UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - IFSC
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS - IQSC

DETERMINAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA DO PVDF ESTIRADO BIAXIALMENTE UTILIZANDO A TÉCNICA DE CORRENTE CONSTANTE

USP/IFSC/SBI
8-2-001227

WALTERLEY ARAUJO MOURA

Dissertação apresentada à Área Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, do IFSC e do IQSC para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: **PROF. Dr. JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI**

São Carlos - SP

julho/1998

Moura, Walterley Araujo
Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF estirado Biaxialmente utilizando a técnica de corrente constante/Walterley Araujo Moura – São Carlos, 1998.
105p

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1.Ferroeletricidade.2.Polarização elétrica 3.Histerese dielétrica. I.Título

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE *WALTERLEY ARAÚJO MOURA* APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22/07/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *José Alberto Giacometti* (FCM-IFSC-USP)

Prof. Dr. *Renê Armando Moreno Alfaro* (UNESP)

Prof. Dr. *José Antonio Eiras* (UFSCar)

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao ilustre prof. Dr. Guilherme F. L. Ferreira que desenvolveu o equacionamento do problema e dirimiu minhas dúvidas;

Aos alunos de doutorado Paulo António, pelo entendimento dos problemas surgidos no controlador; Célio Wisniewski, pelo desenvolvimento dos programas de computador para aquisição de dados e, Mauro, pela discussão sobre o funcionamento do triodo corona; e, além disso, pela nossa grande amizade;

Aos técnicos do "Grupo de Polímeros Bernhard Gross" do IFSC-USP que incontestavelmente prestaram seus serviços com competência e dedicação: Rosângela, Ademir, Níbio e Bertho;

Ao professores Dr. Sérgio Roberto de Paulo e Msc. Denilton Carlos Gaio do Deptº. de Física - UFMT, pelo curso nivelamento, assim como pela coordenação do acordo UFMT/USP;

Aos professores da Coordenação de Eletrotécnica da ETFMT, no qual estou lotado, que me substituíram durante o afastamento integral, em particular a prof. Valquiria que tanto empenho fez para meu afastamento; outrossim, agradeço novamente a Coordenação, por entender que a capacitação é extremamente importante para o crescimento da nossa Escola, que é referência na nossa região, concedendo-me outra vez o afastamento, agora para a realização do Doutorado;

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

A minha esposa Fátima, pela paciência e amor demonstrados principalmente nas horas mais difíceis;

A todos os meus amigos "cuiabanos", que estiveram comigo nessa jornada;

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

A apoio financeiro do CNPq (bolsa), FAPESP, FINEP e CAPES.

Dedicação Especial

A minha ***esposa*** *FÁTIMA(Fá), pela compreensão, pelo incentivo, pela cooperação e pelo carinho, aos meus* ***filhos*** *VINICIUS(Vini) e NICOLAS(Nico) que ficaram tanto tempo longe de mim, a minha* ***mãe*** *D. MARLY, a minha* ***irmã*** *MARLEY, a meu* ***avô*** *ANÍZIO e a minha* ***tia*** *CREUZA.*

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS X

ÍNDICE DE TABELA XV

LISTA DE SÍMBOLOS XVI

RESUMO XVII

ABSTRACT XVIII

CAPÍTULO I 1

INTRODUÇÃO 1

1.1 - Generalidades 1

1.2 - Organização da Dissertação 4

CAPÍTULO II 5

FUNDAMENTOS TEÓRICOS 5

2.1 - Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinilideno - PVDF 5

2.2 - Ferroeletricidade 9

2.2.1 - Conceitos Básicos da Ferroeletricidade 9

2.2.2 - Propriedades dos Ferroelétricos 10

2.3 - Métodos de Caracterização Elétrica do PVDF 12

2.3.1 - Introdução 12

2.3.2 - Triodo Corona com Corrente Constante 13

2.3.3 - Circuito de Sawyer-Tower - Determinação de E_c e P_r 15

2.4 - Interpretação da Subida do Potencial de Superfície nas Amostras Carregadas com Corrente Constante 17

2.4.1 - Potencial de Superfície de um Material Dielétrico 17

2.4.2 - Potencial de Superfície de um Material Ferroelétrico Ideal 19

2.4.3 - Normalização das Curvas da Subida do Potencial 21

CAPÍTULO III **23**

DETERMINAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA USANDO A TÉCNICA DE CORRENTE CONSTANTE **23**

3.1 - Introdução 23

3.2 - Equação Geral da Corrente 25

3.3 - Metodologia para Determinação da Polarização Ferroelétrica 27

CAPÍTULO IV **32**

IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL **32**

4.1 - Introdução 32

4.2 - Descrição Geral do Sistema Experimental 32

4.3 - Equipamentos 35

4.3.1 - Sistema Automático de Controle 35

4.3.2 - O Microcomputador 36

4.3.3 - Fonte de Alta Tensão 36

4.3.4 - Placa Processadora de Sinais 37

4.4 - Amostras 37

4.5 - Câmara de Atmosfera Superseca 39

4.6 - Desempenho do Sistema Experimental 40

4.6.1 - Estabilidade da Corrente Controlada 40

4.6.2 - Aquisição de Dados 42

CAPÍTULO V **43**

DETERMINAÇÃO E EQUIVALÊNCIA DA CURVA DE HISTERESE DIELÉTRICA OBTIDAS NOS MÉTODOS DE SAWYER-TOWER E CORRENTE CONSTANTE **43**

5.1 - Introdução 43

5.2 - Determinação do Ciclo de Histerese do Deslocamento Elétrico 45

5.2.1 - Utilizando o Circuito de Sawyer-Tower 45

5.2.2 - Utilizando o Método de Corrente Constante 47

5.3 - Determinação do Ciclo de Histerese da Polarização Elétrica 48

5.3.1 - Ciclo de Histerese da Polarização Utilizando o Circuito de Sawyer-Tower 48

5.3.2 - Ciclo de Histerese da Polarização Utilizando a Técnica de Corrente Constante 51
5.4 - Comparação entre os Ciclos de Histerese do Deslocamento Elétrico e da Polarização Elétrica 53

CAPÍTULO VI 56

RESULTADOS EXPERIMENTAIS - DETERMINAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO 56

6.1 - Introdução 56
6.2 - Comportamento Elétrico do PVDF Estirado Biaxialmente 56
6.2.1 - Características das Curvas $V(t)$ versus t com Chaveamento e sem Chaveamento Ferroelétrico 57
6.2.2 - Características das Curvas $V(t)$ versus t com Diferentes Tempos de Curto Circuito. 58
6.2.3 - Normalização das Curvas $V(t)$ versus t 61
6.2.4 - Comportamento das Curvas $V(t)$ versus t Para Vários Processos de Polarização 63
6.3 - Determinação da Polarização Ferroelétrica 64
6.3.1 - Comportamento das curvas $P(t)$ versus $E(t)$ com os Estágios de Polarizações 65
6.3.2 - Comportamento da Polarização Não Ferroelétrica 67
6.4 - Comparação entre: Deslocamento elétrico, Polarização elétrica e Polarização ferroelétrica 68
6.5 - Determinação do Polarização Remanente, do Campo Coercivo e da Constante Dielétrica Linear 69
6.5.1 - Polarização Remanente 69
6.5.2 - Campo Coercivo 70
6.5.3 - Constante Dielétrica Linear 71

