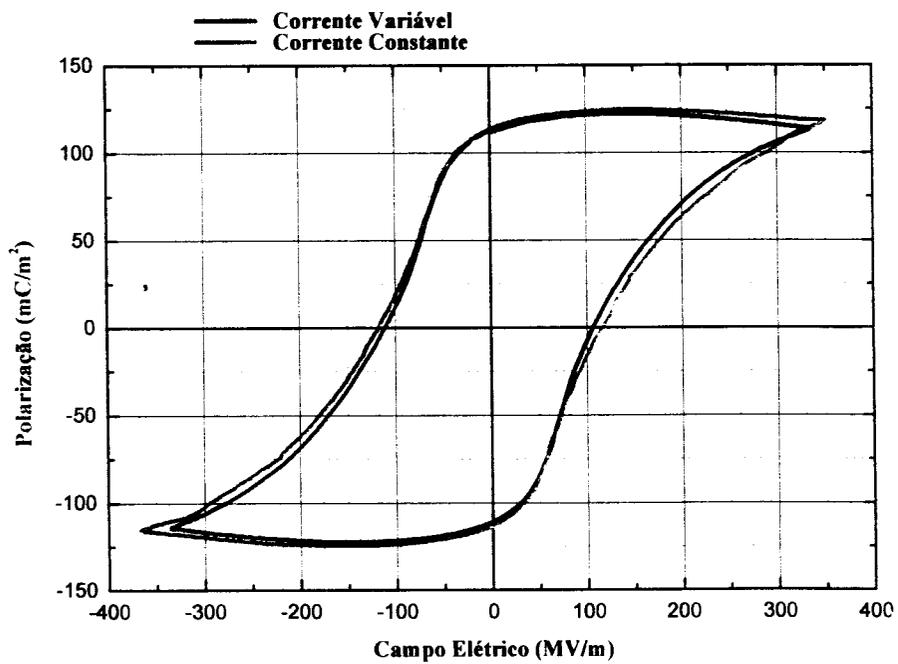
Nesta região não existe contribuição da polarização. O coeficiente angular da reta tangente à curva em  $t = 0$  é igual  $I_0/C$ , como ilustra a Figura 64.

### **D.1.3. Comparação entre os métodos ST e CC**

Com o intuito de fazer a comparação direta dos resultados obtidos, utilizou-se a mesma amostra e as mesmas condições experimentais. A Figura 65 ilustra os ciclos de histerese do deslocamento elétrico, enquanto que a Figura 66 ilustra os ciclos de histerese da polarização elétrica obtidos em ambos os métodos. Embora as técnicas de medidas sejam diferentes, os resultados obtidos são quase os mesmos. Esta similaridade é esperada quando as medidas são executadas nas mesmas condições (frequência e amplitude do campo elétrico). Na Figura 66 os valores obtidos para a polarização remanescente de  $100 \text{ mC/m}^2$  e campo coercitivo de  $100 \text{ MV/m}$  estão de acordo com os valores publicados. Encontramos também que a polarização remanescente aumenta com a amplitude da tensão de polarização. Vale a pena mencionar, para campo com amplitude de  $30 \text{ MV/m}$ , a polarização alcança um valor comparável com o valor máximo teórico de  $130 \text{ mC/m}^2$  estimado para amostras de PVDF com 50% de cristalinidade. Acredita-se que o valor é devido à existência de polarização não ferroelétrica, que no método RT é diretamente subtraída da integração de  $\Delta P_F$ .



**Figura 65.** Comparação entre os ciclos de histerese, para o PVDF  $\beta$ , obtidos com o método CC e o circuito tradicional de Sawyer-Tower.



**Figura 66.** Comparação entre os ciclos de histerese da polarização, do PVDF, utilizando o método CC e o circuito tradicional de Sawyer-Tower.