UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudo de células de cristais líquidos termotrópicos calamíticos nemáticos e suas aplicações como sensores eletro-ópticos de tensões elétricas

ENG^o MARCOS RODRIGUES COSTA

Tese de Doutorado apresentada à área de
Interunidades em Ciência e Engenharia de
Materiais como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100035882

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ruy Alberto Corrêa Altafim

SÃO CARLOS

2000

Class.	1179371
Curr.	1179371
Form.	10135/04

1179371

Costa, Marcos Rodrigues

Estudo de células de cristais líquidos termotrópicos calamíticos nemáticos e suas aplicações como sensores eletro-ópticos de tensões elétricas/Marcos Rodrigues Costa.--São Carlos, 2000.
217p.

Tese (Doutorado)—Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo/2000

Orientador: Prof. Dr. Ruy Alberto Corrêa Altafim

1.Cristais líquidos. 2.Eletro-óptico. 3.Medição.
4.Modelagem elétrica.

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARCOS RODRIGUES COSTA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06/10/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. RUY ALBERTO CORRÊA ALTAFIM - EESC/USP (Orientador)

Profa. Dra. ALAÍDE PELLEGRINI MAMMÀ - CTI/Campinas

Prof. Dr. PAULO ESTEVÃO CRUVINEL - EMBRAPA/SC

Prof. Dr. VALENTIN OBAC RODA - EESC/USP

Prof. Dr. ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO - IF/USP

*Aos meus pais, Nelson e Izabel, pelo carinho, e
ao meu irmão Nelson Jr., pela amizade.*

*A minha esposa, Márcia, por dar sentido a tanto
trabalho e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Ruy Alberto Corrêa Altafim pela orientação, incentivo e amizade.
- Aos professores Dr. Baker. J. Mass, Dr. Amilcar C. César, Dr. José C. Sartori, e especialmente a Profa. Dra. Alaide P. Mammana pelas inúmeras sugestões e colaborações.
- À FAPESP pela concessão da bolsa.
- Ao Instituto de Microeletrônica/Centro de Tecnologia em Informática (IM/CTI) pela confecção das amostras.
- Ao departamento de Física pela utilização dos equipamentos.
- Ao departamento de Engenharia Elétrica pelas condições de trabalho.
- Aos amigos do departamento de Engenharia Elétrica, de Física, do CTI, e a todos que de alguma maneira contribuíram para que este trabalho se tornasse possível.

ARTIGOS/CONGRESSOS

- **NACIONAIS**

- **XX CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**

Título : Caracterização elétrica de cristais líquidos nemáticos em arranjos não alinhado, homogêneo, homeotrópico e torcido

Local : Instituto de Física - USP - São Paulo - SP

Período: 28 a 30 de julho de 1999

- **SICEM-99 – II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais**

Título : Propriedades dielétricas do cristal líquido nemático 'E7' em uma ampla faixa de frequências

Local : Universidade de São Paulo - São Carlos

Período: 18 a 19 de novembro de 1999

- **IV Reunião de Tecnologia de Mostradores de Cristal líquido**

Título : Modelamento elétrico de LCDs

Local : Universidade de São Paulo – São Paulo

Período: 18 a 19 de novembro de 1999

- **VI Workshop IBERCHIP**

Título : Mecanismo de condutividade AC em células de álcool polivinílico (PVA)

Local : Universidade de São Paulo – São Paulo

Período: 16 a 18 de março de 2000

- **INTERNACIONAIS**

- **III Workshop Iberoamericano de Fluidos Complejos y sus Aplicaciones**

Título : Modelamento elétrico do cristal líquido nemático torcido (TN) fabricado no LMI-CTI

Local : CHILE

Período : 30 de novembro a 04 de dezembro de 1997

- **III Seminario Iberoamericano en Tecnología de Cristal Líquido**

Título : Caracterização elétrica de TN-LCDs fabricados no IM/CTI

Local : ESPANHA

Período: 26 a 28 de outubro de 1998

- **V Workshop IBERCHIP – Memórias**

Título : Influência da camada de alinhamento no comportamento elétrico de TN-LCDs

Local : PERU

Período: 01 a 03 de março de 1999

- **IV Seminário Iberoamericano em Tecnologia de Mostradores de Cristal Líquido e II Curso de Mostradores de Cristal Líquido**

Título : Modelamento elétrico de CLs nemáticos em arranjos homogêneo e homeotrópico

Local : CUBA

Período : 12 a 16 de julho de 1999

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
 I - INTRODUÇÃO	 01
 II - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS NEMÁTICOS	
2- Considerações gerais.....	09
2.1- Fase dos cristais líquidos termotrópicos.....	10
2.1.1- Estrutura física das moléculas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	11
2.1.2- Estrutura química das moléculas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	11
2.1.3- Arranjo molecular dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	12
2.1.4- Classificação dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos de acordo com a sua ordem e arranjo molecular.....	13
2.1.4.1- Cristais líquidos nemáticos.....	14
2.2- Propriedades físicas.....	15
2.2.1- Propriedades físicas não escalares	16
2.2.1.1- Parâmetro de ordem.....	16
2.2.1.2- Permissividade e anisotropia dielétrica em cristais líquidos.....	18
2.2.1.3- Associações e outras complicações.....	23
2.2.1.4- Anisotropia óptica.....	24
2.2.1.5- Viscosidade.....	26
2.2.1.5.1- Viscosidade translacional.....	26
2.2.1.5.2- Viscosidade rotacional.....	27
2.2.1.6- Constantes elásticas.....	27
 III - CÉLULAS DE CRISTAL LÍQUIDO	
3- Considerações gerais.....	28
3.1- Processo construtivo de uma célula de cristal líquido nemático torcido (CLNT).....	29
3.2- Amostras confeccionadas para ensaio.....	31
3.3- Método de medida da permissividade complexa.....	32
3.4 Medidas da permissividade dielétrica complexa das amostras 1 e 2	33
3.4.1- Determinação da permissividade estática.....	35

3.4.2- Correção de borda “Edge” nas células do CLN.....	40
3.4.2.1- Correção teórica.....	41
3.4.2.2- Correção empírica.....	41
3.5- Influência das resistências de pistas dos eletrodos nas células do CLN	42
3.5.1- Limites do sistema de medição na ponte de impedância	43
3.5.2- Medidas de células com áreas iguais e resistências de eletrodos diferentes...45	
3.5.3- Medidas de células com áreas e resistências de eletrodos diferentes	47
3.5.4- Estimando a ordem de grandeza da condutividade dos eletrodos.....	50
3.6- Análise temporal nas células do CLN	52
 IV - MECANISMOS DE DISPERSÃO DIELÉTRICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	
 4- Considerações gerais.....	54
4.1- Análise em frequências.....	56
4.1.1- Região de médias frequências.....	58
4.1.2- Região de altas frequências.....	61
4.1.2.1- Determinando $\epsilon'_s, \epsilon'_\infty$ e τ para uma relaxação de DEBYE.....	64
4.1.2.2- Obtendo o circuito equivalente.....	66
4.1.2.3- Representação do diagrama de Cole-Cole.....	67
4.1.2.3.1- Influência da condutividade DC.....	69
4.1.2.4- Interpretação da dispersão dielétrica em altas frequências.....	71
4.1.3- Região de baixas frequências.....	76
4.1.3.1- Comportamento de cargas espaciais.....	78
4.1.3.2- Interpretação da dispersão dielétrica em baixas frequências...83	
4.1.3.3- Dependência da tensão de “bias” (DC).....	86
4.2- Análise térmica.....	88
 V - ANISOTROPIA DIELÉTRICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	
 5- Considerações gerais.....	100
5.1- Anisotropia da permissividade dielétrica ($\Delta\epsilon$) na região estática.....	101
5.2- Tensão de Freedericksz (V_{th}).....	104
5.2.1- Influência dos mecanismos de dispersão dielétrica na V_{th}	104
5.2.2- Influência do ângulo de torção (ϕ) e da temperatura na V_{th}	106
5.3- Equação empírica da permissividade em função da tensão aplicada $\epsilon'(V)$	109
5.4- Equação empírica da condutividade em função da tensão aplicada $\sigma'(V)$	119
 VI - CAMADAS DE ALINHAMENTO EM CÉLULAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS	
 6- Considerações gerais.....	123
6.1- Procedimentos experimentais.....	124
6.2- Análise experimental de células de CLNT com PVA de 1000Å, 2500Å e 4000Å de espessura.....	125
6.3- Análise experimental do PVA.....	126

6.3.1- Condução AC de “hopping”	127
6.3.2- Condutividade de “hopping” no PVA	130
6.4- Interpretação da dispersão dielétrica nas células do CLNT-E7	134
6.4.1- Comportamento da polarização interfacial de Maxwell-Wagner	135
6.4.1.1- Análise da $\epsilon'(\omega)$ e $\sigma'(\omega)$ em função das espessuras	138
6.4.2- Estimando a $\epsilon'(\omega)$ e a $\sigma'(\omega)$ das células do CLNT-E7	141
6.4.3- Modelagem da $\epsilon'(\omega)$ e da $\sigma'(\omega)$ das células do CLNT-E7	145
VII - CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA CÉLULAS DE CLNs	
7- Considerações gerais	148
7.1- Circuito elétrico equivalente para o CLN-E7 na faixa de 0.1Hz a 10MHz	149
7.2- Circuito elétrico equivalente para células do CLN-E7 compostas por camadas de alinhamento de PVA na faixa de 0.1Hz a 10MHz	152
7.3- Análise da impedância complexa através do circuito elétrico equivalente	154
VIII - SENSORES ELETRO-ÓPTICOS DE TENSÕES ELÉTRICAS	
8- Considerações gerais	158
8.1- Sensor de escala de cinza (EC) de tensões elétricas	160
8.1.1 Tensões de controle contínuas (DC), quadradas (AC) e senoidais (AC)	161
8.1.1.1- Resposta a tensões DC	161
8.1.1.2- Resposta a tensões quadradas (AC) e senoidais (AC)	162
8.1.2- Resposta a células torcidas (30°, 45° e 90°)	166
8.1.3- Resposta óptica do CLN-E209	169
8.2- Sensor de gráfico de barras (GB) de tensões elétricas	172
8.2.1- Projeto do sensor GB	172
8.2.1.1- Dimensionamento da célula	174
8.2.1.2- Simulação elétrica do sensor	176
8.2.1.3- Confeção do sensor	179
8.2.2- Teste do sensor GB	180
IX - CONCLUSÕES	183
ANEXOS:	
I- A NATUREZA DOS MATERIAIS DIELETRICOS - CONCEITOS E DEFINIÇÕES	188
II- EQUAÇÃO PARA A CONDUTIVIDADE ESTÁTICA (σ'_s)	199
III- DETERMINAÇÃO DA ADMITÂNCIA PARA UM CAPACITOR DE DUAS CAMADAS	200
IV- DESCRIÇÃO DO EFEITO NT	203
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	208

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura (2.1)- Estrutura molecular de substâncias orgânicas anisotrópicas

Figura (2.2).a - PAA (p-azoxianisol)

Figura (2.2).b - MBBA (p-metóxi-benzilideno -p-n-butilanilina)

Figura (2.3)-Nonanoato de colesterila

Figura (2.4)- Fases sólida, cristal líquido e líquida num modelo planar

Figura (2.5)- Ordem molecular de uma fase nemática

Figura (2.6)- Cristal Líquido Nemático. A amostra do cristal líquido está entre polarizadores cruzados. O cristal líquido aparece escuro onde o diretor aponta ao longo de um dos eixos dos polarizadores. Os pontos onde as áreas escuras convergem são as “disclinations”

Figura (2.7)- Estrutura molecular do PCH-5, 5CB e I52

Figura (2.8)- Variação do parâmetro de ordenamento orientacional ‘S(T)’ com a temperatura em uma fase cristal líquido. T_{NI} corresponde à temperatura de transição nemática isotrópica [46].

Figura (2.9)- Orientação de um dipolo elétrico por um campo elétrico. (a) O dipolo está ao longo do eixo molecular (b) O dipolo está perpendicular ao eixo molecular [21]

Figura (2.10)- Representação esquemática do elipsóide de polarizabilidade para cristais líquidos uniaxiais positivos. O eixo óptico é dado pelo diretor

Figura (2.11)- Tabela sobre a influência das ligações triplas na anisotropia óptica [46]

Figura (2.12)- Os cristais líquidos são caracterizados por viscosidades anisotrópicas. As três viscosidades de Miesowics, η_1 , η_2 e η_3 são ilustradas por a, b e c. A viscosidade rotacional γ_1 é ilustrada por d

Figura (2.13)- Ordenamento de cristais líquidos em (a) – Configuração de equilíbrio; (b)- k_{11} (splay); (c)- k_{22} (twist); (d)- k_{33} (bend)

Capítulo III

Figura (3.1) – Moléculas que compõem o CLN-E7

Figura (3.2) - Estrutura típica de uma célula de cristal líquido nemático (CLN)

Figura (3.3)- Amostras de CLNT 1 e 2 confeccionadas para ensaios em laboratório

Figura (3.4)- Gráfico da resistência paralela medida ($R_p(\omega)$) e da capacitância paralela ($C_p(\omega)$) versus a frequência para uma tensão aplicada de 50mV

Figura (3.5)- Circuito elétrico equivalente paralelo

Figura (3.6)- Gráficos da permissividade complexa, ϵ' e ϵ'' , em função da frequência para as amostras 1 e 2

Figura (3.7)- Gráfico da permissividade das amostras 1 e 2 de células de CLNT-90° na região de baixas frequência (<10kHz)

Figura (3.8)- Gráficos normalizados da permissividade elétrica (ϵ') para as amostras 1 e 2 na frequência de 1kHz

Figura (3.9) - Gráfico normalizado da permissividade para as médias entre as quatro células das amostras 1 e 2, e para a média final entre as duas amostras em 1kHz

Figura (3.10)- Gráfico resultante da permissividade ($\epsilon'(\omega)$) de uma célula de CLNT-90° para frequências entre 10Hz e 10kHz

Figura (3.11)- Estrutura de ancoramento das moléculas para um arranjo nemático torcido, α_0 é o ângulo de inclinação entre as moléculas e a parede “pretilt”

Figura (3.12)- Gráfico da permissividade elétrica $\epsilon'(\omega)$ para as amostras 1 e 2 com a média das células de mesma área com correção teórica

Figura (3.13)- Tabela original da faixa de medição efetiva da HP 4284-A

Figura (3.14)- Foto das células com diferentes espaçamentos de SnO_2 (100nm e 200nm)

Figura (3.15)- Medidas em células com mesma área e espaçamentos de eletrodos (SnO_2) diferentes (100nm, 200nm)

Figura (3.16)- Gráfico da permissividade elétrica para as células com as respectivas resistências de pista dos eletrodos indicadas

Figura (3.17)- Circuito elétrico equivalente paralelo considerando a resistência de pista dos eletrodos

Figura (3.18-a-b)- Estrutura das células confeccionadas

(a)- $\text{SnO}_2/\text{E7}/\text{SnO}_2$ e $\text{AU}/\text{E7}/\text{AU}$

(b)- $\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$, $\text{AU}/\text{silana}/\text{E7}/\text{silana}/\text{AU}$ e $\text{AU}/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{AU}$

Figura (3.19)- Gráfico da análise temporal da condutividade para células compostas por $\text{SnO}_2 / \text{E7}/ \text{SnO}_2$; $\text{Au}/ \text{E7}/ \text{Au}$; $\text{SnO}_2 / \text{PVA}/ \text{E7}/ \text{PVA}/ \text{SnO}_2$; $\text{AU} / \text{PVA}/ \text{E7}/ \text{PVA}/ \text{AU}$ e $\text{AU}/\text{Silana}/ \text{E7}/\text{Silana}/ \text{AU}$

Capítulo IV

Figura (4.1)- Foto das células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico

Figura (4.2)-Estrutura das células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico

(a)homogêneo (ou planar) - moléculas paralelas à superfície do vidro

(b) homeotrópico - moléculas perpendiculares à superfície do vidro

Figura (4.3)- Permissividade complexa ($\epsilon'(\omega)-j\epsilon''(\omega)$) para as células com alinhamentos homogêneos e homeotrópicos utilizando as pontes HP e SOLARTRON. A tensão aplicada é de 50mVrms e a temperatura, de 22°C.

Figura (4.4)- Determinação de R_p e C_p para as células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico

Figura (4.5)- Gráfico do fator de perdas para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico na região estática

Figura (4.6)- Circuito equivalente representando o tipo mais simples de espectro de relaxação de um material polar

Figura (4.7)- Gráfico de permissividade complexa experimental para a região de altas frequências

Figura (4.8)- Obtenção por extrapolação da permissividade infinita (ϵ'_{∞}) do CLN-E7 para o alinhamento homogêneo

Figura (4.9)- Espectro de relaxação do CLN-E7 comparado com o circuito equivalente (a)- alinhamento homogêneo (b)- alinhamento homeotrópico

Figura (4.10)- Diagrama de COLE-COLE para uma relaxação de DEBYE

Figura (4.11-a-b)- Gráficos experimental e de DEBYE para o CLN-E7 (a) Alinhamento homogêneo (b) Alinhamento homeotrópico

Figura (4.12-a-b)- Gráficos de COLE-COLE representando a influência da condutividade (a) Alinhamento homogêneo (b) Alinhamento homeotrópico

Figura (4.13-a)- Ajuste de COLE-COLE ao CLN-E7 com alinhamento homogêneo

Figura (4.13-b)- Ajuste de COLE-COLE ao CLN-E7 com alinhamento homeotrópico

Figura (4.14)- Gráfico do comportamento genérico de uma relaxação de DAVISON-COLE [80]

Figura (4.15)- (a) - Relaxação rápida sobre o eixo longitudinal
(b)- Relaxação lenta sobre o eixo transversal

Figura (4.16)- Cálculo da concentração iônica (n_c) e da constante de difusão (D) através das equações (4.36) e (4.37) (a) - célula homogênea (b) - célula homeotrópica

Figura (4.17)- Condutividade para a região de baixas frequências na célula homogênea

- Figura (4.18)- Circuito equivalente proposto para representar a região de baixas frequências
- Figura (4.19)- Ajuste da permissividade complexa para a região de baixas frequências na célula homogênea através das equações (4.40) e (4.41)
- Figura (4.20)- Ajuste da condutividade ($\sigma'(\omega)$) para a região de baixas frequências na célula homogênea a partir do modelo proposto na figura (4.18)
- Figura (4.21)- Caminho dos íons como função do tempo em um filme fino líquido submetido a um campo alternado (Garton [76])
- Figura (4.22)- Ajuste da permissividade complexa para as células homogênea e homeotrópica pelo modelo de hopping iônico.
- Figura (4.23)- Gráfico da permissividade e da condutividade para o alinhamento homeotrópico sem bias e com bias de 1.5V e 2.0V
- Figura (4.24.a.)- Análise térmica da permissividade complexa para o alinhamento homogêneo
- Figura (4.24.b)- Análise térmica da permissividade complexa para o alinhamento homeotrópico
- Figura (4.25)- Análise térmica (20°C a 80°C) da permissividade aparente para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico para uma frequência de 20Hz
- Figura (4.26)- Análise térmica (20°C a 80°C) da frequência do pico de perdas, nos alinhamentos homogêneo e homeotrópico na região de altas frequências
- Figura (4.27)- Análise térmica (20°C a 80°C) da intensidade do pico de perdas para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico em altas frequências
- Figura (4.28)- Análise térmica (20°C a 80°C) das permissividades ($\epsilon'_{\parallel}$, $\epsilon'_{\perp}$) do CLN-E7 a 1kHz

- Figura (4.29)- Curva da sensibilidade do CLN-E7 ($\Delta\epsilon/\Delta T$) na faixa de 20°C a 80°C
- Figura (4.30)- Análise térmica (20°C a 80°C) das condutividades ($\sigma'_{\parallel}$, $\sigma'_{\perp}$) do CLN-E7 a 1kHz
- Figura (4.31)- Análise térmica (20°C a 80°C) da relação $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}$ do CLN-E7 a 1kHz
- Figura (4.32)- Gráficos da constante de difusão e da concentração iônica do CLN-E7 para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico na faixa de 20°C a 80°C e 1kHz
- Figura (4.33)- Ajuste da relação $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}$ aos dados experimentais do CLN-E7, na faixa nemática a 1kHz

Capítulo V

- Figura (5.1)- Extrapolação feita em célula homogênea a partir de V_{th} para obtenção de $\epsilon'_{\parallel}$ a 22°C
- Figura (5.2)- Comportamento da permissividade dielétrica em função da tensão para frequências entre 20Hz a 1MHz a 22°C
- Figura (5.3)- Influência dos mecanismos de relaxação na tensão de Freedericksz ' V_{th} ' a 22°C
- Figura (5.4)- Dependência térmica das constantes elásticas para o CLN-E7
- Figura (5.5)- Dependência da tensão de Freedericksz (V_{th}) (equação 5.3) com o ângulo de torção (ϕ) e com a temperatura (10°C a 50°C) para o CLN-E7
- Figura (5.6)- Curvas teóricas das equações (5.9) e (5.10) para uma célula homogênea do CLN-E7 a 22°C
- Figura (5.7)- Fotos de células do CLN-E7 especialmente confeccionadas em conjunto com o IM/CTI com ângulos de torção (ϕ) igual a 30°, 45° e 90°
- Figura (5.8)- Gráfico experimental da permissividade para células do CLN-E7 com ângulo de torção de 30°, 45° e 90° com estimativas para as tensões de Freedericksz (V_{th}), 1kHz a 22°C

Figura (5.9)- Ajuste da equação (5.12) aos dados experimentais para as células com ângulos de torção de 30° , 45° e 90° e o CLN-E7 a 22°C

Figura (5.10)- Ajuste do parâmetro ' γ ' para a equação (5.12) a 22°C

Figura (5.11)- Relações entre as constantes elásticas k_{33}/k_{22} e k_{33}/k_{11} em função da temperatura

Figura (5.12-a)- Curvas traçadas com a equação (5.13), para o CLN-E7 com ângulos de torção (ϕ) igual a 0° , 30° , 45° e 90°

Figura (5.11-b)- Curvas traçadas com a equação (5.13), com $\epsilon'_{\parallel}=19.16$ e $\epsilon'_{\perp}=5.42$, ângulo de torção (ϕ) igual a 90° , e variando as relações entre k_{33}/k_{11}

Figura (5.13)- Comportamento da permissividade e condutividade de uma célula homogênea com o CLN-E7 quando submetida à variação da tensão elétrica de $100\text{mV}_{\text{RMS}}$ a 2V_{RMS} , $f=1\text{kHz}$ e 22°C

Figura (5.14)- Gráfico experimental da condutividade para células do CLN-E7 com ângulo de torção de 30° , 45° e 90° , 1kHz e 22°C

Figura (5.15)- Ajuste da equação (5.15) aos dados experimentais da condutividade do CLN-E7, 1kHz e 22°C

Capítulo VI

Figura (6.1)- Foto das células com diferentes espaçamentos de PVA, $1000\text{\AA}$, $2500\text{\AA}$ e $4000\text{\AA}$ e a sua construção ($\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{C.L.}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$)

Figura (6.2-a-b)- Gráficos da permissividade e condutividade para células de CLNT com PVA de $1000\text{\AA}$, $2500\text{\AA}$ e $4000\text{\AA}$ de espessura

Figura (6.3-a-b)- Gráficos (a) permissividade e (b) condutividade complexa para o PVA

Figura (6.4)- Ajuste da condutividade complexa para o PVA através do modelo de "hopping" das equações (6.3) e (6.4)

Figura (6.5)- Ajuste da permissividade complexa para o PVA através do modelo de "hopping"

Figura (6.6)- Dependência e ajuste da condutividade $\sigma'(\omega)$ com as equações (6.3) e (6.4) para temperaturas de 20°C a 50°C.

Figura (6.7)- Estimativa da energia de ativação (E_n) para a transição da condutividade σ'_{DC} para a condutividade σ'_{AC} do PVA

Figura (6.8)- Molécula do álcool polivinílico (PVA- Carlo Erba Ltda.). O PVA é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos. O PVA utilizado nas células possui 98% de grau de hidrólise

Figura (6.9-a-b)- Gráficos da permissividade e condutividade:

- Células de $\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$ com espessuras do PVA de 1000Å, 2500Å e 4000Å,
- Célula Ouro/E7/ Ouro;
- Célula Cu/PVA/Cu

Figura (6.10-a-b)- Ajuste das equações (6.5) e (6.6) para o mecanismo de polarização interfacial aos gráficos experimentais com espessuras das camadas de alinhamento de 1000Å, 2500Å e 4000Å através dos dados obtidos pelas tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4

Capítulo VII

Figura (7.1)- Gráfico da permissividade complexa do CLN-E7 (Ouro/E7/Ouro) em alinhamento homogêneo com os respectivos circuitos elétricos equivalentes

Figura (7.2)- Circuito elétrico equivalente representando o CLN na faixa de frequências de 10^{-1}Hz a 10^7Hz

Figura (7.3)- Circuitos elétricos equivalentes representando o CLN-E7 na faixa de frequências de 10^{-1}Hz a 10^7Hz

Figura (7.4)- Circuito elétrico equivalente representando uma célula de CLN na faixa de frequências de 10^{-1}Hz a 10^7Hz

Figura (7.5)- Foto da célula composta pelo CLN-E7, PVA e eletrodos de ouro em alinhamento homogêneo

- Figura (7.6)- Gráfico da permissividade complexa da célula de CLN-E7 (Ouro/PVA/E7/PVA/Ouro) em alinhamento homogêneo com os respectivos circuitos elétricos equivalentes
- Figura (7.6)- Circuitos elétricos equivalentes representando uma célula composta pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz
- Figura (7.7)- Simulação da influência das resistências de pistas dos eletrodos, em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz
- Figura (7.8)- Simulação da influência das impurezas iônicas em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz
- Figura (7.9)- Simulação da influência das camadas de alinhamento de PVA em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz

Capítulo VIII

- Figura (8.1)- Sensor EC de tensões elétricas utilizando uma célula de CLNT operando no modo transmissivo com contraste positivo
- Figura (8.2)- Curva da transmitância para o sensor EC composto por uma célula de CLN-E7 na configuração NT-90° com tensão de controle DC
- Figura (8.3-a-b)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto por uma célula de CLN-E7 na configuração NT-90° com tensões de controle nas frequências de 60Hz e 1kHz para sinais senoidais (a) e quadrados (b)
- Figura (8.4)- Configuração do diretor de uma célula NT-90°. a) $V < V_{th}$; b) $V > V_{th}$; c) $V \gg V_{th}$; ϕ = ângulo de torção, θ = ângulo de inclinação e θ_0 = ângulo de “pretilt”
- Figura (8.5)- Região de comportamento linear da curva da transmitância da célula do CLN-E7 na configuração NT-90° com tensão de controle senoidal na frequência de 60Hz
- Figura (8.6)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto por células do CLN-E7 nas configurações torcidas de 30°, 45° e 90° com controle senoidal (60Hz)

Figura (8.7)- Sistema de coordenadas usado no método GGOA para análise da transmitância óptica de células de CL torcidas

Figura (8.8)- Transmitância (I) para as células com torções de 30°, 45° e 90° em função da relação d/λ para o CLN-E7

Figura (8.9)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto pelo CLN-E7 e CLN-E209 na configuração NT-90° com tensão de controle senoidal (60Hz)

Figura (8.10)- Dependência da tensão de Freedericksz (V_{th}) em uma célula NT-90°-E7 com a temperatura (10°C a 50°C)

Figura (8.11)- Divisor capacitivo

Figura (8.12)- Sistema sensor composto de j divisores capacitivos

Figura (8.13)- Estrutura e foto de uma célula de vidro NaCa metalizado com eletrodos de prata (Ag)

Figura (8.14)- Simulação do sensor GB de tensões elétricas. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $70/\sqrt{2}$ RMS (~50volts-rms), a qual está saturando apenas o primeiro detector de cristal líquido com $V \sim 1.66$ volts-rms como desejado

Figura (8.15-a)- Simulação do sensor GB. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $350/\sqrt{2}$ RMS (~250volts-rms), a qual está saturando os cinco primeiros detectores do sensor

Figura (8.15-b)- Simulação do sensor GB. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $707/\sqrt{2}$ RMS (~500volts-rms), a qual está saturando todos os detectores do sensor

Figura (8.16)- Projeto do sensor GB para 500volts utilizando o software AutoCAD 14.0

Figura (8.17)- Teste do sensor GB de tensões elétricas
(a) Tensão aplicada de 50.2 volts-rms; (b) Tensão aplicada de 250 volts-rms; (c) Tensão aplicada de 506 volts-rms

Figura (8.18)- Estimativa do tempo de vida para uma célula de CLN quando submetida a tensões elétricas [120]

Anexos

Figura (I.1) - Mecanismo de polarização dielétrica

Figura (I.2)- Polarização eletrônica

Figura (I.3)- Polarização atômica

Figura (I.4)- Polarização orientacional

Figura (I.5)- Polarização de cargas espaciais

Figura (I.6)- Variação com a frequência da parte real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade de um dielétrico hipotético com quatro mecanismos de polarização [56]

Figura (I.7)- Diagramas da permissividade complexa (ϵ' versus ϵ'') e condutividade complexa (σ' versus σ'') sem e com a influência de ϵ'_{∞} e σ'_{DC} [58]

Figura (III.1)- Capacitor de duas camadas

Figura (III.2)- Circuito equivalente representando as duas camadas de alinhamento

Figura (IV.1)- (a) Caráter vetorial e (b) ondulatório da luz

Figura (IV-2)- (a) Luz através de polarizadores paralelos (b) através de polarizadores cruzados

Figura (IV-3)- (a) Luz polarizada linearmente a 45 graus (b) (-45) graus

Figura (IV.4)- Luz polarizada circularmente à direita

Figura (IV.5)- Relação entre os eixos ópticos do cristal líquido nemático

Figura (IV.6)- Mostrador de CLNT-90° em contraste positivo

Figura (IV.7)- Luz linearmente polarizada acompanhando o diretor em uma célula NT-90°

Figura (IV.8)- Célula de CLNT-90°, em contraste positivo, submetida a uma tensão elétrica

LISTA DE TABELAS

Capítulo III

Tabela (3.1)- Análise de (ϵ') para as amostras 1 e 2 em 1kHz

Tabela (3.2)- Correção de borda teórica para as amostras 1 e 2

Tabela (3.3)- Correção de borda empírica para as amostras 1 e 2

Tabela (3.4) - Dados obtidos através de componentes elétricos comerciais na ponte HP

Capítulo IV

Tabela (4.1)- Comparação entre a concentração iônica e a constante de difusão para o CLN-E7, calculadas através das equações 4.36, 4.37, 4.42 e 4.43 a 22°C para as células

Capítulo VI

Tabela (6.1)- Dados para a permissividade do PVA obtidos pelo modelo de duas camadas

Tabela (6.2)- Dados para a condutividade do PVA obtidos pelo modelo de duas camadas

Tabela (6.3)- Dados para a permissividade do CLN-E7 obtidos pelo modelo de duas camadas

Tabela (6.4)- Dados para a condutividade do CLN-E7 obtidos pelo modelo de duas camadas

Capítulo VIII

Tabela (8.1)- Sensibilidades estimadas para as células NT-30°, NT-45° e NT-90° do sistema sensor EC com tensões de controle senoidais (60Hz)

Tabela (8.2)- Projeto para o sensor GB utilizando a equação (8.4)

LISTA DE ABREVIATURAS

EESC-USP - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo

LAT - Laboratório de Alta Tensão

IM/CTI – Instituto de Microeletrônica/Centro de Tecnologia em Informática

AC - Corrente Alternada

DC - Corrente Contínua

TP - Transformador de Potencial

RMS - Valor Médio Quadrático

LCD - Mostrador de Cristal Líquido

CLN - Cristal Líquido Nemático

PDLC - Cristal Líquido Disperso em Polímeros

IEM- Interferência Eletromagnética

EC - Sensor Escala de Cinza

GB - Sensor Gráfico de Barras

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Índice de Cole-Cole

Θ - Índice de Cole-Davison

Ψ - Parâmetro de simetria

z - Expoente do parâmetro de ordenamento orientacional

θ - Ângulo de inclinação entre o eixo longitudinal molecular e o diretor do CLN (ângulo de “tilt”) - (graus)

θ_0 - Ângulo de “pretilt” - (graus)

Φ - Ângulo de inclinação entre o eixo longo de uma molécula individual e o diretor do CLN - (graus)

ϕ - Ângulo de torção do CLN - (graus)

β - Ângulo entre o momento de dipolo e o eixo longo molecular - (graus)

ψ_i - Ângulo entre a direção de polarização da luz incidente e a direção do raio extraordinário - (graus)

δ - Ângulo da diferença de fase entre os raios extraordinário e ordinário - (graus)

μ_m - Permeabilidade magnética relativa

$\vec{\mu}_i$ - Momento de dipolo induzido - (Coulomb.metro - C.m)

$\vec{\mu}_p$ - Momento de dipolo permanente - (Coulomb.metro - C.m)

$\vec{\mu}$ - Momento de dipolo resultante - (Coulomb.metro - C.m)

$\mu_{\perp}$ - Momento de dipolo perpendicular - (Coulomb.metro - C.m)

$\mu_{\parallel}$ - Momento de dipolo paralelo - (Coulomb.metro - C.m)

$\vec{J}$ - Densidade de corrente - (ampère/metro² - A/m²)

$\vec{E}$ - Campo elétrico - (volt/metro - V/m)

$\vec{E}^*$ - Campo elétrico local - (volt/metro - V/m)

λ - Comprimento de onda - (metro - m)

τ - Constante de tempo - (segundo - s)

- $\tau_{\perp}$ - Constante de tempo perpendicular - (segundo - s)
- $\tau_{\parallel}$ - Constante de tempo paralelo - (segundo - s)
- ω - Frequência angular - (radiano/segundo - rad/s)
- ω_p - Frequência angular de pico - (radiano/segundo - rad/s)
- f - Frequência - (Hertz - Hz)
- $f_{\perp}$ - Frequência de pico perpendicular - (Hertz - Hz)
- $f_{\parallel}$ - Frequência de pico paralela - (Hertz - Hz)
- k^* - Permissividade dielétrica complexa absoluta - (Farad/metro - F/m)
- k' - Componente real da permissividade dielétrica absoluta (Permissividade) - (Farad/metro - F/m)
- k'' - Componente imaginário da permissividade dielétrica absoluta (Fator de perdas) - (Farad/metro - F/m)
- ε - Permissividade dielétrica relativa
- ε^* - Permissividade dielétrica complexa relativa
- ε' - Componente real da permissividade dielétrica relativa (Permissividade)
- ε'' - Componente imaginário da permissividade dielétrica relativa (Fator de perdas)
- $\varepsilon'_{\perp}$ - Permissividade dielétrica perpendicular relativa
- $\varepsilon'_{\parallel}$ - Permissividade dielétrica paralela relativa
- $\Delta\varepsilon$ - anisotropia dielétrica da permissividade
- ε'_s - Permissividade dielétrica estática relativa
- ε'_{∞} - Permissividade dielétrica infinita relativa
- $\varepsilon'_{\text{óptica}}$ - Permissividade óptica relativa
- $\varepsilon'_{\text{-ap}}$ - Permissividade dielétrica aparente relativa
- $\tan(\delta)$ - Tangente de perdas
- σ - Condutividade elétrica - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- σ^* - Condutividade elétrica complexa - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- σ' - Componente real da condutividade elétrica - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$

- σ'' - Componente imaginário da condutividade elétrica - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- $\sigma'_{\perp}$ - Condutividade elétrica perpendicular - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- $\sigma'_{\parallel}$ - Condutividade elétrica paralela - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- $\Delta\sigma$ - anisotropia dielétrica da condutividade
- σ'_{AC} - Condutividade alternada - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- σ'_{DC} - Condutividade contínua - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- σ'_s - Condutividade elétrica estática - $((\text{Ohm.metro})^{-1} - (\Omega.\text{m})^{-1})$
- c - Velocidade da luz no vácuo - (metro/segundo - m/s)
- v - Velocidade da luz no meio - (metro/Segundo - m/s)
- ν - Viscosidade cinemática - (Milímetro²/segundo - mm²/s)
- η - Viscosidade dinâmica - (milímetro²/segundo - mm²/s)
- γ_1 - Viscosidade rotacional - (milímetro²/segundo - mm²/s)
- ϑ - Densidade - (grama/centímetro³ - g/cm³)
- w - Energia de ativação - (elétron-volt - eV)
- $\vec{P}$ - Vetor polarização - (Coulomb/metro² - C/m²)
- $\vec{P}_e$ - Polarização eletrônica - (Coulomb/metro² - C/m²)
- $\vec{P}_a$ - Polarização atômica - (Coulomb/metro² - C/m²)
- $\vec{P}_o$ - Polarização orientacional - (Coulomb/metro² - C/m²)
- $\vec{P}_i$ - Polarização interfacial - (Coulomb/metro² - C/m²)
- $\vec{P}_c$ - Polarização cargas espaciais - (Coulomb/metro² - C/m²)
- n - Índice de refração
- $n_{\perp}$ - Índice de refração perpendicular
- n_e - Índice de refração extraordinário
- $n_{\parallel}$ - Índice de refração paralelo
- n_o - Índice de refração ordinário
- Δn - Diferença de índice de refração
- C - Capacitância - (Farad - F)

- C_{eq} - Capacitância equivalente - (Farad - F)
- C_0 - Capacitância no vácuo - (Farad - F)
- C_p - Capacitância paralela - (Farad - F)
- C_s - Capacitância série - (Farad - F)
- d - espaçamento da célula - (centímetro - cm)
- D - Constante de difusão - (centímetro³ - cm³)
- $D_{\perp}$ - Constante de difusão perpendicular - (centímetro³ - cm³)
- $D_{\parallel}$ - Constante de difusão paralela - (centímetro³ - cm³)
- G - Condutância elétrica - (Ohm⁻¹ - Ω^{-1})
- $i(t)$ - Corrente elétrica instantânea - (Ampère - A)
- I_c - Corrente de carga em um capacitor - (Ampère - A)
- I_l - Corrente de perdas em um capacitor - (Ampère - A)
- k_{11} - Constante elástica “splay” - (Newton)
- k_{22} - Constante elástica “twist” - (Newton)
- k_{33} - Constante elástica “bend” - (Newton)
- L - Indutância - (Henry - H)
- n_c - concentração iônica - (centímetro²/segundo - cm²/s)
- Q - Carga elétrica - (Coulomb - C)
- R - Resistência elétrica - (Ohm - Ω)
- R_p - Resistência paralela - (Ohm - Ω)
- R_s - Resistência série - (Ohm - Ω)
- S - Parâmetro de ordem
- T - Temperatura - (°C)
- T_{NI} - Temperatura nemática-isotrópica - (°C)
- V - Tensão elétrica - (Volt - V)
- V_{th} - Tensão de Freedericksz - (Volt - V)
- V_{thopt} - Tensão de limiar óptica - (Volt - V)
- X - Reatância elétrica - (Ohm - Ω)
- Y - Admitância elétrica - (Ohm⁻¹ - Ω^{-1})

Z - Impedância elétrica - (Ohm - Ω)

S_E - Sensibilidade do sensor - (%/volt - %/V)

p - passo do cristal líquido - (metro)

I - Transmitância - (%)

Constantes Físicas

ϵ_0 - Permissividade no vácuo - (8.85×10^{-12} Farad/metro - F/m)

k_B - Constante de Boltzman - (8.62×10^{-5} elétron-volt/Kelvin - eV/K)

q - carga eletrônica - (1.602×10^{-19} Coulomb - C)

RESUMO

Esta pesquisa mostrou a viabilidade técnica da utilização de células de cristais líquidos nemáticos (CLNs) como elementos sensores eletro-ópticos de tensões elétricas eficazes (RMS). Duas foram as filosofias abordadas na concepção desses sensores: a modulação em amplitude da intensidade da luz polarizada atuando em células transmissivas e a tensão de Freedericksz atuando em células reflexivas. Os sensores baseados na primeira filosofia foram denominados, nesta pesquisa, de sensores de escala de cinza (EC) e os segundos de sensores de gráfico de barras (GB).

O sensor EC foi desenvolvido para aplicações em altas tensões. Este sensor é constituído por um divisor de tensão capacitivo, onde o braço de baixa tensão é composto por uma célula de cristal líquido nemático torcida (CLNT). O sensor EC alia as vantagens dos tradicionais sistemas eletro-ópticos, tais como a imunidade às interferências eletromagnéticas (IEM); o alto isolamento elétrico proporcionado pela fibra óptica; com as vantagens de ser um sistema com um simples aparato óptico, e não indutivo.

O sensor GB mostrou-se mais versátil que o sensor EC. Neste sensor o braço de alta tensão do divisor de tensão capacitivo foi confeccionado na própria célula de CLNT, facilitando a sua utilização tanto em aplicações de altas, como de baixas tensões. Além disso, o sensor GB é menos sensível a influências térmicas, sendo neste caso mais indicado para aplicações de campo.

Além das vantagens citadas acima, os sensores desenvolvidos apresentam as características de possuírem baixo custo, facilidade de instalação, versatilidade e empregarem tecnologia nacional.

Também neste trabalho, foram estudados e determinados modelos físicos e elétricos que melhor representam o comportamento das células de CLNs.

Os modelos físicos permitiram expandir o conhecimento sobre o comportamento de dispersão dielétrica presente nestes materiais devido ao movimento de impurezas iônicas; ao movimento molecular, e ao acúmulo de cargas espaciais nas interfaces entre as camadas de alinhamento e o cristal líquido, e também, auxiliaram na compreensão dos parâmetros físicos que influenciam no comportamento anisotrópico da permissividade dielétrica e da condutividade elétrica dos CLNs.

Os modelos elétricos, além de auxiliarem na compreensão dos mecanismos físicos auxiliando com isso a proposição de modelos fenomenológicos, também mostraram-se uma poderosa ferramenta a ser aplicada na otimização de processos de fabricação e no desenvolvimento de dispositivos utilizados na confecção de mostradores de informação (LCDs). Estes modelos elétricos foram testados e utilizados em programas computacionais dedicados à simulação de circuitos elétricos, e puderam auxiliar sobremaneira no desenvolvimento do sensor GB.

ABSTRACT

In this research the technical viability of the usage of nematic liquid crystal (NLC) cells as sensor elements of effective electric voltage (RMS) is presented. Two approaches were adopted for the conception of these sensors: the modulation in width of the intensity of the polarized light acting in transmissive cells and the voltage of Freedericksz acting in reflexive cells. The sensors based on the first approach were termed grayscale sensors and the second were bargraph sensors.

A grayscale sensor was developed for applications in high voltage. This sensor is constituted by a capacitor voltage divider, where the low voltage arm is composed of a cell of twisted nematic liquid crystal (TNLC). The grayscale sensor combines the advantages of traditional electro-optical systems, such as immunity to the electro-magnetic-interference (EMI) and the high electric insulation provided by the optical fiber; associated to characteristics of being a simple optical apparatus and a non-inductive system.

The bargraph sensor has shown to be more versatile than the grayscale sensor. In this bargraph sensor the high voltage arm of the capacitor voltage divider was built in the CLNT cell itself, facilitating its use in both high and low voltages. Besides, the bargraph sensor is less sensitive to thermal influences, being in this case more suitable to field applications.

In addition to the advantages mentioned above, both sensors developed showed characteristics of low cost, installation easiness, versatility and indigenous technology.

Due to the need of establishing parameters for the development of the electric voltage sensor, also in this research, physical and electric models that best represent the behavior of NLC cells were obtained.

The physical models allowed expanding the knowledge about the behavior of dielectric dispersion present in these materials due to the movement of ionic impurities, molecular movement, and the accumulation of space charge in the interfaces between the alignment layers and the liquid crystal. These models have also contributed to the understanding of the physical parameters that influence the anisotropic behavior of both dielectric permittivity and electric conductivity of NLCs.

Besides, the electric models helped in the understanding of the physical mechanisms aiding in the proposition of phenomenological models. They have also proved to be a powerful tool to be applied in the optimization of production processes, as well as in the development of devices used in liquid crystal displays (LCDs). These electric models were tested and used in software for the simulation of electric circuits and could aid greatly in the development of bargraph sensors.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os objetivos desta pesquisa, bem como a seqüência na qual esta foi desenvolvida.