CAPÍTULO VII 73

DISCUSSÃO 73

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

APÊNDICE A ..... A

O PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO ..... A

A.1 - Introdução ..... a

A.2 - O princípio da Superposição ..... a

APÊNDICE B ..... E

APROXIMAÇÃO DA EXPRESSÃO $\int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau}\varphi(t-\tau)d\tau$ ..... E

B.1 - Introdução ..... e

B.1 - Simplificação de $\int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau}\varphi(t-\tau)d\tau$ ..... e

APÊNDICE C ..... G

CONTROLADOR DE CORRENTE ..... G

C.1 - Introdução ..... g

C.2 - Controle em Malha Fechada e Diagrama de Blocos ..... g

C.3 - Lógica Proporcional-Integral (P-I) i

APÊNDICE D ..... J

FLUXOGRAMA DO PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE DA FONTE DE ALTA TENSÃO ..... J

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela.....6

FIGURA 2 - (a) Rede elementar do PVDF fase α; (b) projeção da rede na conformação $TG^{+}TG^{-}$.....7

FIGURA 3 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β; (b) cadeia na conformação zig-zag planar.....8

FIGURA 4 - Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento elétrico mecânico e térmico.....8

FIGURA 5 - Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico..... 10

FIGURA 6 - Representação esquemática de material ferroelétrico polarizado. 11

FIGURA 7 - Diagrama esquemático do triodo corona com corrente constante. P é a ponta corona, G é o anel de guarda, E é o eletrômetro que mede a corrente. V_c, a fonte de alta tensão que produz a descarga corona em P e, V_g a fonte de alta tensão operando no modo corrente constante, polarizando na grade. Um sistema realimentado usa o sinal de E a fim de manter a corrente de carga constante..... 14

FIGURA 8 - Diagrama esquemático do circuito de Sawyer-Tower..... 15

FIGURA 9 - Esboço das curvas da subida do potencial de superfície, em unidades arbitrárias, para dielétricos: (A) sem polarização ferroelétrica e sem condução e, (B) com corrente de condução e componente capacitiva..... 18

FIGURA 10 - Esboço da curva da subida do potencial de superfície, em unidades arbitrárias, de uma amostra ferroelétrica sem condução. Sendo I_0 e I_1 correntes de mesma polaridades..... 20

FIGURA 11 - Desenho esquemático simplificado do sistema experimental, onde $I(t) = I_0$ é a corrente mantida pela fonte de corrente e $V(t)$ é a tensão medida entre os eletrodos da amostra..... 24

FIGURA 12 - Seqüência das fases dos processos de polarizações das amostras de PVDF estirado biaxialmente. Na **fase 1**, ocorre chaveamento ferroelétrico; na **fase 2**, sem chaveamento ferroelétrico. Antes de cada fase a amostra foi mantida em curto-circuito durante 12 horas..... 28

FIGURA 13 - Diagrama das conexões e dos módulos do sistema de Corrente Constante para polarizar a amostra e simultaneamente medir tensão..... 33

FIGURA 14 - Diagrama funcional do sistema experimental de corrente constante para a medida da tensão na amostra. Neste diagrama estão representados as funções desempenhadas pelos módulos e os respectivos sinais..... 34

FIGURA 15 - Diagrama de blocos do sistema experimental para medida da tensão entre os eletrodos da amostra e controle da corrente.... 35

FIGURA 16 - Montagem da amostra no bastidor de alumínio com diâmetro interno de 40 mm 38

FIGURA 17 - Diagrama esquemático da amostra metalizada utilizada nas medidas, mostrando as dimensões da amostra e da metalização..... 38

FIGURA 18 - Diagrama esquemático da câmara de atmosfera superseca, mostrando as conexões elétricas da amostra, as conexões para a realização de vácuo e a introdução de ar sintético. No interior da câmara contém a amostra e o porta-amostras..... 40

FIGURA 19 - Corrente elétrica e tensão medida no PVDF estirado biaxialmente de 12 μm de espessura, no momento em que ocorre o transitório, para uma corrente controlada de 20 nA, quando a fonte é ligada..... 41

FIGURA 20 - Gráfico da corrente versus tempo de dois ciclos consecutivo, mostrando o transitório quando ocorre a inversão da polaridade da corrente. 44

FIGURA 21 - Diagrama esquemático completo do circuito de Sawyer-Tower 45

FIGURA 22 - Evolução da corrente $I(t)$ que atravessa a amostra de PVDF estirado biaxialmente (12 μm de espessura e 0,5 cm² de área), com aplicação de uma tensão variando senoidalmente com freqüência $f = 2{,}5$ mHz e amplitude $V_p = 4$ kV 46

FIGURA 23 - Ciclo de histerese típico do PVDF estirado biaxialmente obtido a partir do circuito de Sawyer-Tower. 46

FIGURA 24 - Evolução do potencial para amostra de PVDF estirado biaxialmente (12 μm de espessura e 0.5 cm² de área) polarizado com densidade de corrente $|J_0| = 160$ nA/cm^2 e período $T = 400$ s 47

FIGURA 25 - Ciclo de histerese para o PVDF estirado biaxialmente obtido a partir da técnica de corrente constante. 48

FIGURA 26 - Deslocamento elétrico em função do campo elétrico na situação em que não foi realizada a compensação da corrente medida, aparecendo um "offset". 49

FIGURA 27 - Cálculo da capacitância da amostra para vários pares i_k e V_k, a partir do gráfico I versus V, na região da curva em destaque onde não existe a contribuição da polarização. 50

FIGURA 28 - Gráfico das densidades de correntes total, capacitiva e de polarização em função da tensão aplicada na amostra..... 51

FIGURA 29 - Cálculo da capacitância da amostra na região onde não existe contribuição da polarização a partir da tangente à curva, $dV(t)/dt = 249$ V/s 52

FIGURA 30 - Comparação entre os ciclos de histerese para o PVDF estirado biaxialmente obtidos nos métodos de Corrente Constante e no circuito de Sawyer-Tower. 54

FIGURA 31 - Comparação entre os ciclos de histerese da polarização utilizando os métodos de Corrente Constante e Sawyer-Tower. 55

FIGURA 32 - Curvas da evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes ±30 nA. (A) representa a evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico e (B) sem chaveamento ferroelétrico. 58

FIGURA 33 - Evolução temporal da tensão nos eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes de +40 nA e +60 nA, mantidas em curto circuito durante 12 horas e curto circuito instantâneo. 59

FIGURA 34 - Evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com corrente de +80nA, para vários tempos em que se manteve a amostra em curto-circuito, previamente polarizado com corrente de -80nA. 60

FIGURA 35 - Evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes de +10nA (sem chaveamento ferroelétrico) depois de curto-circuito instantâneo 24 hora de curto-circuito, previamente polarizado com corrente de +80nA 61

FIGURA 36 - Evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico para vários valores de correntes positiva. Os valores das corrente são dadas na figura 62

FIGURA 37 - Evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico para vários valores de correntes negativa. Os valores das corrente são dadas na figura 62

FIGURA 38 - Normalização das curvas da evolução da tensão para diferentes correntes positivas de polarização. 63

FIGURA 39 - Normalização das curvas da evolução da tensão para diferentes correntes negativas de polarização 63

FIGURA 40 - Curva da evolução da ddp para uma amostra de PVDF estirado biaxialmente submetida a sete ciclos de polarizações com corrente de ±40nA 64

FIGURA 41 - Dependência da polarização ferroelétrica com o campo elétrico obtidas em três condições diferentes. **P1** foi obtida com amostra que passou por 50 ciclos de polarizações, **P2** foi obtida com 10 ciclos de polarizações e **P3** foi obtida após um único ciclo de polarização. 65

FIGURA 42 - Curvas da evolução temporal da tensão obtidas com chaveamento ferroelétrico ($I_2 = +40$ nA) e sem chaveamento ferroelétrico ($I_1 = +10$ nA). A curvas (a) foram obtidas com amostra que passou por 50ciclos de polarizações, (b) por 10 ciclos de polarizações (c) por um único ciclo de polarização. ... 66

FIGURA 43 - Perfil da difratometria de raios-X em função do ângulo de Bragg 2θ para amostras nova (virgem) e pré-polarizada. 67

FIGURA 44 - Comparação entre as curvas do deslocamento elétrico, polarização elétrica total total e polarização ferroelétrica..... 68

FIGURA 45 - Curvas experimental e do ajuste da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico, E. 69

FIGURA 46 - Curva da derivada da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico, E. 70

FIGURA 47 - Polarização não ferroelétrica em função do campo elétrico e o respectivo ajuste. 72

FIGURA 48 - Diagrama de blocos do sistema de controle P-I genérico..... h

FIGURA 49 - Diagrama do circuito do controlador, mostrando todos os elementos que compõe o circuito e as suas respectivas funções de atuação. i

ÍNDICE DE TABELA

TABELA 1 - Cálculo da corrente média controlada, em regime estacionário, a partir dos dados obtido no ociloscópio. $\bar{I}$ representa o valor médio (sinal-S) da corrente controlada e, σ representa o desvio padrão absoluto (ruído-R). Foram coletados aproximadamente 8000 pontos durante um intervalo de tempo de 10 s, em regime permanente. 42

LISTA DE SÍMBOLOS

$\boldsymbol{P}$	Polarização elétrica
$\boldsymbol{J}$	Densidade de corrente total
$\boldsymbol{J}_{pol}$	Densidade de corrente de polarização
$\boldsymbol{J}_{cap}$	Densidade de corrente capacitival
$\boldsymbol{D}$	Deslocamento elétrico
$\boldsymbol{E}$	Campo elétrico
$\boldsymbol{V}$	Tensão
$\boldsymbol{L}$	Espessura da amostra
$\boldsymbol{A}$	Área da amostra
$\boldsymbol{I}_c$	Corrente de condução
$\boldsymbol{I}_{rel}$	Corrente devido à polarização não ferroelétrica
$\boldsymbol{I}_{fer}$	Corrente devido à polarização ferroelétrica
$\boldsymbol{I}_{pol}$	Corrente devido à polarização total
$\boldsymbol{Q}_{pol}$	Carga de polarização
$\boldsymbol{Q}_d$	Carga depositada na superfície da amostra
$\boldsymbol{C}$	Capacitância
ε	Constante dielétrica
ε_0	Permissividade elétrica do vácuo
χ	Susceptibilidade elétrica
τ	Tempo de relaxação
θ	Ângulo de varredura do difratograma
u.a.	Unidades arbitrárias

RESUMO

Foi desenvolvido um novo método para a determinação da polarização ferroelétrica de polímeros ferroelétricos, em particular do PVDF estirado biaxialmente. A técnica consiste em manter constante a corrente através da amostra e medir a evolução da tensão $(V \text{ versus } t)$ entre os eletrodos da mesma. As medidas foram realizadas em ambiente com atmosfera de ar superseco o que permite desprezar a condução elétrica das amostras, simplificando sobremaneira as equações do problema. Considera-se a existência de dois tipos de polarização: a ferroelétrica, com tempo de chaveamento desprezível, e uma polarização dependente do campo. Os processos para o estudo da polarização elétrica foram realizados em duas situações distintas: com chaveamento e sem chaveamento ferroelétrico. O procedimento permite avaliar a dependência da polarização ferroelétrica com o campo, determinada a partir da equação geral da corrente. Para se descrever a resposta da polarização elétrica dependente do tempo, usa-se o princípio da superposição e assume-se que ela está em fase com o campo elétrico aplicado (processo lento). Será mostrado que é possível determinar a polarização ferroelétrica do polímero PVDF estirado biaxialmente sem a necessidade de determinar a forma funcional da polarização dependente do tempo e de se conhecer o valor da capacitância da amostra.

ABSTRACT

In this work a novel method was developed for the determination of the ferroelectric polarization of ferroelectric polymers, in particular of biaxially stretched PVDF. The technique consists of maintaining constant the current through the sample and to measure the evolution of the bias voltage (V versus t) on the electrodes. Measurements were performed in super-dry air which allows one to neglect the electric surface and volumetric conduction of the samples, simplifying the equations of the problem. It is considered the existence of two polarization types: the ferroelectric, with a very short switching time, and a another polarization dependent of the time. The processes for studying the electric polarization were accomplished in two different situations: with switching and without ferroelectric switching. The procedure allows to evaluate the dependence of the ferroelectric polarization on the electric field, determined starting from the general equation of the current. To describe the time dependent polarization it is used the principle of superposition and the polarization value assumed to be in phase with the applied electric field (slow process). It will be shown that it is possible to determine the ferroelectric polarization of the material without the need of the functional form of the polarization and the value of the capacitance of the sample.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

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

Os materiais piezoelétricos e piroelétricos têm encontrado uso generalizado como transdutores eletro-mecânicos e eletro-térmicos. As propriedades piezoelétricas de materiais não inorgânicos, como os polímeros, começaram a ser investigadas já em 1924. KAWAII[1] mostrou em 1969 que o polifluoreto de vinilideno (PVDF) torna-se altamente piezoelétrico, depois de ter passado por estiramento mecânico e subsequente ação de campo elétrico. Dois anos mais tarde, BERGMAN[2] e colaboradores e, NAKAMURA e WADA[3], descobrem a atividade piroelétrica e propriedades ópticas não lineares (geração de segundo harmônico) no PVDF. É interessante salientar que, o "PVDF não é um material polimérico sintetizado recentemente, mas já era conhecido desde a década de 40 como um polímero de alta constante dielétrica e diversas fases cristalinas..." [21].