O sistema elétrico de potência está em constante expansão, com um crescente aumento de demanda de energia. Este aumento de demanda faz com que cada vez mais, grandes blocos de energia sejam transportados pelas linhas de transmissão, obrigando a elevação dos níveis de tensão e o aumento do número de interligações entre sistemas. Isto torna o sistema de potência uma rede elétrica de grande complexidade operacional.

Para que toda esta energia seja gerenciada, aumentando a confiabilidade do sistema, deve-se ter equipamentos capazes de monitorar e medir suas principais grandezas, fornecendo o maior número de informações possíveis, com precisão e segurança.

Em sistemas de altas tensões, as grandezas de maior interesse a serem medidas são as tensões de impulso, de pico, contínuas (DC) e os valores eficazes (RMS). Estes últimos não são somente monitorados, mas também utilizados em sistemas de controle de chaveamento com relés.

A medição de altas tensões DC pode ser realizada de um modo simples, através de uma alta resistência em série com um amperímetro, ou de um divisor de tensão resistivo com um voltímetro colocado no ramo de baixa tensão, embora a variação da resistência com a tensão e com a temperatura possa influenciar estas medidas [1,2]. Porém, a medição de altas tensões alternadas (AC) pelos métodos descritos, apresentam consideráveis dificuldades, mesmo em frequências

industriais [1]. Isto devido a forte perda de potência provocada pelos elementos resistivos e também a presença de capacitâncias parasitas para terra [1,2].

Em medições de altas tensões AC normalmente promove-se a substituição dos elementos resistivos por capacitivos. Os divisores de altas tensões capacitivos são bastante úteis, desde que seu terminal de baixa tensão não esteja ligado a baixas impedâncias ôhmicas, como em sistemas de controle [1,2].

Quando se deseja controlar cargas com baixas impedâncias ôhmicas, é necessária a utilização de divisores de tensão mistos capacitivo-indutivos, onde o terminal de baixa tensão é composto, de uma forma mais simples, por um transformador especialmente desenvolvido.

Em sistemas de médias tensões AC na frequência industrial, normalmente são utilizados como elementos abaixadores para medição e controle, os transformadores de potencial (TPs). Os TPs são talvez o mais antigo e mais utilizado equipamento para medir o valor RMS em médias tensões, isto porque, são instrumentos de baixo custo, de construção simples, e confiáveis [3]. Uma limitação destes dispositivos é que eles não permitem medir um fenômeno transiente rápido, porque seu limite superior de frequência ocorre em poucos kHz.

Além das dificuldades impostas pelos métodos utilizados para medição e controle, tanto em médias como em altas tensões, estes também são deveras incômodos para muitas situações, principalmente aquelas onde ficarão instalados por curtos períodos. Isto porque são pesados, exigem instalações de plataformas, equipes especializadas em linha viva e, muitas vezes, o desligamento destas linhas por curtos períodos [4], assim como normalmente apresentam custos elevados.

Além disso, o monitoramento destes sinais é normalmente realizado em subestações, as quais se situam distantes dos locais de medição. Estudos têm mostrado que esse monitoramento à distância realizado por sistemas convencionais sofre influência de ruídos elétricos durante a transmissão do sinal, provenientes principalmente de descargas atmosféricas e outras fontes de

interferência, como a má conexão de cabos e campos eletromagnéticos dispersos [5,6].

Como alternativas a esses métodos de medições de tensões elétricas, têm sido propostas técnicas de medições eletro-ópticas baseadas fundamentalmente em sensores de efeitos Kerr e Pockels, onde um sinal luminoso sofre uma modulação de sua intensidade proporcional à tensão elétrica aplicada [7-11].

Nestes sistemas de aquisição eletro-ópticos, os inconvenientes do monitoramento a distância citados ficam eliminados, uma vez que esses métodos utilizam fibras ópticas cujas propriedades propiciam imunidade a interferências eletromagnéticas [12]. As fibras ópticas também proporcionam facilidade de armazenamento, de transporte e de manuseio. Quando expostas ao tempo, elas fornecem uma alta confiabilidade, visto que possuem uma alta resistência a agentes químicos e a variações de temperatura, assim como segurança nas informações transmitidas, devido à pequena perda. O tempo de resposta de uma fibra óptica é pequeno, sendo que o seu limite é dado pelo sistema eletrônico utilizado [13].

Um outro inconveniente característico dos sistemas convencionais de medição em altas tensões é o de este requerer isolamento entre a alta tensão e o potencial de terra. Em um sistema eletro-óptico, este inconveniente também fica eliminado, tendo em vista a alta isolamento elétrica proporcionada pela fibra óptica [14-16].

Os sistemas baseados nas células de Kerr têm sido usados no desenvolvimento de equipamentos para a medição de pulsos de altas tensões, associados a programas computacionais para a reconstrução das formas de ondas, e de Pockels no desenvolvimento de equipamentos para a medição de campos elétricos, e indiretamente, de altas tensões [7-11,13,17,18].

As células de Pockels utilizam como fonte luminosa o diodo laser, o qual exige um sistema de comando complexo e possui uma vida operacional curta de aproximadamente 500 horas. Isto leva à necessidade de um grande aparato óptico

para medição de altas tensões elétricas, tornando difícil e dispendiosa sua utilização no campo [10,11].

Como uma alternativa aos sistemas de medição de tensões elétricas, foi desenvolvido por COSTA [19], em sua dissertação de mestrado, um novo sistema de medição denominado Sistema de Medição de Altas Tensões e Correntes Eletro-Magneto-Óptico (SMATC-emo), constituído por elementos elétricos, magnéticos e ópticos. Este sistema teve como prioridade associar as vantagens dos sistemas convencionais com as dos sistemas eletro-ópticos. Neste novo sistema, os transformadores de potencial (TPs) foram substituídos por divisores mistos capacitivo-indutivos, especialmente desenvolvidos no Laboratório de Alta Tensão (LAT) da EESC-USP, e tiveram como fonte luminosa simples diodos eletroluminescentes (LEDs). Este sistema apresentou boa confiabilidade, eficiência, sensibilidade, tamanho reduzido e baixo custo, e encontra-se atualmente em testes de campo.

Porém, a necessidade da utilização de um sistema divisor de tensão misto capacitivo-indutivo ainda é um inconveniente a ser solucionado, pois o componente indutivo, associado ao dispositivo semicondutor, impõe ao sistema uma pequena não linearidade, a qual necessita ser corrigida após a etapa de digitalização do sinal luminoso por programas computacionais. Como nas células de Pockels, o efeito térmico também é um inconveniente para estes sensores quando utilizados no campo.

Uma alternativa para eliminar a necessidade de um sistema indutivo e minimizar sobremaneira o aparato óptico consiste no emprego de células de cristais líquidos.

Os cristais líquidos são únicos em suas propriedades e aplicações. Desde seu descobrimento em 1888, intensas pesquisas vêm sendo desenvolvidas em todo mundo, e novas tecnologias e aplicações são descobertas a todo o momento.

Desta forma, os cristais líquidos ocupam hoje uma posição relevante na tecnologia industrial, e certamente se tornará uma área importante na tecnologia moderna.

Do ponto de vista da pesquisa, os cristais líquidos são materiais tão maravilhosos quanto misteriosos [20]. Isto por que seu estudo é altamente interdisciplinar e requer conhecimentos de química, física, óptica e engenharia.

O efeito eletro-óptico dos cristais líquidos tem sido amplamente utilizado nos mostradores de informação (LCDs).

Os cristais líquidos também têm sido utilizados para vários tipos de sensores. Os cristais líquidos colestéricos têm sido utilizados como sensores de temperatura, isto porque estes cristais refletem a luz com um comprimento de onda proporcional ao seu passo ' p '. Desde que o seu passo seja dependente da temperatura, a cor refletida também será dependente da mesma [21]. Estes cristais também têm sido usados como sensores de gás [22] e de raios- γ [23].

Os cristais líquidos nemáticos (CLNs) têm sido usados como sensores de corrente [24] e de campo elétrico [25]. Uma célula de cristal líquido nemático torcido (CLNT) foi confeccionada para medir opticamente um campo elétrico aplicado, sendo que a intensidade da luz transmitida foi obtida ser proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado [25]. Porém, utilizando uma célula com cristal líquido ferroelétrico, pode-se encontrar uma relação linear entre a intensidade de luz transmitida e o campo elétrico aplicado [26]. Embora os sensores de campo elétrico de cristais líquidos ferroelétricos tenham apresentado um bom desempenho, apresentam a desvantagem de requererem um grande número de componentes ópticos [26].

Como uma alternativa simplificadora do aparato óptico, foi proposta a construção de sensores de campo elétrico e de tensão utilizando os cristais líquidos dispersos em polímeros (PDLCs) [27]. Apesar das vantagens evidentes dos PDLCs como, por exemplo, a dispensa de polarizadores e a sua fácil

confeção, estes sensores apresentaram uma característica altamente indesejável para sistemas sensores, a histerese.

Especialmente para medições em altas tensões, foi proposto um sistema detector de presença de tensão, o qual emprega uma fibra óptica para detecção do estado excitado de uma célula de CLNT, instalada em um isolador elétrico composto por um divisor capacitivo [28]. Observando a intensidade da luz transmitida pela célula de cristal líquido através da fibra óptica, o nível de tensão ligado (ON) e o desligado (OFF) são detectados. Porém, este sistema proposto apenas indica a presença ou ausência de uma tensão, não sendo um sistema sensor.

Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de um dispositivo sensor para aplicações em altas tensões elétricas, que alie as vantagens dos tradicionais sistemas eletro-ópticos, com as características de um sistema com pequeno aparato óptico, não indutivo, de baixo custo e que utilize uma tecnologia nacional.

No entanto, para a confecção destes sensores, fez-se necessário o desenvolvimento de inúmeras células com estruturas especialmente confeccionadas para este trabalho, que exigiram o desenvolvimento de novos processos para sua confecção.

Um estudo aprofundado dos mecanismos de dispersão dielétrica, do comportamento anisotrópico da permissividade dielétrica complexa, e também o desenvolvimento de circuitos elétricos equivalentes para estas células de cristais líquidos se tornaram fundamentais.

Este estudo também é de grande importância para aplicações eletro-ópticas, tais como, mostradores de informação “displays”; moduladores de luz espacial; e no desenvolvimento de novas tecnologias como transistores de filme fino (TN-TFTs) e cristais líquidos dispersos em polímeros (PDLCs) [29-31].

Em particular, as propriedades dielétricas em baixas frequências têm recebido considerável atenção, devido ao processo de transporte dos portadores de cargas neste regime influenciar o desempenho dos “displays” [29-40,93].

O comportamento anisotrópico da permissividade dielétrica dos cristais líquidos é fundamental para a sua aplicação em mostradores de informações, e tem sido amplamente estudado [41-45]. No entanto, para a sua utilização em um dispositivo sensor de tensões elétricas, é fundamental conhecer o comportamento da sua permissividade em função da tensão elétrica aplicada ($\epsilon'(V)$), a qual está diretamente relacionada à mudança do eixo diretor do cristal líquido.

A representação através de circuitos elétricos equivalentes do comportamento de uma célula de CLN também é de grande interesse, pois além desses circuitos auxiliarem na compreensão dos mecanismos físicos facilitando com isso a proposição de modelos fenomenológicos para estas células, também podem facilitar sobremaneira a otimização dos processos de fabricação, dos dispositivos, bem como, representarem “pixels” em mostradores de informação de matrizes passivas ou ativas, facilitando com isso o desenvolvimento de circuitos eletrônicos de endereçamento “drives” através de programas computacionais utilizados na simulação de circuitos elétricos.

Neste contexto, esta pesquisa é descrita conforme os capítulos a seguir:

- *Capítulo II:* Faz uma introdução aos cristais líquidos termotrópicos calamíticos nemáticos, descrevendo as suas estruturas físicas, químicas e seus arranjos moleculares, bem como, as suas principais propriedades físicas escalares e não escalares.
- *Capítulo III:* Apresenta o processo de confecção das células de CLNs e os métodos de medições da permissividade complexa, adotados para a caracterização destas células em pontes de impedância. Além disso, são verificadas as influências das resistências de pista dos eletrodos, e a relação que estas mantêm com as áreas das amostras nas medições da

permissividade complexa. Também realizam-se análises temporais em células de CLNs.

- *Capítulo IV:* Concentra atenção ao estudo dos mecanismos de dispersão dielétrica do CLN-E7, medindo a sua permissividade dielétrica complexa (ϵ^*) em células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico, para uma extensa gama de frequências, de 0,1 Hz a 10^7 Hz. Também investiga as influências térmicas e da tensão de bias DC nas propriedades dielétricas deste cristal.
- *Capítulo V:* Estuda o comportamento da permissividade dielétrica (ϵ') do CLN-E7 quando submetida a variações de tensões elétricas. Também verifica a dependência desta permissividade com os ângulos de torção (ϕ) e com a tensão de Freedericksz (V_{th}), bem como, a influência dos mecanismos de dispersão dielétrica nesta tensão (V_{th}).
- *Capítulo VI:* Verifica a influência das camadas de alinhamento do álcool polivinílico (PVA) em células compostas pelo CLN-E7.
- *Capítulo VII:* Desenvolve circuitos elétricos equivalentes para representar o comportamento de células de CLNs em uma ampla faixa de frequências (0,1 Hz a 10^7 Hz).
- *Capítulo VIII:* Estuda o comportamento eletro-óptico de células de cristais líquidos nemáticos, e desenvolve sensores eletro-ópticos de tensões elétricas utilizando estas células.
- *Capítulo IX:* Apresenta as principais conclusões encontradas durante o desenvolvimento desta pesquisa.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS **TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS NEMÁTICOS**

A família dos cristais líquidos utilizados nesta pesquisa é a dos termotrópicos calamíticos nemáticos. Deste modo, este capítulo apresenta um breve resumo de sua estrutura física, química e o seu arranjo molecular, bem como as suas principais propriedades físicas escalares e não escalares.

2. Considerações gerais

O estudo dos cristais líquidos teve início em 1888, quando um botânico austríaco chamado FRIEDRICH REINITZER observou que o material conhecido como benzonato de colesterila tinha dois pontos de fusão distintos. Nesta experiência, REINITZER elevou a temperatura de uma amostra sólida e observou a mudança no cristal para um líquido escuro. Quando ele elevou ainda mais a temperatura, o material mudou novamente, desta vez para um líquido claro e transparente.

Devido a este trabalho, REINITZER é reconhecido freqüentemente como o descobridor de uma nova fase da matéria - a fase dos cristais líquidos.

Três classes de cristais líquidos podem ser destacadas: os cristais líquidos termotrópicos, os liotrópicos, e os poliméricos [46].

Nos cristais líquidos termotrópicos as propriedades líquidas cristalinas são dependentes da temperatura, e nos liotrópicos são induzidas pela presença de um

solvente, com as mesofases dependendo tanto da concentração do solvente quanto da temperatura.

Os cristais líquidos poliméricos combinam as propriedades dos polímeros com as dos cristais líquidos. Estes materiais apresentam as mesmas mesofases de um cristal líquido comum, porém ainda mantém as úteis e versáteis propriedades dos polímeros.

Neste trabalho são utilizados os cristais líquidos termotrópicos, os quais serão brevemente descritos a seguir.

2.1 Fase dos cristais líquidos termotrópicos

Quando um sólido é aquecido, ele se transforma, em seu ponto de fusão, em um líquido isotrópico, isto é, não possui ordenamento a longa distância. Similarmente, ao se resfriar o líquido isotrópico, este se converte novamente em um sólido. Contudo, há certas substâncias, como p-azoxyanisole (PAA) e p-n-pentilcianobifenil (PCB), que não passam diretamente de sólidos cristalinos para líquidos isotrópicos e vice-versa, entretanto adotam uma estrutura intermediária que é fluida como um líquido, mas que ainda possuem as propriedades físicas anisotrópicas similares às de um sólido cristalino [20,48-50]. Estes tipos de fases são denominadas de líquidas cristalinas, mesofases ou fases mesomórficas. Já os materiais são chamados cristais líquidos (CL), mesomorfos ou substâncias mesomórficas.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados quanto a estrutura física de suas moléculas em calamíticos e discóticos. Os cristais líquidos calamíticos são cristais líquidos cujas moléculas constituintes possuem a forma de hastes, “rod-like”, e os discóticos possuem a forma de discos, “disc-like”.

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos são os utilizados neste trabalho, e terão suas principais propriedades descritas a seguir.

2.1.1 Estrutura física das moléculas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos

As moléculas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos são geralmente de natureza orgânica, e alongadas na forma, como hastes. Daí a origem do nome calamítico, que deriva da palavra grega "calamos", significado para hastes.

Estas moléculas devem ser alongadas com alguma rigidez na região central e possuir as extremidades flexíveis. A parte flexível permite que uma molécula se posicione mais facilmente entre as outras moléculas, quando todas se movem caoticamente. Portanto, um bom modelo para uma molécula de cristal líquido é o de uma molécula com uma pequena região central rígida, ligada nas extremidades a moléculas flexíveis, como se fossem “espaguetes”.

Assim, estas moléculas permanecem mais ou menos paralelas umas às outras na fase mesomórfica, e seu ordenamento orientacional é a causa de suas propriedades físicas anisotrópicas [51].

2.1.2 Estrutura química das moléculas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Materiais que apresentam mesofases termotrópicas são usualmente substâncias orgânicas anisotrópicas, cuja estrutura molecular pode ser representada esquematicamente como mostra a figura (2.1):

Onde $n = 0, 1$ ou 2

Figura (2.1)- Estrutura molecular de substâncias orgânicas anisotrópicas

As moléculas de cristais líquidos termotrópicos têm peso molecular típico de 200 - 500 g/mol e razão axial (relação entre seus eixos moleculares longo e

curto) entre 4 e 8. As figuras (2.2-a) e (2.2-b) mostram exemplos típicos desta classe de cristal líquido.

Figura (2.2).a - PAA (*p*-azoxianisol)

Figura (2.2).b - MBBA (*p*-metóxi benzilideno -*p*-*n*-butil anilina)

Como pode ser observado, a estrutura destas moléculas segue o esquema da figura (2.1). Para o PAA os dois substituintes são iguais, e o grupo de ligação é formado pelo grupo N=N. Já no MBBA, os substituintes diferem (CH_3O e C_4H_9) e o grupo de ligação é composto por $\text{CH}=\text{N}$. Em ambos os casos não há repetição do bloco “grupo aromático - grupo de ligação” (ou seja, $n=1$). Um outro grupo de substâncias que apresentam mesofase termotrópica é composto por derivados de colesterol, como exemplificado na figura (2.3).

Figura (2.3)-Nonanoato de colesterila

2.1.3 Arranjo molecular dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Os estados da matéria são classificados de acordo com o ordenamento de suas moléculas. Num sólido, estes ordenamentos são descritos como posicional e orientacional.

Quando um sólido se funde para formar um líquido, tanto o ordenamento orientacional quanto o ordenamento posicional são completamente perdidos, com as moléculas se movendo e colidindo aleatoriamente. Contudo, quando um sólido

se funde para formar um cristal líquido, o ordenamento posicional pode ser perdido, contudo, algum ordenamento orientacional permanece.

Este ordenamento orientacional não é tão perfeito como em um sólido. De fato, as moléculas de cristal líquido gastam um pouco mais de tempo apontando ao longo da direção de orientação do que ao longo de alguma outra direção. Mesmo assim, este alinhamento parcial representa um grau de ordenamento não presente nos líquidos e requer ser chamado de uma nova fase ou novo estado da matéria. A figura (2.4) ilustra o ordenamento presente nas fases sólida, cristal líquido e líquida. As moléculas são representadas por pequenas hastes.

Figura (2.4)- Fases sólida, cristal líquido e líquida num modelo planar

2.1.4 Classificação dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos de acordo com a sua ordem e arranjo molecular

Os cristais líquidos termotrópicos são classificadas de acordo com a sua ordem e arranjo molecular em três grupos básicos: cristais líquidos colestéricos, esméticos e nemáticos [46-52].

Os cristais líquidos colestéricos são também conhecidos como nemáticos quirais. Estes cristais são similares à fase nemática, entretanto, as suas moléculas orientam-se em pequenos ângulos umas em relação as outras (ao invés de paralelas como na fase nemática). Cada molécula posterior sofre então uma leve rotação em relação a molécula anterior. Portanto, ao invés de um diretor constante como na fase nemática, a fase colestérica possui um diretor helicoidal.

Nos cristais líquidos esméticos as suas moléculas organizam-se entre si em camadas, apresentando um grau de ordenamento translacional, formando uma

rede periódica unidimensional na qual as camadas individuais são líquidos bidimensionais.

Os cristais líquidos utilizados neste trabalho são os termotrópicos calamíticos nemáticos, os quais serão descritos mais detalhadamente a seguir.

2.1.4.1 Cristais Líquidos Nemáticos

O nome nemático deriva da palavra grega "nematos" que significa "como-fios", ou seja, os cristais líquidos nemáticos, quando vistos entre polarizadores cruzados através do microscópio, possuem "fios" distribuídos por toda a sua área. A estrutura filamentosa aparece devido aos defeitos nos cristais líquidos, uma analogia às deslocamentos em materiais cristalinos.

Este tipo de arranjo é chamado de ordenamento orientacional, onde as moléculas podem se mover nas três direções e também girar livremente em torno do eixo longo molecular. A direção resultante dos eixos longos das moléculas é chamada de diretor. A figura (2.5) mostra a representação esquemática da ordem molecular em uma fase nemática.

Figura (2.5)- Ordem molecular de uma fase nemática

Da figura (2.5), ressaltam-se imediatamente duas características:

- Não existe correlação, à longa distância, das posições dos centros de massa.
- Existe ordem de longo alcance na orientação molecular, isto é, as moléculas tendem a se alinhar paralelamente a algum eixo comum, designado pelo vetor unitário (ou diretor) $(\hat{n})$. A direção de $(\hat{n})$ é arbitrária. As propriedades físicas de um cristal líquido nemático são as de um material uniaxial.

A figura (2.6) mostra uma foto de um cristal líquido nemático visto entre polarizadores cruzados em um microscópio. O cristal líquido aparece escuro onde o diretor aponta normal aos polarizadores. Os pontos onde as áreas escuras convergem são as “disclinations” [21].

Figura (2.6)- Cristal Líquido Nemático. A amostra do cristal líquido está entre polarizadores cruzados. O cristal líquido aparece escuro onde o diretor aponta ao longo de um dos eixos dos polarizadores. Os pontos onde as áreas escuras convergem são as “disclinations” [21]

2.2 Propriedades físicas

As propriedades físicas dos cristais líquidos nemáticos dependem basicamente de sua estrutura química, e suas moléculas podem ser divididas em polares, tais como o PCH-5 e 5CB, ou fracamente polares, tais como o I52, como mostra a figura (2.7).

Figura (2.7)- Estrutura molecular do PCH-5, 5CB e I52

Suas propriedades físicas são anisotrópicas e podem ser diferenciadas entre escalares e não escalares. As propriedades escalares típicas são os comportamentos de transição termodinâmico (temperaturas e entalpias de transição). Já as propriedades não-escalares importantes são as dielétricas, as diamagnéticas, as ópticas, os parâmetros de ordem e os coeficientes elásticos e viscosos [49].

2.2.1 Propriedades físicas não-escalares

A preferência direcional do eixo longo das moléculas em um cristal líquido é definida pelo eixo diretor (eixo longo da molécula). Como resultado deste ordenamento, os cristais líquidos exibem anisotropia em muitas das suas propriedades.

A existência destas anisotropias e das suas conseqüentes interações com o ambiente conduz a uma variedade de fenômenos, que fazem estes materiais serem tão interessantes para estudos e aplicações.

2.2.1.1 Parâmetro de ordem

O estado líquido cristalino pode ser descrito através de seu ordenamento posicional, conformacional e orientacional. Enquanto o ordenamento posicional é importante para caracterizar os vários estados líquidos cristalinos (nemático,

esmético A, esmético C, etc.), o ordenamento conformacional é uma medida de como os anéis e os grupos funcionais estão orientados dentro de uma molécula, já o parâmetro orientacional 'S' é o mais importante do ponto de vista da aplicação.

O ordenamento posicional pode ser investigado pelas texturas das camadas estruturadas ou por seus padrões de difração de raio λ , que permitem a determinação da espessura de suas camadas. Para materiais esméticos A e esméticos C, por exemplo, o espaçamento da camada é aproximadamente igual ao comprimento típico de uma molécula.

O ordenamento conformacional dos cristais líquidos é causado por forças intermoleculares e intramoleculares. Técnicas de ressonância magnética (NMR) podem ser empregadas para avaliar a orientação relativa dos constituintes moleculares. O ordenamento conformacional normalmente não é de preocupação imediata para aplicações práticas, sendo de interesse na síntese dos cristais líquidos.

O parâmetro de ordem, 'S', dos cristais líquidos fornece a medida de seu ordenamento orientacional de longa-distância e é igual ao valor médio do polinômio de Legendre de segunda ordem, $P_2(\cos \Phi)$ [47]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Phi - 1 \rangle \quad (2.1)$$

onde Φ é o ângulo entre o eixo longo de uma molécula individual e o diretor do cristal líquido.

Para o estado sólido, o parâmetro de ordem orientacional deve ser máximo, ou seja, 'S' deve ser, por definição, igual a um. Já para o estado líquido, o parâmetro de ordem orientacional deve ser mínimo, ou seja, 'S' deve ser, por definição, igual a zero.

O parâmetro de ordem 'S' de um cristal líquido depende diretamente da temperatura, diminuindo com o aumento desta.

A dependência com a temperatura de 'S', foi proposta em [53], e é dada por:

$$S(T) = \left(1 - y \frac{T}{T_{NI}}\right)^z \quad (2.2),$$

onde T_{NI} corresponde à temperatura de transição nemático-isotrópico, z é um expoente situando entre 0,13 a 0,18 e y foi encontrado próximo a um, para uma extensa gama de cristais líquidos nemáticos [53].

O comportamento da equação (2.2) pode ser visto no gráfico da figura (2.8).

Figura (2.8)- Variação do parâmetro de ordenamento orientacional ' $S(T)$ ' com a temperatura em uma fase cristal líquido. T_{NI} corresponde à temperatura de transição nemática isotrópica [46].

Valores típicos de ' S ' para cristais líquidos nemáticos situam-se entre 0,3 e 0,9 [46].

2.2.1.2 Permissividade e anisotropia dielétrica em cristais líquidos

Como em todas as moléculas de ligações covalentes, as ligações nos cristais líquidos são formadas pela sobreposição das nuvens eletrônicas. Os dipolos permanentes resultam da assimetria da distribuição de cargas no interior das moléculas e existem sem ou com o campo elétrico aplicado. Os elétrons de valência migram entre os átomos ligados via caminhos orbitais. Átomos com alta eletronegatividade possuem forte atração pelos elétrons compartilhados.

Uma ligação covalente contendo átomos de diferentes eletronegatividades tem uma distribuição de cargas desbalanceada, resultando em um dipolo permanente. Uma molécula de cristal líquido contendo dipolos permanentes

pode ou não ser polar, dependendo da simetria dos dipolos dentro ou ligados ao seu corpo principal. Além disso, as propriedades dielétricas medidas são normalmente dependentes da frequência.

Os dipolos induzidos nos cristais líquidos são causados pela distorção das suas nuvens eletrônicas, ou seja, polarização eletrônica. Isto resulta em uma redistribuição dos elétrons compartilhados pelos átomos com eletronegatividades similares. As propriedades medidas normalmente não são dependentes da frequência, desde que as formações destes dipolos não requeiram movimento molecular.

Além disso, deve-se diferenciar entre o respectivo momento de dipolo no nível molecular para uma molécula isolada, e para moléculas agregadas em uma escala macroscópica. Neste caso, o processo de associação que pode acontecer conduzirá a efeitos adicionais sobre a magnitude de $\Delta\epsilon$ e sobre sua dependência com a temperatura.

Os dipolos permanentes nas moléculas de cristais líquidos não estarão alinhados mesmo havendo ordenamento orientacional, desde que nenhum campo elétrico esteja aplicado. Isto é verdade para moléculas com uma leve separação de cargas ao longo das mesmas, pois estas podem tender a se orientar ao longo do diretor com as extremidades carregadas por cargas levemente positivas ou levemente negativas. Na ausência de um campo elétrico, há iguais números de moléculas com as extremidades carregadas por cargas positivas ou negativas apontando em qualquer direção. Da mesma forma, um dipolo permanente é igualmente provável orientar-se em qualquer direção perpendicular ao diretor.

Quando um campo elétrico é aplicado, as partes carregadas das moléculas experimentam forças opostas. Estas duas forças não provocam o movimento das moléculas, mas sim a sua rotação em uma direção, ou seja, polarização orientacional. Esta tendência leva a molécula a se orientar paralelamente ou

perpendicularmente ao campo elétrico aplicado, dependendo de como ocorre a separação de cargas nas moléculas, como mostra a figura (2.9) [21].

*Figura (2.9)- Orientação de um dipolo elétrico por um campo elétrico
(a) O dipolo está ao longo do eixo molecular (b) O dipolo está perpendicular ao eixo molecular [21]*

As moléculas de cristais líquidos podem possuir dipolo elétrico permanente ou induzido, ou ambos; tanto ao longo, quanto através do eixo longo molecular. Neste caso a molécula se orientará pela ação do dipolo mais forte, normalmente o dipolo elétrico permanente é muito mais forte que o dipolo elétrico induzido.

Portanto, quando se aplica um campo elétrico ao longo do eixo do cristal líquido, a permissividade paralela $\epsilon'_{\parallel}$ (paralela ao eixo diretor) é observada, e quando se aplica um campo elétrico perpendicular a este eixo, a permissividade perpendicular $\epsilon'_{\perp}$ é observada (perpendicular ao eixo diretor).

Os cristais líquidos nemáticos são tratados com cristais uniaxiais, e portanto possuidores de um único valor da $\epsilon'_{\perp}$. Neste caso, a anisotropia da permissividade dielétrica $\Delta\epsilon$ é dada por:

$$\Delta\epsilon = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp} \quad (2.3)$$

Cada cristal líquido pode ser investigado sobre o ponto de vista molecular como consistindo de uma quantidade de momentos de dipolos elétricos. O momento resultante da molécula pode ser pensado como sendo o resultado da contribuição do momento de dipolo permanente μ com componentes $\mu_{\parallel}$ e $\mu_{\perp}$, respectivamente longitudinal e transversal ao eixo molecular, e do momento de dipolo induzido α , consistindo de $\alpha_{\parallel}$ e $\alpha_{\perp}$. Os valores de $\mu_{\parallel}$ e $\mu_{\perp}$ são $\mu_{\parallel} = \mu \cos(\beta)$

e $\mu_{\perp} = \mu \sin(\beta)$, onde β é definido como o ângulo entre μ e o diretor do cristal líquido. Para sistemas nemáticos uniaxiais, os três componentes de μ e α são tratados como tendo somente dois valores distintos.

As contribuições permanentes de μ são propriedades inerentes das moléculas e podem ser aumentadas introduzindo-se grupos funcionais polares apropriados nas moléculas. Estes grupos funcionais são principalmente os derivados de flúor e cyano. O oxigênio também pode ser empregado sozinho ou em conjunto com estes grupos para aumentar a anisotropia dos cristais líquidos. Outros elementos, como Cl, Br ou S possuem uma menor importância.

Ambos os momentos de dipolos permanentes e induzidos podem ser expressos pelas equações analíticas de MAIER e MEIER, como segue [45,60,61]:

$$\varepsilon'_{\parallel} = 1 + \left(\frac{NhF}{\varepsilon_0}\right) \left\{ \alpha_{\parallel} - \frac{F\mu^2[1 - (1 - 3\cos^2 \beta)S]}{2k_B T} \right\} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon'_{\perp} = 1 + \left(\frac{NhF}{\varepsilon_0}\right) \left\{ \alpha_{\perp} - \frac{F\mu^2[1 + \frac{1}{2}(1 - 3\cos^2 \beta)S]}{2k_B T} \right\} \quad (2.5)$$

sendo, $h = \frac{3\bar{\varepsilon}}{2\bar{\varepsilon} + 1}$; $F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha}f}$; $f = \frac{2(\bar{\varepsilon} - 1)N}{(2\bar{\varepsilon} + 1)3\varepsilon_0}$.

Onde F e h são fatores do campo local de ONSAGER, e recebem o nome de fator de reação e fator de cavidade, respectivamente. N é o número de moléculas por unidade de volume, $\Delta\alpha$ é a anisotropia de polarizabilidade, μ é o momento de dipolo, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, β é o ângulo entre μ e o eixo longo molecular e S é o parâmetro de ordenamento orientacional dado pela equação (2.2). $\bar{\varepsilon}$ e $\bar{\alpha}$ são os valores médios da permissividade e polarizabilidade, respectivamente.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon'_{\parallel} + 2\varepsilon'_{\perp}}{3} \quad (2.6) \quad \bar{\alpha} = \frac{\alpha'_{\parallel} + 2\alpha'_{\perp}}{3} \quad (2.7)$$

A anisotropia será dada então por:

$$\Delta\epsilon = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp} = \left(\frac{NhF}{\epsilon_0}\right) \left[\Delta\alpha - \frac{F\mu^2(1-3\cos^2\beta)}{2k_B T}\right] S \quad (2.8)$$

Da equação (2.8), pode-se perceber porque é mais fácil obter cristais líquidos com valores de $\Delta\epsilon$ positivos e altos em comparação aos negativos.

Em sistemas aromáticos, o ângulo ideal para valores negativos da anisotropia, ($\beta=90^\circ$), não pode ser encontrado com um único substituinte. Para valores intermediários de β , um substituinte lateral não polar nas posições -2 ou -3 possui somente metade da eficiência na mudança de $\Delta\epsilon$, do que quando adicionado terminalmente. Já materiais com um substituinte polar nas posições -2 ou -3 têm provado ser bem mais eficiente [46].

Da equação (2.8), tem-se que a anisotropia ($\Delta\epsilon$) varia diretamente com o parâmetro de ordem orientacional (S) e inversamente com a temperatura (T). Mas S está em função da temperatura, $S=f(T)$, de acordo com a equação (2.2). Daí dois casos especiais podem ocorrer:

1. A contribuição do dipolo permanente ser maior que a do dipolo induzido. Este é o caso para os materiais que possuem um $\Delta\epsilon$ fortemente positivo ou negativo. Nestes cristais líquidos a dependência da permissividade com a temperatura será na escala de $\frac{S}{T}$.
2. A contribuição do dipolo permanente ser menor que a do dipolo induzido. Este é o caso para materiais não polares. Estes cristais líquidos mostrarão uma dependência da permissividade com a temperatura diretamente proporcional a S .

2.2.1.3 Associações e outras complicações

Quando moléculas de tipos diferentes ou similares estão muito próximas e portanto interagindo, como em uma fase condensada, a interação entre elas influi no comportamento macroscópico da anisotropia dielétrica, $\Delta\epsilon$ [62,63].

Por exemplo, se as moléculas se associam de modo antiparalelo (dipolos opostos) um efeito macroscópico pode ser observado, que provoca a redução no valor da $\Delta\epsilon$ comparativamente ao observado no caso de moléculas que tendem a se orientar preferencialmente de modo paralelo. Se um aumento na temperatura for provocado em materiais caracterizados pelo arranjo antiparalelo, ocorrerá um aumento no valor de $\Delta\epsilon$, provocado pela destruição da associação antiparalela. Por outro lado, um aumento na temperatura levará a uma diminuição no parâmetro de ordenamento orientacional S , o qual diminuirá o valor de $\Delta\epsilon$. Portanto, misturas de cristais líquidos com arranjo antiparalelo possuem uma variação de $\Delta\epsilon$ com a temperatura menor que misturas com arranjo paralelo.

A equação (2.8) é válida somente para casos estáticos, e os coeficientes envolvidos são dependentes da frequência aplicada. Dependendo de como os momentos permanentes e induzidos se comportam com a frequência do campo elétrico aplicado, mesmo para frequências intermediárias (kHz), grandes alterações podem acontecer, bem como para frequências onde ocorra qualquer mecanismo de dispersão dielétrica. Além disso, as perdas dielétricas também devem ser consideradas, o que leva a permissividade dielétrica a ser representada por um número complexo, ϵ^* .

Em outras palavras, para materiais polares tais como os cristais líquidos, a permissividade dielétrica complexa ϵ^* , é raramente uma constante, pois pode variar com a intensidade e a frequência do campo elétrico aplicado, com a temperatura, com a pressão, com a umidade, etc [54].

O comportamento básico de um material dielétrico, bem como o formalismo matemático para a permissividade dielétrica complexa, são apresentados no anexo I.

2.2.1.4 Anisotropia óptica

Quando cristais líquidos nemáticos são colocados em um tubo de vidro, eles aparecerão como um fluido leitoso e opaco. Como em muitos materiais opticamente não homogêneos, isto se deve a flutuação do índice de refração aleatório na amostra. Quando há o alinhamento uniforme do diretor, em cristais líquidos uniaxiais, dois índices de refração podem ser observados: o n_o , correspondendo ao raio ordinário com o vetor elétrico oscilando perpendicularmente ao eixo óptico da molécula, e o n_e , correspondendo ao raio extraordinário oscilando paralelamente a este eixo, como mostra a figura (2.10).

Figura (2.10)- Representação esquemática do elipsóide de polarizabilidade para cristais líquidos uniaxiais positivos. O eixo óptico é dado pelo diretor

A birrefringência ou anisotropia óptica, Δn , é dependente do comprimento de onda e é dada por:

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.9)$$

Esta anisotropia está relacionada com a permissividade dielétrica para frequências ópticas através da equação:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu_m \epsilon'_{\text{óptica}}} \quad (2.10)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo; v , a velocidade da luz no meio; $\epsilon'_{\text{óptica}}$, a permissividade dielétrica óptica relativa; e μ_m , a permeabilidade magnética relativa. Para materiais ópticos μ_m é considerado unitário, portanto, têm-se que para os cristais líquidos a relação (2.10) torna-se:

$$n_{\perp} = \sqrt{\epsilon'_{\perp \text{óptica}}} \quad , \quad n_{\parallel} = \sqrt{\epsilon'_{\parallel \text{óptica}}} \quad (2.11)$$

A polarizabilidade óptica deve-se principalmente à presença de elétrons não participantes das ligações químicas e de elétrons- π . Por esta razão, moléculas de cristais líquidos contendo anéis de benzeno possuem altos valores de Δn . O índice de refração ordinário, n_o , não varia muito com a composição do cristal líquido, sendo de aproximadamente 1,5 para a maioria dos materiais. Já n_e varia muito com a composição, e um modo efetivo de aumentar n_e , e consequentemente Δn , é empregar ligações triplas como mostra a figura (2.11) [46].

Estruturas	$\epsilon'_{\perp}$	$\epsilon'_{\parallel}$	$\Delta\epsilon$	n_o	n_e	Δn
<chem>CCCCCc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)OC</chem>	3,2	2,7	-0,5	1,492	1,550	0,063
<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(cc2)OC</chem>	2,8	3,0	0,2	1,503	1,635	0,132
<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(cc2)OC</chem>	3,4	3,4	0,0	1,527	1,783	0,256
<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(cc2)C#Cc3ccc(cc3)CCCC</chem>	2,4	3,2	0,8	1,518	1,880	0,362

Figura (2.11)- Tabela sobre a influência das ligações triplas na anisotropia óptica [46]

2.2.1.5 Viscosidade

A viscosidade nos cristais líquidos pode ser expressa pela viscosidade cinemática (ν) ou dinâmica (η), as quais se relacionam através da densidade do material, ϑ , como:

$$\nu = \frac{\eta}{\vartheta} \quad (2.12)$$

Desde que muitos cristais líquidos possuam densidade na faixa de 0,98 a 1,02 (g/cm³) a 20°C, não se faz muita distinção entre ν e η .

2.2.1.5.1 Viscosidade translacional

A viscosidade translacional se refere à viscosidade quando o cristal líquido nemático orientado é colocado entre dois pratos e é efetuado o cisalhamento.

Pode-se definir três coeficientes, η_1 , η_2 , η_3 , como segue:

- η_1 : O diretor está perpendicular ao fluxo e paralelo ao gradiente de velocidade;
- η_2 : O diretor está paralelo ao fluxo e perpendicular ao gradiente de velocidade;
- η_3 : O diretor está perpendicular ao fluxo e ao gradiente de velocidade;

Estes coeficientes são apresentados na figura (2.12-a.b.c) e são conhecidos como viscosidades de Miesowicz, e são difíceis de se determinar [64].

Figura (2.12)- Os cristais líquidos são caracterizados por viscosidades anisotrópicas. As três viscosidades de Miesowicz, η_1 , η_2 e η_3 são ilustradas por a, b e c. A viscosidade rotacional γ_1 é ilustrada por d

2.2.1.5.2 Viscosidade rotacional

O quarto coeficiente da viscosidade apresentado na figura (2.12-d) é o rotacional, γ_1 , caracterizado pela rotação da molécula ao redor do eixo perpendicular do diretor. Esta viscosidade é importante quando se deseja entender a reorientação do diretor em um campo elétrico ou magnético. Em mostradores de cristal líquido (LCDs) uma propriedade muito importante depende diretamente de γ_1 , o tempo de chaveamento, τ , proporcional a $(\gamma_1 \cdot d^2)$,

onde d é o espaçamento da célula de cristal líquido. Algumas regras empíricas são utilizadas na prática para entender a viscosidade em cristais líquidos. São elas:

1. Moléculas com um alto número de anéis caracterizam-se por uma grande viscosidade.
2. Cristais líquidos que exibem altos valores de anisotropias ($\Delta\epsilon$) normalmente exibem valores mais altos de viscosidades (γ) do que cristais líquidos com baixas anisotropias.
3. Cristais líquidos com grupos funcionais laterais normalmente têm viscosidades mais altas que moléculas com o mesmo substituinte nas extremidades.

2.2.1.6 Constantes elásticas

As constantes elásticas de um cristal líquido são forças de restabelecimento que aparecem quando o sistema é perturbado em sua configuração de equilíbrio. Estas deformações podem ser tratadas como uma combinação de três coeficientes denominados, splay (k_{11}), twist (k_{22}) e bend (k_{33}), como mostra a figura (2.13) [64].

Figura (2.13)- Ordenamento de cristais líquidos em (a) – Configuração de equilíbrio; (b)- k_{11} (splay); (c)- k_{22} (twist); (d)- k_{33} (bend)

CAPÍTULO III

CÉLULAS DE CRISTAL LÍQUIDO

As células de cristal líquido nemático são os principais elementos dos sensores utilizados nesta pesquisa. Deste modo, neste capítulo são descritas a sua estrutura e a sua confecção. Também são verificadas as influências das resistências de pista dos eletrodos, e a relação que estas mantêm com as áreas das células nas medições da permissividade complexa, além de ser realizada uma análise temporal nestas células.

3. Considerações gerais

O cristal líquido nemático (CLN) utilizado nesta pesquisa é a mistura eutética E7, fabricado por BDH-chemicals Ltda, composto basicamente por quatro moléculas, cujas formulações moleculares e concentrações encontram-se apresentadas na figura (3.1). Nesta figura também pode-se observar claramente sua característica fortemente polar, conferida pelos grupos $-C\equiv N$.

Figura (3.1) - Moléculas que compõem o CLN-E7

As células de teste utilizadas neste trabalho foram confeccionadas no Instituto de Microeletrônica do Centro de Tecnologia em Informática de Campinas

(IM/CTI). O CLN foi encapsulado em células cuja estrutura é apresentada na figura (3.2).

Figura (3.2) - Estrutura típica de uma célula de cristal líquido nemático (CLN)

3.1 Processo construtivo de uma célula de cristal líquido nemático torcido (CLNT)

O processo básico construtivo empregado pelo CTI na confecção de uma célula de CLN pode ser descrito brevemente nas etapas a seguir:

1) Corte e lapidação das placas de vidro

O vidro utilizado na confecção das células é de sódio-cálcico com 1 mm de espessura. Este vidro é cortado no tamanho definido, e é feita uma inspeção visual para verificar a existência de bolhas, riscos e manchas. Após isto é realizada a lapidação das arestas e cantos através de uma politriz com lixa d'água 320.