O PVDF é um material de interesse científico e tecnológico[6]. Ele combina as características de plásticos, com as de um elemento piezolétrico; apresenta uma excelente combinação de processabilidade, de resistência mecânica e de resistência a agentes químicos. Isso facilita sua produção em larga escala, conferindo-lhe algumas vantagens sobre os transdutores cerâmicos convencionais. As cerâmicas são quebradiças, rígidas e densas, enquanto que o PVDF é um material flexível, leve ($\approx$1,9 g/cm^3) e facilmente produzido na forma de filme fino. Essas propriedades o qualificam para muitas aplicações tecnológicas como transdutores[4, 5, 6] eletro-mecânicos e eletro-térmicos. Além disso, ele é utilizado como revestimento para evitar ataque de produtos corrosivos, recobrimento de cabos condutores de eletricidade usados em ambientes úmidos e corrosivos[7]. Esses fatos mostram que o PVDF não é somente um material com estrutura quimicamente estável, mas também um polímero funcional, executando transduções de energia.

Os progressos no entendimento[18, 19] do PVDF têm sido descritos na literatura. Porém, passou-se quase dez anos para ele se tornar, na década de 80, reconhecido como um material ferroelétrico. Estudos para sua caracterização ferroelétrica são realizados utilizando-se o método de histerese, através do circuito de Sawyer-Tower[31] e suas variantes[33, 34] e do chaveamento dipolar[8, 28, 29]. A observação da histerese, primeira evidência da ferroeletricidade, foi relatada por TAMURA et al.[9] em 1974. Entretanto, estudo detalhado da histerese do PVDF foi apresentado por FURUKAWA et al. [10], realizando medidas com campo elétrico extremamente elevado. Ele observou que o valor da polarização remanente diminui levemente com o aumento da temperatura, como ocorre nos materiais ferroelétricos tradicionais. Também observou que o valor do campo coercivo aumenta rapidamente com o decréscimo da temperatura. A histerese dielétrica, medida a temperatura ambiente, é independente da freqüência do campo aplicado entre 10^{-2} Hz e 10^{-4} Hz. Em paralelo a estas constatações, a existência do ponto Curie[11], evidência adicional da ferroeletricidade, foi observada estar ausente no PVDF puro mas, aparece nos copolímeros de PVDF com trifluoretileno (TrFE).

Embora o PVDF tenha sido objeto de inúmeros estudos nas últimas três décadas, existem ainda aspectos que merecem investigações. Caracterizar a dependência[12, 13, 14] da polarização ferroelétrica com o campo é fundamental para o entendimento básico do polímero. Medidas realizadas com o PVDF indicam a existência de dois tipos de polarizações elétricas[15]. A contribuição principal é oriunda da polarização ferroelétrica (estável) e um outro tipo que parece ser de menor intensidade (não ferroelétrica) que relaxa no tempo depois que o campo é removido. Também é importante analisar os efeitos da condução elétrica através das amostras durante as medidas.

O objetivo deste trabalho consiste em utilizar o método de corrente constante para polarizar e estudar a polarização elétrica que ocorre no PVDF biaxialmente estirado. A técnica utilizada é uma adaptação do Triodo de Corona com Corrente Constante. Nesse arranjo, apenas uma das faces das amostras são metalizadas. Porém, mantém-se em um valor constante a corrente que atravessa a amostra e mede-se a evolução temporal da tensão, $V(t)$. Com esse procedimento determinou-se a dependência da polarização elétrica com o campo nos filmes de PVDF biaxialmente estirado e metalizado em ambas as faces. A contribuição desse trabalho é separar da corrente de deslocamento elétrico medida (diretamente proporcional a corrente) as contribuições das componentes ferroelétrica e não ferroelétrica. Outra contribuição é mostrar que os ciclos de histerese obtidos do circuito de Sawyer-Tower e pelo método de corrente constante são praticamente equivalentes.

As medidas elétricas foram realizadas em atmosfera superseca. De acordo com estudos realizados no "Grupo de Polímeros Benhard Gross" do IFSC-USP, pode-se desprezar a condução elétrica através das amostras de PVDF por redução da umidade relativa[16, 17, 25, 38] da câmara onde está inserida a amostra. Além disso, considera-se que a polarização não ferroelétrica do PVDF comporta-se de forma linear com o campo e portanto, é aplicável o *princípio da superposição* (APÊNDICE B).

1.2 - Organização da Dissertação

No CAPÍTULO II, apresenta-se uma descrição geral da estrutura do PVDF e breve exposição sobre os conceitos gerais da ferroeletricidade. São apresentadas as técnicas de carregamento por descarga corona no triodo de corona com corrente constante e o circuito de Sawyer-Tower.

No CAPÍTULO III, deduz-se a equação que permite separar a polarização ferroelétrica da não ferroelétrica.

No CAPÍTULO IV, apresenta-se a implementação do sistema experimental de Corrente Constante para polarizar as amostras de PVDF e simultaneamente medir a evolução da tensão entre os eletrodos da amostra.

No CAPÍTULO V, mostra-se que as curvas da tensão obtidas com a técnica de Corrente Constante podem ser convertidas de forma a obter as curvas de histerese dielétrica, tradicionalmente obtidas no circuito de Sawyer-Tower.

No CAPÍTULO VI, apresenta-se os resultados experimentais obtidos na medida da evolução temporal da tensão $(V \text{ versus } t)$ no sistema de Corrente Constante, nas situações em que ocorre o chaveamento e sem chaveamento ferroelétrico para várias correntes de polarização e a normalização das curvas $(V \text{ versus } t)$. Mostra-se a determinação das curvas da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico $(P \text{ versus } E)$. Discutem-se os resultados obtidos.

No CAPÍTULO VII, apresenta-se as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros

No APÊNDICE A, apresenta-se o princípio da superposição. No APÊNDICE B, apresenta-se a simplificação da expressão do princípio da superposição. No APÊNDICE C, faz-se uma breve introdução sobre o sistema de controle, enfatizando o controlador de corrente utilizado nesse trabalho. No APÊNDICE D, o fluxograma do programa de computador em "Turbo Pascal for Windows" para aquisição de dados e controle remoto da fonte de alta tensão.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - Estrutura Interna do Polifluoreto de Vinilideno - PVDF

O PVDF é um polímero formado por unidades repetidas $(-H_2C-CF_2-)_n$ podendo apresentar quatro fases[18] estruturais distintas, identificadas por α, β, γ e δ, sendo estas fases todas semicristalinas. Seu peso molecular ($\overline{M}_w$) é da ordem de 10^5 g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. Este polímero cristaliza-se em estruturas esferulíticas[4]; os esferulitos consistem em pilhas de lamelas, alternando-se material amorfo e cristalino, que crescem para fora a partir de um centro comum durante a cristalização. Estas lamelas têm tipicamente 10 nm de espessura e 20 μm de comprimento, dependendo das condições de cristalização. O material amorfo tem a característica de um líquido superresfriado, com uma temperatura de transição vítrea, T_g, de aproximadamente -50°C e, como o comprimento das cadeias é da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, grande parte do material amorfo está provavelmente localizado entre as lamelas cristalinas adjacentes. A fração do volume do material cristalino é de aproximadamente 50%[4] de cristais lamelares, valor que depende da história térmica. BROADHUST et al.[19] propôs uma estrutura lamelar esferulítica semelhante a mostrada na Figura 1.

Na região amorfa, a conformação molecular muda continuamente de forma devido a rotação através da ligação carbono-carbono. O momento dipolo

médio, de um grupo de moléculas na região amorfa, é nulo na ausência de campo elétrico externo, devido a orientação aleatória dos dipolos individuais. Na fase cristalina, certas conformações moleculares são energeticamente favoráveis para o empacotamento do cristal.

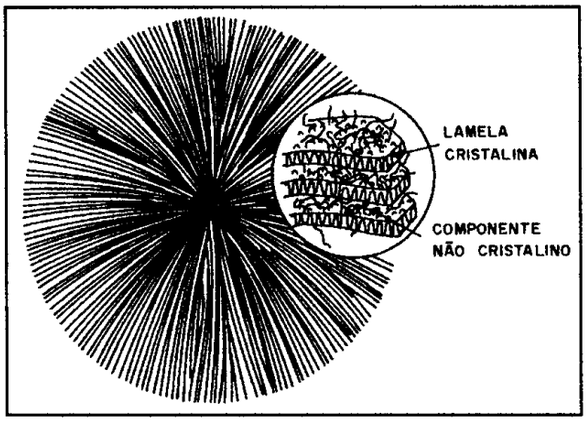


FIGURA 1 - Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela

Das quatro fases do PVDF, a fase α (não polar), a mais comum, é obtida por cristalização do polímero no estado fundido. A partir dela pode-se obter as outras três fases através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados[4]. Além da mudança de fase, a orientação dos dipolos pode ocorrer sob campo elétrico. A mudança induzida pelo campo na orientação dipolar e na mudança de fase pode ocorrer pela rotação do fluor ao redor da ligação carbono-carbono ou por rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo ou ambas. A fase β (polar) é considerada a mais importante por apresentar atividades piezoelétrica e piroelétrica mais elevadas. Essa fase é geralmente obtida através do estiramento mecânico uniaxial ou biaxial, em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento[20] de filmes na fase α.

As cadeias poliméricas na fase α têm conformação $TG^{+}TG^{-}$[4], como ilustra a Figura 2. O empacotamento destas cadeias, numa formação não polar devido ao arranjo antiparalelo das cadeias, resulta num momento dipolo líquido nulo, embora cada monômero tenha um momento dipolo de $4{,}0 \times 10^{-30}$ e $3{,}4 \times 10^{-30}$ Cm perpendicular e ao longo da cadeia, respectivamente.

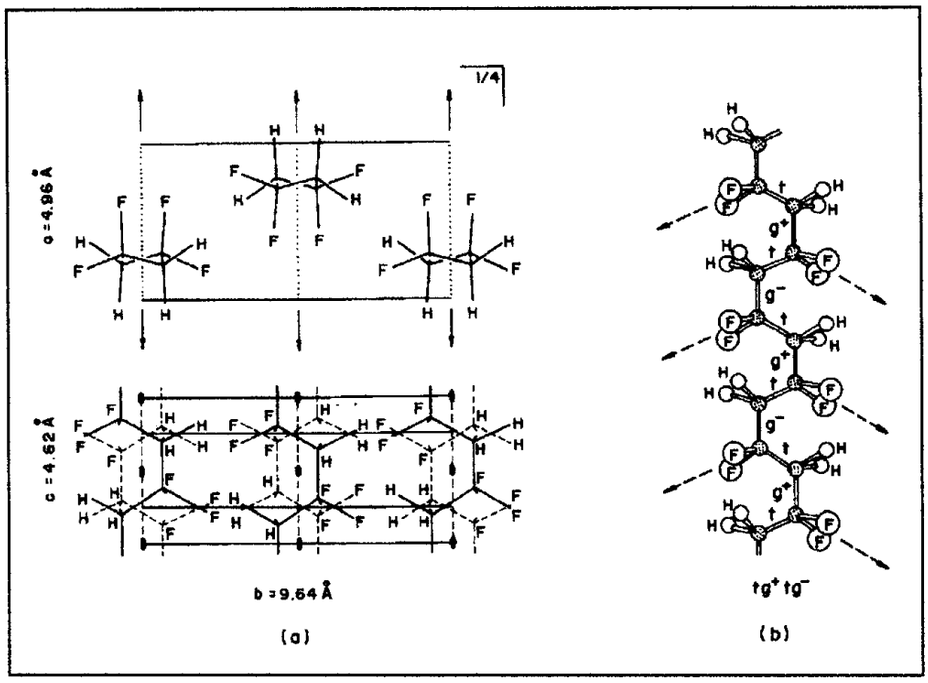


FIGURA 2 - (a) Rede elementar do PVDF fase α; (b) projeção da rede na conformação $TG^{+}TG^{-}$.

A fase β tem conformação zig-zag planar[4], como ilustra a Figura 3. O momento dipolo da cadeia polimérica nesta fase é de 7,0 x 10^{-30} Cm e está na posição normal à direção da cadeia, resultando um cristal não centrossimétrico. Como o comportamento ferroelétrico origina-se das regiões cristalinas e se considerarmos uma amostra de PVDF β com a 100% de cristalinidade, conformação trans, a polarização espontânea máxima[19], quando todos os dipolos estivessem orientados, seria de 220 mC/m² (valor estimado supondo o momento dipolar da célula unitária no vácuo). Entretanto, as amostras de PVDF β são uma mistura de regiões cristalinas e amorfas com aproximadamente 50% de cristalinidade[21] o que diminui o valor da polarização para a metade. O outro efeito da existência da região amorfa é o aparecimento de campos despolarizantes[21].

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

mesma direção. Esta versão polar da fase α é conhecida como fase δ, a qual tem conformação TGTG⁻.da cadeia com o vetor momento dipolo alinhado na mesma direção. Num campo de polarização de aproximadamente 480 MV/m ocorre uma mudança adicional de fase em que a fase γ é convertida em fase β.