2) Limpeza do vidro

Na primeira etapa de limpeza, utilizam-se uma escova de cerdas macias, água e detergente. Depois é realizada a limpeza fina com acetona, álcool, água deionizada (DI) e jato de nitrogênio para secagem em uma capela química.

3) *Deposição dos eletrodos*

Para eletrodos transparentes são utilizados o dióxido de estanho (SnO_2) com tipicamente 100 nm. O SnO_2 é depositado sobre os substratos de vidros pela técnica de decomposição química a partir da fase vapor (CVD). Os reagentes são o tetracloreto de estanho (SnCl_4) e o metanol (CH_3OH), com nitrogênio (N_2) como gás de transporte. O CVD utilizado trata-se de um sistema à pressão atmosférica, com paredes frias, disco rotativo e aquecimento por resistência.

4) *Fotolitografia*

Deposita-se fotorresiste positivo AZ1514H (Hoescht) sobre o vidro, e utilizando-se a máscara para delimitar a área a ser sensibilizada, faz-se a exposição à radiação ultra-violeta (UV). Após a revelação do fotorresiste, remove-se o SnO_2 das regiões demarcadas por corrosão úmida com uma solução de HCl e Zn (2:1) por dois minutos. No final, o fotorresiste é removido por imersão em acetona.

5) *Camadas de alinhamento*

O ancoramento molecular é feito através da técnica de deposição por microcentrifugação “spinning”, utilizando como material o álcool polivinílico (PVA).

Após o processo de deposição das camadas de alinhamento de PVA de tipicamente 2500 Å, ocorre o processo de secagem em estufa a 80 graus por 50 minutos. Para o tratamento superficial do PVA, é utilizada a técnica de esfregamento (“rubbing”) por materiais constituídos de fibras orgânicas ou inorgânicas.

6) Selagem

Para a aplicação da cola é utilizada a técnica de serigrafia, onde a tela serigráfica é revelada com o desenho da máscara de cola, que é aplicada com o auxílio de um rodo cilíndrico de borracha. Os vidros são então colados de forma que as superfícies tratadas do PVA fiquem perpendiculares entre si. Para garantir o espaçamento desejado e uniforme entre as lâminas de vidro, utilizam-se espaçadores em forma de pequenos cilindros com aproximadamente $7,5\mu\text{m}$ de diâmetro. Nesta fase é formada a cavidade para o posterior preenchimento com o cristal líquido.

7) Preenchimento com o cristal líquido

O cristal líquido é inserido no interior da célula por sucção a vácuo. Após o preenchimento da célula, aplica-se cola epóxi, externamente aos orifícios de preenchimento, para a selagem final.

8) Polarizadores

Finalmente dois polarizadores são adicionados às superfícies externas dos vidros. Se um refletor for adicionado a uma das superfícies do vidro, diz-se que a célula de CLNT atua no modo reflexivo; e sem refletor, no modo transmissivo.

As células confeccionadas por este processo são do tipo Nemático Torcido de noventa graus (NT-90°).

3.2 Amostras confeccionadas para ensaio

Para se determinar a permissividade complexa de células de CLNT foram confeccionadas duas amostras semelhantes (amostra 1 e amostra 2) com quatro células circulares de diâmetros de 3,0/1,5/1,0 e 0,5cm em cada uma, como mostra a figura (3.3).

Figura (3.3)- Amostras de CLNT 1 e 2 confeccionadas para ensaios em laboratório

Estas amostras de CLNT-90° foram confeccionadas em substrato de vidro sódio-cálcico de 1mm de espessura com 100 nm de dióxido de estanho (SnO_2), recobertas com PVA de 2500 Å de espessura. Os espaçamentos de ambas as amostras foram feitos de $10\mu\text{m}$.

Nestas amostras o cristal líquido está espalhado por todas as células e os eletrodos transparentes (SnO_2) possuem diferentes áreas para cada célula, como pode ser visto na foto da figura (3.3).

3.3 Método de medida da permissividade complexa

Neste capítulo as medidas serão realizadas através da ponte de impedância digital HP 4284-A (20Hz a 1MHz). O método de medida através de uma ponte de impedância digital permite normalmente que se faça a leitura de vários parâmetros elétricos dos materiais, tais como a impedância $\hat{Z}$ na forma cartesiana ($R+jX$) ou na forma polar ($|Z|, \theta$), fator de dissipação (D_i), fator de qualidade (Q), resistência paralela (R_p), capacitância paralela (C_p), resistência série (R_s) e capacitância série (C_s).

O método utilizado na dedução das equações I.25 e I.26 (anexo I) é baseado na medição da impedância complexa, que corresponde na ponte de impedância à utilização da medição em série. O mesmo resultado em termos de medidas pode ser obtido utilizando a medição em paralelo e a conversão apropriada. A diferença na opção por se fazer a medição em série ou em paralelo está nos valores envolvidos. Os limites para a impedância ($10\text{m}\Omega$ - $100\text{M}\Omega$), a capacitância

(0,01pF-100mF) e a indutância (10mH-100kH), podem ser alcançados quando se opta por um dos métodos de medição. Além disso, a precisão nas medidas para faixas intermediárias pode diferenciar em ambos os métodos.

Normalmente pequenas capacitâncias devem ser medidas no modo paralelo, e grandes capacitâncias, no modo série. Isto se deve ao fato da resistência paralela ser relativamente mais significativa que a resistência série para pequenas capacitâncias e vice-versa para grandes capacitâncias. Da mesma forma, na medição de grandes indutâncias, o modo paralelo mostra-se muito mais indicado que o modo série.

Este raciocínio é válido principalmente quando se conhece bem o que se deseja medir, o que normalmente não ocorre quando se busca a caracterização de um determinado material cujos valores são desconhecidos à priori. Nesta situação é aconselhável realizar as medições pelos dois métodos e confrontar os resultados.

Neste trabalho, ambos os métodos foram aplicados nas células de cristal líquido, ou seja, medidas nos modos série e paralelo, não havendo diferenciação entre os resultados obtidos. Portanto, o método utilizado nas medições das células do CLN poderá oscilar entre medidas séries e paralelas, sem que haja o comprometimento dos resultados.

3.4 Medidas da permissividade dielétrica complexa das amostras 1 e 2

Os gráficos da figura (3.4) mostram, o comportamento da resistência paralela $C_p(\omega)^*$ e da capacitância paralela $R_p(\omega)^*$ com a frequência para as amostras 1 e 2, com medidas ascendentes e descendentes na faixa de 20Hz a 1MHz e tensão de 50mV.

* A resistência paralela representada como ' $R_p(\omega)$ ' diz respeito não somente as perdas devido às cargas livres, mas também devido às cargas ligadas (dipolos). Pode-se representar $C_p(\omega)$ e $R_p(\omega)$ em função da impedância complexa, como sendo:

$$R_p(\omega) = \frac{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}{Z'(\omega)}, \quad C_p(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{(Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)\omega}$$

Figura (3.4)- Gráfico da resistência paralela medida ($R_p(\omega)$) e da capacitância paralela ($C_p(\omega)$) versus a frequência para uma tensão aplicada de 50mV

A partir dos gráficos de $R_p(\omega)$ e $C_p(\omega)$, pode-se determinar a permissividade complexa, considerando o circuito equivalente da figura (3.5).

Figura (3.5)- Circuito elétrico equivalente paralelo

Desta forma, sendo sua admitância complexa dada por:

$$Y = \frac{1}{R_p(\omega)} + j\omega C_p(\omega) \quad (3.1)$$

e considerando a definição da permissividade complexa dada por I.24 (anexo I), tem-se que a permissividade complexa para o modelo da figura (3.5) será:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) = \frac{C_p(\omega)}{C_0} + j \frac{1}{\omega C_0 R_p(\omega)} \quad (3.2)$$

onde C_0 é a capacitância da célula no vácuo, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são, respectivamente, a permissividade e o fator de perdas do cristal líquido.

Portanto, traçando-se os gráficos da permissividade complexa para cada uma das células de CLNT-90° das amostras 1 e 2, têm-se:

Figura (3.6)- Gráficos da permissividade complexa, ϵ' e ϵ'' , em função da frequência para as amostras 1 e 2

Pode-se observar nos gráficos da figura (3.6) duas regiões bastante distintas: uma região ($100\text{Hz} < f < 10\text{kHz}$) onde a permissividade não varia com a frequência (chamada região estática) e é fracamente dependente das áreas das células, e uma região ($> 10\text{kHz}$) onde a permissividade é fortemente dependente da frequência e das áreas das células.

3.4.1 Determinação da permissividade estática

Para determinar a permissividade na região estática ($100\text{Hz} < f < 10\text{kHz}$) de uma célula de CLNT-90°, primeiramente, separou-se na curva da figura (3.6) somente a região a ser estudada. Este gráfico é apresentado na figura (3.7).

Figura (3.7)- Gráfico da permissividade das amostras 1 e 2 de células de CLNT-90° na região de baixas frequência (<10kHz)

Pode-se observar no gráfico acima que não há correlação entre os dados obtidos para as amostras 1 e 2, ou seja:

- Para a amostra 1, tem-se: $\epsilon'(1,5cm) > \epsilon'(3,0cm) > \epsilon'(0,5cm) > \epsilon'(1,0cm)$,
- Para a amostra 2, tem-se: $\epsilon'(3,0cm) > \epsilon'(0,5cm) > \epsilon'(1,0cm) > \epsilon'(1,5cm)$.

Esta simples observação indica que a variação na permissividade estática, medida para uma mesma frequência entre as amostras 1 e 2, não pode estar sendo gerada por diferenças nos espaçamentos durante o processo de confecção destas amostras, pois neste caso, as permissividades obtidas para as células de uma amostra deveriam ser proporcionais às células da outra amostra. Porém, estas diferenças na permissividade estática, observadas para as amostras 1 e 2, podem ter ocorrido devido a uma diferença no espaçamento gerado por imperfeições na superfície do vidro utilizado.

Para investigar este comportamento, foram feitas novas medidas, agora mantendo a frequência fixa em 1 kHz e medindo-se uma amostra populacional de 30 pontos. A escolha da frequência recaiu em 1 kHz, uma vez que esta frequência é aquela na qual a ponte HP possui sua melhor resposta.

Com este estudo pôde-se aumentar significativamente a amostra da população, de 16 pontos (2x8) para 240 pontos (30x8), o que resultou nos gráficos de comportamento normalizado apresentados na figura (3.8).

Figura (3.8)- Gráficos normalizados da permissividade elétrica (ϵ') para as amostras 1 e 2 na frequência de 1kHz

Resumindo os resultados em uma tabela, tem-se:

Diâmetro	Amostra 1 ϵ'	Amostra 2 ϵ'	Média (1 e 2) ϵ'	Desvio Padrão - (Sd)	Coefficiente Variação (C.V.) - (%)
0,5cm - 30ptos	5,72	5,71	5,72	0,0033	0,0588
1,0cm - 30ptos	5,50	5,18	5,34	0,2312	4,3260
1,5cm - 30ptos	5,33	5,99	5,66	0,3722	6,5714
3,0cm - 30ptos	6,06	5,82	5,94	0,1718	2,8901
Média - 120ptos	5,65	5,68	5,66	0,0163	0,2883
Sd	0,31	0,35			

Tabela (3.1) - Análise de (ϵ') para as amostras 1 e 2 em 1kHz

Observando os dados da tabela (3.1), vê-se claramente que o menor coeficiente de variação foi obtido para as amostras cujo diâmetro é de 0,5 cm, indicando que muito provavelmente as imperfeições na superfície do vidro são as responsáveis pelas diferenças observadas na permissividade das amostras 1 e 2.

Traçando agora o gráfico da figura (3.9) para a média de cada amostra, e também para a média final entre as duas amostras, tem-se uma curva normal construída a partir de uma amostra total de 240 pontos, cuja média final é de 5,66 com desvio padrão de 0,0165.

Figura (3.9) - Gráfico normalizado da permissividade para as médias entre as quatro células das amostras 1 e 2, e para a média final entre as duas amostras em 1kHz

Traçando-se o gráfico para a permissividade final, corrigida para uma amostra de 240 pontos das células de CLNT-90° na região de baixas frequências (<10kHz), tem-se a figura (3.10). As barras indicam o desvio padrão.

Figura (3.10)- Gráfico resultante da permissividade ($\epsilon'(\omega)$) de uma célula de CLNT-90° para frequências entre 10Hz e 10kHz

Do estudo acima pode-se determinar que a permissividade estática para a célula do CLN-E7 na configuração NT-90° é de 5,66 (1kHz) com desvio padrão de 0,0165.

Este valor encontrado pode não ser exatamente a permissividade do CLN-E7, pois tanto as camadas de alinhamento de PVA, quanto o fato das moléculas estarem torcidas para a configuração NT, podem estar provocando uma pequena alteração no valor da permissividade obtida. No caso específico da estrutura NT, apesar do campo elétrico aplicado de 50V/cm estar muito abaixo da tensão de Freedericksz, o fato das moléculas estarem torcidas pode estar provocando uma leve inclinação das moléculas na direção paralela, levando a um pequeno aumento no valor da permissividade devido a formação de um ângulo de pré-inclinação “pretilt”, θ_0 , como mostra a figura (3.11).

Figura (3.11)- Estrutura de ancoramento das moléculas para um arranjo nemático torcido, θ_0 é o ângulo de inclinação entre as moléculas e a parede “pretilt”

O comportamento do CLN-E7 será estudado nos capítulos quatro e cinco, e a influência das camadas de alinhamento nas células de CLNs será estudada no capítulo seis.

3.4.2 Correção de borda “Edge” nas células do CLN

Para a amostra de cristal líquido utilizado, o que se deseja efetivamente medir é apenas o cristal que se encontra entre os eletrodos, mas o cristal líquido está espalhado por toda a amostra. Isto leva à situação em que o dielétrico é maior que os eletrodos, podendo causar um erro nas medições de $C_p(\omega)$, provocando um erro no cálculo da permissividade através da equação (3.3).

$$\varepsilon' = \frac{C_p(\omega)}{C_0} \quad (3.3)$$

Em outras palavras, a equação (3.3) somente será válida se o campo elétrico externo aplicado for distribuído de maneira homogênea dentro da amostra dos eletrodos e for zero fora dos eletrodos. Na prática haverá um campo não homogêneo nas bordas do capacitor reduzindo a capacitância nas amostras. Além disso, o campo externo ao capacitor não será zero, mas haverá um campo parasita que também contribuirá para a capacitância medida. A capacitância medida nesta situação pode então ser escrita como:

$$C_p(\omega) = C_i(\omega) + C_{Edge} \quad (3.4)$$

onde $C_p(\omega)$ é a capacitância medida e $C_i(\omega)$ é a capacitância para um capacitor ideal.

A capacitância de borda pode ser desprezada em células confeccionadas com anel de guarda. Entretanto, a confecção de amostras de cristal líquido com anéis de guarda não é vantajosa devido à sua dificuldade de construção. Deste modo, dois métodos foram testados para minimizar o efeito não desejado da capacitância de borda: a correção de borda teórica [65] e a correção de borda empírica [66].

3.4.2.1 Correção teórica

Na correção teórica a C_{Edge} pode ser calculada através de dois capacitores planos centrados em um vácuo e uma esfera metálica aterrada com raio infinito. Este método fornece um equacionamento dado pela equação (3.5) [65]:

$$\begin{aligned}\frac{C_{Edge}}{C_0} &= \frac{2d}{\pi D_e} \left[\ln\left(\frac{8\pi D_e}{d}\right) - 3 + z(x) \right]; \\ z(x) &= ((1+x) \cdot \ln(1+x)) - x \ln(x); \\ x &= t/d\end{aligned}\tag{3.5}$$

onde:

D_e é o diâmetro dos eletrodos,

d é o espaçamento entre os eletrodos,

t é a espessura dos eletrodos,

C_0 é a capacitância no vácuo.

Com os resultados do gráfico da figura (3.7), faz-se a correção de borda teórica de acordo com as equações (3.4) e (3.5). Estes resultados são apresentados na tabela (3.2).

Correção teórica (ϵ')	
3,0 cm	0,20%
1,5 cm	0,38%
1,0 cm	0,50%
0,5 cm	0,88%

Tabela(3.2)- Correção de borda teórica para as amostras 1 e 2

Pode-se observar da tabela (3.2) que a correção média oscilou de 0,22%, para a célula de maior área, a 0,88%, para a célula de menor área.

3.4.2.2 Correção Empírica

Na correção empírica a permissividade sem a influência da capacitância de borda ' C_{Edge} ' pode ser calculada através da equação (3.6) [66]:

$$\varepsilon' = \frac{C_p - \frac{P_e}{40} \ln\left(\frac{1,5}{d}\right)}{C_0 + 0,0185P_e} \quad (3.6)$$

onde :

P_e é perímetro da amostra,

d é o espaçamento entre os eletrodos,

C_0 é a capacitância no vácuo.

Fazendo-se a correção de borda empírica de acordo com a equação (3.6), tem-se a tabela (3.3).

Correção empírica (ε')	
3,0 cm	0,12%
1,5 cm	0,18%
1,0 cm	0,28%
0,5 cm	0,48%

Tabela(3.3)- Correção de borda empírica para as amostras 1 e 2

Pode-se observar na tabela (3.3) que a correção média oscilou de 0,12%, para a célula de maior área, a 0,38%, para a célula de menor área.

Ambos os métodos indicam que pequenas correções devem ser feitas nas amostras. Entretanto, apesar da correção indicada por ambos os métodos serem próximas, o método adotado neste trabalho será o empírico. Isto porque este método mostrou-se mais eficiente para uma extensa gama de materiais dielétricos, apresentando erros residuais menores que 1,1% quando comparado a correções realizadas em amostras confeccionadas com anéis de guarda [67].

3.5 Influência das resistências de pistas dos eletrodos nas células do CLN

A influência em altas frequências das resistências de pista dos eletrodos nas células de cristais líquidos aparece diferentemente para cada célula, ou seja, este efeito demonstra um comportamento diretamente dependente da área empregada na célula. Para investigá-lo melhor, traçou-se a média entre as

amostras de mesma área, já com a correção empírica. Este gráfico encontra-se na figura (3.12).

Figura (3.12)– Gráfico da permissividade elétrica $\epsilon'(\omega)$ para as amostras 1 e 2 com a média das células de mesma área com correção empírica

Observa-se que a permissividade inicia uma queda acentuada a partir de uma dada frequência, e que esta queda tem início tanto mais cedo quando maior é a área empregada, ou seja, para as áreas $7,068\text{cm}^2$, $1,767\text{cm}^2$, $0,7853\text{cm}^2$ e $0,1963\text{cm}^2$ a queda inicia-se em torno de 30kHz, 80kHz, 100kHz e 300kHz, respectivamente.

3.5.1 Limites do sistema de medição na ponte de impedância

Este efeito poderia estar sendo provocado por uma incapacidade no sistema de medidas (HP 4284-A), ou seja, em altas frequências os valores assumidos para as células medidas estariam fora da faixa de medição da ponte.

Isto pode ser facilmente verificado analisando a tabela fornecida pelo manual de operação da ponte e apresentada na figura (3.13).

Figura (3.13)- Tabela original da faixa de medição efetiva da HP 4284-A

Para as amostras analisadas, a faixa de impedância efetiva oscila entre aproximadamente 600Ω e 20MΩ. Na tabela da figura (3.13) vê-se que a ponte HP pode medir com confiabilidade na faixa de 1Ω a 100MΩ, bastando para isso mudar a faixa de medida. Este procedimento pode ser feito manualmente ou automaticamente pela ponte, sendo que a mesma também ajusta, dentre as faixas de medidas possíveis, aquela que promove o menor erro nas medições.

Para verificar na prática a eficiência da ponte de impedância, realizou-se um teste com capacitores e resistores comerciais com arranjos em paralelo. Os valores foram escolhidos de modo a estarem dentro da ordem de grandeza da capacitância e da resistência paralela da amostra do cristal líquido. O resultado é apresentado na tabela (3.4).

C1=3,7 μ F	3,8nF	3,8nF	3,83nF	3,79nF	3,7nF	3,6nF
Frequência (Hz)	20	100	1k	10k	100k	1M
R (Ω)						
1M	3,9nF	3,86nF	3,83nF	3,79nF	3,7nF	3,6nF
100k	5,1nF	3,87nF	3,83nF	3,79nF	3,7nF	3,61nF
10k	7,73nF	3,89nF	3,83nF	3,79nF	3,7nF	3,6nF
1k	6,06nF	6,08nF	3,86nF	3,8nF	3,7nF	3,62nF
100	287,2nF	17,18nF	3,96nF	3,79nF	3,7nF	3,63nF
10	30 μ F	1,39nF	-39,2nF	-32,1nF	-30,1nF	-26,2nF
C2=100pF	108pF	108pF	103pF	103pF	103pF	103,8pF
R(Ω)	20	100	1k	10k	100k	1M
10M	111pF	103pF	103pF	103pF	103,9pF	103,8pF
1M	136pF	105pF	103pF	103pF	103,8pF	103,7pF
100k	391pF	116pF	103pF	103,9pF	103,9pF	103,8pF
10k	2,2nF	220pF	105pF	103,2pF	103pF	103pF
1k	28nF	1,28nF	115pF	103pF	103pF	103pF
560	51nF	2,23nF	122pF	103pF	103pF	103pF

Tabela (3.4) – Dados obtidos através de componentes elétricos comerciais na ponte HP

A faixa amarela identifica a região onde as medidas foram satisfatórias e a região em negrito indica a faixa de medidas próximas das células do cristal líquido analisadas. Portanto, os valores medidos estão dentro da faixa de medição da ponte. Visto que este comportamento parece não ser devido ao processo de fabricação nem mesmo ao processo de medição, resta agora investigar se os eletrodos de SnO₂ podem ser os responsáveis pelo efeito em altas frequências.

3.5.2 Medidas de células com áreas iguais e resistências de eletrodos diferentes

Para verificar a influencia dos eletrodos de SnO₂, duas novas células foram construídas com diâmetros idênticos a 1cm. Estas células foram construídas idênticas às anteriores, mas com as espessuras das camadas de SnO₂ diferentes, respectivamente, 100nm e 200nm. Estas células são mostradas na foto da figura (3.14).

Figura (3.14)- Foto das células com diferentes espaçamentos de SnO_2 (100nm e 200nm)

Estas células foram analisadas e o resultado é apresentado na figura (3.15).

Figura (3.15)- Medidas em células com mesma área e espaçamentos de eletrodos (SnO_2) diferentes (100nm, 200nm)

Pode-se verificar que na célula 1 (100nm), onde as áreas dos eletrodos são menores (maior resistência dos eletrodos), a queda ocorre mais cedo que na célula 2 (200nm), onde as áreas dos eletrodos são maiores (menor resistência dos eletrodos).

Portanto, como esperado, a célula com maior resistência de pista de SnO_2 possui a maior influência nas medidas, tanto da permissividade ($\epsilon'(\omega)$), quanto do fator de perdas ($\epsilon''(\omega)$).

Uma dúvida ainda permanece, se for observada a foto da figura (3.3), devido a sua forma de construção, pode-se notar que a célula com maior resistência de eletrodos é a de diâmetro 0,5cm, e a célula com menor resistência

é a de diâmetro de 3,0cm. Isto porque neste caso os espaçamentos são iguais e a largura da faixa é que muda, levando as células com menores áreas de eletrodos a também terem as menores áreas de pistas. Isto implica em uma maior resistência de eletrodos, segundo a equação $R = \rho \frac{l}{A}$. Portanto, tem-se $R_{0,5\text{cm}} > R_{1,0\text{cm}} > R_{1,5\text{cm}} > R_{3,0\text{cm}}$.

Traçando-se novamente o gráfico da permissividade da figura (3.12), incluindo a notação para as resistências, tem-se:

Figura (3.16)– Gráfico da permissividade elétrica para as células com as respectivas resistências de pista dos eletrodos indicadas

Pode-se observar que a célula com menor resistência de eletrodos, $R_{3,0}$, sofreu a maior queda, contrariando o que foi exposto até o momento.

Para entender este comportamento, incluiu-se a resistência de pista dos eletrodos no modelo simples da figura (3.5), e determinou-se a nova permissividade complexa resultante. Isto será feito no item a seguir.

3.5.3 Medidas de células com áreas e resistências de eletrodos diferentes

Acrescentando-se a resistência elétrica referente a influência das resistências de pistas dos eletrodos no modelo da figura (3.5), tem-se a figura (3.17).

Figura (3.17)– Circuito elétrico equivalente paralelo considerando a resistência de pista dos eletrodos

Determinando a admitância para o circuito acima, tem-se:

$$y = \frac{\left(\frac{1}{R_{SnO_2} R_p(\omega)} \left(\frac{1}{R_{SnO_2}} + \frac{1}{R_p(\omega)} \right) + \frac{C_p(\omega)}{R_{SnO_2}} \right) + j \left(\left(\frac{1}{R_{SnO_2}} + \frac{1}{R_p(\omega)} \right) \omega \frac{C_p(\omega)}{R_{SnO_2}} - \omega \frac{C_p(\omega)}{R_{SnO_2} R_p(\omega)} \right)}{\left(\frac{1}{R_{SnO_2}} + \frac{1}{R_p(\omega)} \right)^2 + (\omega C_p(\omega))^2} \quad (3.7)$$

Igualando-se a equação (3.7) com a equação da permissividade complexa (I.24), e simplificando, têm-se:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_p(\omega)}{C_0} \left(\frac{R_p^2(\omega)}{(R_{SnO_2} + R_p(\omega))^2 + (\omega \tau_p(\omega) R_{SnO_2})^2} \right) \quad (3.8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0 R_p(\omega)} \left(\frac{R_p^2(\omega) + (R_{SnO_2} R_p(\omega) (1 + (\tau_p(\omega) \omega)^2))}{(R_{SnO_2} + R_p(\omega))^2 + (\omega \tau_p(\omega) R_{SnO_2})^2} \right) \quad (3.9)$$

onde $\tau_p(\omega) = R_p(\omega) C_p(\omega)$

Para uma primeira interpretação das equações (3.8) e (3.9), fez-se a análise a seguir.

- Para baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$), têm-se:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \frac{C_p(\omega)}{C_0} \left(\frac{R_p^2(\omega)}{(R_{SnO_2} + R_p(\omega))^2} \right), \quad (3.10)$$

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = \frac{1}{\omega C_0 R_p(\omega)} \left(\frac{R_p^2(\omega) + R_{SnO_2} R_p(\omega)}{(R_{SnO_2} + R_p(\omega))^2} \right), \quad (3.11)$$

Porém em baixas frequências, $R_p \gg R_{SnO_2}$, então:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \frac{C_p(\omega)}{C_0}, \quad (3.12)$$

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = \frac{1}{\omega C_0 R_p(\omega)}, \quad (3.13)$$

As equações (3.12) e (3.13) são a permissividade complexa somente para o circuito $R(\omega)C(\omega)$ -paralelo, sem nenhuma influência das resistências de pistas dos eletrodos. Portanto, para a região estática, as resistências de pistas dos eletrodos não exercem nenhuma influência na permissividade complexa da célula.

- Para altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), têm-se:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.14)$$

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow \infty) = \frac{1}{\omega C_0 R_{SnO_2}}, \quad (3.15)$$

As equações (3.14) e (3.15) indicam que para a região de altas frequências, as resistências de pistas dos eletrodos provocam grande influência na medida da permissividade complexa, levando a uma redução na permissividade e um aumento nas perdas dielétricas.

Porém, a análise acima ainda não respondeu a influência das áreas observadas na figura (3.16). Para interpretar essa influência, rearranja-se a equação (3.8) de forma que:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_p(\omega)}{C_0} \left[\frac{1}{\left(\frac{R_{SnO_2}}{R_p(\omega)} + 1 \right)^2 + \left(\omega \tau_p(\omega) \frac{R_{SnO_2}}{R_p(\omega)} \right)^2} \right] \quad (3.16)$$

Para a região de altas frequências, $R_{SnO_2} > R_p$, o que indica que o segundo termo do denominador pode ser desprezado, e a equação (3.16) torna-se:

$$\varepsilon'(\omega) \cong \frac{C_p(\omega)}{C_0} \left[\frac{R_p(\omega)}{R_{SnO_2}} \right]^2 \quad (3.17)$$

A equação (3.17) indica um compromisso existente entre a resistência paralela do cristal líquido e a resistência de pista dos eletrodos utilizados, ou seja, para resistências de pistas dos eletrodos iguais, quanto maior for a área da amostra utilizada menor será a resistência paralela, e consequentemente, a redução na permissividade a ser medida.

Para as amostras analisadas na figura (3.16), as resistências de pistas dos eletrodos estão dentro de uma mesma ordem de grandeza ($k\Omega$), e portanto, o que está prevalecendo são as resistências paralelas do cristal líquido.

Esta análise mostrou que para medir os mecanismos de relaxação dielétrica em células de CLNs, deve-se optar por células com áreas muito pequenas, ou por eletrodos que possuam altas condutividades, já que estes mecanismos ocorrem tipicamente em torno de dezenas de MHz.

A forte influência das resistências de pistas dos eletrodos de SnO_2 observada, pode ser crítica em aplicações onde grandes áreas de cristais líquidos são necessárias, como por exemplo, nas chamadas janelas inteligentes (áreas em torno de m^2), que utilizam os polímeros dispersos em cristais líquidos (PDLCs).

Para que se possa estimar as ordens de grandeza envolvidas para a confecção das amostras, fez-se uma análise quantitativa do estudo acima.

3.5.4 Estimando a ordem de grandeza da condutividade dos eletrodos

Para que não haja influência dos eletrodos em altas frequências, o denominador da equação (3.16) deve ser um. Rearranjando este denominador, tem-se:

$$\left[\omega \tau_p(\omega) \frac{R_p(\omega)}{R_{eletrodo}} \right]^2 + 2 \left(\frac{R_p(\omega)}{R_{eletrodo}} \right) + 1 = 0 \quad (3.18)$$

Fazendo $x = \frac{R_p(\omega)}{R_{\text{eletrodo}}}$, tem-se:

$$[\omega\tau_p(\omega)]^2 x^2 + 2x + 1 = 0 \quad (3.19)$$

De onde vem:

$x = -2 \pm \sqrt{\frac{\{1 - [\omega\tau_p(\omega)]^2\}}{[\omega\tau_p(\omega)]^4}}$, sendo que as constantes de tempo de relaxação para o CLN são tipicamente da ordem de 10^{-8} s e ocorrem em torno de 10^7 Hz, tem-se que $[\omega\tau_p(\omega)]^2 \cong 10^{-1}$, portanto:

$$\frac{R_p(\omega)}{R_{\text{eletrodo}}} = x \cong 10^4, \text{ onde } R_{\text{eletrodo}} \cong R_p(\omega) 10^{-4} \Omega \quad (3.20)$$

A expressão (3.20) indica que a resistência de pista dos eletrodos deve ser aproximadamente 10^{-4} vezes menor que a resistência paralela do cristal líquido a ser ensaiado. A resistência paralela para os CLNs situa-se em torno de $10^6 \Omega$ para o regime de baixas frequências, e em torno de 10Ω para o regime de altas frequências.

Utilizando a equação $R = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A}$, pode-se estimar para uma célula com dimensões bem definidas, qual a condutividade mínima necessária para que não haja influência da resistência de pista dos eletrodos nas medidas da permissividade complexa, em células de CLNs.

Para células com diâmetro de 1 cm, espaçamento e comprimento dos eletrodos de $1000 \text{ \AA}$ e 3 cm, respectivamente, e considerando R_p em altas frequências como poucos ohms, tem-se que a condutividade dos eletrodos deve estar em torno de $10^7 (\Omega \times \text{cm})^{-1}$.

A condutividade do SnO_2 empregado é da ordem de $10^{-3} (\Omega \times \text{cm})^{-1}$, o que indica que o mesmo exerce uma forte influência nas medidas da permissividade complexa em altas frequências.

O ouro possui uma condutividade $\sigma'_{\text{AU}} = 3,10 \times 10^7 (\Omega \times \text{cm})^{-1}$ [74], o que indica que eletrodos de ouro podem ser utilizados em células de CLNs com

diâmetro de 1cm sem provocarem influência nas medidas. Porém, é necessário verificar se eletrodos de ouro em contato direto com o CLN podem provocar alguma instabilidade química.

3.6 Análise temporal nas células do CLN

Neste tópico será analisado se o CLN-E7 é quimicamente instável quando em contato direto com os eletrodos, ou quando em contato com as camadas de alinhamento.

Foram confeccionadas novas células compostas por eletrodos de SnO_2 e por eletrodos de ouro (figura 3.18-a), e novas células compostas por camadas de alinhamento de PVA e de silana (figura 3.18-b). A silana é usada para o alinhamento homeotrópico das moléculas de CLNs, e será utilizada no capítulo quatro. As camadas de PVA e silana foram feitas com $2500\text{\AA}$ de espessura. A célula composta pelo PVA foi confeccionada com eletrodos de SnO_2 , e as células de silana, com eletrodos de ouro.

Figura (3.18-a-b) Estrutura das células confeccionadas

(a)- $\text{SnO}_2/\text{E7}/\text{SnO}_2$ e $\text{AU}/\text{E7}/\text{AU}$

(b)- $\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$, $\text{AU}/\text{silana}/\text{E7}/\text{silana}/\text{AU}$ e $\text{AU}/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{AU}$

O comportamento da condutividade para estas células foi medido a partir de 12 até 1330 horas, utilizando-se a ponte de impedância HP 4284-A. O gráfico da condutividade é apresentado na figura (3.19).

Figura (3.19)– Gráfico da análise temporal da condutividade para células compostas por $\text{SnO}_2/\text{E7}/\text{SnO}_2$; $\text{Au}/\text{E7}/\text{Au}$; $\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$; $\text{AU}/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{AU}$ e $\text{AU}/\text{Silana}/\text{E7}/\text{Silana}/\text{AU}$

Do gráfico da figura (3.19) observa-se que somente as células onde o CLN-E7 esteve em contato direto com os eletrodos sofreram um aumento na condutividade com o decorrer do tempo, sendo que este aumento foi em torno de 30% para a célula com eletrodos de ouro, e em torno de 200% para a célula com eletrodos de SnO_2 .

MURAKAMI [40] realizou uma análise temporal em células com e sem camadas de alinhamento de poliimida, compostas pelo CLN-5CB e por eletrodos de ITO. Estas células foram analisadas durante 4000 horas, e apresentaram um forte aumento na condutividade com o decorrer do tempo. Neste caso, foi atribuída a cola utilizada na confecção das células como sendo a origem das impurezas.

No experimento da figura (3.19) a cola está em contato direto com o CLN-E7 em todas as células (com e sem camadas de alinhamento), o que indica que a cola utilizada na confecção destas células não parece reagir com o CLN-E7.

CAPÍTULO IV

MECANISMOS DE DISPERSÃO DIELÉTRICA EM **CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS**

Com o objetivo de encontrar modelos físicos que possam auxiliar na compreensão do comportamento molecular e de portadores de cargas nos sensores de tensões elétricas, este capítulo analisa os mecanismos de dispersão dielétrica do CLN-E7 para uma ampla gama de frequências. Também verifica a influência térmica e da tensão de “bias” (DC) nas propriedades dielétricas do CLN-E7.

4. Considerações gerais

O estudo dos mecanismos de dispersão dielétrica, através da medição da permissividade dielétrica no domínio da frequência (DF), tem representado um intenso tópico de pesquisa da física moderna, mostrando-se como uma poderosa ferramenta na compreensão das propriedades dielétricas dos materiais [68].

As propriedades dielétricas dos CLNs em baixas e altas frequências tem tido grande importância nas aplicações eletro-ópticas, tais como, mostradores de informação “displays”, moduladores de luz espacial e no desenvolvimento de novas tecnologias, como transistores de filme fino (TN-TFTs) e cristais líquidos dispersos em polímeros (PDLCs) [29-40]. Para o desenvolvimento dos sensores de tensões elétricas propostos neste trabalho, não somente o conhecimento dos mecanismos de dispersão dielétrica é importante, como também a sua representação através de circuitos elétricos equivalentes, pois estes circuitos

podem ser utilizados para simulações, facilitando sobremaneira no projeto destes sensores.

O estudo dos CLNs tem mostrado que estes possuem duas regiões de dispersão dielétrica. Para a região de baixas frequências, o mecanismo de dispersão dielétrica tem sido atribuído à polarização de eletrodos e equacionado em função da movimentação de impurezas iônicas por difusão [40]. Na região de altas frequências a dispersão dielétrica é atribuída ao movimento molecular [29,40,69,70] e em células homeotrópicas, modelado como um comportamento de DEBYE [51].

Este capítulo busca modelar física e eletricamente o comportamento do CLN-E7, através de células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico em uma ampla faixa de frequências (10^{-1} Hz a 10^7 Hz).

Foram para tanto confeccionadas células especiais em substratos de vidro NaCa de 1 mm, recobertos com eletrodos circulares de ouro com áreas de $0,78\text{cm}^2$, cujo espaçamento foi medido aplicando-se a técnica de interferometria em células vazias, resultando em valores de $12,60\mu\text{m}$ e $12,90\mu\text{m}$ para as células homogênea e homeotrópica, respectivamente.

A célula com alinhamento homogêneo (ou planar - moléculas paralelas as superfícies dos vidros - ver figura 4.2-a) foi confeccionada sem camadas de alinhamento para se evitar a influência destas nos resultados. Já a célula com alinhamento homeotrópico (moléculas perpendiculares as superfícies dos vidros - ver figura 4.2-b) necessita de camadas de alinhamento, sendo que o material utilizado foi a silana (ZLI-3124-Merck) com espaçamentos de $2500\text{\AA}$.

A confecção da célula homeotrópica exigiu o desenvolvimento de um novo processo, diferentemente do processo utilizado para a confecção da célula homogênea, e foi desenvolvido em conjunto com o IM/CTI em Campinas.

A figura (4.1) mostra as fotos das células homogêneas e homeotrópicas e a figura (4.2), as suas estruturas.

Figura (4.1) - Foto das células com alinhamentos homeotrópico e homogêneo

Figura (4.2)- Estrutura das células com alinhamentos (a) homogêneo¹ e (b) homeotrópico
 (a) homogêneo (ou planar)¹ - moléculas paralelas as superfícies dos vidros e
 (b) homeotrópico - moléculas perpendiculares as superfícies dos vidros

Para os ensaios foram utilizadas duas pontes de impedância, a HP 4284-A (20Hz a 1MHz) e a Solartron-SI1260 (0,01Hz a 10MHz). A tensão de alimentação foi mantida constante em 50mV durante todo o processo e a temperatura, em 22°C.

4.1 Análise em frequências

Primeiramente investigou-se a confiabilidade nas medidas. Para isto as células foram ensaiadas nas pontes HP e SOLARTRON. A primeira medida foi realizada nas células recém construídas utilizando a ponte HP. Uma segunda medida foi realizada na ponte SOLARTRON após vinte dias. As medidas da permissividade complexa são apresentadas no gráfico da figura (4.3).

¹ Obs.: A célula da figura (4.2-a) possui as moléculas paralelas as superfícies dos vidros em uma configuração planar. Esta configuração é tratada na literatura como alinhamento homogêneo e será assim tratada nesta pesquisa.

Figura (4.3)– Permissividade complexa ($\epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega)$) para as células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico utilizando as pontes HP e SOLARTRON. A tensão aplicada é de 50mVrms e a temperatura de 22°C.

O gráfico da figura (4.3) mostra claramente três regiões com curvas diferentes para a permissividade complexa. Cada região foi definida através da linearização dos trechos compreendidos entre as frequências ($<10\text{Hz}$), de 10Hz a 10^4Hz , e $>10^4\text{Hz}$, onde pôde-se estimar as frequências limítrofes definidas pela interseção das retas indicadas no gráfico da figura (4.3). Estas frequências limítrofes estão representando o ponto onde um determinado processo se sobrepõe ou é sobreposto por outro. Pode-se observar que para as células homogênea e homeotrópica as frequências limítrofes em cada região são diferentes, porém, apenas para fins de notação, estas regiões serão classificadas aproximadamente como baixas (10^{-1} Hz a 10Hz), médias (10Hz a 10^4 Hz) e altas frequências (10^4 Hz a 10^7 Hz) em ambas as células e serão estudadas separadamente.

Outra observação a ser feita no gráfico da figura (4.3) diz respeito a um pequeno aumento no fator de perdas da célula homogênea ($\epsilon''_{\perp}(\omega)$) na região de frequências intermediárias (10 Hz a 10^4 Hz) para as medidas realizadas na ponte SOLARTRON. Este pequeno aumento na condutividade ($\sigma' = \epsilon''\omega\epsilon_0$) da célula homogênea pode ser explicado pela análise temporal realizada no capítulo três, ou seja, nesta célula houve uma pequena contaminação do CLN-E7 por impurezas devido ao contato com os eletrodos de ouro.

4.1.1 Região de médias frequências

Para o regime de médias frequências, $\epsilon'(\omega)$ mantém-se constante com a frequência, caracterizando uma permissividade estática (ϵ_s') típica de materiais polares, e as perdas $\epsilon''(\omega)$ variam com a razão de f^{-1} , o que caracteriza essa região como uma simples condutividade DC (σ'_{DC}). Portanto, para essa região, o CLN-E7 caracteriza-se por ser um simples circuito RC-paralelo, e como tal pode ser tratado.

Para um circuito RC-paralelo, tem-se que a admitância será dada por:

$$Y = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (4.1)$$

O que leva à permissividade complexa a seguir:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \frac{C_p}{C_0} - j\left(\frac{1}{\omega C_0 R_p}\right) \quad (4.2)$$

onde C_0 é a capacitância no vácuo.

Com a equação (4.2), pode-se determinar o fator de dissipação “ $\tan(\delta)$ ” para o CLN-E7 na região de médias frequências, o qual é dado por:

$$\tan(\delta) = \frac{1}{\omega R_p C_p} \quad (4.3)$$

Ajustando a equação (4.2) aos gráficos das figuras (4.3) para ambas as células na região de médias frequências, obtêm-se os valores de R_p e C_p para o CLN-E7 nos alinhamentos homogêneo e homeotrópico. C_0 corresponde à capacitância no vácuo, valendo 55pF na célula homogênea e 54pF na célula homeotrópica. Este ajuste é mostrado no gráfico da figura (4.4).

Figura (4.4)- Determinação de R_p e C_p para as células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico

Portanto, para a região de médias frequências, o CLN-E7 pôde ser representado por um simples circuito equivalente RC-paralelo, cujas capacitância paralela (C_p) e resistência paralela (R_p) são dadas por 298pF e 5,9M Ω para a célula homogênea, e 1035pF e 3M Ω para a célula homeotrópica.

Isto implica, respectivamente, em uma capacitância e uma resistência paralela do CLN-E7 por unidade de área de 395pF/cm² e 4,60M Ω /cm² para o alinhamento homogêneo, e de 1340pF/cm² e 2,36M Ω /cm² para o alinhamento homeotrópico.

Os valores obtidos acima definem, para o CLN-E7, uma permissividade estática (ϵ'_s) e uma condutividade DC (σ'_{DC}), nesta região, de $\epsilon'_\perp=5,42$ e $\sigma'_\perp=2,6 \times 10^{-10}$ ($\Omega \times \text{cm}$)⁻¹ na célula homogênea, e $\epsilon'_\parallel=19,16$ e $\sigma'_\parallel=5,4 \times 10^{-10}$

$(\Omega \times \text{cm})^{-1}$ na célula homeotrópica. Estes valores correspondem nesta região a uma anisotropia de $\Delta\epsilon = 13,74$ e a uma relação entre as condutividades de $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp} \cong 2,05$ a 22°C .

No capítulo três, determinou-se que células de CLN na configuração nemático torcida de 90 graus (NT-90°), compostas pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA, possuem uma permissividade estática de 5,66.

Isto implica que as células NT-90° apresentam um aumento na permissividade estática de aproximadamente 4% em relação a $\epsilon'_{\perp}$ do CLN-E7. Este aumento da permissividade em células NT-90° pode ser atribuído à torção molecular existente nestas células ou às camadas de alinhamento, e será investigado no capítulo seis.

É útil para a aplicação em mostradores de informação (displays) o conhecimento do fator de perdas do cristal líquido, pois este define a região de operação na qual este pode ser utilizado com melhor eficiência por circuitos de controle (drives).

O gráfico da figura (4.5) mostra o fator de perdas para a região estática do CLN-E7 para ambos os alinhamentos.

Figura (4.5)- Gráfico do fator de perdas para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico na região estática

A região indicada no gráfico corresponde à região de operação do CLN-E7 em que os circuitos de controle “drives” devem ser utilizados.

4.1.2 Região de altas frequências

Para o regime de altas frequências, a permissividade ($\epsilon'(\omega)$) sofre um mecanismo de relaxação, enquanto que as perdas ($\epsilon''(\omega)$) aumentam abruptamente até um máximo e novamente começam a diminuir, descrevendo um comportamento semelhante a uma gaussiana. Para melhor investigar essa região, primeiramente supõe-se um circuito elétrico equivalente que represente o tipo mais simples de espectro de relaxação em materiais polares. Este circuito é apresentado na figura (4.6).

Figura (4.6)- Circuito equivalente representando o tipo mais simples de espectro de relaxação de um material polar

Para o circuito acima tem-se que a admitância será dada por:

$$y = (j\omega C_1 + \frac{1}{Z_2}) \quad (4.4)$$

onde:

$$Z_2 = R_2 + \frac{1}{j\omega C_2} \quad (4.5)$$

A constante de tempo do circuito série (R_2C_2), supondo C_1 curto circuitado, é $\tau_2 = R_2C_2$. Introduzindo τ_2 na equação (4.4) e separando a parte real da imaginária, tem-se que a admitância da rede será dada por:

$$y = \frac{\tau_2 C_2 \omega^2}{(\tau_2 \omega)^2 + 1} + j\omega C_1 + j \frac{C_2 \omega}{(\tau_2 \omega)^2 + 1} \quad (4.6)$$

Pela definição da constante dielétrica complexa, apresentada no anexo I, tem-se que a admitância em um capacitor é dada por:

$$y = (\varepsilon''(\omega) + j\varepsilon'(\omega))\omega C_0 \quad (4.7)$$

Das equações (4.6) e (4.7), tem-se que a constante dielétrica e o fator de perdas são:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} \frac{1}{(1 + (\tau_2\omega)^2)} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{C_2}{C_0} \frac{1}{(\tau_2\omega + \frac{1}{\tau_2\omega})} \quad (4.9)$$

e a fator de dissipação é:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{\tau_2\omega}{1 + \frac{C_1}{C_2}(1 + (\tau_2\omega)^2)} \quad (4.10)$$

Portanto, de (4.8) e (4.9) tem-se que a permissividade complexa será dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} \frac{1}{1 + j\omega\tau_2} \quad (4.11)$$

Para a frequência tendendo a zero nas equações (4.8) e (4.9), tem-se a permissividade tendendo ao seu valor máximo e o fator de perdas tendendo a zero, portanto:

Para :

$$\omega \rightarrow 0, \text{ tem-se a permissividade estática: } \varepsilon'_s = \frac{C_1 + C_2}{C_0};$$

$$\omega \rightarrow 0, \text{ tem-se o fator de perdas: } \varepsilon'' = 0$$

Para a frequência tendendo ao infinito nas equações (4.8) e (4.9), tem-se a permissividade tendendo ao seu valor mínimo e o fator de perdas tendendo a zero, portanto:

$\omega \rightarrow \infty$, tem-se a permissividade infinita: $\varepsilon'_{\infty} = \frac{C_1}{C_0}$;

$\omega \rightarrow \infty$, tem-se o fator de perdas: $\varepsilon'' = 0$

Para obter-se o valor máximo do fator de perdas ' $\varepsilon''(\omega)$ ', faz-se:

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0 = C_0(1 + \omega^2 \tau_2^2)C_2\tau_2 - C_2\omega\tau_2 2\omega\tau_2^2 C_0 \quad (4.12)$$

de onde tem-se que:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{C_2 R_2} \quad (4.13)$$

substituindo (4.13) em (4.9), tem-se que:

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{C_2}{2C_0} = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{2} \quad (4.14)$$

Portanto, a equação (4.11) torna-se:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (4.15)$$

onde:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.17)$$

com o fator máximo de perdas na frequência de $\omega = \frac{1}{\tau}$.

A equação (4.15) corresponde à conhecida equação de relaxação de DEBYE na sua forma mais simples, onde a condutividade do material é desprezada. A constante dielétrica infinita ε'_{∞} , representada no circuito elétrico equivalente pela capacitância C_1 , contém a contribuição do momento de dipolo induzido ($\vec{\mu}_i$) causado pela polarizabilidade atômica α_a e pela eletrônica α_e das

moléculas. A constante dielétrica estática ε'_s , representada no circuito elétrico equivalente pela capacitância (C_1+C_2) , contém além da contribuição do momento de dipolo induzido ($\vec{\mu}_i$) causado por α_a e α_e , a contribuição do momento de dipolo permanente ($\vec{\mu}_p$) causado pela polarizabilidade orientacional α_o das moléculas.

4.1.2.1 Determinando ε'_s e ε'_∞ e τ para uma relaxação de DEBYE

Para se obter a permissividade estática e infinita, bem como a constante de tempo do CLN-E7 na região de altas frequências, traça-se primeiramente o gráfico de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ obtido experimentalmente somente para esta região.

Figura (4.7)- Gráfico de permissividade complexa experimental para a região de altas frequências

Do gráfico da figura (4.7) pôde-se determinar diretamente o valor da permissividade estática, infinita e da constante de tempo para a célula homeotrópica como sendo, $\varepsilon'_{||} = 19,16$, $\varepsilon'_{||\infty} = 3,41$ e $\tau_{||} = 7,5 \times 10^{-8} \text{s}$, o que corresponde a uma frequência de pico de 2,12MHz.

Para a célula homogênea pôde-se determinar diretamente somente a permissividade estática, $\epsilon'_{\perp}=5,42$, e a constante de tempo, $\tau_{\perp}=1,75 \times 10^{-8}$ s, o que corresponde a uma frequência de pico de 9,10MHz.

A permissividade infinita para o alinhamento homogêneo, ϵ'_{∞} , que é composta pela componente atômica e óptica, não pôde ser obtida diretamente devido à limitação experimental do sistema de medição. Porém, a ϵ'_{∞} pode ser estimada por extrapolação através das equações (4.16) e (4.17).

Rearranjando as equações (4.16) e (4.17), têm-se:

$$\epsilon' = \epsilon'_s - \omega\tau\epsilon'' \quad (4.18)$$

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon''}{\omega\tau} \quad (4.19)$$

A equação (4.19) pode ser utilizada para determinar a ϵ'_{∞} . Para isso, traça-se um gráfico de ϵ' versus ϵ''/ω , onde o valor de ϵ'_{∞} corresponde à interseção com o eixo ϵ' quando $\omega \rightarrow \infty$. O gráfico da figura (4.8) apresenta a estimativa da ϵ'_{∞} para a célula homogênea através da extrapolação da equação (4.19).

Figura (4.8)- Obtenção por extrapolação da permissividade infinita (ϵ'_{∞}) do CLN-E7 para o alinhamento homogêneo

O valor de $\varepsilon'_{\infty}=2,60$ obtido por extrapolação mostrou-se coerente, pois a permissividade óptica do CLN-E7 em alinhamento homogêneo é dada por $\varepsilon'_{\text{óptica}}=2,28$ [71], o que indica uma diferença entre a permissividade atômica e a óptica de aproximadamente 13%. Este índice situa-se tipicamente entre 10% [56].

4.1.2.2 Obtendo o circuito equivalente

Para obter o circuito equivalente, utiliza-se simplesmente os valores de ε'_s , ε'_{∞} e τ já determinados, e a partir das equações a seguir, determina-se as constantes do circuito supondo uma relaxação de DEBYE.

$$\varepsilon'_s = \frac{C_1 + C_2}{C_0}; \quad \varepsilon'_{\infty} = \frac{C_1}{C_0}; \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{C_2 R_2}$$

Os valores das constantes elétricas são $C_1=143\text{pF}$, $C_2=154\text{pF}$ e $R_2=113,5\Omega$ para a célula homogênea, e $C_1=184\text{pF}$, $C_2=852\text{pF}$ e $R_2=88\Omega$ para a célula homeotrópica.

Com os valores obtidos acima, traçam-se os gráficos da figura (4.9-a-b) para a permissividade complexa “ $\varepsilon^*(\omega)$ ” experimental e teórica, em ambas as células. A frequência está em rad/s.

Figura (4.9) Espectro de relaxação do CLN-E7 comparado com o circuito equivalente (a) - alinhamento homogêneo (b) - alinhamento homeotrópico

Pode-se observar nos gráficos da figura (4.9) que os valores da permissividade complexa obtidos experimentalmente e os valores estimados, supondo uma relaxação de DEBYE, não coincidem. Porém, por tratar-se de uma representação complexa, esta pode ser melhor visualizada e conseqüentemente interpretada utilizando-se a representação através de um diagrama de Argrand, ou seja, o componente real no eixo x e o componente imaginário no eixo y .

A representação do mecanismo de relaxação de DEBYE em um diagrama de Argrand foi introduzido por COLE-COLE [74].

4.1.2.3 Representação do diagrama de COLE-COLE

COLE-COLE mostrou que a função $\epsilon''(\epsilon')$ pode ser representada, para um intervalo de frequências, por um semicíclo através das equações de DEBYE.

Portanto, rearranjando as equações (4.8) e (4.9), e sabendo-se que $\frac{C_1}{C_0} = \epsilon'_\infty$ e $\frac{C_2}{C_0} = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)$, tem-se:

$$(\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty)^2 + (\epsilon''(\omega))^2 = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.20)$$

Substituindo a equação (4.16), vem:

$$(\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty)^2 + (\epsilon''(\omega))^2 = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)(\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty) \quad (4.21)$$

Rearranjando vem:

$$(\epsilon'(\omega))^2 - \epsilon'(\omega)(\epsilon'_s + \epsilon'_\infty) + (\epsilon'_s \epsilon'_\infty) + (\epsilon''(\omega))^2 = 0 \quad (4.22)$$

Adotando o sistema de eixos $x = \epsilon'$ e $y = \epsilon''$ e rearranjando (4.22), tem-se:

$$\left[x - \frac{(\epsilon'_s + \epsilon'_\infty)}{2}\right]^2 + y^2 = \left[\frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{2}\right]^2 \quad (4.23)$$

A equação representa um semicíclo deslocado da origem por $\frac{(\epsilon'_s + \epsilon'_\infty)}{2}$ e com raio $\frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{2}$, como mostra a figura (4.10).

Figura (4.10)- Diagrama de COLE-COLE para uma relaxação de DEBYE

O tratamento dado acima implica em assumir as seguintes simplificações:

1. A condutividade do material pode ser desconsiderada;
2. Todos os dipolos têm o mesmo tempo de relaxação τ ;
3. O campo local não é diferente do campo aplicado.

Representando-se agora o gráfico da figura (4.9) em um gráfico de COLE-COLE têm-se:

Figura (4.11-a-b)- Gráficos experimental e de DEBYE para o CLN-E7
(a) Alinhamento homogêneo (b) Alinhamento homeotrópico

Como o estudo do CLN-E7 está sendo realizado com base na permissividade complexa, faz-se necessário verificar, antes de qualquer

interpretação das diferenças apresentadas nos gráficos da figura (4.11-a-b), se a condutividade elétrica não está influenciando na permissividade complexa.

4.1.2.3.1 Influência da condutividade DC

As equações de DEBYE (4.16) e (4.17) estão considerando apenas as perdas devido à relaxação dipolar. Na prática, o gráfico experimental da figura (4.7) possui, além das perdas provocadas pela relaxação dipolar, as perdas provocadas pela condutividade *DC* das células.

No anexo I mostrou-se que para representar um dielétrico através da permissividade complexa, deve-se descontar a influência da condutividade *DC* neste material.

Se for representada agora a equação de DEBYE considerando a influência da σ'_{DC} , tem-se:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \left(\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau} \right) - j \frac{\sigma'_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.24)$$

Onde as perdas são dadas por:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma'_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.25)$$

Fazendo uma análise na equação (4.25), têm-se:

$$\text{Para } \omega\tau \ll 1, \varepsilon'' \approx \frac{\sigma'_{DC}}{\omega\varepsilon_0}; \quad (4.26)$$

$$\text{Para } \omega\tau \gg 1, \varepsilon'' \approx \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{\omega\tau}; \quad (4.27)$$

$$\text{Na região intermediária, } \omega\tau \approx 1, \varepsilon'' \approx \left(\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{2} \right) + \frac{\sigma'_{DC}\tau}{\varepsilon_0}; \quad (4.28)$$

Portanto, deve-se fazer uma análise de grandezas na equação (4.28). As condutividades “ σ'_{DC} ” foram obtidas na região de médias frequências para as células homogênea e homeotrópica (ver item 4.1.1).

Para a célula homogênea, têm-se:

$$\frac{\sigma'_{DC} \tau}{\epsilon_0} \approx \frac{10^{-10} \cdot 10^{-8}}{10^{-14}} \approx 10^{-4};$$

$$\left(\frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{2}\right) \approx 1;$$

Para a célula homeotrópica, têm-se:

$$\frac{\sigma'_{DC} \tau}{\epsilon_0} \approx 2 \times 10^{-4};$$

$$\left(\frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{2}\right) \approx 8;$$

Portanto, o termo da condutividade pode ser desprezado em ambos os alinhamentos para altas frequências.

Outro modo de verificar a influência da condutividade, diz respeito ao diagrama de Argand, como explicado no anexo I. Os gráficos são apresentados na figura (4.12-a-b).

Figura (4.12-a-b)- Gráficos de COLE-COLE representando a influência da condutividade
(a) Alinhamento homogêneo (b) Alinhamento homeotrópico

Os gráficos de COLE-COLE indicam que não há nenhuma deformação próxima à região de baixas frequências, ou seja, da permissividade estática, o que demonstra claramente a não influência da condutividade na representação da permissividade complexa. Portanto, pode-se agora buscar interpretar o comportamento observado nos gráficos da figura (4.11-a-b)

4.1.2.4 Interpretação da dispersão dielétrica em altas frequências

O diagrama de Argrand $\epsilon''(\epsilon')$, para muitos tipos de moléculas polares na fase líquida, é tipicamente um semicíclo do tipo de COLE-COLE. Isto é verdade para a maioria de álcoois desidratados e de soluções de moléculas polares simétricas, tais como clorobenzeno em um solvente não-polar, como por exemplo, benzeno [79]. Muitos diagramas de $\epsilon''(\epsilon')$, contudo, diferenciam-se do semicíclo de COLE-COLE. O valor máximo do pico de perdas é nestes casos bem menor que $\frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{2}$, e o diagrama pode ou não ser simétrico.

Esta diferenciação do diagrama de COLE-COLE é geralmente explicada quando o material não possui apenas um único tempo de relaxação, mas uma distribuição contínua. Isto ocorre, é claro, se existem diferentes tipos de dipolos envolvidos, cada qual com seu tempo característico. Uma outra possibilidade ocorre em materiais com moléculas idênticas, porém longas, no qual o momento de dipolo permanente não está alinhado com o eixo longo molecular.

Os diagramas de Argrand ($\epsilon''(\epsilon')$) da figura (4.11-a-b) correspondem a um arco centrado abaixo do eixo ϵ' . Para representar este comportamento, COLE-COLE propôs a seguinte modificação na equação de DEBYE [55,74]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.29)$$

onde $0 \leq \alpha \leq 1$.

Escrevendo a equação (4.29) na forma de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$, têm-se:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \left\{ (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}] \right\}}{\left\{ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}] \right\}^2 + \left\{ (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}] \right\}^2} \quad (4.30)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}]}{\left\{ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}] \right\}^2 + \left\{ (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin[(1-\alpha)\frac{\pi}{2}] \right\}^2} \quad (4.31)$$

Ajustando as equações (4.30) e (4.31) aos gráficos experimentais da figura (4.11-a-b), têm-se:

Figura (4.13-a)- Ajuste de COLE-COLE ao CLN-E7 com alinhamento homogêneo

Figura (4.13-b)- Ajuste de COLE-COLE ao CLN-E7 com alinhamento homeotrópico

O fator α da equação de COLE-COLE foi encontrado intimamente próximo de 0,29 para a célula homogênea (figura (4.13-a)), e zero para a célula homeotrópica (figura (4.13-b)).

Tem sido verificado que os CLNs constituídos por um único tipo de molécula quando em alinhamentos homeotrópicos apresentam um comportamento de DEBYE [51]. O gráfico acima (figura (4.13-b)) mostra que apesar do CLN-E7 ser uma mistura eutética composta por quatro moléculas diferentes, ele também possui um comportamento muito próximo a uma relaxação de DEBYE quando em alinhamento homeotrópico.

Ainda para o alinhamento homeotrópico pode-se também observar uma assimetria na região de altas frequências. É muito comum encontrar materiais cujo diagrama $\epsilon''(\epsilon')$ não seja simétrico. Neste caso, o comportamento pode ser bem representado pela alteração na fórmula de DEBYE proposta por DAVISON e COLE [79].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \left(\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\Theta} \right), \text{ onde } 0 \leq \Theta \leq 1 \quad (4.32)$$

Escrevendo a equação (4.32) na forma de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$, têm-se:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) [(1 + (\omega\tau)^2)^{\frac{\Theta}{2}} \cos[\arctg(\omega\tau)\Theta]}{\{[1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{\Theta}{2}} \cos[\arctg(\omega\tau)\Theta]\}^2 + \{[1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{\Theta}{2}} \sin[\arctg(\omega\tau)\Theta]\}^2} \quad (4.33)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) [(1 + (\omega\tau)^2)^{\frac{\Theta}{2}} \sin[\arctg(\omega\tau)\Theta]}{\{[1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{\Theta}{2}} \cos[\arctg(\omega\tau)\Theta]\}^2 + \{[1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{\Theta}{2}} \sin[\arctg(\omega\tau)\Theta]\}^2} \quad (4.34)$$

As equações (4.33) e (4.34) fornecem uma assimetria tanto maior quanto menor o valor de Θ , onde para Θ igual a um, a relação retorna à relaxação de DEBYE. Este comportamento genérico é representado no gráfico da figura (4.14).

Figura (4.14)- Gráfico do comportamento genérico de uma relaxação de DAVISON-COLE [79]

O gráfico da figura (4.14) é similar a um semicírculo no extremo de baixas frequências (relaxação de DEBYE), e se assemelha a um arco no extremo de altas frequências (relaxação de COLE-COLE).

O comportamento assimétrico obtido para o alinhamento homeotrópico é semelhante a um semicírculo no regime de baixas frequências, mas difere no regime de altas frequências. Nesta região há um aumento das perdas além das perdas de DEBYE, que leva à deformação observada, não se assemelhando, portanto, a um comportamento de DAVISON-COLE.

Uma possível explicação para esta ligeira assimetria encontrada na célula homeotrópica, na região de altas frequências, deve-se provavelmente ao

ancoramento molecular nesta célula, não sendo um fator intrínseco ao CLN-E7. O fato de haver uma fina camada de moléculas ancoradas em ambas as superfícies pode estar retardando a queda na permissividade medida e provocando um pequeno aumento nas perdas, levando à assimetria observada.

Portanto, analisando o comportamento da figura (4.13-a-b), tem-se que a frequência angular para o pico de perdas está em torno de $5,6 \times 10^7$ rad/s para a célula homogênea e $1,75 \times 10^7$ rad/s para a célula homeotrópica, o que indica que a relaxação dipolar ocorre primeiramente na célula homeotrópica. Também pode-se observar que a intensidade do pico de perdas é muito maior na célula homeotrópica. Como o alinhamento homeotrópico apresentou um comportamento muito próximo a uma relaxação de DEBYE, e obviamente as moléculas constituintes são as mesmas, provavelmente o fator predominante para a relaxação observada em ambos os alinhamentos deve-se ao fato do momento de dipolo resultante entre as moléculas do CLN-E7 não estar alinhado aos seus eixos longos moleculares. Isto não descarta a possibilidade das moléculas constituintes do CLN-E7 terem tempos de relaxação distintos, entretanto este não parece ser o fator predominante.

Este comportamento pode ser mais bem explicado observando-se a figura (4.15).

Figura (4.15)- (a) - Relaxação rápida sobre o eixo longitudinal
(b) - Relaxação lenta sobre o eixo transversal

Nesta figura há duas situações:

1. Figura 4.15-a (alinhamento homogêneo): O momento de dipolo resultante transversal ($\mu_{\perp}$) está alinhado ao campo e portanto, ativo. Nestas condições as moléculas tendem a girar sobre seus eixos moleculares longos, levando a uma relaxação rápida e baixas perdas.
2. Figura 4.15-b (alinhamento homeotrópico): O momento de dipolo resultante longitudinal ($\mu_{\parallel}$) está alinhado ao campo e portanto, ativo. Nestas condições as moléculas tendem a girar sobre seus eixos moleculares curtos, levando a uma relaxação lenta e altas perdas.

Para que os dois fenômenos pudessem ser expressos por uma única equação, o parâmetro α da equação de COLE-COLE foi aqui definido como função do ângulo de inclinação θ , ângulo este formado entre o eixo longo molecular (eixo longitudinal (l)) e a direção macroscópica indicada por $\hat{n}$ (*ver referência da figura 4.15*). Para a célula homogênea, θ é igual a noventa graus ($\alpha=0,29$), e para a célula homeotrópica, θ é igual a zero grau ($\alpha=0$).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_{\infty i} + \frac{\varepsilon'_{s i} - \varepsilon'_{\infty i}}{1 + (j \omega / \omega_{pi})^{\sin(\frac{\pi - \theta_i}{2})}}; i = 1, 2 \quad (4.35)$$

onde 1 e 2 representam os alinhamentos homogêneo e homeotrópico, respectivamente.

A equação (4.35) mostra a dependência da permissividade dielétrica do CLN-E7 com o ângulo de inclinação molecular para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico, porém sua validação nas regiões intermediárias ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) requer novos experimentos.

4.1.3 Região de baixas frequências

Para o regime de baixas frequências, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ aumentam rapidamente com a diminuição da frequência, ou seja, variam com a frequência na razão de $f^{-3/2}$ e f^{-1} , respectivamente. O aumento das perdas dielétricas pode ser explicado por um simples mecanismo *DC*, enquanto o aumento na permissividade torna-se mais complexo [72].

Em um campo elétrico alternado de médias frequências, as impurezas iônicas em um polímero podem oscilar de uma pequena amplitude. Por outro lado, o movimento iônico em frequências muito baixas envolve grandes amplitudes, as quais permitem que os íons migrem para a superfície dos eletrodos. Quando estes íons não se descarregam nos eletrodos, eles produzem cargas espaciais e conseqüentemente um efeito de permissividade dielétrica aparente.

Em um ciclo de campo externo alternado, os íons podem ter um número suficiente de colisões com as moléculas para alcançar o equilíbrio e então, o movimento iônico pode ser descrito por uma equação de difusão.

Analisando o comportamento dielétrico, devido ao movimento de longas distâncias de portadores de cargas em polímeros, UEMURA [72] derivou uma equação para representar a permissividade dielétrica complexa. Estas equações são apresentadas a seguir.

$$\varepsilon' = \frac{n_c q^2 D^{3/2}}{2\pi^{3/2} \varepsilon_0 d k_B T} f^{-3/2} \quad (4.36)$$

$$\varepsilon'' = \frac{n_c q^2 D}{2\pi \varepsilon_0 k_B T} f^{-1} \quad (4.37)$$

onde:

n_c - Concentração iônica;

q - Carga eletrônica;

D - Constante de difusão iônica;

d - Espaçamento da célula;

k_B - Constante de Boltzmann;

T - Temperatura;

ϵ_0 - Permissividade no vácuo.

As equações (4.36) e (4.37) foram obtidas assumindo que a distância de difusão em um ciclo de campo alternado externo é muito menor que a distância entre os eletrodos, ou seja,

$$d\sqrt{\frac{2\pi f}{D}} \gg 1 \quad (4.38)$$

e que não há interação eletrostática entre os íons.

MURAKAMI [40] estudando o movimento de impurezas em células compostas pelo CLN-5CB, sugeriu que o comportamento de dispersão dielétrica em baixas frequências poderia ser devido à polarização de eletrodo provocada pelo acúmulo de cargas nas superfícies destes eletrodos. Aplicando-se essas mesmas equações (4.36 e 4.37) na região de baixas frequências para o CLN-E7, pôde-se observar, nos gráficos da figura (4.16-a-b), uma não dependência destas equações para a região de muito baixas frequências (<1Hz), acentuando-se na célula homeotrópica.

Figura (4.16)- Cálculo da concentração iônica (n_c) e da constante de difusão (D) através das equações (4.36) e (4.37) (a) - célula homogênea (b) - célula homeotrópica

Este comportamento pode ser melhor visualizado analisando-se a condutividade elétrica. A equação (4.37) prevê uma condutividade estática para o regime de baixas frequências, σ'_{DC} , enquanto o comportamento observado experimentalmente indica uma condutividade elétrica dependente da frequência, σ'_{AC} . Isto é apresentado no gráfico da figura (4.17).

Figura (4.17)- Condutividade para a região de baixas frequências na célula homogênea

Este gráfico mostra claramente um comportamento AC da condutividade próximo à região de baixas frequências, indicando na verdade um outro mecanismo de relaxação dielétrica. Este mecanismo pode estar sendo provocado por cargas espaciais, e será investigado a seguir.

4.1.3.1 Comportamento de cargas espaciais

Para descrever o comportamento em baixas frequências, propõe-se um circuito equivalente composto por uma capacitância (C_p) em paralelo com uma resistência (R_p), representando a região estática observada nos gráficos da figura (4.16), em série com um capacitor (C_1), representando a relaxação observada na região de muito baixas frequências provocada pelas cargas espaciais. Este circuito é apresentado na figura (4.18).

Figura (4.18)- Circuito equivalente proposto para representar a região de baixas frequências

A admitância do circuito da figura (4.18) é dada por:

$$y = \frac{C_1^2 \omega^2 R_p}{(1 + (\omega R_p (C_1 + C_p))^2)} + j \frac{C_1 \omega (\omega^2 R_p^2 C_p (C_1 + C_p) + 1)}{(1 + (\omega R_p (C_1 + C_p))^2)} \quad (4.39)$$

De onde tem-se que a permissividade e o fator de perdas serão dados por:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_1 + C_1 C_p R_p^2 \omega^2 (C_1 + C_p)}{(1 + (\omega R_p (C_1 + C_p))^2) C_0} \quad (4.40)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{C_1^2 \omega R_p}{(1 + (\omega R_p (C_1 + C_p))^2) C_0} \quad (4.41)$$

Fazendo uma análise nas equações (4.40) e (4.41), vêm:

Para $\omega \rightarrow 0$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_1}{C_0};$$

$$\varepsilon''(\omega) = 0;$$

Para $\omega \rightarrow \infty$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_1 C_p}{(C_1 + C_p) C_0}; \text{ onde tem-se para } C_1 \gg C_p: \varepsilon'_s = \frac{C_p}{C_0}$$

$$\varepsilon''(\omega) = 0;$$

Essa análise indica que, para frequências muito baixas ($\omega \rightarrow 0$), a permissividade tende a uma permissividade aparente provocada pelas cargas espaciais e, para frequências maiores ($\omega \rightarrow \infty$), a permissividade tende a permissividade estática do cristal líquido.

Ajustando-se as equações (4.40) e (4.41) ao gráfico da célula homogênea (figura (4.16-a)), tem-se:

Figura (4.19)- Ajuste da permissividade complexa para a região de baixas frequências na célula homogênea através das equações (4.40) e (4.41)

Observa-se que o circuito equivalente proposto apresenta as perdas dielétricas variando com a frequência na razão de f^{-1} , concordando com os dados experimentais. Porém a permissividade varia com a frequência na razão f^{-2} em detrimento aos $f^{-3/2}$ experimentais. Acrescentando-se ao gráfico da figura (4.17) o modelo da condutividade referente ao circuito equivalente da figura (4.18), tem-se:

Figura (4.20)- Ajuste da condutividade ($\sigma'(\omega)$) para a região de baixas frequências na célula homogênea a partir do modelo proposto na figura (4.18)

O gráfico da condutividade mostra uma σ'_{AC} , relativamente condizente com o modelo e não puramente DC como prevê a equação (4.37).

A análise através do circuito equivalente proposto (figura (4.18)) sugeri que na região de baixas frequências pode estar ocorrendo um processo de relaxação muito lento, semelhante ao provocado por cargas espaciais. Porém, este circuito não pode explicar o porquê da permissividade dielétrica variar de $f^{-3/2}$ ao invés de f^{-2} como sugeri o modelo.

Isto pode estar sendo provocado por uma não linearidade na dependência da permissividade, pois o mecanismo de relaxação por cargas espaciais representado pelo circuito equivalente da figura (4.18) assume que a polarização e o campo estão linearmente relacionados [74].

Um exemplo simples de não linearidade ocorre em filmes líquidos finos contendo íons, composto por uma fina camada de um líquido levemente ionizado entre superfícies planas paralelas, submetidas a um campo elétrico estático normal a superfície. Neste caso os íons serão atraídos para a superfície dos eletrodos, e supondo que estes não possam descarregar-se, a sua aglomeração na superfície provocará o aparecimento de um campo elétrico, o qual irá opor-se ao campo elétrico externo aplicado.

O que ocorrerá em um campo alternado irá depender da distância que os íons irão atravessar em um meio ciclo, como mostra a figura (4.21).

Figura (4.21)- Caminho dos íons como função do tempo em um filme fino líquido submetido a um campo alternado (Garton [75])

Neste caso os íons gastam parte do seu tempo nas superfícies das camadas, o que claramente reduz as perdas dielétricas, já que um íon somente

dissipa energia enquanto se move sobre a influência do campo. Desde que as impurezas iônicas do CLN-E7 poderiam estar viajando por grandes distâncias, é esperado que estas provoquem um efeito de não linearidade devido ao campo das cargas espaciais.

Desta forma, o mecanismo de dispersão dielétrica em baixas frequências observado no CLN-E7 para as células com alinhamentos homogêneo e homeotrópico, parece condizente com o movimento de longas distâncias de impurezas iônicas, que estariam provocando a não linearidade observada. Além disso, essas impurezas também estariam sendo bloqueadas nos eletrodos em frequências muito baixas ($<1\text{Hz}$), onde o acúmulo destas impurezas provocaria a redução das perdas dielétricas, e conseqüentemente, a σ'_{AC} observada.

Este movimento de impurezas por longa distância também permite explicar o porquê da diferença encontrada na permissividade complexa do CLN-E7 nas células homogênea e homeotrópica. Neste caso, uma maior constante de difusão na célula homeotrópica permite que estas impurezas encontrem os eletrodos primeiramente neste alinhamento, e desde que o campo gerado pelo acúmulo destas cargas nas interfaces possa ser desprezado em relação ao campo externo aplicado, o campo resultante não será mais reduzido e a permissividade aparente encontrará seu valor máximo primeiramente na célula homeotrópica que na célula homogênea.

Nestas condições, as perdas também serão reduzidas devido à menor quantidade de impurezas que estão movimentando-se, levando também o pico de perdas dielétricas a ocorrer em frequências maiores na célula homeotrópica.

O movimento por longas distâncias das impurezas iônicas no CLN-E7 levando a um efeito de não linearidade, pode ser mais bem compreendido através de uma modelagem por partículas carregadas e ativadas termicamente, ou seja, por “hopping”.

4.1.3.2 Interpretação da dispersão dielétrica em baixas frequências

Recentemente, baseado no modelo de “hopping” iônico, IWAMOTO [77] propôs uma solução para as equações não lineares que governam o movimento de longas distâncias de portadores de cargas (impurezas iônicas) em filmes isolantes. Neste caso as impurezas iônicas foram assumidas viajarem por longas distâncias no filme, movidas pela força do campo das cargas espaciais e por difusão.

As equações analíticas propostas para modelar a permissividade dielétrica baseada no modelo de “hopping” iônico são [77]:

$$(\varepsilon' - \varepsilon_s)\varepsilon_0 \equiv \left(\frac{8q^2 n_c d^2}{\pi^4 k_B T}\right) \left[\left(\frac{1}{1+z^2}\right) + \left(\frac{1}{9^2+z^2}\right) + \left(\frac{1}{25^2+z^2}\right) + \left(\frac{1}{49^2+z^2}\right) + \dots \right] \quad (4.42)$$

$$\varepsilon''\varepsilon_0 \equiv \left(\frac{8q^2 n_c d^2}{\pi^4 k_B T}\right) \left[\left(\frac{z}{1+z^2}\right) + \left(\frac{z/9}{9^2+z^2}\right) + \left(\frac{z/25}{25^2+z^2}\right) + \left(\frac{z/49}{49^2+z^2}\right) + \dots \right] \quad (4.43)$$

onde: $z = \left(\frac{2d^2}{\pi D}\right)f$

Ajustando-se ambas as equações para as células homogênea e homeotrópica, e estimando-se 'n_c' e 'D' através das equações (4.42) e (4.43), tem-se:

Figura (4.22)- Ajuste da permissividade complexa para as células homogênea e homeotrópica pelo modelo de “hopping” iônico.

A tabela (4.1) resume os valores estimados de ‘ n_c ’ e ‘ D ’ através das equações (4.42) e (4.43) para ambas as células, e também apresenta para comparação os dados estimados de ‘ n_c ’ e ‘ D ’ através das equações (4.36) e (4.37) (*ver gráficos da figura 4.16*).

		$n_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$D \text{ (cm}^2\text{/s)}$	$n_{ }/n_{\perp}$	$D_{ }/D_{\perp}$	$(n_{ } D_{ })/(n_{\perp} D_{\perp})$
Eqs. (4.36, 4.37)	Homeotrópico	$6,0 \times 10^{14}$	$1,20 \times 10^{-7}$	0,60	3,20	1,92
	Homogêneo	$1,0 \times 10^{15}$	$3,75 \times 10^{-8}$			
Eqs. (4.42, 4.43)	Homeotrópico	$1,3 \times 10^{15}$	$7,05 \times 10^{-8}$	0,54	3,85	2,07
	Homogêneo	$2,4 \times 10^{15}$	$1,83 \times 10^{-8}$			

Tabela (4.1)- Comparação entre a concentração iônica e a constante de difusão para o CLN-E7 calculados através das equações (4.36), (4.37), (4.42) e (4.43) a 22°C para as células homogênea e homeotrópica

Pode-se observar que em ambos os casos, a concentração de impurezas iônicas móveis foi menor na célula homeotrópica, enquanto que a constante de difusão foi consideravelmente maior. Os valores estimados por MURAKAMI [40] para o CLN-5CB em uma célula homogênea, utilizando as equações (4.36) e (4.37), foram $D=2,00 \times 10^{-9}$ e $n_c=4,00 \times 10^{13}$.

O pequeno aumento observado na concentração iônica da célula homogênea em relação à célula homeotrópica já era esperado (*ver item (4.1)*), e deve-se a uma pequena contaminação decorrente do contato do CLN-E7 com os eletrodos de ouro. Na célula homeotrópica, embora estando sujeitas às mesmas condições, esta contaminação não foi observada (*ver análise temporal capítulo três - item 3.6*).

A equação (4.43) indica que na região estática a condutividade será dada por (*ver dedução no anexo II*):

$$\sigma'_s \equiv \frac{n_c q^2 D}{k_B T} \quad (4.44)$$

Portanto, a relação entre $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}$ será função somente da concentração iônica e da constante de difusão, como segue:

$$\frac{\sigma'_{\parallel}}{\sigma'_{\perp}} = \frac{n_{cpa} D_{\parallel}}{n_{cpe} D_{\perp}} \quad (4.45)$$

onde n_{cpe} esta representando a concentração iônica na célula homogênea e n_{cpa} na célula homeotrópica. Deve-se lembrar que a diferenciação entre n_{cpe} e n_{cpa} somente existe devido à célula homogênea ter sofrido contaminação dos eletrodos.

A relação (4.45) encontra-se calculada na ultima coluna da tabela (4.1), e mostra que os dados obtidos pelo modelo de “hopping” iônico são praticamente idênticos aos dados obtidos experimentalmente $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp} \cong 2,05$ a 22°C (*Item 4.1.1*).

O momento em que as impurezas iônicas encontram os eletrodos pode ser estimado através da frequência do pico de perdas, sendo que o pico de perdas ocorre na equação (4.43) quando o parâmetro z é feito igual a um [77].

Neste caso, tem-se:

$$f_{pico} = \left(\frac{\pi D}{2d^2} \right) \quad (4.46)$$

Com os dados da tabela (4.1), pôde-se estimar as frequências dos picos de perdas para as células homogênea e homeotrópica como sendo $f_{\perp} \cong 20\text{mHz}$ e $f_{\parallel} \cong 80\text{mHz}$, respectivamente. Estes valores encontram-se indicados no gráfico da figura (4.22).

A equação (4.46) mostra uma dependência direta da frequência do pico de perdas com a constante de difusão, a qual ocorre quando as impurezas que estão viajando através do cristal líquido começam a encontrar os eletrodos. Neste ponto tem-se a queda no fator de perdas, visto que íons somente dissipam energia enquanto em movimento. Ainda neste ponto, também a permissividade encontra o seu platô, isto porque o campo elétrico resultante, que é devido ao campo elétrico externo aplicado menos o campo elétrico interno produzido pelas

cargas espaciais, não será mais reduzido, e a permissividade aparente será estabilizada.

Além disso, a equação (4.46) também mostra uma dependência da frequência do pico de perdas com o inverso do quadrado do espaçamento da célula, forte indicativo de que, em células com pequenos espaçamentos, os problemas com o acúmulo de impurezas podem ser acentuados.

Uma forma de se verificar o acúmulo de impurezas nas superfícies dos eletrodos é através da aplicação de uma tensão de “bias” DC. Este experimento será realizado a seguir.

4.1.3.3 Dependência da tensão de “BIAS” (DC)

A dependência com a tensão de “bias” DC foi verificada ensaiando-se uma célula com alinhamento homeotrópico na ponte HP. Nesta célula uma tensão AC-RMS de 50mV foi aplicada para uma ampla faixa de frequências (20Hz a 10^6 Hz) sem uma tensão de “bias” DC, e com uma tensão de “bias” DC de 1,5V e 2,0V.

O resultado é apresentado no gráfico da figura (4.23).

Figura (4.23)- Gráfico da permissividade e da condutividade para o alinhamento homeotrópico sem “bias” e com “bias” de 1,5V e 2,0V

Do gráfico experimental da figura (4.23) observa-se que a condutividade estática e a permissividade aparente tendem a diminuir com o aumento da tensão de “bias” para frequências abaixo de aproximadamente 10kHz. Isto pode ser explicado pelo fato dessa tensão deslocar as impurezas iônicas para as interfaces dos eletrodos, diminuindo os portadores de carga que participam do processo de condução e, conseqüentemente, o movimento de “drift”.

Em outras palavras, a tensão de “bias” *DC* varre as impurezas do corpo da célula, levando a uma blindagem dos eletrodos. Para regiões maiores que aproximadamente 10kHz este efeito não pode mais ser observado devido a forte influência das resistências de pistas dos eletrodos de SnO_2 (*ver capítulo três*).

Essas impurezas iônicas acumulando-se nos eletrodos, além de acarretarem instabilidade eletro-hidro-dinâmicas e efeitos deteriorativos em células de CLNs [20,29,37,46,53], também podem afetar significativamente a tensão de Freedericksz, tensão esta fundamental para o funcionamento de sensores de tensões elétricas.

4.2 Análise térmica

Com o objetivo de auxiliar na interpretação do comportamento dielétrico estudado nos itens anteriores, faz-se neste tópico uma análise térmica do CLN-E7.

O sistema térmico utilizado para os ensaios foi especialmente desenvolvido no laboratório de Medidas e Padrões (EESC-USP) para este trabalho. Este sistema é constituído de um circuito eletrônico que tem como elemento sensor um termistor NTC (Coeficiente de Temperatura Negativa) com encapsulamento de epoxi. O NTC possui resistência de $50\text{k}\Omega$ à 25°C , e opera na faixa de -80°C a $150^\circ\text{C} \pm 10\%$. O aquecimento é feito através de uma lâmpada disposta em um ambiente térmico. Este sistema térmico permite um controle de 0°C a $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Para as medidas da impedância é utilizada a ponte HP 4284-A (20Hz a 1MHz).

Os dados experimentais da permissividade complexa obtidos na ponte HP-4284-A para temperaturas, variando de 20°C a 80°C , são apresentados nas figuras (4.24-a-b) para as células homogênea e homeotrópica.

Célula homogênea

Figura (4.24-a) – Análise térmica da permissividade complexa para o alinhamento homogêneo

Célula homeotrópica

Figura (4.24-b) – Análise térmica da permissividade complexa para o alinhamento homeotrópico

Os ajustes apresentados pelas linhas cheias foram feitos através das equações (4.47) e (4.48) apresentadas a seguir. Estas equações resumem os resultados da análise em frequências realizados anteriormente, e são válidas para o intervalo de frequências de aproximadamente 1Hz a 10MHz, tanto para o alinhamento homogêneo quanto para o alinhamento homeotrópico.

Devido ao fato da ponte de impedância utilizada para a análise térmica ser a HP, e esta opera em baixas frequências somente até 20Hz, as equações (4.47 e 4.48) utilizam as equações (4.36 e 4.37) para representar o comportamento em baixas frequências, visto que estas equações possuem comportamentos próximos aos das equações (4.42) e (4.43) para frequências superiores a aproximadamente 1Hz.

- *Alinhamento homogêneo:*

$$\varepsilon_{\perp}^*(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{A_1}{\omega^{3/2}} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} - j \frac{\sigma'_{DC}}{\omega\varepsilon_o}, \text{ para } z = \left(\frac{2d^2}{\pi D}\right)f \text{ e } \alpha = 0.29 \quad (4.47)$$

- *Alinhamento homeotrópico*

$$\varepsilon_{\parallel}^*(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \frac{A_1}{\omega^{3/2}} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma'_{DC}}{\omega\varepsilon_o} \quad (4.48)$$

onde A_1 é a constante que torna a equação (4.36) igual a $\varepsilon' = \frac{A_1}{\omega^{3/2}}$, ou

$$\text{seja, } A_1 = \left(\frac{\sqrt{2}n_c q^2 D^{3/2}}{\varepsilon_o d k_B T} \right).$$

A partir dos gráficos da figura (4.24), analisa-se agora, sob a ação da temperatura, cada uma das três regiões (baixas, médias e altas frequências) separadamente.

Para a região de baixas frequências, tem-se que o comportamento da permissividade aparente aumenta para as células homogênea e homeotrópica, como indica o gráfico da figura (4.25).

Figura (4.25) – Análise térmica (20°C a 80°C) da permissividade aparente para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico para uma frequência de 20Hz

Para a região de altas frequências, a frequência do pico de perdas (f_{Pico}) aumenta com o acréscimo da temperatura para as células homogênea e homeotrópica, como indica o gráfico da figura (4.26). Isto provavelmente se deve a maior liberdade molecular da fase isotrópica.

Figura (4.26) – Análise térmica (20°C a 80°C) da frequência do pico de perdas nos alinhamentos homogêneo e homeotrópico na região de altas frequências

Ainda na região de altas frequências, o pico de perdas (ϵ''_{Pico}) diminui com o aumento da temperatura na célula homeotrópica e aumenta na célula homogênea, como mostra o gráfico da figura (4.27).

Figura (4.27) – Análise térmica (20°C a 80°C) da intensidade do pico de perdas para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico em altas frequências

Este comportamento está obedecendo diretamente o comportamento da permissividade na região estática (ver figura 4.28), e esta auxiliando na interpretação de que o mecanismo de relaxação do CLN-E7 na região de altas frequências pode ser representado pela equação (4.35).

Para a região estática, tem-se que a permissividade homeotrópica ($\epsilon'_{\parallel}$) diminui com a temperatura, enquanto a permissividade homogênea ($\epsilon'_{\perp}$) aumenta com a temperatura. Este comportamento é apresentado no gráfico da figura (4.28) para o CLN-E7, e obedece às bem conhecidas equações de MAIER e MEIER (2.4 e 2.5) [45,60,61].