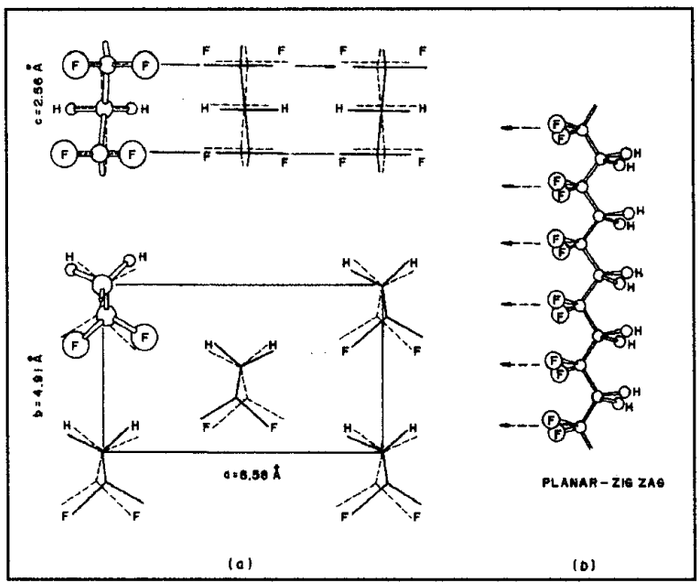


FIGURA 3 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β; (b) cadeia na conformação zig-zag planar.

As diferentes fases do PVDF podem ser obtidas por fusão ou por solução. Para exemplificar, alguns procedimentos[21] mais conhecidos para interconversão de fases são ilustados na Figura 4.

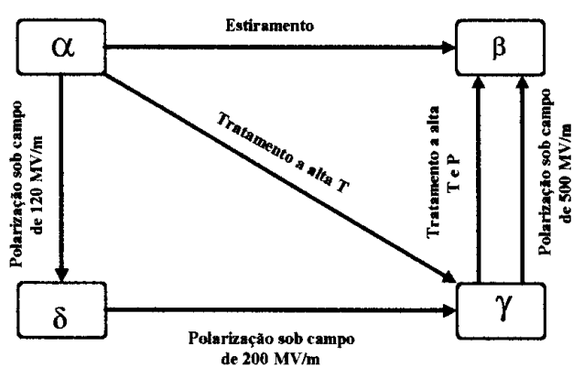


FIGURA 4 - Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento elétrico mecânico e térmico.

2.2 - Ferroeletricidade

2.2.1 - Conceitos Básicos da Ferroeletricidade

Do ponto de vista elétrico, os materiais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo, numa certa faixa de temperatura. Essa polarização pode se revertida por aplicação de um campo elétrico adequado, processo conhecido como *chaveamento ferroelétrico.* Nesses materiais a relação entre a polarização elétrica, $\boldsymbol{P}$, e o campo elétrico, $\boldsymbol{E}$, é dada por uma relação não linear, chamada de susceptibilidade elétrica. Assim, o gráfico obtida pela relação entre $\boldsymbol{P}$ e $\boldsymbol{E}$ é denominada *ciclo de histerese.* Esse ciclo de histerese é obtido lançando-se em gráfico a integral da corrente elétrica (diretamente proporcional ao deslocamento elétrico) contra o campo elétrico na amostra, calculado a partir do quociente entre a tensão aplicada e a espessura da amostra. O valor da polarização ferroelétrica pode ser então determinado subtraindo-se do deslocamento elétrico a componente correspondente a corrente capacitiva e eventualmente outras contribuições (condução elétrica e outros tipos de polarização). Desses resultados construiu-se o ciclo de histerese da polarização, $\boldsymbol{P}$ versus $\boldsymbol{E}$, como ilustra a Figura 5.

As magnitudes de $\boldsymbol{P_r}$ e $\boldsymbol{E_c}$, as quais caracterizam um material ferroelétrico, após a aplicação do campo elétrico, são representadas na Figura 5. Essas quantidades são denominados de *polarização remanente* e *campo coercivo* e serão definidas na seção 2.2.2.

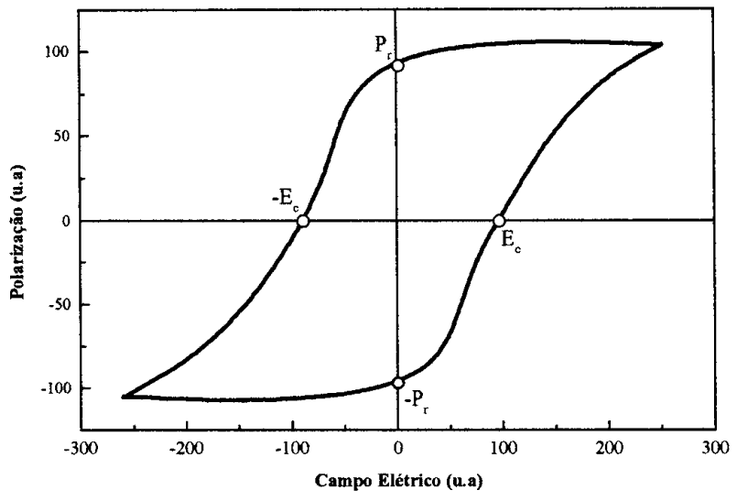


FIGURA 5 - Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico.

2.2.2 - Propriedades dos Ferroelétricos

Quando uma amostra ferroelétrica é polarizada por aplicação de tensão elétrica entre os eletrodos metálicos, cargas livres se acumulam na superfície do eletrodo para anular a carga superficial de polarização e ainda reduzir a tensão aplicada. Removendo-se o campo aplicado, a orientação dipolar, ou seja, o estado polarizado da amostra continua em uma configuração energética favorável, fazendo com que parte das cargas livres permaneçam inalteradas, neutralizando a carga de polarização. A situação é ilustrada na Figura 6. Portanto, podemos afirmar que o estado polarizado do material ferroelétrico é relativamente estável e, neste caso, não existe campo despolarizante no interior da amostra.

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

O ciclo de histerese é a curva característica dos materiais ferroelétricos e sua determinação é um método conveniente para investigar suas propriedades microscópicas (estrutura e movimento molecular térmico). Saliente-se que, em

geral, as medidas de histerese são realizadas de forma contínua, isto é, a tensão aplicada na amostra é variada de forma cíclica e sem interrupção. Na presença de polarizações que relaxam no tempo e contribuições de correntes elétricas oriundas da condutividade elétrica certamente levarão a resultados que dependem da freqüência da tensão aplicada.

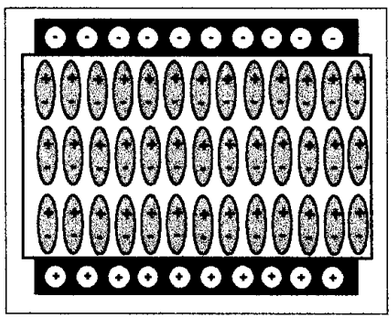


FIGURA 6 - Representação esquemática de material ferroelétrico polarizado.