Figura (4.28) – Análise térmica (20°C a 80°C) das permissividades ($\epsilon'_{||}$, $\epsilon'_{\perp}$) do CLN-E7 a 1kHz

O gráfico mostra que ambas as permissividades tendem a um valor intermediário dado pela fase isotrópica. Um gráfico interessante é o da relação da anisotropia dielétrica ($\Delta\epsilon/\epsilon'_{\perp}$) como função da temperatura, o qual permite verificar a sensibilidade térmica do CLN-E7. Este gráfico é apresentado na figura (4.29).

Figura (4.29) – Curva da sensibilidade do CLN-E7 ($\Delta\epsilon/\Delta T$) na faixa de 20°C a 80°C

O gráfico indica uma perda de sensibilidade de aproximadamente 25% quando a temperatura aumenta de 20°C a 40°C para o CLN-E7.

Considerando nesta região uma variação aproximadamente linear, pode-se estimar uma perda de sensibilidade ($\Delta\epsilon/\Delta T$) nesta faixa (20°C a 40°C) de aproximadamente 1%/°C. Acima de 40°C as perdas caem rapidamente e tornam a utilização do CLN-E7, bastante comprometida como mostrador de informação (display).

Ainda na região estática, tem-se que a condutividade no alinhamento homogêneo ($\sigma'_{\perp}$) e homeotrópico ($\sigma'_{\parallel}$) aumentam exponencialmente com a temperatura, como mostra o gráfico da figura (4.30).

Figura (4.30) – Análise térmica (20°C a 80°C) das condutividades ($\sigma'_{||}$, $\sigma'_{\perp}$) do CLN-E7 a 1kHz

O aumento é esperado por se tratar de uma condutividade iônica, a qual é um processo ativado termicamente. Uma observação mais detalhada mostra que $\sigma'_{\perp}$ aumenta mais rapidamente que $\sigma'_{||}$ até a temperatura de transição nemática-isotrópica (T_{NI}). Para melhor visualizar, traça-se o gráfico da figura (4.31), que apresenta a relação entre as condutividades homeotrópica e homogênea, $\sigma'_{||}/\sigma'_{\perp}$.

Figura (4.31) – Análise térmica (20°C a 80°C) da relação $\sigma'_{||}/\sigma'_{\perp}$ do CLN-E7 a 1kHz

As condutividades $\sigma'_{\perp}$ e $\sigma'_{||}$ na região estática são dadas pela equação (4.44) (ver anexo II), de onde vem:

$$\sigma'_{||} = \frac{n_c D_{||} q^2}{k_B T} \quad (4.49-a) , \quad \sigma'_{\perp} = \frac{n_c D_{\perp} q^2}{k_B T} \quad (4.49-b)$$

As equações (4.49-a) e (4.49-b) mostram que os fatores que estão atuando nas condutividades térmicas são as constantes de difusão e as concentrações iônicas.

Verificou-se no estudo em baixas frequências (ver item 4.1.3), que a principal propriedade física que diferencia a célula homogênea da homeotrópica é a constante de difusão. Também foi verificado que a constante de difusão homeotrópica ($D_{||}$) é bem maior que a constante de difusão homogênea ($D_{\perp}$).

Isto pode explicar, no gráfico da figura (4.30), o aumento da relação $\sigma'_{||}/\sigma'_{\perp}$ sob a ação da temperatura, desde que os portadores de cargas sejam os

mesmos em ambas as células. Em outras palavras, como $D_{\parallel} > D_{\perp}$, a $\sigma'_{\parallel}$ aumenta mais rapidamente que a $\sigma'_{\perp}$. Mas esta análise não pode explicar o porquê da queda na relação $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}$ a partir de uma dada temperatura, ou seja, a partir de uma dada temperatura a condutividade homogênea aumenta mais rapidamente que a condutividade homeotrópica. Além disso, este comportamento também pode estar sendo provocado por um aumento na concentração iônica.

Desta forma, a partir de uma dada temperatura ($\sim 40^{\circ}\text{C}$) pode estar acontecendo que as grandezas homogêneas ($D_{\perp}$, n_c) estejam aumentando a uma taxa maior que as grandezas homeotrópicas ($D_{\parallel}$, n_c).

A partir das equações (4.42), (4.43) e do gráfico da figura (4.24-a-b) na região de baixas frequências, as constantes de difusão e as concentrações iônicas puderam ser estimadas para cada célula sob a ação da temperatura. Estas informações são apresentadas no gráfico da figura (4.32).

Figura (4.32) – Gráficos da constante de difusão e da concentração iônica do CLN-E7 para os alinhamentos homogêneo e homeotrópico na faixa de 20°C a 80°C e 1kHz

Pode-se observar que as constantes de difusão aumentaram sob a ação da temperatura, enquanto as concentrações iônicas mantiveram-se relativamente constantes na faixa nemática.

Os CLNs são considerados eletrólitos fracos, portanto, a sua concentração iônica é esperada ser um processo ativado termicamente [40].

A independência da concentração iônica da temperatura é esperada quando os íons não podem associar-se com seus contra-íons, ou seja, não há reação associação-dissociação. Este comportamento também foi encontrado por MURAKAMI [40] para células com o CLN-5CB e eletrodos de ITO, sem as camadas de alinhamento de poliímida.

MURAKAMI [40] sugeriu duas hipóteses para essa não dependência da concentração iônica em células de CLNs:

- 1) Os íons são originados do material selante (cola), e seus contra-íons permanecem na cola;
- 2) Os eletrodos (ITO) absorvem os contra-íons.

Em ambos os casos, os íons não teriam seus contra-íons para se associarem. Porém não se pôde especificar qual mecanismo é o mais indicado para explicar essa independência com a temperatura da concentração iônica [40].

Portanto, como a concentração iônica é praticamente independente da temperatura na faixa nemática, a constante de difusão é provavelmente a principal responsável pelo aumento diferenciado entre as condutividades homeotrópica ($\sigma'_{\parallel}(T)$) e homogênea ($\sigma'_{\perp}(T)$) sob a ação da temperatura.

É interessante observar que a constante de difusão homeotrópica ($D_{\parallel}$) tem um crescimento mais acentuado que a constante de difusão homogênea ($D_{\perp}$) na fase nemática. Isto deve-se provavelmente ao fato da constante de

difusão ser além de dependente da temperatura [74], também dependente da estrutura do material.

Para os cristais líquidos nemáticos, a sua estrutura é alterada com o aumento da temperatura, e é indicada pelo parâmetro de ordem orientacional $S(T)$, dado pela equação (2.2).

Desde que o parâmetro de ordem $S(T)$, influa igualmente em ambas as células homogênea e homeotrópica, como previsto pelas equações de MAIER e MEIER (2.4) e (2.5), sua ação será a de facilitar a difusão das impurezas na transição de uma célula homogênea para a fase isotrópica, e dificultar a difusão das impurezas na transição de uma célula homeotrópica para a fase isotrópica.

Portanto, o aumento mais acentuado da difusão, observado na figura (4.32) para a célula homogênea em relação à célula homeotrópica, deve-se provavelmente à perda da estrutura nemática causada pelo aumento da temperatura. Essa perda da estrutura nemática estaria, deste modo, contribuindo para facilitar a difusão das impurezas na célula homogênea e dificultar a difusão destas na célula homeotrópica.

CAPÍTULO V

ANISOTROPIA DIELÉTRICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

O princípio operacional dos sensores de tensões propostos nesta pesquisa está diretamente relacionado à anisotropia dielétrica dos CLNs. Deste modo, este capítulo estuda o comportamento anisotrópico da permissividade dielétrica e da condutividade elétrica do CLN-E7 quando submetido a variações de tensões elétricas, bem como verifica a influência dos mecanismos de dispersão dielétrica, do ângulo de torção molecular, e da temperatura na tensão de Freedericksz (V_{th}).

5. Considerações gerais

Na fase mesomórfica os cristais líquidos possuem grandes coeficientes dielétricos. Dependendo do cristal líquido utilizado, a permissividade dielétrica (ϵ') das moléculas perpendiculares ao eixo longo pode ser bem maior ou bem menor que o valor medido ao longo do eixo paralelo. Se a permissividade dielétrica perpendicular ($\epsilon'_{\perp}$ - célula homogênea) for maior que a permissividade dielétrica paralela ($\epsilon'_{\parallel}$ - célula homeotrópica), tem-se a anisotropia dielétrica negativa ($\Delta\epsilon < 0$) e se for menor, a anisotropia dielétrica positiva ($\Delta\epsilon > 0$).

Além da anisotropia da permissividade, os cristais líquidos também apresentam anisotropia da condutividade, sendo que esta também pode ser negativa ($\Delta\sigma < 0$) ou positiva ($\Delta\sigma > 0$).

A fim de notação, estas anisotropias podem ser classificadas em quatro classes ($\Delta\epsilon, \Delta\sigma$) como sendo (+ +), (+ -), (- +) e (- -) [20]. Estes comportamentos anisotrópicos tem sido amplamente estudados, pois, são fundamentais para as aplicações dos cristais líquidos, especialmente em mostradores de informação [20,41-45,84].

Para aplicações nestes mostradores, normalmente são de interesse apenas os limites anisotrópicos dos cristais líquidos, não sendo portanto estudado o processo de transição entre estes limites ($\epsilon'_{\perp} \rightarrow \epsilon'_{\parallel}, \sigma'_{\perp} \rightarrow \sigma'_{\parallel}$). Entretanto, para suas aplicações como elementos sensores de tensões elétricas, e mesmo para auxiliar na compreensão do comportamento anisotrópico destes materiais, é interessante também compreender os processos através dos quais estas anisotropias ocorrem.

Portanto, com o objetivo de compreender os mecanismos que podem influir nos processos de transição anisotrópicos da permissividade e da condutividade, este capítulo estuda no CLN-E7 o comportamento destas grandezas quando submetidas a variações de tensões elétricas, ou seja, ($\epsilon'(V)$) e ($\sigma'(V)$).

5.1 Anisotropia da permissividade dielétrica ($\Delta\epsilon$) na região estática

Para estudar o comportamento do CLN-E7 sob a ação de tensões elétricas, primeiramente é necessário conhecer a $\epsilon'_{\perp}$ e a $\epsilon'_{\parallel}$ com boa precisão.

Uma técnica para se obter as permissividades dielétricas consiste simplesmente em se ter um capacitor plano paralelo, preenchido com cristal líquido em alinhamento homogêneo, e medir a sua capacitância como função da

tensão AC aplicada através da célula. Abaixo da tensão limite (V_{th}), a capacitância do material nemático não torcido corresponde ao valor da $\epsilon'_{\perp}$. Em princípio, a $\epsilon'_{\parallel}$ pode ser obtida do valor da capacitância quando uma tensão muito forte for aplicada, a qual leva as moléculas a se alinharem com o campo, e a célula a ficar com um alinhamento homeotrópico não natural. O problema com esta técnica é que quando a capacitância é submetida a um campo elétrico muito intenso, esta é alterada pela forte interação provocada pelo campo sobre as moléculas e a $\epsilon'_{\parallel}$ não pode ser obtida com precisão [41].

Uma alternativa bastante empregada consiste na utilização de métodos de extrapolação destas curvas para se obter a $\epsilon'_{\parallel}$ [82]. Estas técnicas porém requerem que os dados para a extrapolação sejam muito precisos, e que a aquisição destes dados ocorram por longos períodos de tempo (várias horas) a fim de que estes não sejam distorcidos devido à influência do tempo de relaxação do cristal líquido [83].

Uma outra técnica consiste em medir, através de um circuito eletrônico especialmente desenvolvido, a tensão elétrica ao invés da capacitância nestas células [41]. Os resultados obtidos com esta técnica apresentaram erros de $\pm 2\%$ para ambos os alinhamentos.

Além dos métodos de medidas descritos acima, a $\epsilon'_{\parallel}$ também tem sido obtida aplicando-se uma tensão de BIAS DC (~ 5 Volts) a uma célula com alinhamento homogêneo [43]. Pelo menos para o caso do CLN-E7, ficou demonstrado no capítulo quatro que a aplicação de uma tensão DC provoca a blindagem desta célula com impurezas iônicas, o que pode alterar os resultados.

A técnica adotada neste trabalho e também amplamente difundida para se medir a $\epsilon'_{\parallel}$ foi a confecção de uma célula homeotrópica. Neste caso, as moléculas permanecem alinhadas perpendicularmente às superfícies dos eletrodos levando a um alinhamento homeotrópico natural, onde não somente a

permissividade estática pode ser determinada, $\epsilon'_{\parallel}$, como o seu comportamento em uma ampla faixa de frequências.

Uma célula com alinhamento homeotrópico foi utilizada para o estudo do cristal líquido em função da frequência no capítulo quatro (ver figura 4.1), onde determinou-se que a constante dielétrica $\epsilon'_{\parallel}$ para o CLN-E7 é de 19,16 a 22°C na frequência de 1KHz.

É interessante determinar o valor da $\epsilon'_{\parallel}$ através da técnica de extrapolação proposta por CLARK [82], para que se faça uma comparação com o resultado obtido com a célula homeotrópica.

Utilizando-se a célula homogênea apresentada na figura (4.1) e realizando a correção de borda empírica apresentada no capítulo três, foram feitos o ensaio e a extrapolação. Este procedimento é apresentado no gráfico da figura (5.1).

Figura (5.1) – Extrapolação feita em célula homogênea a partir de V_{th} para obtenção de $\epsilon'_{\parallel}$ a 22°C

Pode-se observar no gráfico da figura (5.1) uma diferença de aproximadamente 3% na $\varepsilon'_{\parallel}$ obtida por extrapolação em relação à obtida diretamente da célula homeotrópica, o que vem confirmar a qualidade da célula homeotrópica desenvolvida.

5.2 Tensão de Freedericksz (V_{th})

O sensores de tensões elétricas propostos neste trabalho terão como referência para sua operação a tensão de Freedericksz (V_{th}). Deste modo, é importante conhecer como os mecanismos de dispersão dielétrica observados para o CLN-E7 no capítulo quatro, bem como o ângulo de torção molecular e a temperatura podem interferir nesta tensão.

Este estudo é apresentado nos sub-itens a seguir.

5.2.1- Influência dos mecanismos de dispersão dielétrica na V_{th}

Para verificar como os mecanismos de dispersão dielétrica do CLN-E7 influem na V_{th} , foi utilizada a célula com alinhamento homogêneo apresentada na figura (4.1). Esta célula foi analisada na ponte HP-4284-A, para uma tensão de $5mV_{RMS}$ a $2V_{RMS}$ e várias frequências. O resultado para a permissividade é apresentado no gráfico da figura (5.2).

Figura (5.2) – Comportamento da permissividade dielétrica em função da tensão para frequências entre 20Hz a 1MHz a 22°C

O gráfico da figura (5.2) mostra uma região compreendida entre 5mV_{RMS} e aproximadamente $0,9\text{V}_{\text{RMS}}$, a qual corresponde à $\epsilon'_{\perp}$ do CLN-E7, e uma região acima de aproximadamente $0,9\text{V}_{\text{RMS}}$ onde a permissividade dielétrica aumenta tendendo à $\epsilon'_{\parallel}$.

As diferenças encontradas no gráfico da figura (5.2), para frequências diferentes, podem ser explicadas pelo estudo de dispersão dielétrica realizado no capítulo quatro.

Para a região de baixas frequências ($<60\text{Hz}$), tem-se um aumento na permissividade dielétrica devido ao movimento das impurezas iônicas, e para a região de altas frequências ($>100\text{kHz}$), tem-se uma redução da permissividade dielétrica provocada pela relaxação dipolar.

A partir do gráfico da figura (5.2), pode-se traçar a dependência da V_{th} em função da frequência. Este comportamento é apresentado no gráfico da figura (5.3).

Figura (5.3) – Influência dos mecanismos de relaxação na tensão de Freedericksz ' V_{th} ' a 22°C

O gráfico da figura (5.3) mostra claramente uma forte influência dos mecanismos de dispersão dielétrica na V_{th} para o CLN-E7. Pode-se observar que a tensão V_{th} é praticamente constante para a faixa de frequências compreendida entre ~60Hz e ~10kHz, e vale ~0,90V. Já para frequências inferiores e superiores a esta faixa, é necessária uma nova tensão $V'_{th} > V_{th}$ para iniciar o movimento do eixo diretor molecular do CLN-E7.

5.2.2 Influência do ângulo de torção (ϕ) e da temperatura na V_{th}

Assim como os mecanismos de dispersão dielétrica influem na tensão de Freedericksz (V_{th}), o ângulo de torção molecular também influi. Sabe-se da

teoria dos CLNs que a V_{th} , para uma célula torcida e ângulo de pré-inclinação (pretilt) zero, é dada por [85]:

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{k_{11} + \left(\frac{\phi}{180^\circ}\right)^2 (k_{33} - 2k_{22})}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \quad (5.1)$$

Onde:

$\Delta\varepsilon = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ = Anisotropia dielétrica;

k_{11} = Constante elástica “splay”;

k_{22} = Constante elástica “twist”;

k_{33} = Constante elástica “bend”;

ϕ = Ângulo de torção

Para um caso particular, onde o ângulo de torção é zero, a equação (5.1) se torna função somente da constante elástica “splay” (K_{11}) e da anisotropia do CLN ($\Delta\varepsilon$), como segue:

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{k_{11}}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \quad (5.2)$$

Utilizando a célula com alinhamento homogêneo, pode estimar-se o valor da constante elástica “splay” (k_{11}) para o CLN-E7. A anisotropia para o CLN-E7 foi determinada como sendo $\Delta\varepsilon \cong 13,74$, e da figura (5.3), na região intermediária (1kHz), tem-se que o valor da tensão V_{th} é aproximadamente 0,90V. Portanto, da equação (5.2), a constante elástica “splay” pôde ser estimada em $k_{11} \cong 10,5 \times 10^{-12} \text{N}$ a 22°C.

As constantes elásticas são dependentes da temperatura. Esta dependência para o CLN-E7 foi obtida em [47], e é apresentada no gráfico da figura (5.4).

Figura (5.4) Dependência térmica das constantes elásticas para o CLN-E7 [47]

Pode se observar que o valor estimado para a constante k_{11} através da equação (5.2) está bastante próximo do apresentado pelo gráfico da figura (5.4) para 22°C ($k_{11} \approx 10,5 \times 10^{-12} \text{N}$).

A dependência da V_{th} do ângulo de torção (ϕ) pode ser estimada através da equação (5.1). A equação (5.1) prevê uma dependência da V_{th} diretamente proporcional às constantes elásticas, e inversamente proporcional à anisotropia do CLN. Porém, estas grandezas são dependentes da temperatura.

A dependência das constantes elásticas com a temperatura para o CLN-E7 é dada pelo gráfico da figura (5.4), enquanto que a dependência da anisotropia dielétrica com a temperatura foi determinada no capítulo quatro (ver figura 4.27). Neste caso, a equação (5.1) pode ser reescrita como:

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{k_{11}(T) + \left(\frac{\phi}{180^\circ}\right)^2 (k_{33}(T) - 2k_{22}(T))}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon(T)}} \quad (5.3)$$

A dependência da V_{th} (equação 5.3) com a temperatura foi então estimada, e é apresentada no gráfico da figura (5.5), para ângulos de torção de 90°, de 45°, de 30°, e de 0°.

Figura (5.5) – Dependência da tensão de Freedericksz (V_{th}) (equação 5.3) com o ângulo de torção (ϕ) e com a temperatura ($10^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$) para o CLN-E7

Pode-se observar uma dependência muito pequena da tensão de Freedericksz (V_{th}) com o ângulo de torção (ϕ). Já para a temperatura, pode-se verificar uma dependência quase linear, levando a uma relação também pequena em torno de $0,005V/^{\circ}C$ na faixa de temperatura estudada.

5.3 Equação empírica da permissividade em função da tensão aplicada $\epsilon'(V)$

A operação dos sensores de tensões elétricas propostos neste trabalho estará diretamente relacionada à mudança da permissividade dielétrica do CLN. Os limites superiores ($\epsilon'_{\parallel}$) e inferiores ($\epsilon'_{\perp}$) da permissividade para o CLN-E7 foram determinados com boa precisão, e deseja-se agora determinar quais parâmetros físicos do CLN-E7 podem estar influenciando diretamente na transição da $\epsilon'_{\perp}$ para a $\epsilon'_{\parallel}$.

Com o objetivo de obter-se uma equação que possa representar o comportamento da permissividade dielétrica do CLN-E7 em função de uma

tensão elétrica aplicada ($\epsilon'(V)$), fez-se primeiramente um estudo teórico de como a ação de um campo elétrico externo pode alterar o comportamento do eixo diretor do CLN.

Da teoria, tem-se que para obter a distribuição do diretor, é necessário minimizar a energia livre de Gibbs por unidade de área (G) do sistema, dada por:

$$G = \int [F_{elas} + F_{diel}] dz \quad (5.4)$$

Onde F_{elas} e F_{diel} são a densidade de volume da energia livre originada da deformação elástica e da interação dielétrica com o campo externo, respectivamente, e z é o eixo do diretor.

A densidade de energia livre elástica de um nemático pode ser expressa pela equação bem conhecida de OSSEN-FRANK [86,87].

$$F_{elas} = \frac{1}{2} [k_{11} (\nabla \cdot n)^2 + k_{22} (n \cdot \nabla \times n)^2 + k_{33} |n \times \nabla \times n|^2] \quad (5.5)$$

Onde n é o vetor unitário do diretor do cristal líquido.

Para uma célula com alinhamento homogêneo ($\phi=0$), a equação acima é reduzida para [64]:

$$F_{elas} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 [(k_{11} \cos^2(\theta) + k_{33} \sin^2(\theta))] \quad (5.6)$$

onde θ é o ângulo de inclinação do diretor (tilt).

A densidade de energia livre dielétrica está relacionada com as constantes dielétricas do cristal líquido e com o campo elétrico aplicado, como segue [20]:

$$F_{diel} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 [\epsilon'_{\parallel} \sin^2(\theta) + \epsilon'_{\perp} \cos^2(\theta)] \quad (5.7)$$

Calculando $\theta(z)$ para minimizar a energia livre de Gibbs, DEULING [88] derivou a equação diferencial que governa a distribuição do diretor, como segue:

$$[(k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \left(\frac{d^2 \theta}{dz^2} \right) + (k_{33} - k_{11}) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2] = \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \cos \theta \sin \theta \quad (5.8)$$

Com a equação (5.8), DEULING [88] determinou a mudança da capacitância para uma célula homogênea, como sendo:

1) Para o limite de tensão levemente superior a V_{th} ($V > V_{th}$):

$$\frac{\Delta C}{C_{\perp}} = \frac{2\zeta}{1+k+\zeta} \left(\frac{V}{V_{th}} - 1 \right), \text{ onde } \Delta C = C(V) - C(0); \zeta = \frac{\epsilon'_{\parallel}}{\epsilon'_{\perp}} - 1; k = \frac{k_{33}}{k_{11}} - 1 \quad (5.9)$$

2) Para o limite de tensão bastante superior a V_{th} ($V \gg V_{th}$):

$$\frac{\Delta C}{C_{\perp}} = \zeta - [(1+\zeta)^{3/2} - (1+\zeta)] \left(\frac{V_{th}}{V} \right) \quad (5.10)$$

As equações (5.9) e (5.10) são agora ajustadas aos dados experimentais da permissividade do CLN-E7 para a célula homogênea da figura (5.2) em 1kHz e 22°C. As constantes elásticas do CLN-E7 foram obtidas do gráfico da figura (5.4) também a 22°C. O resultado é apresentado no gráfico da figura (5.6).

Figura (5.6) – Curvas teóricas das equações (5.9) e (5.10) para uma célula homogênea do CLN-E7 a 22°C

Pode-se observar no gráfico da figura (5.6) que a permissividade homeotrópica ($\epsilon'_{\parallel}$) não pôde ser alcançada pela extrapolação da equação (5.10), ou seja, quando o ângulo do diretor tende a noventa graus ($\theta_{m\acute{a}x} \rightarrow \pi/2$). Isto se

deve a equação de DEULING [88] apresentar singularidades em seu limite superior [89].

O equacionamento proposto por DEULING [88] foi baseado na equação de OSEEN-FRANK [86,87] (equação 5.5). A equação (5.5) descreve o comportamento das forças elásticas, mas não leva em conta o comportamento dinâmico do diretor, representado pela viscosidade dos cristais líquidos.

A equação geral que descreve o comportamento dinâmico do diretor dos CLNs foi proposta por ERICKSON-LESLIE [90-91], e é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z}[(k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta)(\frac{\partial \theta}{\partial z})] + (k_{33} - k_{11}) \sin \theta \cos \theta (\frac{\partial \theta}{\partial z})^2 + \\ + (\alpha_2 \sin^2 \theta - \alpha_3 \cos^2 \theta) \frac{\partial v}{\partial z} + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \cos \theta \sin \theta = \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + I_n \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde, α_2 e α_3 são coeficientes da viscosidade de LESLIE [20], v é a velocidade de fluxo, $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ é a viscosidade rotacional, e I_n é a inércia do diretor do CLN.

Esta equação foi solucionada através de procedimentos numéricos por BERREMAN [92], e possibilita determinar o comportamento dinâmico do diretor dos CLNs quando submetidos a variações de tensões elétricas não somente para células homogêneas, mas também homeotrópicas e torcidas.

Embora o programa de BERREMAN [92] permita uma análise do comportamento dinâmico das células de CLNT, considerando não somente a viscosidade rotacional (γ_1), mas também os coeficientes de Miesowics η_1 , η_2 e η_3 (ver capítulo dois), ele exige que se conheçam os parâmetros físicos do CLN a ser estudado com bastante precisão. Isto o torna muitas vezes de utilização bastante difícil, principalmente no que diz respeito às viscosidades.

Assim procurou-se encontrar através do conhecimento adquirido, uma equação empírica que permitisse estimar o comportamento da permissividade dielétrica em função da tensão aplicada nas células do CLNT-E7.

Baseado nas equações (5.9) e (5.10), que mostram que a $(\varepsilon'(V))$ tem um comportamento diretamente proporcional à tensão elétrica aplicada para $V > V_{th}$, e um comportamento inversamente proporcional à tensão elétrica aplicada para $V \gg V_{th}$, propôs-se nesta pesquisa representar o comportamento da $(\varepsilon'(V))$ através da equação empírica de comportamento sigmoidal abaixo descrita.

$$\varepsilon'(V) = \Delta\varepsilon \left[\frac{\left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^n}{\gamma + \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^n} \right] + \varepsilon'_{\perp} \quad , \text{ para } V \geq V_{th} \quad (5.12)$$

onde n e γ são dois parâmetros de ajuste.

A equação (5.12) foi proposta para modelar o comportamento da $(\varepsilon'(V))$ para o CLN-E7 na região da permissividade estática, onde nenhum dos processos de dispersão dielétrica, verificados no capítulos quatro, esteja atuando. Isto pode ser conseguido ensaiando a célula na frequência de 1kHz.

No entanto, verificou-se no item (5.2.2) que o ângulo de torção (ϕ) influi na V_{th} , o que é um forte indicativo de que esse ângulo também pode influir no comportamento da permissividade dielétrica.

Desta forma, para verificar se a equação (5.12) pode representar o comportamento da $(\varepsilon'(V))$ em uma célula do CLNT-E7, foram especialmente confeccionadas três novas células com ângulos de torção de 30° , 45° e 90° . Estas células são apresentadas na figura (5.7).

Figura (5.7) – Fotos de células do CLN-E7 especialmente confeccionadas em conjunto com o IM/CTI com ângulos de torção (ϕ) igual a 30° , 45° e 90°

Essas células compõem-se de substratos de vidro NaCa de 1 mm, recobertos com eletrodos circulares de SnO_2 com áreas de $0,78\text{cm}^2$. Os ancoramentos moleculares (30° , 45° e 90°) foram conseguidos utilizando o álcool polivinílico (PVA) com espessuras de aproximadamente $2500\text{\AA}$.

As células foram analisadas na ponte de impedância HP 4284-A de 5mV_{RMS} a 2V_{RMS} , mantendo-se a frequência em 1kHz e a temperatura em 22°C durante todo o processo.

Os valores de V_{th} em cada célula foram estimados traçando-se uma reta até o ponto da $\epsilon'_\perp$. Isto se faz necessário devido à presença do ângulo de pré-inclinação molecular (pretilt) nas células [51].

O resultado para as três células é apresentado no gráfico da figura (5.8), bem como estimativas para as tensões de Freedericksz (V_{th}).

Figura (5.8) – Gráfico experimental da permissividade para células do CLN-E7 com ângulo de torção de 30° , 45° e 90° com estimativas para as tensões de Freedericksz (V_{th}), 1kHz a 22°C

O gráfico da figura (5.8) mostra uma forte dependência da permissividade, e uma dependência muito fraca da tensão de Freedericksz (V_{th}) com o ângulo de torção (ϕ). A fraca dependência do ângulo de torção molecular está de acordo com o previsto no gráfico da figura (5.5).

Para ajustar a equação (5.12) ao gráfico da figura (5.8), deve-se primeiramente normalizar o eixo da tensão em relação à tensão de Freedericksz, V/V_{th} .

Com o gráfico normalizado e adotando-se os valores das tensões V_{th-90° , V_{th-45° , e V_{th-30° estimados na figura (5.8), pôde-se finalmente realizar o ajuste. Este gráfico é apresentado na figura (5.9).

Figura (5.9) – Ajuste da equação (5.12) aos dados experimentais para as células com ângulos de torção de 30° , 45° e 90° e o CLN-E7 a $22^\circ C$

Pode-se verificar um bom ajuste da equação (5.12), onde a $\epsilon'_\parallel$ foi alcançada para uma tensão de aproximadamente 20 vezes a tensão de Freedericksz ($V/V_{th} \sim 20$).

O parâmetro ‘ n ’ foi encontrado intimamente próximo a $3/2$ nas três células, enquanto que o parâmetro ‘ γ ’ foi encontrado ser inversamente proporcional ao ângulo de torção molecular ‘ ϕ ’.

Para expressar como ocorre a dependência do parâmetro ‘ γ ’ com o ângulo de torção ‘ ϕ ’, traçou-se um gráfico de ‘ γ ’ versus ‘ ϕ ’. Observando este gráfico notou-se que este poderia ser ajustado por uma equação do tipo $\cos^2(\phi)+F(K)$, onde $F(K)$ corresponde a uma constante. O gráfico de ‘ γ ’ versus ‘ ϕ ’, e o ajuste pela equação $\cos^2(\phi)+F(K)$ são apresentados na figura (5.10).

Figura (5.10) – Ajuste do parâmetro ‘ γ ’ para a equação (5.12) a 22°C

Do ajuste do gráfico da figura (5.10) pôde-se obter o parâmetro $F(K)$ para o CLN-E7 como sendo de aproximadamente $1,66 \pm 2\%$.

O parâmetro ‘ γ ’ corresponde a um elemento redutor no comportamento da $\epsilon'(V)$ na equação (5.12). Como o parâmetro $F(k)$ é diretamente proporcional ao parâmetro ‘ γ ’, pode-se esperar uma correlação de $F(k)$ com as constantes elásticas do CLN-E7.

Para correlacionar $F(K)$ as constantes elásticas do CLN-E7, traçou-se o gráfico da figura (5.11), que mostra as relações (k_{33}/k_{22}) e (k_{33}/k_{22}) em função da temperatura.

Figura (5.11) – Relações entre as constantes elásticas k_{33}/k_{22} e k_{33}/k_{11} em função da temperatura

Pode-se observar no gráfico da figura (5.11) que o valor obtido para $F(K)$ está intimamente próximo da relação entre k_{33}/k_{11} para 22°C.

Portanto, a equação (5.12) pôde agora ser reescrita para o CLN-E7 relacionando a permissividade dielétrica com o ângulo de torção (ϕ) e com as constantes elásticas do cristal líquido, como sendo:

$$\varepsilon'(V) = \Delta\varepsilon \left[\frac{\left[\frac{V}{V_{th}} - 1 \right]^{3/2}}{\cos^2 \phi + \frac{k_{33}}{k_{11}} + \left[\frac{V}{V_{th}} - 1 \right]^{3/2}} \right] + \varepsilon'_{\perp}, \text{ p/ } V \geq V_{th} \quad (5.13)$$

onde, V_{th} é dado pela equação (5.1).

A equação (5.13) permite que se façam estimativas para o comportamento da permissividade dielétrica do CLN-E7 em relação a uma tensão elétrica aplicada. Isto foi feito traçando-se os gráficos das figuras (5.12-a-b) para quatro famílias de curvas cada um, variando-se na figura (5.12-a) o ângulo de torção (ϕ) e, na figura (5.12-b), a relação entre as constantes elásticas “bend” e “splay” (k_{33}/k_{11}), ambos para $\varepsilon'_{\parallel}=19,16$ e $\varepsilon'_{\perp}=5,42$.

Figura (5.12-a) – Curvas traçadas com a equação (5.13), para o CLN-E7 com ângulos de torção (ϕ) igual a 0° , 30° , 45° e 90°

O gráfico da figura (5.12-a) mostra que quanto maior o ângulo de torção para um mesmo cristal, mais rapidamente ocorrerá a transição na permissividade dielétrica do CLN promovida pelo campo elétrico aplicado.

Figura (5.12-b) – Curvas traçadas com a equação (5.13), com $\epsilon'_{||}=19,16$ e $\epsilon'_{\perp}=5,42$, ângulo de torção (ϕ) igual a 90° , e variando as relações entre k_{33}/k_{11}

O gráfico da figura (5.12-b) mostra que quanto maior for a relação entre as constantes elásticas “bend” e “splay” (diferentes cristais líquidos), mais lentamente ocorrerá a mudança na permissividade dielétrica do CLN promovida por um campo elétrico aplicado.

O comportamento verificado pela equação (5.13) está de acordo com simulações realizadas para CLNs através do programa de BERREMAN [92], sendo esta equação uma ferramenta auxiliar que permite compreender como se pode controlar o tempo de transição entre a $\varepsilon'_{\perp}$ e a $\varepsilon'_{\parallel}$. Entretanto, a extensão da equação (5.13) a outros cristais líquidos ainda necessita de inúmeros experimentos.

5.4 Equação empírica da condutividade em função da tensão aplicada $\sigma'(V)$

Estudando-se células homeotrópicas e homogêneas no capítulo quatro, verificou-se que o CLN-E7 apresenta uma anisotropia da condutividade de aproximadamente dois, $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp} \sim 2,0$.

Também verificou-se no capítulo quatro que o comportamento da condutividade na região estática do CLN-E7 pôde ser expresso pela equação (4.44). A equação (4.44) é agora resumida para alinhamentos homogêneos e homeotrópicos, como segue:

$$\sigma'_{\parallel,\perp} \equiv \frac{n_c q^2 D_{\parallel,\perp}}{k_B T} \quad (5.14)$$

onde $D_{\parallel}$ e $D_{\perp}$ são as constantes de difusão homeotrópica e homogênea, respectivamente.

Utilizando uma célula homogênea, e variando-se a tensão aplicada desde 100mV_{RMS} a 2V_{RMS} na frequência de 1kHz, verificou-se o comportamento da condutividade em função da tensão elétrica aplicada. Este comportamento é

apresentado no gráfico da figura (5.13), juntamente com o gráfico da permissividade para a mesma célula.

Figura (5.13) – Comportamento da permissividade e condutividade de uma célula homogênea com o CLN-E7 quando submetida à variação de uma tensão elétrica de $100mV_{RMS}$ a $2V_{RMS}$, $f=1kHz$ e $22^{\circ}C$

Observa-se claramente que os comportamentos da permissividade e da condutividade em função da tensão elétrica aplicada para o CLN-E7 são semelhantes, o que permite considerar que apesar das propriedades físicas responsáveis pela anisotropia da condutividade e da permissividade serem diferentes, estes comportamentos correlacionam-se através do eixo diretor do CLN.

Desde que haja uma correlação direta entre as anisotropias da permissividade e da condutividade no CLN-E7, pode-se inferir que uma equação semelhante a equação (5.13) também pode modelar a condutividade em função de uma tensão elétrica aplicada. Para isto, primeiramente traça-se o gráfico da condutividade para as células torcidas da figura (5.7). Este gráfico é apresentado na figura (5.14).

Figura (5.14) – Gráfico experimental da condutividade para células do CLN-E7 com ângulo de torção de 30°, 45° e 90°, 1kHz e 22°C

O gráfico da figura (5.14) mostra claramente que as condutividades resultantes para as células torcidas sofrem uma influência das camadas de alinhamento de PVA, provavelmente devido a espessuras destas camadas não serem idênticas nestas células. A influência das camadas de alinhamento de PVA em células compostas pelo CLN-E7 serão estudadas no capítulo seis.

Entretanto, o gráfico da figura (5.14) também mostra que o ângulo de torção (ϕ) influencia muito pouco esta condutividade, podendo ser desprezada a sua influência.

Deste modo, para modelar a condutividade em função da tensão elétrica $\sigma'(V)$ em uma célula de CLN-E7 com alinhamento homogêneo (figura (4.1)), propõe-se a equação (5.15) abaixo descrita.

$$\sigma'(V) = \frac{n_c q^2}{k_B T} \left\{ \Delta D \left[\frac{\left(\frac{V}{V_{th}} - 1 \right)^{3/2}}{\frac{k_{33}}{k_{11}} + \left(\frac{V}{V_{th}} - 1 \right)^{3/2}} \right] + D_{\perp} \right\}, \text{ p/ } V \geq V_{th} \quad (5.15)$$

onde $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ é a anisotropia da difusão iônica.

Ajustando-se agora a equação (5.15) ao gráfico experimental da condutividade da figura (5.13), tem-se a figura (5.15).

Figura (5.15) – Ajuste da equação (5.15) aos dados experimentais da condutividade do CLN-E7, 1kHz e 22°C

Pôde-se observar um ótimo ajuste, onde a concentração iônica (n_c) e as constantes de difusão homogênea ($D_{\perp}$) e homeotrópica ($D_{\parallel}$) foram encontradas próximas às estimadas para as células homogênea e homeotrópica analisadas no capítulo quatro.

A equação (5.15) vem auxiliar na compreensão do mecanismo do transporte de impurezas observado no capítulo quatro para o CLN-E7, ou seja, a anisotropia da condutividade do CLN-E7 dá-se pelo fato do alinhamento molecular propiciar canais de difusão na estrutura nemática, facilitando ou dificultando a difusão das impurezas nesta célula.

A compreensão da equação (5.15) também indica que caso se deseje aumentar a condutividade no CLN-E7, mas mantendo constante a relação $\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}$, basta aumentar a concentração iônica (n_c) através de algum processo apropriado de dopagem.

CAPÍTULO VI

CAMADAS DE ALINHAMENTO EM CÉLULAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

As camadas de alinhamento utilizadas para o ancoramento molecular em células de CLNs podem levar a um mecanismo de dispersão dielétrica nestas células, influenciando o comportamento do sensor de tensão elétrica. Neste capítulo estuda-se a influência das camadas de alinhamento de álcool polivinílico nas células de CLN-E7 através da permissividade dielétrica complexa.

6. Considerações gerais

Os mostradores de informação “displays” de CLNs necessitam de camadas de alinhamento para o ancoramento de suas moléculas. Essas camadas de alinhamentos são geralmente compostas por polímeros, onde os mais utilizados são as poliímidas e o álcool polivinílico (PVA). Estudos têm mostrado que a presença destas camadas de alinhamento nos mostradores de informação de cristais líquidos pode influenciar suas características operacionais [29-40,93].

Os sensores de tensões elétricas propostos neste trabalho serão baseados na anisotropia da permissividade dielétrica do CLN, e qualquer fator que leve a alterações nesta propriedade pode comprometer a operacionalidade destes sensores.

Quando no capítulo três estudou-se as células do CLNT-E7 compostas pelas camadas de alinhamento de PVA, observou-se no gráfico da figura (3.10)

que, em baixas frequências ($<100\text{Hz}$), a permissividade $\epsilon'(\omega)$ sofreu um aumento considerável.

Este aumento não pôde ser explicado pelo movimento de impurezas iônicas equacionado no capítulo quatro, isto porque o aumento na permissividade, devido ao movimento iônico, tem início no CLN-E7 em torno 1Hz , enquanto que nas células do CLNT estudadas no capítulo três este aumento teve início em torno de 100Hz .

Esta diferença de aproximadamente duas ordens de grandeza está indicando a presença de um outro mecanismo de dispersão dielétrica nestas células, influenciado talvez pela presença das camadas de alinhamento de PVA.

Para investigar esse aumento da permissividade dielétrica foram especialmente confeccionadas três novas células de CLNT, as quais serão estudadas a seguir.

6.1 Procedimentos experimentais

As células foram confeccionadas com eletrodos de SnO_2 de 100nm , áreas iguais a $0,78\text{ cm}^2$, e variando-se a espessura do PVA de $1000\text{\AA}$, $2500\text{\AA}$ e $4000\text{\AA}$. A figura (6.1) mostra a foto das três células e a sua estrutura.

Figura (6.1)– Foto das células com diferentes espaçamentos de PVA, $1000\text{\AA}$, $2500\text{\AA}$ e $4000\text{\AA}$ e a sua construção ($\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{C.L.}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$)

Os ensaios foram realizados nas pontes de impedância Solartron-SI1260 ($0,01\text{Hz}$ a 10MHz). A tensão de alimentação foi mantida constante em 50mV durante todo o processo e a temperatura em 22°C .

6.2 Análise experimental de células de CLNT com PVA de 1000Å, 2500Å e 4000Å de espessura

As células da figura (6.1) foram ensaiadas e seus resultados para a permissividade e condutividade são apresentados nos gráficos da figura (6.2-a-b).

Figura (6.2-a-b)– Gráficos da permissividade e da condutividade para células de CLNT com PVA de 1000Å, 2500Å e 4000Å de espessura

Para frequências maiores que 100kHz, ocorre uma queda na permissividade, indicando neste caso uma influência dos eletrodos de SnO_2 , como observado no capítulo três.

Para a região de baixas frequências (<100Hz), pode-se notar claramente uma forte dependência da permissividade e da condutividade das células de CLN com as espessuras das camadas de alinhamento de PVA, comportamento característico de um mecanismo de polarização interfacial [55,74]. Porém, para investigar o mecanismo observado acima, torna-se fundamental o conhecimento das propriedades dielétricas do CLN-E7 e do PVA. No caso do CLN-E7, seu comportamento foi amplamente estudado no capítulo quatro para uma ampla faixa de frequências. Já o PVA será estudado nos itens subsequentes.

6.3 Análise experimental do PVA

Para o estudo do PVA uma célula foi especialmente confeccionada por substratos de vidro sódio cálcico de 1 mm, recobertas com eletrodos circulares de cobre (Cu) de $0,78\text{cm}^2$ de área e preenchida com uma camada de PVA de $200\mu\text{m}$ de espessura. A célula de PVA foi ensaiada na ponte SOLARTRON e seus resultados para a permissividade e condutividade complexas são apresentados nos gráficos da figura (6.3-a-b) até a frequência de 100kHz.

Figura (6.3-a-b)– Gráficos (a) permissividade e (b) condutividade complexas para o PVA.

Pode-se observar que a parte real da condutividade $\sigma'(\omega)$ tende a um comportamento independente da frequência para a região de baixas frequências, σ'_{DC} , enquanto que para a região de altas frequências $\sigma'(\omega)$, apresenta um crescimento exponencial com a frequência, σ'_{AC} .

O comportamento da figura (6.3-a-b) pode ser interpretado de modo que na região de baixas frequências, o campo elétrico externo aplicado está forçando os portadores de cargas a se deslocarem por longas distâncias “r” no material se comparadas com as separações entre os sítios vizinhos “ξ” da rede. Estes deslocamentos por longas distâncias dos portadores de cargas levam a um

aumento nas perdas dielétricas $\varepsilon''(\omega)$ no material, inversamente proporcional a frequência aplicada, pois quanto maior a distância percorrida por esses portadores, maiores serão as perdas dielétricas no interior do material. Este aumento das perdas conduz a uma condutividade elétrica independente da frequência aplicada, ou seja, uma condutividade *DC*, σ'_{DC} , pois sabe-se que $\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega)\varepsilon_0\omega$ (ver anexo I).

Quando a frequência é aumentada, a distância percorrida pelos portadores de cargas “r” se tornará cada vez menor, e conseqüentemente as perdas dielétricas no material serão gradativamente reduzidas. Quando a distância do deslocamento dos portadores de cargas “r” tornar-se bem menor que a distância entre os sites vizinhos da rede “ ξ ”, ou seja, a condição “ $r \ll \xi$ ” for satisfeita, as perdas dielétricas serão praticamente independentes da frequência aplicada, e a parte real da condutividade $\sigma'(\omega)$ se tornará dependente da frequência aplicada através de um expoente “s”, e seguirá a lei de potência, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$.