Os parâmetros que descrevem um material ferroelétrico são:

i. Polarização espontânea, P_s, polarização presente nos materiais ferroelétricos na ausência de campo elétrico externo. P_s é igual ao produto do número de dipolos por unidade de volume, $n = N/V$, pelo momento de dipolo, p, ou seja, $P_s = np$. Quando a temperatura diminui, P_s normalmente aumenta até atingir o ponto Curie e alcança saturação a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase, que é acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea. A temperatura na qual ocorre a transição de fase é denominada de temperatura Curie, T_c. Podemos dizer que o *estado ferroelétrico* (polar), em geral, desaparece acima dessa temperatura, diz-se então que o material está no *estado paraelétrico* (não polar);

ii. Campo coercivo, E_c, campo elétrico necessário para causar a reversão de 180° na polarização remanente previamente induzida. E_c é uma quantidade não muito bem definida. Experimentalmente observa-se que ela pode depender da temperatura, da freqüência e da forma de onda da tensão aplicada;

iii. Polarização remanente, P_r, quantidade de polarização que permanece quando o campo é removido;

iv. Inclinação da curva do ciclo de histerese, χ, conectando $\boldsymbol{P}$ e $\boldsymbol{E}$. Esta inclinação é denominada suscetibilidade do material, $\chi = \boldsymbol{P}/\boldsymbol{E}$.

v. Tempo de chaveamento dipolar, τ_s, tempo necessário para reverter uma polarização previamente induzida, ao ser aplicado um campo elétrico constante no sentido reverso.

2.3 - Métodos de Caracterização Elétrica do PVDF

2.3.1 - Introdução

Quando dipolos são reorientados por aplicação de campo elétrico, flui uma corrente no circuito externo. Essa corrente é utilizada para caracterizar os materiais ferroelétricos, tal como o PVDF. São muitas vezes utilizados os sistemas elétricos do tipo tensão-corrente. Estes sistemas empregam corrente constante[22, 23, 24, 25, 26, 38], recentemente desenvolvido no Grupo de Polímeros, tensão constante[27, 28, 29] e tensão variando periodicamente[10, 30, 32, 35].

Nos sistemas que empregam tensão variando senoidalmente, em geral, utilizam o circuito de Sawyer-Tower[31], obtendo-se o ciclo de histerese dielétrica. Tradicionalmente esse método tem sido utilizado em polímeros ferroelétricos. Vários métodos têm sido concebidas ou adaptados com o intuito de estudar os materiais ferroelétricos[32, 33, 34, 35]. Nos sistemas onde aplicam-se tensão constante, obtém-se o tempo de chaveamento dipolar e a curva de polarização. Pode-se também controlar a corrente que atravessa a amostra em valor constante. Essa técnica foi recentemente desenvolvida[36] e aperfeiçoada[23, 37] utilizando o triodo de descarga corona. A diferença fundamental entre os métodos reside no fato de

que nas duas primeiras técnicas aplica-se tensão e coleta-se corrente, enquanto que, na última força-se a corrente ser constante e coleta-se tensão.

A seguir, dá-se uma visão geral do Triodo Corona com Corrente Constante e do circuito de Sawyer-Tower.

2.3.2 - Triodo Corona com Corrente Constante

O efeito corona[42] é uma descarga auto-sustentável não disruptiva a qual ocorre quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos assimétricos, tal como uma ponta e um plano. No processo de polarização de filmes por corona[42], um das superfícies da amostra está sujeita aos íons da descarga corona. O aumento da carga no filme proporciona um aumento do campo elétrico no volume da amostra para alinhar dipolos. Sabe-se que uma grade[36] metálica inserida entre a ponta corona e o dielétrico fornece um modo simples de controle do fluxo de íons para a superfície da amostra, configuração denominada de triodo corona. Uma versão dessa configuração foi recentemente aperfeiçoada por GIACOMETTI e CAMPOS[23, 39], que permite depositar cargas na superfície da amostra a taxa constante. Essa técnica, denominada de Triodo de Corona com Corrente Constante, é uma poderosa ferramenta para estudar o armazenamento e o transporte de cargas em polímeros altamente isolantes. Uma excelente revisão sobre descarga corona, suas utilizações e uma breve descrição sobre o Triodo Corona com Corrente Constante pode encontrada na referência 42.

Utilizando o Triodo de Corona com Corrente Constante o processo de deposição de cargas sobre a superfície do filme é feito de forma controlada e uniforme. Por simples inspeção da curva do potencial em função do tempo pode-se observar o comportamento ferroelétrico de uma amostra pois, no início ela cresce rapidamente, atinge um valor constante (patamar correspondente a reorientação dipolar) durante um determinado tempo e depois volta a subir. Esta técnica permite além de estudar o comportamento ferroelétrico da amostra, permite estudar também a condução elétrica das mesmas. Observa-se que a curva

do potencial, para amostras com condução elétrica, não sobe indefinidamente até atingir a ruptura dielétrica e sim até uma saturação da curva.

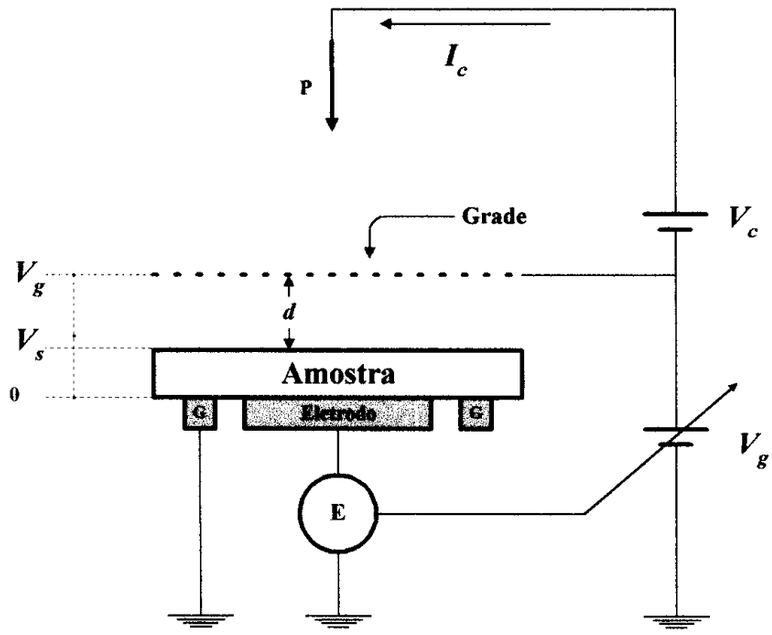


FIGURA 7 - Diagrama esquemático do triodo corona com corrente constante. P é a ponta corona, G é o anel de guarda, E é o eletrômetro que mede a corrente. V_c, a fonte de alta tensão que produz a descarga corona em P e, V_g a fonte de alta tensão operando no modo corrente constante, polarizando na grade. Um sistema realimentado usa o sinal de E a fim de manter a corrente de carga constante.