O comportamento descrito acima e observado nas figuras (6.3-a-b) parece condizente com um mecanismo onde partículas carregadas movimentam-se ativadas termicamente, isto é, por “hopping”.

O mecanismo de condução de “hopping” será brevemente discutido a seguir.

6.3.1 Condução AC de “hopping”

O mecanismo de condução eletrônica difere em geral da condução iônica, na medida em que a condução por elétrons pode ser tratada em termos de modelos de banda. No modelo de banda, um elétron é caracterizado por um nível de energia e outros parâmetros, os quais são atribuídos aos sólidos como um todo, e não a uma partícula individual como na condução iônica.

A condução de elétrons baseada no modelo de banda possui mobilidade normalmente alta ($\mu=1 \text{ cm}^2/\text{s}$), e diminui com o aumento da temperatura. Esta diminuição é explicada pela interação entre os elétrons e a vibração da rede. Já a condução iônica aumenta com a elevação da temperatura, o que é um clássico processo ativado termicamente [74].

O transporte de cargas por elétrons que possuem comportamento de acordo com o modelo de banda pode levar à relaxação em dielétricos heterogêneos, efeito conhecido como polarização interfacial ou de cargas espaciais, porém tem sido demonstrado que algumas vezes os elétrons podem causar relaxação dielétrica, movimentando-se como partículas carregadas ativadas termicamente, isto é, por “hopping”.

Isto pode ser considerado se for imaginada uma mudança gradual do comportamento mecânico quântico para o clássico, ou seja, elétrons com mobilidades muito baixas possuem, de acordo com o modelo de banda, massa efetiva alta, devido à forte interação entre os elétrons e à vibração térmica da rede [74].

Portanto, a condutividade de “hopping” tem como característica básica uma forte dispersão na parte real da condutividade. Para baixas frequências, observa-se uma condutividade constante (σ'_{DC}), enquanto para altas frequências a condutividade torna-se fortemente dependente de um expoente ‘s’ (“power-law”), normalmente aumentando até a frequência de phono da rede (tipicamente 10^{12} Hz).

$$\text{Re } \sigma(\omega) \propto \omega^s \quad (6.1)$$

Este expoente ‘s’ situa-se próximo de 0,8 [59], mas valores entre 0,5 e 1,0 têm sido reportados [95,96].

Este comportamento foi primeiramente observado por POLLAK e GEBALLE em 1961 [97], e tem sido encontrado em uma ampla variedade de sólidos desordenados não metálicos. As classes de sólidos investigadas incluem semicondutores amorfos [95, 96, 98, 99], vidros de condutividade iônica [100-

103], polímeros de condutividade iônica e eletrônica [104], semicondutores orgânicos [105], e mesmo líquidos altamente viscosos têm uma condutividade iônica AC considerada como um comportamento típico de sólidos desordenados [59,106].

Todos os sólidos desordenados mostram comportamento similar com respeito às suas propriedades AC , contudo os mecanismos envolvidos nos processos de condutividade podem ser eletrônicos, iônicos ou polarônicos. Isto é verdade não somente para a dependência da condutividade com a frequência, mas também com a temperatura [106]. Tem sido observada uma forte dependência com a temperatura (normalmente Arrhenius) da condutividade DC , enquanto a condutividade AC depende bem menos da temperatura. Este comportamento uniforme de $\sigma'(\omega, T)$, para uma grande quantidade de sólidos diferentes, tem sido estudado há anos [95-100,106-107], mas não é ainda totalmente reconhecido [106,108,110]. O fato dos sólidos com condutividade iônica e eletrônica apresentarem comportamento similar é bastante surpreendente. Isto porque a condutividade iônica é um clássico processo ativado termicamente, enquanto a condutividade de “hopping” eletrônica envolve o processo de tunelamento mecânico quântico [110].

Uma explicação é que a variação aleatória da energia de ativação de saltos iônicos produzirá exatamente a mesma distribuição de frequência de salto que no caso da condutividade eletrônica, e conseqüentemente, a mesma $\sigma'(\omega)$ [110].

De uma forma geral, a condutividade de “hopping” pode ser expressa pela equação a seguir, em sua forma complexa [59,110]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'_{DC} \left[1 + \frac{j\omega\tau}{\ln(1 + j\omega\tau)} \right] \quad (6.2)$$

onde σ'_{DC} é a condutividade DC e τ , a constante de tempo.

Separando parte real e imaginária na equação (6.2), têm-se:

$$\sigma'(\omega) = \sigma'_{DC} \left[1 + \frac{\arctan(\omega\tau)\omega\tau}{\{\ln[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}\}^2 + [\arctan(\omega\tau)]^2} \right] \quad (6.3)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma'_{DC} \left[\frac{\ln[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2} \omega\tau}{\{\ln[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}\}^2 + [\arctan(\omega\tau)]^2} \right] \quad (6.4)$$

Este modelo prediz uma dependência universal da condutividade com a frequência, não dependendo fundamentalmente da composição química e da temperatura. A equação (6.2) será aplicada ao PVA nos itens subsequentes para investigar o seu comportamento com relação a frequência e a temperatura.

6.3.2 Condutividade de “hopping” no PVA

Ajustando as equações (6.3) e (6.4) aos dados experimentais ilustrados na figura (6.3-b), obtêm-se as curvas apresentadas na figura (6.4).

Figura (6.4)– Ajuste da condutividade complexa para o PVA através do modelo de “hopping” das equações (6.3) e (6.4)

Com este ajuste verifica-se que o PVA apresenta um comportamento típico de condutividade de “hopping” com relação a frequência, onde o aumento da condutividade σ'_{AC} ocorre por um expoente ‘s’ de 0,95 a 22°C.

A mudança no comportamento da condutividade σ'_{DC} para a condutividade σ'_{AC} , em baixas frequências, acontece em torno da frequência do pico de perdas (f_p), a qual é a menor frequência de salto efetiva do sistema.

Em itens subsequentes será analisada a influência do PVA nas células de CLNs. Isto será feito através do estudo da condutividade e da permissividade destes materiais. Portanto, é interessante neste ponto visualizar a modelagem do mecanismo de “hopping” do PVA através da permissividade complexa. Para isso, fez-se o ajuste dos dados experimentais da figura (6.3-a) para o mecanismo de “hopping”, sendo que o resultado é apresentado no gráfico da figura (6.5).

Figura (6.5)– Ajuste da permissividade complexa para o PVA através do modelo de “hopping”

Para que se possa caracterizar um comportamento de “hopping” para o PVA, é ainda necessário verificar o seu comportamento com relação à temperatura.

Para isso, uma análise térmica com o PVA foi realizada na ponte HP 4284-A, variando-se a temperatura entre 20°C e 50°C. O gráfico já ajustado pelo modelo de “hopping” é apresentado na figura (6.6).

Figura (6.6)– Dependência e ajuste da condutividade $\sigma'(\omega)$ com as equações (6.3) e (6.4) para temperaturas de 20°C a 50°C.

Do gráfico da figura (6.6) tem-se um forte indicativo que o PVA apresenta um comportamento típico de um sólido desordenado, seguindo o mecanismo de condução de hopping, onde a condutividade DC é fortemente aumentada com a elevação da temperatura e a condutividade AC torna-se tanto menos dependente da temperatura quanto maior é a frequência aplicada.

O gráfico da figura (6.6) também mostra que a mudança de σ'_{DC} para σ'_{AC} , caracterizada pela frequência do pico de perdas dielétricas (f_p), aumenta com a elevação da temperatura. Este aumento pode ser expresso por $f_p \sim e^{-E_n/k_B T}$ [109,110], onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em °K, e E_n é a energia de ativação.

Traçando-se o gráfico com os dados experimentais para f_p obtidos da figura (6.6), e ajustando-se com a expressão acima, pôde-se estimar a energia de ativação do processo como sendo de 0,93eV. Este ajuste é apresentado no gráfico da figura (6.7).

Figura (6.7)- Estimativa da energia de ativação (E_n) para a transição da condutividade σ'_{DC} para a condutividade σ'_{AC} do PVA

O estudo sobre o PVA revelou a existência de um comportamento de “hopping”, sem contudo indicar o mecanismo envolvido no processo de condução. Quando porém, observa-se a molécula do PVA (ver figura 6.8), tem-se que o seu arranjo geométrico surge da rotação sobre ligações adjacentes simples carbono-carbono, ou seja, o PVA possui a estrutura de um isômero conformacional *trans*.

Polímeros orgânicos com estrutura *trans* possuem normalmente altas condutividades devido à presença de polarons, ou seja, apresentam uma condutividade polarônica [111,112]. Portanto, estudos sobre os mecanismos de condução do PVA devem considerar modelos que abordem a condutividade polarônica.

Figura (6.8)– Molécula do álcool polivinílico (PVA- Carlo Erba Ltda). O PVA é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos. O PVA utilizado nas células possui 98% de grau de hidrólise.

6.4 Interpretação da dispersão dielétrica nas células do CLNT-E7

O gráfico da figura (6.9-a-b) a seguir resume os comportamentos da $\epsilon'(\omega)$ e $\sigma'(\omega)$ das células do CLNT-E7, juntamente com o comportamento do CLN-E7 e do PVA. Os gráficos são apresentados até a frequência de 100kHz devido à influência do SnO_2 nas células do CLN.

Figura (6.9-a-b)– Gráficos (a) permissividade e (b) condutividade:

- Células de $\text{SnO}_2/\text{PVA}/\text{E7}/\text{PVA}/\text{SnO}_2$ com espessuras do PVA de 1000Å, 2500Å e 4000Å;
- Célula Ouro/E7/ Ouro;
- Célula Cu/PVA/Cu

Observa-se que o comportamento de dispersão dielétrica nas células de CLN devido à presença das camadas de alinhamento do PVA está predominando entre as frequências de aproximadamente 1Hz e 100Hz. Para frequências menores que aproximadamente 1Hz, o comportamento de dispersão dielétrica provocado pelo movimento de impurezas iônicas do CLN-E7 estudado no capítulo quatro parece tornar-se predominante.

Uma vez que o comportamento de dispersão dielétrica provocado pelas camadas de alinhamento de PVA (1Hz a 100Hz) nas células de CLN parece indicar um simples comportamento de polarização interfacial, pode-se inferir que o comportamento de “hopping” apresentado pelo PVA parece não estar influenciando no comportamento resultante da dispersão dielétrica das células de CLN ensaiadas. Isto pode estar indicando que o comportamento de “hopping” do PVA pode não estar ocorrendo quando este é utilizado como camadas de alinhamento nas células de CLNs.

Para que isto possa ser verificado, o comportamento da polarização interfacial nas células de CLN será modelado através de um simples mecanismo de Maxwell-Wagner [74], o qual prevê que ambos os dielétricos comportem-se como um simples circuito RC-paralelo, ou seja, tenham permissividades e condutividades estáticas. Este estudo será realizado entre as regiões de 1Hz e 100Hz.

6.4.1 Comportamento da polarização interfacial de Maxwell-Wagner

A partir da equação (III.9) (*ver dedução no anexo III*), pode-se determinar a permissividade e o fator de perdas para o circuito equivalente adotado. Igualando a equação (III.9) à equação $Y = (\epsilon_r''(\omega) + j\epsilon_r'(\omega))\omega C_0$, têm-se:

$$\varepsilon'(\omega) = \left[\frac{\frac{C_2}{R_1^2} + \frac{C_1}{R_2^2} + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{\left(\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2\right) C_0} \right] \quad (6.5)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \left[\frac{\frac{1}{R_1 R_2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \omega^2 \left(\frac{C_1^2}{R_2} + \frac{C_2^2}{R_1}\right)}{\left(\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2\right) \omega C_0} \right] \quad (6.6)$$

onde C_0 é a capacitância no vácuo, dada por $C_0 = \varepsilon_0 A/d$, d é o espaçamento dado por $d = d_1 + d_2$, e A é a área da superfície da célula.

- *Análise na permissividade, equação (6.5)*

Substituindo, na equação (6.5), os valores de $\tau_1 = R_1 C_1$, $\tau_2 = R_2 C_2$, $\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}$ e simplificando, vem:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{R_1 \tau_1 + R_2 \tau_2 + \omega^2 \tau_1 \tau_2 \tau (R_1 + R_2)}{(R_1 + R_2)^2 (1 + \omega^2 \tau^2) C_0} \quad (6.7)$$

Para o limite de baixas frequências, a equação (6.5) e a (6.7) tornam-se respectivamente:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \frac{\frac{C_2}{R_1^2} + \frac{C_1}{R_2^2}}{\left(\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2\right) C_0} = \frac{R_2 \tau_2 + R_1 \tau_1}{(R_1 + R_2)^2 C_0} = \varepsilon'_s \quad (6.8)$$

Para o limite de altas frequências, a equação (6.5) e a (6.7) tornam-se respectivamente:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = \frac{C_1 C_2}{(C_1 + C_2) C_0} = \frac{\tau_1 \tau_2}{(R_1 + R_2) \tau C_0} = \varepsilon'_\infty \quad (6.9)$$

Para observar o comportamento da permissividade (eq. 6.7), substitui-se a permissividade estática (ε'_s) (eq. 6.8) e a permissividade infinita (ε'_∞) (eq. 6.9), de onde vem [94]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{k_A}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6.10)$$

onde o termo k_A corresponde a $(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)$ para o dielétrico de duas camadas.

- *Análise no fator de perdas, equação (6.6)*

Substituindo na equação (6.6) os valores de $\tau_1 = R_1 C_1$, $\tau_2 = R_2 C_2$, $\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}$ e simplificando, vem:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0 (R_1 + R_2)} \left(\frac{(R_1 + R_2) + \omega^2 R_1 R_2 (\tau_1 C_1 + \tau_2 C_2)}{(R_1 + R_2)(1 + \omega^2 \tau^2)} \right) \quad (6.11)$$

Substituindo na equação (6.11) a permissividade estática (ε'_s) (eq. 6.8) e a permissividade infinita (ε'_∞) (eq. 6.9) e simplificando, vem [94]:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\tau \varepsilon'_\infty}{\omega \tau_1 \tau_2} + \frac{k_A \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6.12)$$

onde o termo k_A corresponde a $(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)$ para o dielétrico de duas camadas.

Para o limite de baixas frequências, a equação (6.12) torna-se:

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = \infty \quad (6.13)$$

Para o limite de altas frequências, a equação (6.12) torna-se:

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow \infty) = 0 \quad (6.14)$$

Portanto, a permissividade complexa para um dielétrico de duas camadas será dada pelas equações (6.10) e (6.12) na forma complexa:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{k_A}{(1 + j\omega\tau)} - j \frac{\sigma'_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \quad (6.15)$$

onde:

$$\varepsilon'_s = \frac{\frac{C_2}{R_1^2} + \frac{C_1}{R_2^2}}{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 C_0}, \quad \varepsilon'_\infty = \frac{C_1 C_2}{(C_1 + C_2) C_0}, \quad k_A = (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty), \quad \tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}, \quad \sigma'_{DC} = \frac{1}{(R_1 + R_2) C_0} \varepsilon_0$$

Comparando a equação (6.15) com a equação de DEBYE (4.24), considerando-se a condutividade DC , verifica-se o mesmo comportamento. Isto torna o mecanismo de relaxação para a polarização interfacial indistinguível da teoria da relaxação para a polarização orientacional de DEBYE. Por outro lado, ao contrário da relaxação dipolar, a polarização interfacial ocorre em baixas frequências. Na maioria dos materiais, este efeito é pequeno e resulta do acúmulo relativamente lento de cargas na superfície do material, dependendo de substâncias contaminadoras. Em polímeros semicristalinos ou naqueles que contêm enchimento, entretanto, as superfícies em questão são as que estão entre os dois tipos diferentes de materiais, e assim a polarização interfacial pode ser apreciável em baixas frequências. Quando a frequência alcança um valor limite, a taxa de cargas começa a retardar em relação à variação do campo elétrico, e conseqüentemente, a corrente e a tensão são forçadas a deixar sua relação usual de fase, e as perdas de energia no dielétrico aumentam abruptamente. Em frequências maiores, o mecanismo interfacial é virtualmente inoperante e o fator de perdas retorna a valores menores.

6.4.1.1 Análise da $\varepsilon'(\omega)$ e $\sigma'(\omega)$ em função da espessuras

- Análise da permissividade

Substituindo-se $C = \varepsilon A/d$ e $R = \frac{1}{\sigma} d/A$ para cada material, a equação (6.5)

torna-se:

No limite de baixas frequências:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \frac{(\varepsilon'_2 d_2 \sigma'^2_1 + \varepsilon'_1 d_1 \sigma'^2_2)}{(\sigma'_1 d_2 + \sigma'_2 d_1)^2} (d_1 + d_2) \quad (6.16)$$

No limite de altas frequências:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = \varepsilon'_1 \varepsilon'_2 \left(\frac{d_1 + d_2}{\varepsilon'_2 d_1 + \varepsilon'_1 d_2} \right) \quad (6.17)$$

Pode-se observar que, no limite de altas frequências, a permissividade resultante independe das condutividades.

Para uma condição particular onde as permissividades do cristal líquido e do PVA não difiram significativamente, e a condutividade do cristal líquido for bem maior que a do PVA, tem-se:

Para a equação (6.16):

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) \sim \varepsilon'_1 \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1} \right), \text{ para } \varepsilon'_2 \sim \varepsilon'_1 \text{ e } \sigma'_2 \gg \sigma'_1 \quad (6.18)$$

Nestas condições, desde que o espaçamento do cristal líquido seja bem maior que o do PVA, $d_2 \gg d_1$, a equação (6.18) e a (6.17) tornam-se, respectivamente:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) \sim \varepsilon'_1 \left(\frac{d_2}{d_1} \right), \text{ para } \varepsilon'_2 \sim \varepsilon'_1 \text{ e } \sigma'_2 \gg \sigma'_1 \quad (6.19)$$

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) \sim \frac{C_2}{C_0} = \varepsilon'_2, \text{ para } \varepsilon'_2 \sim \varepsilon'_1 \quad (6.20)$$

Nestas condições, tem-se que a permissividade estática será a permissividade do PVA, diretamente proporcional à d_2 e inversamente proporcional à d_1 , e que a permissividade infinita será intimamente próxima a do cristal líquido.

- Análise da condutividade

A condutividade $\sigma'(\omega)$ para o modelo proposto pode ser facilmente determinada através da equação (6.6) e $\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega)\varepsilon_0\omega$, de onde vem:

$$\sigma'(\omega) = \left[\frac{\frac{1}{R_1 R_2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \omega^2 \left(\frac{C_1^2}{R_2} + \frac{C_2^2}{R_1} \right)}{\left(\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2 \right)} \frac{\varepsilon_0}{C_0} \right] \quad (6.21)$$

Substituindo-se $C = \varepsilon A/d$ e $R = \frac{1}{\sigma} d/A$ para cada material, a equação (6.21) torna-se:

No limite de baixas frequências:

$$\sigma'(\omega \rightarrow 0) \sim \frac{d_1 + d_2}{\left(\frac{d_2}{\sigma'_2} + \frac{d_1}{\sigma'_1}\right)} \quad (6.22)$$

No limite de altas frequências:

$$\sigma'(\omega \rightarrow \infty) \sim (\sigma'_1 + \sigma'_2 \frac{\varepsilon'_2{}^2 d_1}{\varepsilon'_1{}^2 d_2}) \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1}\right) \quad (6.23)$$

Pode-se observar que no limite de baixas frequências, a condutividade resultante independe das permissividades.

Desde que o espaçamento do cristal líquido seja bem maior que o do PVA, $d_2 \gg d_1$, as equações (6.22) e (6.23) tornam-se, respectivamente:

$$\sigma'(\omega \rightarrow 0) \sim \frac{1}{\frac{1}{\sigma'_2} + \frac{1}{\sigma'_1} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)} \quad (6.24)$$

$$\sigma'(\omega \rightarrow \infty) \sim \sigma'_1 \frac{d_2}{d_1} + \sigma'_2 \left(\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1}\right)^2 \quad (6.25)$$

Desde que $\sigma'_2 \gg \sigma'_1$, tem-se:

Em baixas frequências, equação (6.24):

- Quanto maior d_1 , mais a condutividade resultante tende à condutividade do PVA,
- Quanto menor d_1 , mais a condutividade resultante tende à condutividade do CLN.

Em altas frequências, equação (6.25):

- Quanto maior d_1 , mais a condutividade resultante tende a $\sigma'_2 \left(\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1}\right)^2$, que pode ser maior ou menor que σ'_2 , dependendo das permissividades ε'_1 e ε'_2 ;
- Quanto menor d_1 , mais a condutividade resultante tende a um valor maior que a condutividade do cristal líquido.

A partir do equacionamento realizado neste item, pode-se estimar as permissividades e condutividades do CLN-E7 e do PVA através dos dados experimentais dos gráficos da figura (6.2-a-b). Este tratamento é apresentado a seguir.

6.4.2 Estimando a $\varepsilon'(\omega)$ e a $\sigma'(\omega)$ das células do CLNT-E7

- *Região de baixas frequências ($f \rightarrow \sim 1\text{Hz}$):*

As permissividades do CLN-E7 e do PVA não diferem significativamente e a condutividade do CLN é bem maior que a do PVA.

- *Análise da permissividade do PVA (ε'_1)*

A permissividade na célula é dada pela equação (6.18), de onde vem:

$$\varepsilon'(f \rightarrow 1\text{Hz}) = \varepsilon'_{s\text{-ap.}} = \varepsilon'_1 \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1} \right) \quad (6.26)$$

onde ε'_1 corresponde a uma permissividade média do PVA, e $\varepsilon'_{s\text{-ap.}}$ corresponde a permissividade estática aparente para a célula.

Substituindo-se na equação (6.26) os valores experimentais da permissividade estática aparente ($\varepsilon'_{s\text{-ap.}}$) para cada uma das células, pôde-se estimar o valor de ε'_1 .

Os resultados são apresentados na tabela (6.1).

$f \rightarrow \sim 1\text{Hz}$	$\varepsilon'_{s\text{-ap.}}$ (Células) Experimental	ε'_1 (PVA) Equação (6.26)
Espaçamento (PVA)		
1000 Å	250	4,90
2500 Å	140	6,67
4000 Å	80	5,92
Média		6,13

Tabela (6.1)- Dados para a permissividade do PVA obtidos pelo modelo de duas camadas

Da tabela (6.1), tem-se que a permissividade média para o PVA foi estimada como sendo de 6,13 a 22°C, o que é um valor bastante razoável para poliímidas convencionais utilizadas em camadas de alinhamento [93] e está muito próximo dos valores experimentais para a célula ensaiada, o que demonstra que a aproximação pela equação (6.26) é válida.

- *Análise da condutividade do PVA (σ'_1)*

A condutividade na célula é dada pela equação (6.22), de onde vem:

$$\sigma'(f \rightarrow 1\text{Hz}) = \sigma'_{DC\text{-célula}} = \frac{d_1 + d_2}{\frac{d_2}{\sigma'_2} + \frac{d_1}{\sigma'_1}} \quad (6.27)$$

onde σ'_1 corresponde à condutividade *DC* do PVA, σ'_2 , à condutividade *DC* do CLN-E7, e $\sigma'_{DC\text{-célula}}$ corresponde à condutividade *DC* para a célula.

Substituindo-se na equação (6.27) os valores experimentais da condutividade *DC* ($\sigma'_{DC\text{-célula}}$), pôde-se estimar o valor de σ'_1 .

Os resultados são aprestados na tabela (6.2).

$f \rightarrow \sim 1\text{Hz}$	$\sigma'_{DC}(\text{Célula}) - (\Omega\text{cm})^{-1}$ Experimental	$\sigma'_1(\text{PVA}) - (\Omega\text{cm})^{-1}$ Equação (6.27)
Espaçamento (PVA)		
1000 Å	$1,5 \times 10^{-10}$	$8,8 \times 10^{-12}$
2500 Å	$1,2 \times 10^{-10}$	$9,5 \times 10^{-12}$
4000 Å	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-12}$

Tabela (6.2)- Dados para a condutividade do PVA obtidos pelo modelo de duas camadas

Da tabela (6.2) pode-se observar que os valores estimados pela equação (6.27) estão condizentes com o valor obtido experimentalmente para o PVA, sendo que a melhor aproximação foi conseguida para a célula com espaçamento de 4000Å.

• *Região de altas frequências ($f \rightarrow \sim 1\text{kHz}$):*

As permissividades do CLN-E7 e do PVA não diferem significativamente e a condutividade do CLN é ainda maior que a do PVA, mesmo se o comportamento de “hopping” for considerado.

- *Análise da permissividade do cristal líquido (ϵ'_2)*

A permissividade na célula é dada pela equação (6.17), de onde vem:

$$\epsilon'(f \rightarrow 1\text{kHz}) = \epsilon'_{s\text{-célula}} = \epsilon'_1 \epsilon'_2 \left(\frac{d_1 + d_2}{\epsilon'_2 d_1 + \epsilon'_1 d_2} \right) \quad (6.28)$$

onde ϵ'_1 e ϵ'_2 correspondem às permissividades média do PVA e estática do CLN-E7, respectivamente, e $\epsilon'_{s\text{-célula}}$, à permissividade estática da célula.

Substituindo-se na equação (6.28) os valores experimentais da $\epsilon'_{s\text{-célula}}$, e o valor de ϵ'_1 estimado pela equação (6.26), pôde-se estimar o valor de ϵ'_2 .

Os resultados estão aprestados na tabela (6.3).

$f \rightarrow \sim 1\text{kHz}$	ϵ'_s (Célula) - Platô Experimental	ϵ'_2 (CLN) - Platô Equação (6.28)	$(\epsilon'_{\text{resultante}}/\epsilon'_2) \%$ $d_2/(d_1+d_2)$
Espaçamento (PVA)			
1000 Å	5,59	5,48	1,96 %
2500 Å	5,65	5,40	4,92 %
4000 Å	5,83	5,42	7,03%
Média		5,43	

Tabela (6.3)– Dados para a permissividade do CLN-E7 obtidos pelo modelo de duas camadas

Da tabela (6.3) pode-se observar que os valores da permissividade estática do CLN-E7, ϵ'_2 , são praticamente idênticos ao obtido para o CLN-E7 ($\epsilon'_2 = \epsilon'_1 = 5,42$), o que demonstra a validade da equação (6.28) nesta região.

Também pode-se encontrar na tabela (6.3) a explicação para uma dúvida apresentada no capítulo três (item 3.4.1). Neste item verificou-se que a

permissividade na região estática (platô) em células torcidas foi aproximadamente 4% maior que os valores para células homogêneas, e que isto poderia ser devido a uma pequena inclinação das moléculas na direção paralela ou à influência das camadas de alinhamento.

O espaçamento do PVA nas amostras utilizadas no capítulo três foi de 2500Å. Observando a tabela (6.3), tem-se um aumento na medida da permissividade resultante da célula em relação àquela do cristal líquido para a amostra de 2500Å de 4,92%, o que indica que muito provavelmente as camadas de alinhamento são as responsáveis pelo aumento observado na permissividade medida nas células de CLNT-90° no capítulo três.

NAKANOWATARI [93] observou que para células utilizando o CLN ZLI-2293 (Merk) e as camadas de alinhamento de poliímida (Hitachi Chemical), a influência na determinação da permissividade estática do cristal líquido devido às camadas de alinhamento é de 4% para uma espessura de 600Å.

Portanto, verifica-se que as camadas de alinhamento de PVA influem menos na medida da permissividade que a poliímida. Porém, sua influência deve ser considerada, principalmente na determinação do ângulo de pré-inclinação (pretilt) em células de CLN através do método capacitivo.

- *Análise da condutividade do cristal líquido (σ'_2)*

A condutividade na célula é dada pela equação (6.23), de onde vem:

$$\sigma'(\omega \rightarrow 1kHz) = \sigma'_{\infty-célula} = (\sigma'_1 + \sigma'_2 \frac{\varepsilon'^2_2 d_1}{\varepsilon'^2_1 d_2}) \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1} \right) \quad (6.29)$$

onde σ'_1 corresponde à condutividade *DC* do PVA, σ'_2 , à condutividade *DC* do CLN-E7, ε'_1 , à permissividade média do PVA, ε'_2 , à permissividade estática do CLN-E7, e $\sigma'_{\infty-célula}$ corresponde à condutividade experimental da célula.

Substituindo-se na equação (6.29) os valores de $\sigma'_{\infty\text{-célula}}$, ε'_1 e ε'_2 , pôde-se estimar o valor de σ'_2 .

Os resultados estão aprestados na tabela (6.4).

$f \rightarrow \sim 1\text{kHz}$	$\sigma'_1 (\text{PVA}) - (\Omega\text{xcm})^{-1}$ Equação (6.27)	$\sigma'_\infty (\text{Célula}) - (\Omega\text{xcm})^{-1}$ Experimental	$\sigma'_2 (\text{C.L.}) - (\Omega\text{xcm})^{-1}$ Equação (6.29)
Espaçamento (PVA)			
1000 Å	$8,8 \times 10^{-12}$	$6,0 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-10}$
2500 Å	$9,5 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-10}$
4000 Å	$1,5 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-10}$

Tabela (6.4)– Dados para a condutividade do CLN-E7 obtidos pelo modelo de duas camadas

Da tabela (6.4) pode-se observar que os valores obtidos para a condutividade do CLN-E7 estão muito próximos do valor experimental ($\sigma'_2 = 2,6 \times 10^{-10} (\Omega\text{xcm})^{-1}$). Este resultado não somente vem conferir o modelo, mas também indica que os valores obtidos para a condutividade do PVA pela equação (6.27) estão coerentes.

Este estudo permite que se faça a modelagem dos dados experimentais das células de CLNT através de um simples modelo de Maxwell–Wagner. Esta modelagem é feita a seguir.

6.4.3 Modelagem da $\varepsilon'(\omega)$ e da $\sigma'(\omega)$ das células do CLNT-E7

Modelando-se os dados experimentais dos gráficos da figura (6.2-a-b) através das equações (6.5) e (6.6) e dos dados obtidos do estudo anterior, têm-se os gráficos da figura (6.10-a-b).

Figura (6.10-a-b) – Ajuste das equações (6.5) e (6.6) para o mecanismo de polarização interfacial aos gráficos experimentais com espessuras das camadas de alinhamento de 1000Å, 2500Å e 4000Å através dos dados obtidos pelas tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4

Os gráficos da figura (6.10-a-b) apresentam um excelente ajuste e indicam que o mecanismo de dispersão dielétrica encontrado entre aproximadamente 1Hz e 100Hz em células compostas pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA deve-se fundamentalmente a uma polarização interfacial, e pode ser explicado por um simples circuito de Maxwell-Wagner. Neste caso, apesar do PVA sofrer um processo de “hopping”, este efeito pôde ser desconsiderado no processo resultante.

Isto pode ser devido ao fato da energia de ativação do processo de condução de “hopping” no PVA ter sido estimada em aproximadamente 0,93eV, a qual está acima da energia de ativação típica para uma fase nemática (0,37eV) e isotrópica (0,63eV) [40].

Em outras palavras, o processo de condução AC de “hopping” observado no PVA pode não estar ocorrendo quando este é utilizado como camadas de alinhamento em células de CLNT.

A tabela (6.2) mostrou que a condutividade DC média estimada para o PVA (σ'_{11}) foi encontrada intimamente próxima ao valor medido para a célula

com 4000Å e um pouco maior para as células com 1000Å e 2500Å. Não está muito claro o porquê das condutividades do PVA para as células com espessuras de 1000Å e 2500Å serem um pouco maiores nestas células.

Uma possível explicação para este aumento nas condutividades das células com menores espessuras (1000Å e 2500Å) poderia ser uma influência direta dos eletrodos de SnO₂, ou seja, para as células com espessuras menores estaria havendo uma injeção de cargas no PVA proveniente dos eletrodos. Isto ocorreria até uma espessura crítica, além da qual estas cargas não mais conseguiriam difundir-se para as camadas de alinhamento do PVA.

Uma outra possível explicação pode ser devido à restrição da mobilidade molecular provocada pelas camadas de PVA nas superfícies dos eletrodos. Isto é, o PVA estaria dificultando o transporte iônico por meio do movimento molecular das suas cadeias poliméricas, levando a uma redução da condutividade do PVA com o aumento de sua espessura.

CAPÍTULO VII

CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA CÉLULAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Este capítulo apresenta circuitos elétricos equivalentes que podem representar células compostas pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA para uma ampla faixa de frequências. Estes circuitos são um importante elemento para o projeto dos sensores de tensões elétricas.

7 Considerações gerais

Circuitos elétricos equivalentes que representem células de cristais líquidos nemáticos (CLNs) possuem grande interesse não somente para estudos teóricos do comportamento destes materiais, facilitando com isso a proposição de modelos fenomenológicos para estas células, mas também para aplicações práticas. Isto porque estes circuitos equivalentes podem auxiliar sobremaneira na otimização dos processos de fabricação e no desenvolvimento de dispositivos utilizados na confecção de mostradores de informação (LCDs - Liquid Crystals Displays). Estes circuitos equivalentes também podem representar “pixels” em projetos de mostradores de informação “displays” de matrizes passiva e ativa, tornando-se uma poderosa ferramenta para projetos de circuitos de controle “drives”, através de programas computacionais de simulação elétrica, baseados na plataforma SPICE.

7.1 Circuito elétrico equivalente para o CLN-E7 na faixa de 0.1Hz a 10MHz

Foi demonstrado no capítulo quatro que o CLN na faixa de frequências estudada, (10^{-1} a 10^7 Hz), é composto por dois mecanismos de dispersão dielétrica, a polarização resultante do movimento de impurezas iônicas em baixas frequências e a polarização resultante do movimento molecular em altas frequências. Para a região de frequências intermediárias, o CLN possui uma permissividade e uma condutividade constante.

Este estudo permitiu separar o CLN-E7 em três regiões de comportamentos distintos, que foram representadas separadamente através de circuitos elétricos equivalentes (*ver capítulo quatro*).

Estes circuitos são indicados no gráfico experimental da figura (7.1) para uma célula com alinhamento homogêneo.

Figura (7.1)- Gráfico da permissividade complexa do CLN-E7 (Ouro/E7/Ouro) em alinhamento homogêneo com os respectivos circuitos elétricos equivalentes

Analisando os três circuitos, pôde-se propor um circuito elétrico equivalente único para representar o comportamento do CLN-E7, composto

somente de componentes elétricos passivos, em uma ampla faixa de frequências (10^{-1} a 10^7 Hz).

O circuito proposto para representar o mecanismo de dispersão em baixas frequências (*ver figura 7.1*) está modelando um processo de relaxação por cargas espaciais, que se comporta como um simples mecanismo de Debye, e não um processo devido ao movimento das impurezas, como já explicado no capítulo quatro.

Apesar de não estar representado fielmente o mecanismo de dispersão dielétrica em baixas frequências, este circuito permite obter uma boa aproximação das curvas experimentais, diferenciando levemente na parte real da permissividade.

O circuito elétrico equivalente para toda a faixa de frequências estudada é apresentado na figura (7.2).

Figura (7.2)- Circuito elétrico equivalente representando o CLN na faixa de frequências de 10^{-1} a 10^7 Hz

Onde:

- ϵ'_s - Permissividade estática do CLN;
- ϵ'_∞ - Permissividade infinita do CLN;
- $\epsilon'_{\text{impur.}}$ - Permissividade aparente gerada pelo movimento das impurezas iônicas;
- σ'_{DC} - Condutividade *DC* do CLN;
- $\sigma'_{\text{relax.}}$ - Condutividade gerada pelo movimento de relaxação dipolar;
- $\sigma'_{\text{eletrodo}}$ - Condutividade dos eletrodos;

Para testar o circuito elétrico equivalente proposto, fez-se uma comparação dos gráficos experimentais de módulo e fase do CLN-E7 obtidos da ponte de impedância Solartron-SI1260 com os gráficos de módulo e de fase gerados a partir do circuito equivalente da figura (7.2) no simulador de circuitos elétricos PSPICE-8.0 (MicroSim Corporation). Este procedimento foi realizado para ambos os alinhamentos homeotrópico e homogêneo, e encontra-se apresentado na figura (7.3).

Figura (7.3)- Circuitos elétricos equivalentes representando o CLN-E7 na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz

Pode-se verificar dos gráficos da figura (7.3), que o circuito elétrico equivalente proposto representa satisfatoriamente o comportamento do CLN nos alinhamentos homogêneo e homeotrópico.

A maior discrepância foi encontrada para a célula com alinhamento homeotrópico na região de altas frequências, isto se deve provavelmente ao ancoramento molecular necessário para o alinhamento homeotrópico (ver capítulo quatro - item 4.1.2.4).

7.2 Circuito elétrico equivalente para células do CLN-E7 compostas por camadas de alinhamento de PVA na faixa de 0.1Hz a 10MHz

No capítulo seis, verificou-se que uma célula de CLN-E7 composta pelas camadas de alinhamento de PVA apresentou na região de baixas frequências um comportamento de polarização interfacial. Este comportamento pôde ser representado por um simples circuito de Maxwell-Wagner.

Acrescentado-se o comportamento devido às camadas de alinhamento ao circuito elétrico equivalente da figura (7.4), tem-se:

Figura (7.4)- Circuito elétrico equivalente representando uma célula de CLN na faixa de frequências de 10^{-1} a 10^7 Hz

Onde:

- $\sigma'_{DC-alinh.}$ - Condutividade DC das camadas de alinhamento;
- $\epsilon'_{alinh.}$ - Permissividade média das camadas de alinhamento;
- d - Espessura das camadas de alinhamento

Para verificar se o circuito elétrico equivalente da figura (7.4) representa satisfatoriamente uma célula de CLN-E7 na faixa de frequências de 0,1Hz a 10MHz, fez-se necessário a confecção de uma nova célula composta pelo CLN-E7, pelas camadas de alinhamento de PVA e por eletrodos de ouro. Esta célula é apresentada na figura (7.5).

Figura (7.5) – Foto da célula composta pelo CLN-E7, PVA e eletrodos de ouro em alinhamento homogêneo

Ensaiaando-se a célula da figura (7.5) na ponte de impedância Solartron-SI1260, tem-se o gráfico da figura (7.6).

Figura (7.6)- Gráfico da permissividade complexa da célula de CLN E7 (Ouro/PVA/E7/PVA/Ouro) em alinhamento homogêneo com os respectivos circuitos elétricos equivalentes

O gráfico experimental da figura (7.6) apresenta o comportamento de uma célula de CLN-E7, dividida em quatro regiões de comportamentos distintos, representada por seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.

Fazendo-se uma comparação entre os gráficos de módulo e fase para a célula da figura (7.5), com gráficos gerados no simulador PSPICE-8.0 para o circuito da figura (7.4), têm-se:

Figura (7.6)- Circuitos elétricos equivalentes representando uma célula composta pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz

Pode-se verificar dos gráficos da figura (7.6) que os circuitos elétricos equivalentes propostos representam satisfatoriamente o comportamento da célula composta pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA.

7.3 Análise da impedância complexa através do circuito elétrico equivalente

Utilizando o circuito elétrico equivalente da figura (7.4), faz-se uma análise de como algumas de suas propriedades podem influenciar na impedância complexa de uma célula de CLN.

1- Influência das resistências de pistas dos eletrodos

Supondo três resistências de pistas de $R_1=0,01\Omega$, $R_2=10\Omega$ e $R_3=1k\Omega$, correspondendo a eletrodos diferentes, têm-se:

Figura (7.7)- Simulação da influência das resistências de pistas dos eletrodos, em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1}Hz a 10^7Hz

Pode-se observar que as resistências que representam as pistas dos eletrodos influem fortemente na região de altas frequências, como estudado no capítulo três.

2- Influência das impurezas iônicas

Supondo três capacitâncias de $C_1=100\text{nF}$, $C_2=599\text{nF}$ e $C_3=1\mu\text{F}$, correspondendo a concentrações de impurezas diferentes, têm-se:

Figura (7.8)- Simulação da influência das impurezas iônicas em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz

Pode-se observar que as capacitâncias que representam as impurezas iônicas influenciam fortemente na região de muito baixas frequências, como estudado no capítulo quatro.

3- Influência das camadas de alinhamento

Supondo três combinações de resistências e capacitâncias de $R_1=26\text{M}\Omega$ e $C_1=10\text{nF}$; $R_2=16\text{M}\Omega$ e $C_2=16\text{nF}$; e $R_3=6,5\text{M}\Omega$ e $C_3=42\text{nF}$, correspondendo a espessuras de camadas de alinhamento de PVA diferentes, têm-se:

Figura (7.9)- Simulação da influência das camadas de alinhamento de PVA em células de CLN, através do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz

Pode-se observar que as camadas de alinhamento influem fortemente na região de baixas frequências, como estudado no capítulo seis.

As análises acima mostraram ser claramente possível a utilização do circuito elétrico equivalente da figura (7.4) na representação de uma célula de CLN na faixa de frequências de 10^{-1} Hz a 10^7 Hz.

Este modelo permite que se possa verificar, através do comportamento dielétrico de uma célula de CLN, a influência dos materiais utilizados nos processos de fabricação dos mostradores de informação, bem como ser utilizado em projetos de circuitos de controle. Em ambas as situações isto pode ser feito a partir de simples simulações em computadores, permitindo com isso uma otimização de processos, que pode levar a uma melhor relação custo-benefício no projeto de mostradores de informação e de circuitos de controle.

CAPÍTULO VIII

SENSORES ELETRO-ÓPTICOS DE TENSÕES ELÉTRICAS

Neste capítulo realiza-se o estudo, a construção e a caracterização de sensores eletro-ópticos de tensões elétricas baseados na modulação em amplitude da intensidade da luz polarizada e na tensão de Freedericksz de células de cristais líquidos nemáticos.

8. Considerações gerais

O princípio de operação dos sensores de tensões elétricas propostos nesta pesquisa baseia-se nos efeitos elétricos e ópticos que ocorrem nos cristais líquidos devido às suas propriedades anisotrópicas, tanto no que se refere à sua anisotropia dielétrica quanto à sua birrefringência. Isto implica em dizer que, associada ao movimento das moléculas dos cristais líquidos, devido à ação do campo elétrico estudado nos capítulos anteriores, também ocorre a resposta óptica que se traduz através do controle da intensidade da luz que o atravessa.

Deste modo, uma célula de cristal líquido pode ser utilizada como um elemento sensor de tensões elétricas, onde a intensidade luminosa que atravessa a célula sofre uma modulação proporcional à tensão elétrica aplicada aos seus eletrodos, ou seja, células de cristais líquidos podem ser utilizadas não apenas como mostradores de informação (displays), mas também para técnicas de medições eletro-ópticas.

Especificamente em sistemas de altas tensões elétricas, a utilização de técnicas de medições eletro-ópticas através de células de cristais líquidos possuem inúmeras vantagens, tais como, a imunidade às interferências eletromagnéticas (IEM), o alto isolamento elétrico proporcionado pela fibra óptica, a qualidade de possuir um pequeno aparato óptico e a de ser um sistema não indutivo. Além destas vantagens, deve-se enfatizar a fácil operacionalidade deste sistema, seu baixo custo e a qualidade de possuir uma tecnologia nacional.

A resposta eletro-óptica de células de cristais líquidos é normalmente traduzida através de curvas da sua transmitância óptica em função da tensão elétrica aplicada em seus eletrodos, onde a taxa de inclinação desta curva corresponde à sua sensibilidade eletro-óptica. Esta sensibilidade está diretamente relacionada à anisotropia dielétrica destes materiais, além das constantes elásticas e da viscosidade, como já mencionado em capítulos anteriores. A mudança desta sensibilidade através destas grandezas físicas tem sido intensamente investigada no sentido de sintetizar substâncias ou de se obter misturas que apresentem respostas eletro-ópticas adequadas para inúmeras aplicações.

No entanto, para um dado cristal líquido, essa sensibilidade também pode ser alterada através de mudanças na organização de suas moléculas, ou seja, no seu alinhamento molecular, alterando com isto a óptica destas células.

Portanto, neste capítulo realiza-se o estudo e a construção de dois sistemas sensores para aplicações em altas tensões elétricas, baseados nos estudos das propriedades elétricas dos cristais líquidos realizados nos capítulos anteriores, concomitantemente com o estudo do comportamento óptico proporcionado por diversos alinhamentos.

Os sensores desenvolvidos foram divididos em dois grupos, o primeiro grupo baseia-se fundamentalmente na modulação em amplitude da intensidade da luz polarizada, onde os sensores foram confeccionados para aturarem no modo transmissivo. Estes sensores atuam controlando o nível de cinza em uma

célula de cristal líquido, e por esta razão o sensor desenvolvido é denominado de escala de cinza (EC).

O segundo grupo baseia-se fundamentalmente na tensão de Fredericksz dos cristais líquidos, sendo confeccionados para atuarem no modo reflexivo. Estes sensores atuam controlando não somente o nível de cinza em uma célula, mas também atuam como um detector de níveis diferentes de tensões elétricas, e por esta razão o sensor desenvolvido é denominado de gráfico de barras (GB).

O princípio óptico básico de funcionamento das células de cristais líquidos encontra-se atualmente bastante difundido na literatura, e por esta razão é resumidamente descrito no *anexo IV*.

8.1 Sensores de escala de cinza (EC) de tensões elétricas

O diagrama de blocos dos sensores EC de tensões elétricas é apresentado na figura (8.1).

Figura (8.1)- Sensor EC de tensões elétricas utilizando uma célula de CLNT operando no modo transmissivo com contraste positivo

O sistema transmissor é composto por um diodo eletroluminescente (LED) com comprimento de onda ' λ ' de 665nm, fabricado pela Hewlett-Packard e desenvolvido com encapsulamento para receber o conector da fibra óptica, minimizando com isto as perdas na conexão entre o transmissor e a fibra. O receptor é um fotodiodo de silício (PDS) da Hewlett-Packard, também desenvolvido com encapsulamento para receber o conector da fibra óptica que opera na faixa de 320 a 1000 nm e possui um primeiro estágio de amplificação. Um segundo estágio de amplificação foi realizado com base no amplificador operacional - OPA128 da Burr-Brown. A fibra óptica utilizada é do tipo multimodo e tem 1mm de diâmetro.

A célula de cristal líquido possui contraste positivo e opera no modo transmissivo, porém, estas células podem possuir alinhamentos diversos. Neste trabalho serão testadas células NT-90°, NT-45° e NT-30° para o CLN-E7, além de células NT-90° para o CLN-E209.

O sistema sensor EC também será testado para tensões de controle contínuas (DC), quadradas (AC) e senoidais (AC).

8.1.1 Tensões de controle contínuas (DC), quadradas (AC) e senoidais (AC)

8.1.1.1 Resposta a tensões DC

Com o sistema apresentado na figura (8.1), e utilizando uma célula composta pelo CLN-E7 na configuração NT-90°, mediu-se a transmitância óptica para tensões de controle DC. As medidas foram feitas varrendo de uma tensão mínima (bem abaixo da tensão limite) até uma tensão máxima (bem acima da saturação), e vice-versa. O resultado é apresentado no gráfico da figura (8.2).

Figura (8.2)- Curva da transmitância para o sensor EC composto por uma célula de CLN-E7 na configuração NT-90° com tensão de controle DC

Do gráfico acima, observam-se duas situações:

- 1) A tensão de limiar óptica ($V_{thopt} \sim 3,5 V_{rms}$) foi fortemente aumentada. Isto pode estar indicando que o campo elétrico efetivamente aplicado nas moléculas foi reduzido, o que provavelmente deve-se ao acúmulo das impurezas nas superfícies dos eletrodos.
- 2) A curva da transmitância mostra um comportamento diferenciado para medidas feitas ascendentes e descendentes, ou seja, pode-se observar um comportamento de histerese altamente indesejável em um sistema sensor.

8.1.1.2 Resposta a tensões quadradas (AC) e senoidais (AC)

Com o sistema apresentado na figura (8.1), e utilizando uma célula composta pelo CLN-E7 na configuração NT-90°, mediu-se agora a transmitância para tensões de controle senoidais e quadradas nas frequências 60Hz e 1kHz. Os resultados são apresentados nos gráficos da figura (8.3-a-b).

Figura (8.3-a-b)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto por uma célula de CLN-E7 na configuração NT- 90° com tensões de controle nas frequências de 60Hz e 1kHz para sinais senoidais (a) e quadrados (b)

Do gráfico acima duas condições podem ser observadas:

1. A tensão de limiar óptica ($V_{thopt} \sim 1,3V_{rms}$) é aproximadamente 50% maior que a tensão de limiar de Freedericksz para o CLN-E7 ($V_{th} \sim 0,90V_{rms}$). Esta condição pode ser entendida analisando-se o comportamento das moléculas em uma célula NT- 90° sob a ação de tensões elétricas. Esta análise é apresentada na figura (8.4).

Figura (8.4)- Configuração do diretor de uma célula NT- 90° . a) $V < V_{th}$; b) $V > V_{th}$; c) $V >> V_{th}$; ϕ = ângulo de torção, θ = ângulo de inclinação e θ_0 = ângulo de “pretilt”

- a) Condição onde a tensão (V) é menor que V_{th} ($V < V_{th}$): A luz é guiada através da estrutura e é bloqueada no segundo polarizador.
- b) Condição onde a tensão (V) não é muito maior que V_{th} ($V_{th} < V < V_{thopt}$): O diretor do ângulo de inclinação (θ) do cristal líquido está coletivamente inclinado ao longo da direção do campo, mas a configuração torcida (ϕ) está preservada. Nestas condições, o feixe de luz é modulado somente em fase, mas não em amplitude.
- c) Condição onde a tensão (V) é maior que V_{thopt} ($V > V_{thopt}$): A torção (ϕ) é perdida, e a luz deixa de ser modulada em fase e começa a ser modulada em amplitude.
- d) Condição onde a tensão (V) é muito maior que V_{thopt} ($V \gg V_{thopt}$): A luz deixa de ser modulada em amplitude e atravessa o segundo polarizador.

Portanto, a tensão de limiar óptica fica caracterizada quando a luz deixa de ser modulada em fase e começa a ser modulada em amplitude, sendo esta a condição desejada para a utilização do sensor EC. Em outras palavras, a região de operação do sensor EC necessita que esteja ocorrendo somente modulação em amplitude e não em fase.

2. A transmitância apresenta uma região de comportamento linear tanto para tensões de controle senoidais ($\sim 1,35V_{rms}$ a $\sim 2,05V_{rms}$), quanto para quadradas ($\sim 1,35V_{rms}$ a $\sim 1,5V_{rms}$).

A região linear observada para a transmitância com sinal de controle senoidal na frequência de 60Hz (figura (8.3-a)), torna viável a utilização do sensor EC composto por uma célula de CLNT-E7 na configuração NT-90° a ser utilizado para medições de tensões elétricas RMS senoidais na frequência industrial (60Hz). Para melhor visualizar a região linear desejada para a operação do sensor EC, traça-se o gráfico da figura (8.3) enfatizando a região linear. Este gráfico é apresentado na figura (8.5).

Figura (8.5)- Região de comportamento linear da curva da transmitância da célula do CLN-E7 na configuração NT-90° com tensão de controle senoidal na frequência de 60Hz

A sensibilidade “ S_E ” para o sensor EC pode ser representada pela inclinação da região linear da transmitância em relação à variação da tensão elétrica aplicada, como indica o gráfico da figura (8.5), ou seja:

$$S_E = \frac{\Delta I}{\Delta V} = \frac{(I_{MÁX} - I_{MIN})}{(V_{MÁX} - V_{MIN})} \quad (8.1)$$

sendo portanto que, para este sistema sensor, essa sensibilidade é estimada como sendo 1,20%/V.

Visto que o sensor EC mostrou-se viável para aplicações em medições de altas tensões AC industriais utilizando células do CLN-E7 na configuração NT-90°, é interessante observar a resposta deste sensor para células do CLN-E7 com torções inferiores a noventa graus. Este comportamento será investigado a seguir.

8.1.2 Resposta a células torcidas (30° , 45° e 90°)

Com o sistema apresentado na figura (8.1), e utilizando células compostas pelo CLN-E7, porém agora, com torções de 30° e 45° , mediu-se a transmitância óptica para tensões de controle senoidal em 60Hz. As células torcidas utilizadas são as já apresentadas no capítulo cinco (ver figura (5.7)), e os polarizadores de entrada (P1) e saída (P2) estão cruzados em ambas as células de $\pi/2$, sendo que P1 coincide com o eixo diretor de entrada do cristal líquido.

As medidas foram obtidas varrendo de uma tensão mínima (bem abaixo da tensão limite) até uma tensão máxima (bem acima da saturação), e vice-versa. O resultado para as células NT- 30° , NT- 45° , juntamente com a célula NT- 90° é apresentado no gráfico da figura (8.6).

Figura (8.6)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto por células do CLN-E7 nas configurações torcidas de 30° , 45° e 90° com controle senoidal (60Hz)

Pode-se observar no gráfico da figura (8.6) que as células NT- 30° e NT- 45° apresentam uma redução na sensibilidade do sensor, a qual é indicada na

tabela (8.1), redução esta que permite ao sensor EC ter uma região de operação eletro-óptica mais ampla.

E7	Sensibilidade "S _E "
60Hz-90°	1,20%/V
60Hz-45°	0,30%/V
60Hz-30°	0,20%/V

Tabela (8.1)- Sensibilidades estimadas para as células NT-30°, NT-45° e NT-90° do sistema sensor EC com tensões de controle senoidais (60Hz)

O aumento da região de operação eletro-óptica do sensor EC é altamente desejável, porém, pode-se observar que para as células NT-30° e NT- 45° ocorre uma forte dispersão da intensidade da luz transmitida, condição que compromete a precisão do sensor EC.

Para entender o porquê da dispersão observada no gráfico da figura (8.6), deve-se analisar a condição de Mauguin (ver anexo IV) para células torcidas de cristal líquido.

Para que a luz acompanhe o diretor do cristal líquido em uma célula torcida, é necessário que a condição de Mauguin seja satisfeita, isto é, $d.\Delta n \gg \lambda$ [113]. A expressão geral para a transmitância óptica de uma célula torcida arbitrária de cristal líquido sob incidência normal da luz foi obtida por ONG [114] através do método GGOA (Generalized Geometrical-Optical Approximation), e é dada por:

$$\begin{aligned}
 I = & \cos^2(\phi - \chi_s + \chi_e) + \sin^2(\phi\sqrt{1+u^2})\sin(2(\phi - \chi_s))\sin(2\chi_e) \\
 & + \frac{1}{2\sqrt{1+u^2}}\sin(2\phi\sqrt{1+u^2})\sin(2(\phi - \chi_s + \chi_e)) \\
 & - \frac{1}{1+u^2}\sin^2(\phi\sqrt{1+u^2})\cos(2(\phi - \chi_s))\cos(2\chi_e)
 \end{aligned} \quad (8.2)$$

$$\text{sendo } u = \left(\frac{\pi d}{\phi \lambda}\right)\left(\frac{n_e}{\sqrt{1+v\sin^2\theta_o}} - n_o\right) \text{ e } v = \left(\frac{n_e}{n_o}\right)^2 - 1$$

onde n_o e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente, d é o espaçamento da célula, λ é o comprimento de onda, θ_o é

o ângulo de pré-inclinação (pretilt), χ_e e χ_s são os ângulos de entrada e saída dos polarizadores, respectivamente, e ϕ é o ângulo de torção da célula.

O sistema de coordenadas utilizado no método GGOA para a análise da transmissão óptica de uma célula de CLNT é apresentado na figura (8.7).

Figura (8.7)- Sistema de coordenadas usado no método GGOA para análise da transmitância óptica de células de CL torcidas

A expressão (8.2) aplicada para as células NT-30°, NT-45° e NT-90°, com polarizadores cruzados ($\chi_e=0^\circ$ e $\chi_s=90^\circ$), considerando $\theta_0 \sim 0^\circ$, pode ser observada no gráfico da figura (8.8). Os índices de refração para o CLN-E7 são $n_e=1,745$ e $n_o=1,520$.

Figura (8.8)- Transmitância (I) para as células com torções de 30°, 45° e 90° em função da relação d/λ para o CLN-E7

A análise das células torcidas apresentada no gráfico da figura (8.8) indica que quando d/λ for aproximadamente maior que 14 a célula NT-90° pode satisfazer o critério de Mauguin, enquanto que para as células NT-45° e NT-30° o critério de MAUGUIN não poderá ser satisfeito.

Como consequência, quando uma célula torcida que não satisfaz o critério de Mauguin for submetida a um campo elétrico, ocorrerá não apenas a modulação em amplitude da luz, mas também a modulação em fase, que é responsável pelo comportamento observado nas curvas da transmitância para as células Nt-30° e NT-45°.

Para o comprimento de onda da luz utilizado no sensor EC ($\lambda=0,665\mu\text{m}$), a condição de Mauguin será satisfeita quando o espaçamento 'd' for maior que $\sim 9\mu\text{m}$ para a célula NT-90°. Os espaçamentos em todas as células são de $10\mu\text{m}$, o que indica que a condição de Mauguin está sendo satisfeita para a célula NT-90°. Os resultados obtidos para a célula NT-90° estão concordando com os obtidos através das equações de GOOCH and TARRY [115].

8.1.3 Resposta óptica do CLN-E209

Um forte agravante para o sensor EC é a sua dependência térmica. Para os CLNs, a sensibilidade " S_E " é diretamente proporcional à anisotropia dielétrica " $\Delta\epsilon$ " e inversamente proporcional à relação entre as constantes elásticas " k_{33}/k_{22} ". Além disso, a região de operação linear do sensor EC também depende do compromisso entre essas grandezas, como prevê a equação (5.13).

No capítulo quatro verificou-se a dependência térmica da anisotropia e das constantes elásticas para o CLN-E7. Esta dependência leva a sensibilidade e mesmo a região linear do sistema sensor a serem fortemente dependentes de uma variação térmica.

É evidente que a primeira alternativa para minimizar a dependência térmica do sensor EC é a utilização de CLNs que tenham grandezas físicas

termicamente mais estáveis. Para se ter cristais líquidos nemáticos com grandezas físicas termicamente mais estáveis, normalmente são confeccionadas misturas eutéticas compostas por um grande número de moléculas, ou seja, cristais líquidos nemáticos de faixa ampla “broad range”. Ampliando-se a fase cristal líquido, suas grandezas físicas tornam-se menos sensíveis à temperatura.

A família dos CLNs E200 a E220 (BDH chemicals Ltda.) é um exemplo desses cristais líquidos. O CLN-E209 possui transição sólida-nemática (SN) de -50°C e nemática-isotrópica (NI) de $+111^{\circ}\text{C}$, anisotropia dielétrica de $\Delta\epsilon=5,7$ e óptica de $\Delta n=0,173$ a 20°C .

Para verificar a aplicação desses cristais líquidos no sensor EC, uma nova célula NT- 90° foi especialmente confeccionada trocando-se o CLN-E7 pelo CLN-E209. O sensor EC foi agora analisado com o CLN-E209 para sinais senoidais (60Hz), e o resultado é apresentado no gráfico da figura (8.9).

Figura (8.9)- Curvas da transmitância para o sensor EC composto pelo CLN-E7 e CLN-E209 na configuração NT- 90° com tensão de controle senoidal (60Hz)

Observando-se o gráfico da figura (8.9), pode-se verificar que a transmitância para o sensor EC composto pelo CLN-E209 apresenta uma região

de transmitância não tão linear quanto a apresentada pelo CLN-E7, o que o torna menos apropriado para ser utilizado no sensor EC.

A análise do CLN-E209 evidencia a dificuldade em se ter uma relação entre as propriedades físicas e ópticas dos cristais líquidos nemáticos que possibilite a existência de uma região de transmitância ampla, linear e com modulação óptica apenas em amplitude adequada para a utilização do sensor EC.

Do estudo realizado até o momento, pode-se concluir que o sensor EC composto pelo CLN-E7 na configuração NT-90° mostrou-se ser a melhor opção para as medições de altas tensões AC em frequências industriais.

O sistema completo para medições de altas tensões elétricas consiste simplesmente em um divisor capacitivo, onde o ramo de alta tensão é composto por um capacitor comercial, enquanto o ramo de baixa tensão, pelo sistema sensor EC, tendo desta forma um sistema eletro-óptico para medições de altas tensões elétricas não indutivo, imune às interferências eletromagnéticas (EMI), com um alto isolamento elétrico proporcionado pela fibra óptica, com um pequeno aparato óptico, de fácil operacionalidade, de baixo custo e apresentando uma tecnologia nacional.

O sensor EC pode substituir o sistema eletro-óptico desenvolvido por COSTA [19] com vantagens, porém, em ambientes onde ocorram pequenas variações térmicas, ou em ambientes climatizados. Para aplicações no campo, onde a influência térmica não pode ser totalmente controlada, torna-se interessante o desenvolvimento de um outro sistema sensor que apresente uma menor dependência térmica que o sensor EC.

Buscando, portanto, encontrar uma alternativa para um sistema de campo que seja menos dependente da temperatura, desenvolveu-se um novo sensor, denominado sensor de gráfico de barras (GB). Este novo sensor é apresentado nos itens subsequentes.

8.2 Sensor de gráfico de barras (GB) de tensões elétricas

Visando minimizar a dependência do sensor de tensão EC desenvolveu-se um novo sensor de tensão baseado não apenas na modulação em amplitude da intensidade luminosa em uma célula NT-90°, mas essencialmente na tensão de Freedericksz dos CLNs. Este novo sensor é basicamente um detector de níveis de tensões elétricas, apesar de poder medir a variação entre esses níveis, como o sensor EC.

8.2.1 Projeto do sensor GB

A utilização de mostradores analógicos foi proposta por PENZ [116], onde utilizou-se um sistema que tem como base um divisor de tensão misto resistivo-capacitivo, sendo o elemento capacitivo formado pelo cristal líquido.

Neste sistema, variando-se a resistência através da área, é possível obviamente controlar a tensão que atua no cristal líquido. Este sistema foi proposto e utilizado no desenvolvimento dos chamados relógios analógicos pela “Texas Instruments Incorporated”.

A utilização de um sistema misto resistivo-capacitivo como sensor, provavelmente levará a uma forte dependência térmica deste, pois além do cristal líquido, elementos resistivos também são fortemente dependentes da temperatura [117].

No sensor proposto neste trabalho, será utilizado como elemento divisor de tensão um capacitor, sendo que este será formado pelo próprio vidro da célula do cristal líquido, obtendo-se desta forma um detector de níveis de tensões.

Sabe-se que variação da temperatura não é significativa em um sistema detector de níveis de tensões [118]. Uma célula de cristal líquido utilizada para a detecção de tensões, atuará quando a tensão de limiar óptica (V_{thopt}) for atingida. Esta tensão depende diretamente da tensão de Freedericksz (V_{th}), a qual foi vista

ser fracamente dependente da temperatura no capítulo cinco. A figura (8.10) mostra a dependência da tensão de Freedericksz (V_{th}) com a temperatura para uma célula do CLN-E7 na configuração NT-90°.

Figura (8.10)- Dependência da tensão de Freedericksz (V_{th}) em uma célula NT-90°-E7 com a temperatura (10°C a 50°C)

Pode-se observar que para a temperatura variando de 10°C a 40°C, a V_{th} sofrerá uma variação menor que $V_{RMS}=0,2$ volts, variação esta que torna um sistema detector de tensões baseado no CLN-E7 pouco sensível à temperatura.

O esquema de um sistema detector simples pode ser representado por um simples divisor capacitivo, cujas figura e equação são apresentadas na figura (8.11).

Figura (8.11)- Divisor capacitivo

onde a capacitância C_1 representa o vidro da célula, e a capacitância C_2 , o CLN-E7.

Entretanto, deseja-se ter não apenas um simples detector de níveis de tensões, mas um sistema sensor. Para isso, será feita a distribuição de vários

detectores em paralelo, formando assim um sistema sensor que será baseado essencialmente na transição de Freedericksz, e conseqüentemente menos susceptível à influência térmica.

O projeto do sensor GB de tensões elétricas RMS será desenvolvido em três etapas, as quais são apresentadas a seguir.

8.2.1.1 Dimensionamento da célula

Nesta primeira fase, o circuito foi idealizado como uma simples seqüência de divisores capacitivos em paralelo, como mostra a figura (8.12).

Figura (8.12)- Sistema sensor composto de j divisores capacitivos

Para o circuito da figura (8.12), obteve-se a equação a seguir, que permite estimar as ordens de grandezas das capacitâncias do vidro a serem utilizadas.

$$C_{vj} = \left[\frac{1}{\frac{(V_o + \Delta V \cdot j)}{V_{sat.}} - 1} \right] \cdot C_{cl} \quad (8.4)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots$$

onde:

C_{vj} = Capacitância do vidro;

C_{cl} = Capacitância do cristal líquido;

V_o = Tensão inicial que satura a primeira célula do cristal líquido;

$V_{sat.}$ = Tensão de saturação da célula do cristal líquido;

ΔV = Diferença de tensão entre a saturação das células;

j = Índice que indica o número de células.

Sabendo-se que a capacitância é dada por $C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d}$, a equação (8.4) permite estimar o compromisso entre as áreas das capacitâncias do CLN-E7 e do vidro NaCa, utilizado na confecção das células.

A permissividade do CLN-E7 já foi obtida nos capítulos anteriores. Para determinar a permissividade do vidro NaCa, uma placa deste vidro foi recoberta com eletrodos de prata, como mostra a figura (8.13).

Figura (8.13)- Estrutura e foto de uma célula de vidro NaCa metalizado com eletrodos de prata(Ag)

Utilizando a ponte de impedância HP-4284-A, a permissividade do vidro de NaCa foi obtida como sendo aproximadamente oito ($\epsilon' \sim 8$) a 25°C.

Com o objetivo de verificar a viabilidade do sensor proposto, optou-se por construir o sensor GB para 500 volts-rms, com 10 escalas de 50 volts-rms.

Utilizando a equação (8.4) e respeitando as restrições empregadas pelo processo de confecção das células, ou seja, com o vidro utilizado sendo de 1mm de espessura e a área total do sensor não sendo maior que 80 cm², encontrou-se uma primeira relação de capacitâncias para o vidro. Esta relação é apresentada na tabela (8.2).

n° Células	10	j	C _{vidro} – Equação 8.4
$\Delta V =$	50	0	5,91E-12
$V_0 =$	50	1	2,91E-12
$V_{sat} =$	1,5	2	1,93E-12
$\epsilon'_{cl} =$	5,4	3	1,44E-12
$a_{cl}(cm) =$	0,5	4	1,15E-12
$b_{cl}(cm) =$	0,8	5	0,961E-12
$C_{cl} =$	191,16E-12	6	0,823E-12
		7	0,720E-12
		8	0,639E-12
		9	0,575E-12

Tabela (8.2)- Projeto para o sensor GB utilizando a equação(8.4)

A área do cristal líquido é dada por ($a_{cl} \times b_{cl}$) como sendo de $0,4\text{cm}^2$. Esta relação permite apenas uma primeira estimativa para a confecção do sensor. Isto porque a equação (8.4) prevê que o cristal líquido comporte-se como um simples capacitor, e já foi visto nos capítulos anteriores que uma célula de CLN é um circuito mais complexo, e pôde ser representada pelo circuito equivalente da figura (7.4) (*ver capítulo sete*).

Deste modo, o segundo passo no projeto será a utilização do circuito equivalente elétrico da figura (7.4) para um melhor dimensionamento do sensor GB.

8.2.1.2 Simulação elétrica do sensor

Utilizando-se o circuito equivalente para a célula de CLN-E7 obtido no capítulo sete, e os valores para as capacitâncias do vidro da tabela (8.2), construiu-se no programa computacional para simulação de circuitos eletrônicos “Electronics Workbench 5.0c” o circuito equivalente para o sensor de GB. Este circuito é apresentado na figura (8.14).

Através da simulação do circuito da figura (8.14), pôde-se realizar facilmente uma correção nos valores para as capacitâncias do vidro estimadas na tabela (8.2). Os novos valores para as capacitâncias do vidro foram alterados por um fator multiplicativo de três, o que não somente demonstra a eficiência da utilização do circuito equivalente elétrico desenvolvido neste trabalho, como também a facilidade que este proporciona no projeto de sistemas de cristais líquidos através de simulações.

A simulação apresentada na figura (8.14) já encontra-se com os novos valores para as capacitâncias do vidro, corrigidas a partir do circuito equivalente.

Figura (8.14)- Simulação do sensor GB de tensões elétricas. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $70/\sqrt{2}$ RMS (~ 50 volts-rms), a qual está saturando apenas o primeiro detector de cristal líquido com $V \sim 1,66$ volts-rms como desejado

A figura (8.14) mostra a simulação para uma tensão senoidal aplicada de 50 volts-rms. Nestas condições, somente o primeiro detector está habilitado com aproximadamente 1,66 volts-rms, os demais detectores estão desabilitados. As figuras (8.15-a-b) mostram o sensor com 250volts-rms e 500volts-rms, respectivamente.

Figura (8.15-a)- Simulação do sensor GB. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $350/\sqrt{2}$ RMS (~ 250 volts-rms), a qual está saturando os cinco primeiros detectores do sensor

Figura (8.15-b)- Simulação do sensor GB. Pode-se observar uma tensão senoidal aplicada de $707/\sqrt{2}$ RMS (~ 500 volts-rms), a qual está saturando todos os detectores do sensor

8.2.1.3 Confeção do sensor

A terceira e última etapa do projeto é a confecção do sensor de GB. Para a confecção do sensor é necessário primeiramente o desenvolvimento da máscara para o seu “lay-out”. Isto foi feito no software AutoCAD 14.0, e é apresentado na figura (8.16).

Figura (8.16)- Projeto do sensor GB para 500volts utilizando o software AutoCAD 14.0

Pode-se observar na figura (8.16) as três máscaras necessárias para o desenvolvimento do sensor GB. As regiões verde-escuras correspondem à área destinada ao cristal líquido e as regiões verde-claras às áreas destinadas aos eletrodos de SnO_2 . As alturas das barras determinam as capacitâncias no vidro.

Após a montagem do sensor, um refletor foi adicionado ao segundo polarizador (P_2), permitindo que o sensor GB atue no modo reflexivo.

8.2.2 Teste do sensor GB

As figuras (8.17-a-b-c) mostram o sensor GB submetido a tensões elétricas senoidais de 50 volts-rms, 250 volts-rms e 500 volts-rms em 60Hz, respectivamente. Pode-se observar que somente o primeiro detector está habilitado na figura (8.17-a), os cinco primeiros detectores estão habilitados na figura (8.17-b) e todos os detectores estão habilitados na figura (8.17-c), concordando com as simulações apresentadas nas figuras (8.14) e (8.15-a-b).

Figura (8.17)- Teste do sensor GB de tensões elétricas

(a) Tensão aplicada de 50,2volts-rms; (b) Tensão aplicada de 250volts-rms; (c) Tensão aplicada de 506volts-rms

Este sistema sensor, como explicado anteriormente, é menos sensível a variações térmicas, porém deve-se lembrar que os detectores das primeiras escalas de tensões estarão sujeitos a níveis de tensões mais elevadas das que normalmente são submetidas. Em outras palavras, na situação limite, quando o último detector de tensão estiver habilitado, o primeiro detector estará sujeito à maior tensão possível.

Para o sensor projetado, quando este estiver submetido a 500volts-rms, o primeiro detector estará submetido a aproximadamente 17volts-rms. A aplicação de uma tensão elevada, muito além da tensão de Freedericksz (V_{th}) provoca a redução da vida útil de células de cristais líquidos [119], como pode ser visto no gráfico da figura (8.18).

Figura (8.18)- Estimativa do tempo de vida para uma célula de CLN quando submetida a tensões elétricas [119]

O gráfico da figura (8.18) mostra que uma célula de CLN pode ter sua vida útil reduzida em alguns anos se submetida a uma tensão elétrica de aproximadamente quinze vezes a tensão de Freedericksz (V_{th}). A redução no tempo de vida pode tornar-se um inconveniente para o sistema sensor GB, especialmente para aplicações no campo onde exista a necessidade do funcionamento por longos períodos de tempo sem possibilidades de trocas.

Uma alternativa para este inconveniente seria a utilização de algum sistema limitador de tensão. Uma sugestão bastante simples e viável seria a utilização de diodos limitadores zener. Estes diodos poderiam ser encapsulados juntamente com o próprio sensor GB durante o processo de confecção.

Sumariando, os sensores EC e GB desenvolvidos nesta pesquisa mostraram-se viáveis para aplicações em sistemas de altas tensões, pois além das vantagens dos sistemas eletro-ópticos, possuem também a característica de serem não indutivos e de muito baixo custo (aproximadamente \$1,00/cm²).

Entretanto, o sensor GB mostrou-se mais flexível que o EC, pois além de possuir a característica de ser menos dependente da temperatura, o que o torna mais viável para aplicações no campo, este também pode ser utilizado diretamente em baixas tensões como um voltímetro, sem a necessidade de qualquer componente eletrônico, o que o leva a possuir inúmeras aplicações no campo da engenharia.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES

Esta pesquisa mostrou a viabilidade técnica da utilização de células de cristais líquidos nemáticos torcidos (CLNTs) como elementos sensores de tensões elétricas eficazes (RMS), sensores estes denominados de escala de cinza (EC) e de gráfico de barras (GB).

O sensor EC foi desenvolvido para aplicações em altas tensões, e utiliza como filosofia de operação a modulação em amplitude da intensidade da luz polarizada. Este sensor é constituído basicamente por um sistema transmissor-receptor, fibras ópticas multimodo, e uma célula de CLNT-90° composta pelo CLN-E7 operando em contraste positivo no modo transmissivo, e apresentou uma região linear de operação para a transmitância de aproximadamente um volt RMS ($1V_{rms}$) para ondas senoidais.

Este sensor foi totalmente projetado, confeccionado e testado durante esta pesquisa, e apresenta como vantagens operacionais para sistemas de altas tensões a imunidade às interferências eletromagnéticas (EMI); o alto isolamento elétrico proporcionado pela fibra óptica; facilidades de armazenamento, de transporte, de manuseio; e a característica de ser um sistema não indutivo. Também pode-se ressaltar que pelo fato de tanto as fibras ópticas como as células do CLN possuírem uma alta resistência a agentes químicos, sua aplicação também torna-se interessante em ambientes inóspitos.

O inconveniente do sensor EC deve-se à dependência térmica característica dos cristais líquidos, restringindo a sua operação a ambientes com pequenas variações térmicas, ou ambientes climatizados. Como alternativa foi proposta a utilização de CLNs de faixa ampla, desde que esses cristais mantenham o compromisso de conservarem a linearidade da transmitância

necessária para o seu funcionamento. Deve-se ressaltar que a utilização de sistemas eletrônicos para a compensação térmica não foi testada nesta pesquisa.

O sensor GB também foi desenvolvido para aplicações em altas tensões, e tem como filosofia básica de operação a tensão de Freedericksz dos CLNs além, é claro, da modulação em amplitude da intensidade da luz polarizada utilizada pelo sensor EC, ou seja, este sensor é basicamente um detector de níveis de tensões elétricas diferentes, apesar de poder medir as variações entre esses níveis, se desejado.

Este sensor também foi totalmente projetado, confeccionado e testado durante esta pesquisa, e é basicamente constituído por células de CLNT-90° compostas pelo CLN-E7 operando em contraste positivo no modo reflexivo. O sensor GB desenvolvido nesta pesquisa permite a detecção de até quinhentos volts RMS ($500 V_{\text{RMS}}$) escalados em dez níveis de tensões de cinquenta volts RMS ($50 V_{\text{RMS}}$), porém a sua extensão tanto para níveis de tensões mais elevadas quanto para subdivisões menores na escala é perfeitamente possível.

Os sensor GB mostrou-se ainda mais versátil que o EC, pois devido ao fato do seu princípio operacional básico ser a detecção de níveis de tensões elétricas, este é menos sensível à influência térmica. Além disso, esse sensor também pode ser utilizado diretamente em baixas tensões como um voltímetro, sem a necessidade de qualquer componente eletrônico, o que o leva a possuir inúmeras aplicações no campo da engenharia.

Além das vantagens citadas acima, os sensores desenvolvidos EC e GB apresentam as características de possuírem muito baixo custo e utilizarem uma tecnologia nacional.

Também nesta pesquisa, devido à necessidade de se estabelecer parâmetros para o desenvolvimento dos sensores de tensões elétricas, foram estudados e determinados modelos físicos e elétricos que melhor representam o comportamento das células de CLNs.

Estes modelos foram determinados estudando-se três faixas distintas de frequências, ou seja, baixas (10^{-1} Hz a 10 Hz); médias (10 Hz a 10^4 Hz) e altas (10^4 Hz a 10^7 Hz), e permitiram compreender os mecanismos da dispersão dielétrica das células compostas pelo CLN-E7 em alinhamentos homogêneos e homeotrópicos.

Na região de baixas frequências, a dispersão dielétrica pôde ser explicada pelo movimento de longa distância dos portadores de cargas (impurezas iônicas), as quais podem ser bloqueadas nos eletrodos. Nesta região, foi verificado que o comportamento da dispersão dielétrica está intimamente relacionado ao fato da constante de difusão ser maior em uma célula homeotrópica que em uma célula homogênea. Este comportamento pôde então ser representado por um modelo de hopping iônico.

Na região de altas frequências, a dispersão dielétrica pôde ser explicada pelo movimento molecular, onde na célula homogênea as moléculas tendem a girar sobre seu eixo molecular longo e na célula homeotrópica, sobre seu eixo molecular curto. Isto implica em uma relaxação rápida e baixas perdas no alinhamento homogêneo, e em uma relaxação lenta e altas perdas no alinhamento homeotrópico. Nesta região, foi verificado que o comportamento da dispersão dielétrica está intimamente relacionado ao fato do momento de dipolo permanente resultante entre as moléculas não estar alinhado aos seus eixos longos moleculares. Este comportamento pôde então ser representado por uma equação de Cole-Cole, onde o parâmetro α é função do ângulo de inclinação θ (ângulo este formado entre o eixo longo molecular (eixo longitudinal (φ)) e a direção macroscópica $\hat{n}$).

Na região de médias frequências, onde o CLN pode ser representado por um simples circuito RC-paralelo, pôde-se determinar uma equação física empírica que permite modelar o comportamento da permissividade dielétrica do CLN-E7 quando submetido à variação de tensões elétricas. Esta equação mostrou que quanto maior for o ângulo de torção (ϕ), maior será a tensão de

Freedericksz e mais rápido a permissividade paralela ($\epsilon'_{\parallel}$) será alcançada. Esta equação também mostrou que quanto maior a relação entre as constantes elásticas k_{33}/k_{11} , mais lentamente a permissividade paralela ($\epsilon'_{\parallel}$) será alcançada.

Ainda com relação à dispersão dielétrica em células de CLNs, pôde-se também verificar que a célula composta pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA, apresentou um comportamento de polarização interfacial. Esta polarização interfacial pôde ser modelada através de um simples circuito de Maxwell-Wagner, indicando que mesmo o PVA apresentando um comportamento de hopping, este comportamento não parece ocorrer quando o PVA é utilizado como camadas de alinhamento nas células de CLNs.

Estudando-se a influência dos eletrodos nas células compostas pelo CLN-E7, pôde-se verificar que as resistências de pistas dos eletrodos de SnO_2 exercem, na região de altas frequências, forte influência no comportamento da permissividade dielétrica complexa, e que esta influência é diretamente proporcional às áreas utilizadas nas células dos CLNs. Realizando-se também uma análise temporal nas células compostas por eletrodos de SnO_2 , verificou-se que estes reagem substancialmente com o CLN-E7, difundindo impurezas dentro dele. O processo também ocorre quando o CLN-E7 é colocado em contato com eletrodos de ouro, porém em escala bem menor.

Uma outra importante contribuição desta pesquisa, diz respeito à obtenção de circuitos elétricos equivalentes que representam as células compostas pelo CLN-E7 e pelas camadas de alinhamento de PVA em uma ampla faixa de frequências (10^{-1} Hz a 10^7 Hz). Esses modelos mostraram-se uma ferramenta importante a ser aplicada na otimização de processos de fabricação e no desenvolvimento de dispositivos utilizados na confecção de mostradores de informação (LCDs). Nesta pesquisa, estes circuitos equivalentes foram utilizados em programas computacionais de simulação de circuitos elétricos, e puderam auxiliar sobremaneira na etapa de projeto dos sensores GB.

Durante o estudo realizado nesta pesquisa algumas propriedades físicas escalares e não escalares dos cristais líquidos nemáticos e do PVA puderam ser determinadas, a saber: as constantes dielétricas estáticas, as constantes de difusão, a concentração de impurezas iônicas, a energia de ativação e as condutividades elétricas.

Como contribuição final desta pesquisa, também pode-se citar o aprendizado obtido na metodologia de medidas e no desenvolvimento de novos processos através da confecção de células especiais de CLNs, processos que possibilitam a otimização de projetos futuros.

Pode-se resumir, portanto, que esta pesquisa possibilitou um considerável avanço no entendimento das propriedades físicas dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos nemáticos, bem como, na sua aplicação como sensores de tensões elétricas.

Como extensão desta pesquisa, alguns trabalhos futuros podem ser citados, a saber:

- Complementar o modelo elétrico dos cristais líquidos nemáticos com o modelo óptico;
- Desenvolver sensores GB em células plásticas utilizando a tecnologia dos cristais líquidos dispersos em polímeros (PDLC);
- Implementar o sensor EC para o monitoramento de altas tensões em sistemas trifásicos;
- Implementar o sensor GB, acoplado a isoladores em sistemas de altas tensões, como um mostrador de grande escala para tensões elétricas RMS.

ANEXO I

I. A natureza dos materiais dielétricos - conceitos e definições

Um dielétrico é um material que, na presença de um campo elétrico, pode ser visto como um arranjo microscópico de dipolos elétricos. Estes dipolos são constituídos por duas cargas elétricas de sinais contrários, separadas por uma distância 'r', ligadas entre si por forças atômicas e moleculares cujos centros de carga não coincidem. Também são chamados de “cargas ligadas” ou “cargas de polarização”, em oposição às cargas livres que contribuem para a condução, como mostra a figura (I.1)

Figura (I.1) - Mecanismo de polarização dielétrica

Quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico, os componentes positivos e negativos dos dipolos adjacentes cancelam-se, como mostra a região envolvida pela linha tracejada da figura (I.1). Entretanto, as cargas positivas na superfície mais próxima da placa negativa do capacitor e as cargas negativas na superfície mais próxima da placa positiva do capacitor não se cancelam totalmente, e o campo elétrico interno diminui de intensidade. Deste modo, é como se o dielétrico criasse um campo elétrico em sentido oposto ao do campo elétrico criado pelas cargas das placas.

Entretanto, se a diferença de potencial entre as placas for mantida constante e a distância entre elas não mudar, o campo elétrico resultante deverá permanecer inalterado. Como este mesmo campo tende a diminuir com a presença do dielétrico, para compensar esse fato e garantir que o campo elétrico resultante se mantenha constante, a quantidade de cargas (Q) nas placas deve aumentar, elevando a capacitância (C) do dielétrico:

$$\uparrow C = \frac{\uparrow Q}{V} \quad (I.1)$$

A capacitância (C) pode ser expressa como função do fluxo de linhas de campo (ψ) por:

$$C = \frac{\psi}{V_{ab}} = \frac{\oint_A \vec{D} \cdot d\vec{s}}{-\int_b^a \vec{E} \cdot d\vec{l}} \quad (I.2)$$

onde para um capacitor de placas paralelas e sendo $\vec{D} = k\vec{E}$ (I.3), onde k é a permissividade dielétrica absoluta, tem-se:

$$C = \frac{D}{E} \frac{A}{d} = k \frac{A}{d} \quad (I.4)$$

Deste modo, todos os dielétricos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, de natureza cristalina ou não cristalina, possuem uma característica em comum, a capacidade intrínseca de armazenar energia elétrica através do deslocamento de suas cargas, ou seja, a sua polarização. Esta polarização é quantificada como o momento de dipolo por unidade de volume, e é representada pelo vetor polarização $\vec{P}$, como sendo:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_o \vec{E} \quad (I.5)$$

onde ϵ_o é a permissividade dielétrica no vácuo.

Substituindo (I.3) em (I.5), vem que a polarização dielétrica do ponto de vista macroscópico pode ser vista como:

$$\vec{P} = (k - \varepsilon_o) \vec{E} \quad (I.6)$$

No entanto, a polarização também pode ser representada do ponto de vista microscópico como:

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad (I.7)$$

onde N é a concentração, ou número de dipolos por unidade de volume, $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo elementar e é proporcional à intensidade do campo elétrico local ($\vec{E}'$).

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}' \quad (I.8)$$

O fator de proporcionalidade, α , chamado polarizabilidade, mede o momento de dipolo médio por unidade de intensidade de campo.

Portanto, de (I.6), (I.7) e (I.8), tem-se a relação entre a visão macroscópica e microscópica de um dielétrico:

$$\vec{P} = \underbrace{(k - \varepsilon_o) \vec{E}}_{\text{macroscópica}} = \underbrace{N \alpha \vec{E}'}_{\text{microscópica}} \quad (I.9)$$

Dividindo ambos os lados da relação (I.9) por ε_o , tem-se:

$$\vec{E} = \frac{N \alpha}{(\varepsilon - 1) \varepsilon_o} \vec{E}' \quad (I.10)$$

onde $\varepsilon = \frac{k}{\varepsilon_o}$ é a permissividade dielétrica relativa.

A relação mais simples entre polarizabilidade e permissividade dielétrica é obtida quando o campo local, $\vec{E}'$, tem o mesmo valor que o campo aplicado, $\vec{E}$, o que somente é válido no caso de gases diluídos (baixa pressão).

Na fase condensada dos cristais líquidos, o campo local, $\vec{E}'$, não tem o mesmo valor que o campo aplicado, $\vec{E}$. Nas equações de MAIER e MEIER (2.4 e 2.5) apresentadas no capítulo dois, a relação entre os módulos do campo local e o campo aplicado corresponde ao campo local de ONSAGER, dado por

$$\frac{\varepsilon'_s (\varepsilon'_\infty + 2\varepsilon_o)^2}{3\varepsilon_o^2 (2\varepsilon'_s + \varepsilon_o)} [80].$$

Já o fator de proporcionalidade depende da interação entre as cargas do dielétrico, e pode ser representado de uma forma geral por:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o + \alpha_i + \alpha_c \quad (\text{I.11})$$

onde:

α_e = Polarizabilidade eletrônica;

α_a = Polarizabilidade atômica;

α_o = Polarizabilidade orientacional;

α_i = Polarizabilidade interfacial;

α_c = Polarizabilidade cargas espaciais;

- *Polarizabilidade eletrônica* (α_e): É encontrada em todos os materiais dielétricos e somente existe na presença de um campo elétrico. Esta pode ser induzida com maior ou menor intensidade em todos os átomos, resultando no deslocamento da nuvem de elétrons carregada negativamente em relação ao núcleo positivo do átomo por um campo elétrico, dando origem ao primeiro tipo de momento de dipolo induzido (μ_i), como mostra a figura (I.2).

Figura (I.2)- Polarizabilidade eletrônica

- *Polarizabilidade atômica* (α_a): Quando átomos de diferentes tipos formam moléculas, eles normalmente não dividem seus elétrons simetricamente, e as nuvens de elétrons são deslocadas excentricamente na direção dos átomos de ligações mais fortes. Nestas condições, os átomos adquirem cargas de polaridades opostas, e um campo elétrico externo atuando nessa rede de cargas tenderá a mudar a posição de equilíbrio destes átomos entre si. Com o deslocamento destes átomos carregados ou grupos de átomos, com respeito uns aos outros, um segundo tipo de momento de dipolo induzido (μ_i) é criado, como mostra a figura (I.3).

Figura (I.3)- Polarizabilidade atômica

- *Polarizabilidade orientacional* (α_o): Além da polarização atômica, a distribuição assimétrica de cargas entre as partes opostas de uma molécula dá origem a momentos de dipolos permanentes (μ_p), os quais existem mesmo na ausência de um campo elétrico. Estes momentos de dipolos permanentes experimentam um torque quando submetidos a um campo elétrico e tendem a se orientarem na direção desse campo aplicado, como mostra a figura (I.4).

Figura (I.4)- Polarizabilidade orientacional

- *Polarização interfacial* (α_i) ou *de cargas-espaciais* (α_c): Os três mecanismos de polarização descritos acima (α_e , α_a e α_o), originam-se basicamente de cargas conectadas aos átomos, às moléculas ou às estruturas de sólidos e líquidos. Além destas, normalmente existem portadores de cargas que podem deslocar-se por pequenas distâncias através do dielétrico. Quando tais portadores são impedidos de se movimentarem, por ficarem presos no material ou nas interfaces, ou por não poderem ser livremente descarregados ou substituídos nos eletrodos, resultam cargas espaciais que podem provocar distorções no campo elétrico resultante no interior do material. Tais distorções aparecem para um observador externo como um aumento na capacitância da amostra e podem não ser distinguidas de um aumento real na permissividade elétrica. A figura (I.5) ilustra um exemplo de polarizabilidade de cargas espaciais .

Figura (I.5)- Polarizabilidade de cargas espaciais

A polarizabilidade total de um dado dielétrico, será uma composição das polarizabilidades acima citadas, onde pode ocorrer a predominância ou a ausência de uma delas. Estas polarizabilidades são dependentes da frequência aplicada, e apresentam comportamento ressonante ou de relaxação, como pode ser observado na figura (I.6) [56].

Figura (I.6)- Variação com a frequência da parte real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade de um dielétrico hipotético com quatro mecanismos de polarização [56]

O gráfico da figura (I.6) além de mostrar a dependência da permissividade dielétrica relativa com a frequência, também mostra a dependência do fator de perdas dielétricas originado pelo deslocamento dos dipolos elétricos. Este tratamento dá origem à permissividade dielétrica complexa, a qual é formalizada a seguir.

1.1 Permissividade complexa

Um capacitor, conectado a uma fonte de tensão senoidal $V = V_0 e^{j\omega t}$ de frequência angular $\omega = 2\pi f$, armazena, quando seu dielétrico é o vácuo, uma carga $Q = C_0 V$ em fase com a tensão aplicada, onde C_0 é a capacitância no vácuo.

A corrente que flui pelo capacitor pode ser calculada por:

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V = I_0 e^{j(\omega t + \pi/2)} \quad (\text{I.12})$$

e está defasada de 90° em relação à tensão aplicada. Esta corrente é chamada corrente de indução ou deslocamento não-dissipativo.

Quando o espaço entre os eletrodos é preenchido com um material isolante ideal e não polar, surge uma nova capacitância dada por:

$$C = C_0 \frac{k}{\varepsilon_0} = C_0 \varepsilon \quad (\text{I.13})$$

onde k e ε_0 são as permissividades absoluta e do vácuo, respectivamente, e a razão ε é a permissividade dielétrica relativa do material. A nova corrente é dada por:

$$I'_c = \frac{dQ'}{dt} = j\omega C V = k I_c \quad (\text{I.14})$$

e será maior que a do vácuo, mas ainda 90° fora de fase com a tensão aplicada.

Agora, se o material for trocado por um levemente condutivo ou polar, ou ambos, o capacitor não será mais ideal e a corrente não estará mais defasada de exatamente 90° . Neste caso aparecerá, além da componente da corrente de carga I_c , uma componente de corrente de perdas I_l , dada por:

$$I_l = GV \quad (\text{I.15})$$

em fase com a tensão, onde G é a condutância do dielétrico. A corrente total fluindo através do dielétrico agora será:

$$I = I_l + I_c = (G + j\omega C)V \quad (\text{I.16})$$

Se G é a condutância pura devido às cargas livres, $G = \sigma A/d$, e $C = k A/d$, a densidade de corrente, $\vec{J}$, será:

$$\vec{J} = (\sigma + j\omega k)\vec{E} \quad (\text{I.17})$$

O termo $j\omega k\vec{E}$ é a densidade de corrente de deslocamento, e o termo $\sigma\vec{E}$ é a densidade de corrente de condução.

Da equação (I.17), tem-se a condutividade complexa $\vec{J} = \sigma^* \vec{E}$, onde:

$$\sigma^* = \sigma + j\omega k \quad (\text{I.18})$$

ou a permissividade complexa (k^*), definida a partir de $\vec{J} = j\omega k^* \vec{E}$, e da equação (I.18), como sendo:

$$k^* = \frac{\sigma^*}{j\omega} = k - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{I.19})$$

Poder-se-ia concluir então prematuramente que o material dielétrico não ideal corresponde em seu comportamento elétrico a um capacitor em paralelo com um resistor (circuito RC-paralelo).

Porém, a resposta em frequência do circuito RC-paralelo, que pode ser expressa pela razão entre a corrente de perdas e a corrente de carga, isto é, pelo fator de dissipação ou pela tangente de perdas, $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{I_l}{I_c} = \frac{1}{\omega RC} \quad (\text{I.20})$$

pode não estar totalmente de acordo com o que é observado experimentalmente no dielétrico [57].

Isto se deve simplesmente ao fato que o termo responsável pelas perdas não precisa ser necessariamente somente devido às cargas livres, mas pode

também ser devido às cargas ligadas. Neste caso a condutividade, σ , é intrinsecamente uma quantidade complexa, em que tanto a componente real quanto a componente imaginária dependem da frequência.

Para representar este comportamento mais geral, introduz-se os conceitos de permissividade ($k^*(\omega)$) ou condutividade ($\sigma^*(\omega)$) complexas.

$$k^*(\omega) = k'(\omega) - jk''(\omega) \quad (I.21)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) \quad (I.22)$$

Para determinar $k^*(\omega)$ em um dielétrico qualquer, define-se uma impedância, $z^*(\omega) = z'(\omega) + jz''(\omega)$, na sua forma mais geral, onde o termo real representa qualquer processo de perdas de energia, e a parte imaginária, qualquer processo de conservação de energia. Calculando-se a admitância, tem-se:

$$Y = \frac{z'(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2} - j \frac{z''(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2} \quad (I.23)$$

A admitância em um capacitor é dada por $Y = j\omega\epsilon C_0$, onde introduzindo-se a permissividade complexa (I.21), tem-se:

$$Y = (\epsilon''(\omega) + j\epsilon'(\omega))\omega C_0 \quad (I.24)$$

Agora, de (I.23) e (I.24), têm-se:

$$\epsilon'(\omega) = -\left(\frac{z''(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2}\right) \frac{1}{\omega C_0} \quad (I.25)$$

$$\epsilon''(\omega) = \left(\frac{z'(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2}\right) \frac{1}{\omega C_0} \quad (I.26)$$

A admitância $Y = \sigma \frac{A}{d}$ também pode ser explicitada em termos da condutividade complexa (I.22), obtendo-se:

$$Y = (\sigma' - j\sigma'') \frac{A}{d} \quad (I.27)$$

De (I.23) e (I.27), têm-se:

$$\sigma'(\omega) = \left(\frac{z'(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2} \right) \frac{A}{d} \quad (I.28)$$

$$\sigma''(\omega) = - \left(\frac{z''(\omega)}{(z'(\omega))^2 + (z''(\omega))^2} \right) \frac{A}{d} \quad (I.29)$$

De (I.26) e (I.28), vem:

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \omega \quad (I.30)$$

De (I.25) e (I.29), vem:

$$\sigma''(\omega) = -\varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \omega \quad (I.31)$$

Na área de dielétricos prefere-se representar um material pela permissividade $\varepsilon^*(\omega)$, enquanto que na área dos semicondutores, pela condutividade $\sigma^*(\omega)$. Estas duas quantidades estão relacionadas de uma maneira mais geral substituindo (I.30) e (I.31) em $\sigma^*(\omega)$, de onde vem:

$$\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega)}{j\omega} \quad (I.32)$$

A representação dos dielétricos em termos de $\varepsilon^*(\omega)$ é conveniente sempre que a condutividade devido às cargas livres, chamada σ'_{DC} , não contribuir significativamente para as $\varepsilon''(\omega)$. Quando esta condutividade for apreciável, deve-se proceder uma compensação das $\varepsilon''(\omega)$, como segue:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega) - \sigma'_{DC}}{j\omega} \quad (I.33)$$

O mesmo procedimento deve ser feito quando a permissividade infinita, chamada ε'_{∞} , for apreciável e os dados forem representados em termos de $\sigma^*(\omega)$, como segue:

$$\sigma^*(\omega) = (\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon'_{\infty}) j\omega \quad (I.34)$$

A influência da σ'_{DC} e da ϵ'_{∞} pode ser visualizada facilmente através de um diagrama de Argrand, ou seja, a representação gráfica de um número complexo com o componente real no eixo x e o componente imaginário no eixo y .

Esta representação é apresentada na figura (I.7) para um dielétrico qualquer [58].

Figura (I.7) - Diagramas da permissividade complexa (ϵ' versus ϵ'') e condutividade complexa (σ' versus σ'') sem e com a influência de ϵ'_{∞} e σ'_{DC} [58]

ANEXO II

II. Equação para a condutividade estática (σ'_s)

A equação (4.43) mostra o comportamento das perdas dielétricas $\varepsilon''(\omega)$, obtidas para o movimento de longas distâncias de portadores de cargas entre eletrodos.

$$\varepsilon''\varepsilon_0 \equiv \left(\frac{8q^2n_c d^2}{\pi^4 k_B T}\right) \left[\left(\frac{z}{1+z^2}\right) + \left(\frac{z/9}{9^2+z^2}\right) + \left(\frac{z/25}{25^2+z^2}\right) + \left(\frac{z/49}{49^2+z^2}\right) + \dots \right] \text{ onde: } z = \left(\frac{2d^2}{\pi D}\right)f \quad (4.43)$$

Sabe-se que $\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega)\varepsilon_0\omega$ (I.30 - ver anexo I), onde $\omega = 2\pi f$

Determinando $\sigma'(\omega)$ a partir das equações (I.30) e (4.43), tem-se:

$$\sigma'(\omega) \equiv \left(\frac{16q^2n_c d^2}{\pi^3 k_B T}\right) \left[\left(\frac{1}{\frac{1}{Bf^2} + B^2}\right) + \left(\frac{1}{\frac{9}{Bf^2} + 9B}\right) + \left(\frac{1}{\frac{25}{Bf^2} + 25B}\right) + \left(\frac{1}{\frac{49}{Bf^2} + 49B}\right) + \dots \right] \text{ onde } B = \left(\frac{2d^2}{\pi D}\right)$$

Para obter o limite estático de $\sigma'(\omega)$, faz-se $f \rightarrow \infty$, e rearranjando, tem-se:

$$\sigma'_s \equiv \left(\frac{8n_c q^2 D}{\pi^2 k_B T}\right) \left[1 + \left(\frac{1}{3^2}\right) + \left(\frac{1}{5^2}\right) + \left(\frac{1}{7^2}\right) + \dots \right] \quad (\text{II.1})$$

A série $\left[1 + \left(\frac{1}{3^2}\right) + \left(\frac{1}{5^2}\right) + \left(\frac{1}{7^2}\right) + \dots\right]$ pode ser expressa por:

$$B_n \equiv \left(\frac{2(2n)!}{(2^{2n}-1)\pi^{2n}}\right) \left[1 + \left(\frac{1}{3^{2n}}\right) + \left(\frac{1}{5^{2n}}\right) + \left(\frac{1}{7^{2n}}\right) + \dots\right], \text{ onde } B_n \text{ corresponde aos}$$

números de Bernoulli.

Para $n=1$, tem-se que $\left[1 + \left(\frac{1}{3^{2n}}\right) + \left(\frac{1}{5^{2n}}\right) + \left(\frac{1}{7^{2n}}\right) + \dots\right] \equiv B_1\left(\frac{3\pi^2}{4}\right)$, onde o primeiro número de Bernoulli corresponde a $B_1=1/6$. Desta forma, a equação (II.1) torna-se:

$$\sigma'_s \equiv \frac{n_c q^2 D}{k_B T} \quad (\text{II.2})$$

ANEXO III

III. Determinação da admitância para um capacitor de duas camadas

No anexo dois, foi apresentada uma rápida discussão sobre os quatro mecanismos de polarização, a saber: eletrônica, atômica, orientacional e polarização por cargas espaciais e interfaciais. Os três primeiros têm em comum serem causados pelo deslocamento ou orientação dos portadores de cargas ligadas. O último, polarização por cargas espaciais ou interfaciais, é produzido por portadores de cargas viajantes, ou seja, cargas não ligadas. Quando as cargas são ligadas, os átomos e as moléculas encontram-se sobre a influência de um campo local, que corresponde essencialmente no campo aplicado modulado pela polarização ao seu redor. Para cargas viajantes entra em jogo uma distorção do campo em larga escala, causado pelo acúmulo de cargas no volume (cargas espaciais) ou na interface (cargas interfaciais) dos dielétricos.

III.1 Análise teórica da polarização interfacial de Maxwell-Wagner

O comportamento clássico da polarização interfacial é dado pelo capacitor de duas camadas de Maxwell-Wagner da figura (III.1). O dielétrico consiste de dois pratos paralelos de materiais (1) e (2), caracterizados pelas permissividades, condutividades e espessuras (ϵ'_1 , σ'_1 e d_1) e (ϵ'_2 , σ'_2 e d_2), respectivamente.

Figura (III.1) – Capacitor de duas camadas

Quando um campo *DC* é aplicado, a distribuição inicial do campo corresponde à condição eletrostática da densidade de fluxo constante,

$$D_1 = D_2 \quad \text{ou} \quad \frac{E_1}{E_2} = \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1}, \quad (\text{III.1})$$

desde que a distribuição siga a condição de corrente única,

$$\vec{J}_1 = \vec{J}_2 \quad \text{ou} \quad \frac{E_1}{E_2} = \frac{\sigma'_2}{\sigma'_1} \quad (\text{III.2})$$

O transiente que liga o estado inicial ao final pode ser derivado do circuito equivalente da figura (III.2).

Figura (III.2) – Circuito equivalente representando as duas camadas de alinhamento

Aplicando a lei de Kirchhoff para as correntes (LKC), tem-se:

$$\frac{v_1}{R_1} + C_1 \frac{dv_1}{dt} - \frac{v_2}{R_2} - C_2 \frac{dv_2}{dt} = 0, \text{ visto que } V = v_1 + v_2, \text{ substituindo para } v_1, \text{ vem:}$$

$$\frac{v_1}{R_1} + C_1 \frac{dv_1}{dt} + \frac{(V - v_1)}{R_2} + C_2 \frac{d(V - v_1)}{dt} = 0, \text{ derivando, rearranjando e empregando o}$$

operador $D = \frac{d}{dt}$, tem-se a equação diferencial linear de primeira ordem:

$$\left(D + \frac{(R_1 + R_2)}{(R_1 R_2)(C_1 + C_2)} \right) v_1 = - \frac{V}{(C_1 + C_2) R_2} \quad (\text{III.3})$$

A solução da equação diferencial acima é composta de duas partes, a função complementar e a solução particular. Para as equações na análise de circuitos, a função complementar sempre tende a zero em um período de tempo relativamente curto e constitui a parte transitória da solução. A solução particular é a resposta em estado estacionário.

Genericamente, para uma equação diferencial linear de primeira ordem do tipo $(D - a)y = R$, a solução completa será dada por:

$$y = y_c + y_p = ce^{\alpha x} + e^{\alpha x} \int ce^{-\alpha x} R dx \quad (\text{III.4})$$

onde c é uma constante arbitrária, determinada com o conhecimento das condições iniciais. Pela equação (III.4), a solução de (III.3) é:

$$v_1 = ce^{-\left(\frac{R_1+R_2}{R_1R_2(C_1+C_2)}\right)t} + \frac{R_1}{(C_1+C_2)}V \quad (\text{III.5})$$

Para determinar c , faz-se $t=0$ em (III.5) e substitui-se v_1 pela tensão inicial v_0 . Essa tensão inicial é a tensão imediatamente após o fechamento do interruptor. Portanto tem-se que $c = -\frac{R_1}{(R_1+R_2)}V$, substituindo em (III.5), vem:

$$v_1 = \frac{R_1}{(R_1+R_2)}V \left(1 - e^{-\left(\frac{R_1+R_2}{R_1R_2(C_1+C_2)}\right)t}\right) \quad (\text{III.6})$$

A constante de tempo de uma equação, tal como (III.6), é o tempo necessário para o expoente de “e” tornar-se igual a um, portanto:

$$\tau = \frac{R_1R_2(C_1+C_2)}{R_1+R_2} \quad (\text{III.7})$$

A solução de estado permanente, quando uma tensão alternada AC ($v = v_0 e^{j\omega t}$) é aplicada, pode ser derivada da admitância do circuito da figura (III.2).

$$Y = \frac{I}{V} = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} \quad (\text{III.8})$$

Para o PVA, tem-se que a admitância será dada por: $y_1 = \frac{1}{R_1} + j\omega C_1$

Para o C.L, tem-se que a admitância será dada por: $y_2 = \frac{1}{R_2} + j\omega C_2$

Calculando a admitância resultante, tem-se:

$$y_{eq.} = \left[\frac{\frac{1}{R_1 R_2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \omega^2 \left(\frac{C_1^2}{R_2} + \frac{C_2^2}{R_1} \right)}{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \right] + j\omega \left[\frac{\frac{C_2}{R_1^2} + \frac{C_1}{R_2^2} + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \right] \quad (\text{III.9})$$

ANEXO IV

IV. Descrição do efeito NT

IV.1 Luz e polarizadores

A luz pode ser representada como uma onda eletromagnética transversa constituída de campos elétricos e magnéticos oscilantes e perpendiculares entre si.

A figura (IV.1-a) mostra o campo elétrico no plano xy e o campo magnético no plano xz . A figura (IV.1-b) mostra o comportamento oscilatório do vetor campo elétrico.

Figura (IV.1)- (a) Caráter vetorial e (b) ondulatório da luz

A luz branca ordinária é constituída de ondas que oscilam em todas as direções. Já uma luz linearmente polarizada contém ondas oscilando apenas em um plano específico.

Um polarizador é um material que propicia a passagem de luz polarizada, com um ângulo específico de vibração. Se dois polarizadores (P_1 e P_2) são arranjados em série para que seus eixos ópticos estejam em paralelo, a luz passará através de ambos. Contudo, se os eixos são arranjados cruzados de 90 graus, a luz polarizada pelo primeiro polarizador será totalmente bloqueada pelo segundo polarizador. Este efeito é demonstrado na figura (IV-2-a-b). Para ângulos intermediários entre 0° e 90° , a luz que consegue transpor o material tem sua intensidade variando de um máximo até o total bloqueio.

Figura (IV.2)-(a) Luz através de polarizadores paralelos (b) através de polarizadores cruzados

IV.2 Polarização da luz

Considere duas ondas de luz, uma polarizada no plano yz e a outra, no plano xy . Se as ondas atingem seus pontos de máximo e mínimo ao mesmo tempo, ou seja, elas estão em fase, a soma de seus vetores conduz a uma onda polarizada linearmente a 45 graus. Similarmente, se as duas ondas estão defasadas de 180 graus, o resultado é uma onda polarizada de 45 graus em sentido oposto. Como mostram as figuras (IV-3-a-b).

Figura (IV.3)- (a) Luz polarizada linearmente a 45 graus (b) (-45) graus

Se as duas ondas estiverem noventa graus defasadas, uma em um extremo e a outra em zero, a onda resultante estará circularmente polarizada. Como efeito, o vetor campo elétrico resultante da soma dos componentes girará ao redor da origem quando a onda estiver propagando-se. Da mesma forma que na polarização linear, diz-se que a luz está circularmente polarizada à direita ou à esquerda, dependendo do sentido que o vetor campo elétrico descreve a sua trajetória. A figura (IV-4) mostra a soma dos vetores do campo elétrico para ondas circularmente polarizadas à direita.

Figura (IV.4)- Luz polarizada circularmente à direita

Para o caso mais geral, quando a diferença de fase é um ângulo arbitrário, o vetor campo elétrico resultante forma o traçado externo de uma elipse, e a polarização é chamada elíptica.

IV.3 Birrefringência em cristais líquidos nemáticos

Mostrou-se que quando dois polarizadores cruzados são colocados em série, a luz que passa através do primeiro polarizador é bloqueada pelo segundo polarizador. Porém, quando um CLN é colocado entre dois polarizadores cruzados, regiões de brilho aparecem no campo de visão. Estas regiões devem-se à natureza anisotrópica dos cristais líquidos nemáticos.

Esta anisotropia deve-se essencialmente à estrutura das moléculas (ver capítulo dois (item 2.2.2.2)) e ao tipo de interação entre as mesmas, as quais favorecem uma orientação em que o eixo maior das moléculas, dentro de um pequeno volume, alinha-se aproximadamente ao longo de uma direção preferencial, designada pelo vetor $\hat{n}$. A esta direção de orientação $\hat{n}$ associa-se ao eixo do cristal uniaxial.

Incidindo-se luz polarizada sobre o CLN, os caminhos ópticos percorridos por esta, na direção do eixo (raio extraordinário) e perpendicular a esta direção (raio ordinário) serão diferentes, como pode-se observar na figura (IV-5). As ondas emergentes provenientes das duas direções apresentarão uma diferença de fase δ , e a onda resultante será produto da interferência das duas, dando origem nos CLNs à luz polarizada elipticamente, ou seja, o cristal líquido nemático é um material birrefringente.

Figura (IV.5)- Relação entre os eixos ópticos do cristal líquido nemático

Da teoria dos cristais uniaxiais, fazendo uso de polarizadores cruzados obtém-se uma relação entre a diferença de fase δ e a intensidade da luz (I_1) emergente do CLN [116].

$$I_t = I_{i0} \left[\sin^2(2\psi_i) \cdot \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \right] \quad (\text{IV.1})$$

onde ψ_i é o ângulo entre a direção de polarização da luz incidente e a direção do raio extraordinário, e δ é dado por:

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \Delta n \cdot d \quad (\text{IV.2})$$

onde λ é o comprimento de onda da luz, d é a espessura da célula, e n_0 e n_e , os índices de refração associados às direções ordinária e extraordinária, respectivamente.

Para os CLNs, três tipos básicos de alinhamentos podem ser desenvolvidos: homeotrópico (paralelo), homogêneo (perpendicular) e torcido. O alinhamento homeotrópico necessita de CLNs com anisotropia dielétrica negativa, enquanto que os alinhamentos homogêneo e torcido, de anisotropia dielétrica positiva.

IV.4 Óptica de uma célula de CLNT-90°

Em um alinhamento NT, os substratos são tratados de modo que as moléculas alinhem-se paralelamente à sua superfície, sendo esses substratos montados de forma que haja uma torção no diretor do CLN. A configuração para uma célula NT-90° é apresentada na figura (IV-6).

Figura (IV.6)- Mostrador de CLNT-90° em contraste positivo

Quando uma luz não polarizada entra na célula da figura (IV-6), esta se torna linearmente polarizada devido à presença do primeiro polarizador. Esta luz

viajando agora através da célula torcida tem o seu plano de polarização torcido seguindo o diretor do CLN devido à atividade óptica molecular [82,120], ou seja, em uma célula NT-90° o plano de polarização da luz incidente seguirá a torção do diretor do cristal líquido, como pode ser visto na figura (IV-7).

Figura (IV.7)- Luz linearmente polarizada acompanhando o diretor em uma célula NT-90°

Entretanto, para que a luz acompanhe o diretor do cristal líquido como mostra a figura (IV.7), a condição de Mauguin tem de ser satisfeita, isto é, $d \cdot \Delta n \gg \lambda$ [115].

IV.5 Funcionamento eletro-óptico de uma célula de CLNT-90°

Desde que a condição de Mauguin seja satisfeita em uma célula NT-90°, a luz será bloqueada no segundo polarizador (estado escuro). Entretanto, quando esta célula é submetida a uma tensão elétrica, as moléculas são forçadas a inclinar-se na direção do campo devido à sua anisotropia dielétrica, como mostra a figura (IV-8), e a luz poderá passar através do segundo polarizador (estado claro).

Figura (IV.8)- Célula de CLNT-90°, em contraste positivo, submetida a uma tensão elétrica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHWAB, A. J.; "High-voltage measurement techniques", MIT-Press, 1972
- [2] BLOWDER, G. W.; "Measurement in high-voltage test circuits", Pergamon Press, 1973
- [3] BAPTIDANOV, L. and TARASOV, T., "Power stations and substations", Peace Publishers Moscow, 1975
- [4] COPEL - Companhia Paranaense de Energia; "Operação de Linhas e Redes", n.027
- [5] GIOZZA, F.W.;CONFORTI,E.; WALDMAN,H.; "FIBRAS ÓPTICAS-tecnologia e projetos de sistemas ", Makron Books/McGraw-Hill, 1991
- [6] HEBNER, R. E.; MALEWSKI, R. and CASSIDY, E. C.; "Optical methods of electrical measurement at high voltage levels", Proceedings of the IEEE, v.65, n.11, 1977
- [7] HEBNER, R. E.; "Electro-Optical Measurement Techniques", Electrosystems Division, National Bureau of Standards, USA, p.5-24, 1985
- [8] ROGERS, A.J.; "Optical methods for measurement of voltage and current on power systems", Optics and Laser Technology, p.273-282, 1977
- [9] PATRICK, G.J.F. and LAGNESE, J.E.; "Determination of kerr cell parameters with comparative digitized measurements", International Symposium on Digital Techniques in High-Voltage Measurements", Toronto, Canada, 1991
- [10] MUROOKA, Y. and NAKANO, T.; "High-sensitive Pockels field sensor with a dielectric mirror", Rev. Sci. Instrum., v.65, p.2351-2355, 1994
- [11] MUROOKA, Y. and NAKANO, T., TAKAHASHI, Y. and KAWAKAMI, T.; "Modified Pockels sensor for electric-field measurements", in IEE Proc.- Sci. Meas. Technol., v.141, n.6, p.481-485, 1994

- [12] GIOZZA, F. W.; CONFORTI, E. and WALDMAN, H.; "Fibras ópticas – Tecnologia e projetos de sistemas", Mackron Books/McGraw-Hill, 1991
- [13] DAY, G. W.; DEETER, M. N.; ROSE, A. H., AND ROCHFORD, K.B; "Faraday effect sensor for magnetic field and electric current" SPIE Interferometry, Warsaw, Poland; p.16-20, 1994
- [14] PAPP, A. and HARMS, H.; "Magneto optical current transformer", App. Opt., v.19, n.22, p.3729-745, 1980.
- [15] SMITH A. M.; "Polarization and magnetooptic properties of single- modo optical fiber", Appl. Opt. , v.17, p.52-56, 1978
- [16] EDWARDS, H. O.; KEDRGEJEWSKI, K P.; LAMING, R. l. and PAYNE, D.; "Optimal design of optical fibers for electric current measurement", Appl. Opt., v.28, p.1977-1979, 1989
- [17] DEETER,M.N., ROSE, A.H., DAY,G.W. and SAMUELSON, S.; "Sensitivity limits to ferromagnetic Faraday effect magnetic field sensor", J.Appl. Phys, v. 70, p.6407-6409, 1991
- [18] CLARK,G.L.; "Dielectric properties of nitrobenzene in the region of anomalous dispersion", J. Chem. Phys., v.25, p.125-129, 1976
- [19] COSTA, Marcos Rodrigues. Medição de tensões e correntes - classe 15kV- por sistemas eletro-ópticos e magneto-ópticos". São Carlos, 1996. 116p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Elétrica de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [20] GENNES, P.G.DE; "The physics of liquid crystals", Clarendon Press, Oxford, 1985
- [21] COLLINGS, P. J.; "Liquid Crystals - Nature's delicate phase of matter", IOP Publishing Ltd., 1990
- [22] SATO, S.; " Liquid crystal and its application", p.181-184, Sangyo Tosho, 1984
- [23] SATO, S., YANG, H. S. and SUZUKI, Y.; "The effects of γ -ray irradiation in cholesteric liquid crystals and application to γ -ray sensors", Proc. 3rd Sensor Symposium, p.267-272, 1983

- [24] PILLING, N. A., HOLMES, R. and JONES, G. R.; "Optical fiber current measurement system using liquid crystals and chromatic modulation", in IEEE Proc.-C, p.351-356, v.140, 1993.
- [25] SATO, S. and KUSHIMA, M.; "Applications of nematic liquid crystal at electric-field sensors", Elec. Eng. Jpn., v.110, n.7, p.725-730, 1990
- [26] SATO, S. and HARA, T.; "Applications of a ferroelectric liquid-crystal cell to an electric field sensor", Jpn. J. Appl. Phys., v.32, p.3664-3665, 1993
- [27] LACQUET, B. M.; SWART, P. L. and SPAMMER, S. J.; "Polymer dispersed liquid crystal fiber optic electric field probe", IEEE Trans. Instrum. Meas., v.46, n.1, p.31-35, 1997
- [28] ANAGNI, A., BARTOLETTI, C., MARCHETTI, U., PODESTÀ, L. and SACERDOTI, G.; "Optical sensors for electric substations: A voltage presence detector using a liquid crystal cell", IEEE Trans. Instrum. Meas., v.43, n.3, p.475-480, 1994
- [29] MADA, H; and NISHIKAWA, A.; "Dielectric properties of n-pentyl-p-n-cyanobiphenyl in wide frequency range"; Jpn. J. Appl. Phys., v.32, Part 2, n.7B, p.L1009-L1010, 1993
- [30] JACOB, T.; KLEMENT, D; SCHULER, B; TARUMI, K and SAWADA, A.; "On the display related parameters of novel active matrix liquid crystal mixtures", Displays and Vacuum Electronics, ITG Conference, Germany, April-29-30, p.41-46, 1998
- [31] JADZYN J. and CZECHOWSKI, G.; "Dielectric relaxation in polymer dispersed nematic liquid crystal films", Liquid Crystals, v.26, p.453-456, 1999
- [32] HEILMEIER, G. H. and HEYMAN, P.M.; "Note on transient current measurements in liquid crystals and related systems", Phys. Rev. Lett., v.18, p.583-585, 1967
- [33] YOSHINO, K.; HISAMATSU, S. and INUISHI, Y.; "Temperature dependence of mobility in p-azoxyanisole", J. Phys. Soc. Jpn., v.32, p.867-870, 1972
- [34] YAMASHITA, M. and AMEMIYA, Y., "Drift mobility of positive ions in nematic MBBA at low electric field", Jpn. J. Appl. Phys., v.17, p.1513-1517, 1978

- [35] MADA, H. and OSAJIMA, K.; "Time response of a nematic liquid-crystal cell in a switched dc electric field", J. Appl. Phys., v.60, p.3111-3113, 1986
- [36] NAITO, H.; OKUDA, M. and SUGIMURA, A.; "Transient discharging processes in nematic liquid crystals", Phys. Rev. A, v.44, p.R3434-R3438, 1991
- [37] SAWADA, A.; SATO, H.; NAKAZONO, Y. and NAEMURA, S.; "Influence of ions in LC materials on optical threshold voltage of passively addressed LCDs", SID – Society Information Display, 1999
- [38] NAITO, H.; YOSHIDA, K., OKUDA, M. and SUGIMURAR, A.; "Transient charging current in nematic liquid crystals", J. Appl. Phys., v.73, p.1119-1121, 1993
- [39] BLINOV, L. M. and CHIGRINOV, V. G.; "Electrooptic effects in liquid crystals materials", Springer-Verlag – New York, p.434-438, 1994
- [40] MURAKAMI, S. and NAITO, H.; "Electrode and interface polarizations in nematic liquid crystal cells"; Jpn. J. Appl., v.36, Part 1, n.4A, p.2222-2225, 1997
- [41] WELFORD, K.R.; MINERS F. and SAMBLES, J.R.; " A new technique for determining the dielectric constants of a nematic liquid crystal"; J. Phys. D: Appl. Phys, v.21, p.1320-1325, 1988
- [42] SUGIMURA, A.; TAKAHASHI, Y.; SONOMURA, H.; NAITO, J. and OKUDA, M.; "Transient current dependent on nematic director orientation", Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.50B, p.313-328, 1990
- [43] JADZYN. J; CZERKAS. S.; CZECHOWSKI G. and BURCZYK A.; " On the molecular interpretation of the static dielectric properties of nematic liquid crystals"; Liquid Crystals, v.26, n.3, p.437-442, 1999
- [44] KLASSEN, M.; BREMER, M.; GÖTZ, A.; MANABE, A.; NAEMURA, S. and TARUMI, K.; "Calculation of optical and dielectric anisotropy of nematic liquid crystals", Jpn. J. Appl. Phys., v.37, n.8A, part. 2, p.L945-L948, 1998
- [45] SAITOH, G. and HASEGAWA, E.; "Estimating dielectric anisotropy of liquid crystal compounds", NEC Res. & Develop., v.39, n. 4, p.497-502, 1998

- [46] CHANDRASEKHAR, S; "Liquid crystals", Second edition, Cambridge University Press, 1992
- [47] RAYNES, E. P.; TOUGH, R. J. A. and DAVIES, K. A.; "Voltage dependence of the capacitance of a twisted nematic liquid layer", Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.56, p.63-68, 1979
- [48] GRAY, G.W. and WINSOR, P.J.; "Liquid crystals and plastic crystals"; Ellis Horwood, Chichester, 1974
- [49] BROWN, G.H.; "Advances in liquid crystals", v.I,II,III,IV and IV; Academic Press, New York and London, 1982
- [50] SAEVA, F.D.; "Liquid crystals" - The Fourth state of matter; Marcel Decker, Inc; N.Y., 1979
- [51] KHOO, I. C. and WU, S. T.; " Optics and nonlinear optics of liquid crystals", Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993
- [52] CALLEN, H. B.; "A review of the structure and physical properties of liquid crystals", CRC Press, 1971
- [53] BUKA , A. and DE JEU, W.H. "Diamagnetism and orientational order of nematic liquid crystals"; J. Phys (Paris), v.43, p.361-367, 1982
- [54] BURFOOT, J. C. AND TAYLOR, W.; "Polar dielectrics and their applications", The Macmillan Press Ltd, 1979
- [55] VON HIPPEL, A. R.; "Dielectrics and Waves", British Library Cataloguing in Publication Data, 1995.
- [56] BARTNIKAS. R, EICHHORN, R.M.; "Engineering dielectrics", STM Publication Code Number (PCN), 1982
- [57] VON HIPPEL, A. R.; "Dielectrics Materials and Applications", British Library Cataloguing in Publication Data, 1995
- [58] BOTTCHEER, C. J. F.; "Theory of electric polarization", Elsevier scientific publishing company, Second edition, 1973
- [59] DYRE J. C.; "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids", J. Appl. Phys., v.64 (5), p.2456-2468, 1988

- [60] MAIER, W. and MEIER, G., "Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallinflussiger Phasen des nematischen Typs", *Z. Naturforsch.*, 16A, 262-267, 1961
- [61] DE JEU, W.H.; *Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974
- [62] OSMAN, M. SCHAD, A., HP. AND ZELLER, H. R., "Physical properties of nematic mixtures I. Polar-polar and nonpolar-nonpolar systems", *J. Chem. Phys.*, v.78, p.906-909, 1983
- [63] SCHAD, HP. AND OSMAN, M. A., "Physical properties of nematic mixtures II. Polar-nonpolar systems", *J. Chem. Phys.*, v.79, p.5710-5715, 1983
- [64] KHOO, I. C.; "Liquid Crystals: physical properties and nonlinear optical phenomena", A Wiley-Interscience Publication", 1995
- [65] KIRCHHOFF, G.; "On the theory of condensers", *Monatsber. Akad. Wiss. Berlin*, p.144-152, 1877
- [66] SCOTT, A. H. and CURTIS, H. L.; "Edge correction in the determination of dielectric constant", *Journal of Research of National Bureau of Standards*, v.22, p.747-775, 1939
- [67] SCHAUMBURG, G.; "On the accuracy of dielectric measurements"; *Dielectrics Newsletter*, p.05-10, 1997
- [68] JONSCHER, A.; "Dielectric relaxation in solids", *J. Phys. D. Phys.*, v.32, p.R57-R70, 1999
- [69] DUNCAN M. F.E. and MADDEN, P.A.; "A molecular theory of the dielectric permittivity of a nematic liquid crystal", *Molecular Physics*, v.48, n.3, p.471-493, 1983
- [70] KALMYKOV, Y. P.; "Dielectric relaxation in polar nematic liquid crystals", *Liquid Crystals*, v.10, n.4, p.519-537, 1991
- [71] ANDY, Y. G. F. et al., "The Dependence of the electro optical characteristics of polymer dispersed liquid crystal films on temperature", *Jpn. H. Appl. Phys.*, v.32, p.3526-3529, 1993
- [72] UEMURA, S., "Low-frequency dielectric behavior of poly (vinylidene Fluoride)", *Journal Of Polymer Science*, v.12, p.1177-1188, 1974

- [73] VAN VLACK, L. H.; "Princípios de ciência dos materiais"; Ed. Edgard Blücher Ltda; ed. 11; 1995
- [74] DANIEL, V. V.; Dielectric relaxation, Academic Press, London and New York, 1967
- [75] GARTON; C. G.; E.R.A Report L/T108, Proc. Inst. Elect. Engrs, 88, III, 23, (1941)
- [76] SHIMOKAWA, H, OHASHI, A. AND UEDA, U.; "Dielectric behavior in non-pure dielectric liquid films"; J. Phys., v.13, p.107-115, 1980
- [77] IWAMOTO, M; "The dielectric dispersion of insulating films with long-range movements of charge carriers"; J. Appl. Phys., v.77 , p.5314-5321, 1995
- [78] MURAKAMI, S.; NAITO, H., OKUDA, M. and FUKUDA, A.; "Transient photocurrent in amorphous selenium and nematic liquid crystal double layers", J. Appl. Phys, v.78, p.4533-4537, 1995
- [79] COELHO, R.; Physics of dielectrics for the engineer, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979
- [80] ONG, H. L.; "Origin and characteristics of the optical properties of general twisted nematic liquid-crystal display", J. Appl. Phys, v.64(2), p.614-620, 1988
- [81] SCHADT M. and HELFRICH W.; "Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal", Appl. Phys. Lett., v.18n.4, p.127-128, 1971
- [82] CLARK M.G.; RAYNES E.P.; SMITH R. A. and TOUGH R.J.A.; "Measurement of the permittivity of nematic liquid crystals in magnetic and electric using extrapolation procedures", J. Phys. D: Appl. Phys, v.13, p.2151-2164, 1980
- [83] RAYENS, E.P.; TOUGH, R. J. A. and DAVIES K. A.; "Voltage dependence of the capacitance of a twisted nematic liquid crystal layer", Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.; v.56, p.63-68 ,1979
- [84] JADZYN. J and CZECHOWSKI G.; " Dielectric relaxation in polymer dispersed nematic liquid crystal films"; Liquid Crystals, v.26, n.3, 453-456, 1999

- [85] KELLY H. and GERALD G. F.; “Two-dimensional Raman study of the sub molecular, electric field-induced reorientation of a nematic liquid crystal”; *Liquid Crystals*, v.25, n. 6, 745-755, 1998
- [86] OSEEN, C. W.; “The theory of liquid crystals”, *Trans. Faraday Soc.*, v.29, p.883-890, 1933
- [87] FRANK, F. C.; “Liquid crystals: Theory of liquid crystals”, *Discyss. Faraday Soc.*, v.25, p.19-23, 1958
- [88] DEULING, H. J.; “Elasticity of nematic liquid crystals”, *Solid State Phys. Suppl.*, v.14: *Liquid Crystals*, ed. L. Liebert (Academic, New York), 1978
- [89] WELFORD K. R. and SAMBLES J. R.; “Analysis of electric field induced deformation in a nematic liquid crystal for any applied field”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.147, p.25-28, 1987
- [90] ERICKSON, J. L.; “Conservation laws for liquid crystals”, *Tans. Soc. Rheol.*, v.5, p.23-27, 1961
- [91] LESLIE, F. M.; “Some constitutive equations for liquid crystals”, *Arch. Ration. Mechan. Anal*, v.28, p.265-301, 1968
- [92] BERREMAN, D. W.; “Liquid-Crystal twist cell dynamics with backflow”, *J. Appl. Phys.*, v.46, p.3746-3752, 1975
- [93] NAKANOWATARI, J. and KATSUMICHI, O.; “Effect of the thickness of alignment layer on the low-frequency dielectric dispersion of a nematic liquid crystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.35, Part. 2, n.1B, p.L111-L113, 1996
- [94] ANDERSON, J.C.; “Diélectriques”, DUNOD, Paris, 1966
- [95] JONSCHER, A. K.; “The universal dielectric response”, *Nature* 267, p.673-678, 1977
- [96] LONG, A. R.; “Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors”; *Adv. Phys.*, v.31, n.5, p.553-558, 1982
- [97] POLLAK, M. and GEBALLE T.H.; “Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon”, *Phys. Stat. Rev.*, v.122, p.1742-1747, n.6, 1961

- [98] MOTT, N. F. and DAVIS E. A.; Electronic processes in noncrystalline materials. 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1979
- [99] ELLIOTT, S. R.; "Ac. conduction in amorphous chalcogenid and pnictida semiconductors", Adv. Phys., v.36, p.135-139, 1987
- [100] OWEN, A.E.; in Progress in ceramic science, edited by J. E. Burke, Macmillan, New York, v.3, p.77-79, 1963
- [101] RAVAINÉ, D. and SOUQUET J. L.; "In solid electrolytes", edited by P. Hagemuller and W. Van Gool,, New York, p.277-280, 1978
- [102] TOMOZAWA, M.; "In treatise on materials science", edited by P. M. Tomozawa, New York, v.12, p.283-285, 1977
- [103] INGRAM M., D.; "Ionic conductivity in glass" Phys. Chem. Glasses, v.28, p.215-220, 1987
- [104] VINCENT, C. A.; "Polymer electrolytes", Prog. Solid State Chem., v.17, p.145-261, 1987
- [105] CAREEM, M. A. and JONSCHER A.; "Lattice and carrier contributions to the dielectric polarization of stearic acid multilayer films", Philos. 1489-1492, 1977
- [106] DYRE, J.C.; "Universal ac conductivity of nonmetallic disordered solids at low temperatures", Physical Review B, v.47, n.14, p.9128-9131, 1993
- [107] BÖTTGER, H. and BRYSKIN, V.V.; "Hopping conductivity in ordered and disordered systems (III)³", Phys. Stat. Sol. B, v.113, p.9-49, 1982
- [108] KREMER, F.; "The dielectric properties of ion-conducting polymers", Dielectrics Newsletter, p.1-2, 1999
- [109] DYRE, J. C.; "Studies of ac hopping conduction at low temperatures", Physical Review B, v.49, n. 17, p.11709-11720, 1994
- [110] DYRE, J. C.; "A simple model of AC hopping conductivity in disordered solids", Physics Letters, v.108A, n. 9, p.457-461, 1985

- [111] HEEGER, A. J. and SCHREFFER, J. R.; "Neutral solitons in polyacetylene: Implications of the ENDOR results", Solid State Communications, v.48, n. 3, p.207-302, 1983
- [112] MELLO, C. P.; "Polímeros condutores de eletricidade", Ciência Hoje, v.6, n. 36, p.40-47, 1987
- [113] BAHADUR, B.; "Display parameters and requirements in liquid crystal – Applications and uses", v.2, Edited by Bahadur B., Word Scientific, 1993
- [114] ONG H. L.; "Origin and characteristics of the optical properties of general twisted nematic liquid crystal displays", J. Appl. Phys., v.64, p.614-622, 1988
- [115] GOOCH C. H. and TERRY, H. A.; "The optical properties of twisted nematic liquid crystal structures with twisted angles $\leq 90^\circ$ ", J. Phys. D., v.8, p.1575-1580, 1975
- [116] PENZ, P. A.; "Analog displays - The other approach to LCD's", The physics and chemistry of liquid crystal devices, Ed. Sprokel G. J. – Plenum Press, p.199-217, 1980
- [117] KUFFEL & ZAENGL; "High voltage engineering fundamentals", Pergamon Press, 1987
- [118] BAHADUR, B.; Liquid crystal displays, Oxford: Clarendon Press, 1974
- [119] HAMLIN; "Liquid crystal display design sheet", B-93600C, May, 1984
- [120] SALEH, B. E. A. and TEICH, M. C.; Fundamentals of photonics, A Wiley-Interscience Publication, 1991