A Figura 7 ilustra o diagrama esquemático do triodo de corona com corrente constante. Este sistema experimental consiste basicamente de uma ponta metálica (P) para a geração de íons por corona, uma grade metálica (G) de controle e um suporte para as amostras. Uma fonte de alta tensão (V_c) é usada para gerar a descarga corona e o eletrômetro (E) é usado para medir a corrente da amostra. A fonte V_g é realimentada com o sinal do eletrômetro para manter a corrente de carregamento constante. Nesta configuração, em geral, apenas uma das faces do filme é metalizado e a outra face fica exposta aos íons gerados pela descarga corona. A região entre a face não metalizada do filme e a grade é denominada "gap". A ddp (V_ρ) no "gap", dada por $V_g - V_s$, onde V_s é o potencial de superfície do filme, que depende das condições de operação como,

por exemplo: a umidade[25, 38], a distância, d, entre a grade e a amostra, a corrente de carregamento e a corrente de corona. Vale ainda lembrar que o triodo corona é uma sistema de *circuito aberto*. Uma descrição mais detalhada da montagem e as equações envolvidas podem ser encontradas nas referências 23, 39, 40, 42.

Freqüentemente citam-se vantagens da polarização por descarga corona no triodo de corona: carregamento de filmes não metalizados ou apenas na face em contato com o eletrodo inferior, podemos polarizá-lo sob altos campos elétricos (mesmo com rupturas localizadas[41]); a técnica é muito conveniente para filmes de larga escala[42] e consegue-se alta uniformidade no processo de deposição de cargas. Em particular, na situação de corrente constante, há facilidade na interpretação física dos resultados e permite em alguns casos obter a solução analítica do problema teórico.

2.3.3 - Circuito de Sawyer-Tower - Determinação de E_c e P_r

O diagrama esquemático do circuito de Sawyer-Tower é mostrado na Figura 8. Ele consiste de um gerador de onda arbitrária, uma fonte de alta tensão, a amostra e um eletrômetro para medir a corrente elétrica. A tensão aplicada pode ser do tipo senoidal ou triangular.

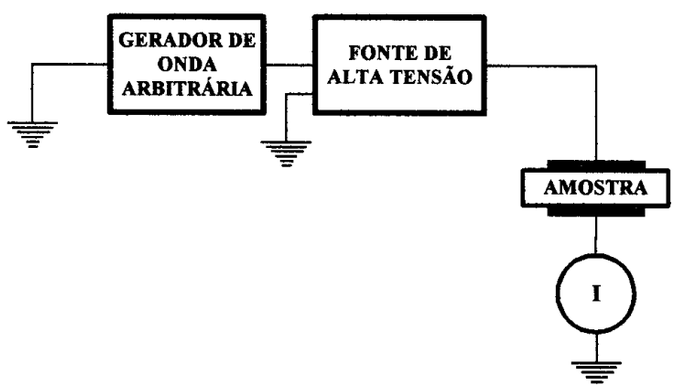


FIGURA 8 - Diagrama esquemático do circuito de Sawyer-Tower.

A densidade de corrente total, $J(t)$, através da amostra, é dada pela soma da corrente de condução com a derivada do deslocamento elétrico, ou seja, a densidade total é dada por

$$J(t) = J_c(x,t) + \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \qquad \text{(II.1)}$$

Integrando a Eq.II.1 em "x" de 0 a L e supondo que a condução é nula, temos

$$\int_0^L J(t)dx = \int_0^L \frac{\partial D(x,t)}{\partial t}dx = \frac{d}{dt}\int_0^L D(x,t)dx = L\frac{d\overline{D}(t)}{dt}$$

$$J(t)L = L\frac{d\overline{D}(t)}{dt} \quad \text{e} \quad J(t) = \frac{I(t)}{A}$$

$$\frac{I(t)}{A} = \frac{d\overline{D}(t)}{dt}$$

Daí, resulta que o deslocamento elétrico médio é dado por

$$\overline{D}(t) = \frac{1}{A}\int I(t)dt \qquad \text{(II.2)}$$

Portanto, podemos concluir que o deslocamento elétrico médio, $\overline{D}(t)$, é diretamente proporcional a integral da corrente medida, $I(t)$. O campo elétrico, $E(t)$, o qual está submetido a amostra é determinada pelo quociente entre a tensão aplicada à amostra e a espessura da mesma, $E(t) = V(t)/L$.

Construindo-se o gráfico do deslocamento elétrico, $\overline{D}(t)$, em função do campo elétrico, obtemos então o ciclo de histerese do deslocamento elétrico, ($\overline{D}$ versus E). A determinação da histerese da polarização ferroelétrica $P(t)$ versus $E(t)$ é feita subtraindo-se, do deslocamento elétrico, as contribuições das componentes capacitiva e da polarização não ferroelétrica. Vários procedimentos podem ser adotados para a subtração dessas componentes. Estes procedimentos serão colocados brevemente no CAPÍTULO V.

2.4 - Interpretação da Subida do Potencial de Superfície nas Amostras Carregadas com Corrente Constante

Uma discussão detalhada pode ser encontrada na dissertação de mestrado de MINAMI[43]. O intuito aqui é fazer uma breve interpretação, puramente fenomenológica, da subida do potencial de superfície de filmes carregados com corrente constante.

2.4.1 - Potencial de Superfície de um Material Dielétrico

A equação da densidade de corrente total, que atravessa a amostra, é dada pela Eq.II.1. O deslocamento elétrico é dado por $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = \varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) + \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$ onde, $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$ é a polarização elétrica, $\varepsilon_0 = 8.8419 \times 10^{-12}$ Fm^{-1} é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a constante dielétrica do material.

O processo de carregamento é realizado com corrente constante, $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{I}_0$. Integrando a Eq.II.1 sobre a espessura, $\boldsymbol{L}$, e dividindo pela área, $\boldsymbol{A}$, da amostra, fornece

$$\boldsymbol{I}_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{A}}{\boldsymbol{L}} \frac{d\boldsymbol{V}(\boldsymbol{t})}{d\boldsymbol{t}} + \boldsymbol{A} \frac{d\overline{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{t})}{d\boldsymbol{t}} + \overline{\boldsymbol{I}}_c(\boldsymbol{t}) \qquad \text{(II.3)}$$

onde $\boldsymbol{C} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{A}}{\boldsymbol{L}}$ é a capacitância do dielétrico, $\overline{\boldsymbol{I}}_c(\boldsymbol{t})$ é a corrente média de condução e, $\overline{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{t})$ é a polarização média. $\overline{\boldsymbol{I}}_c(\boldsymbol{t})$ e $\overline{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{t})$ são definidos como

$$\overline{\boldsymbol{I}}_c(\boldsymbol{t}) = \frac{\boldsymbol{A}}{\boldsymbol{L}} \int_0^{\boldsymbol{L}} \boldsymbol{J}_c(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) d\boldsymbol{x} \qquad \text{(II.4)}$$

$$\overline{P}(t) = \frac{1}{L}\int_0^L P(x,t)dx \qquad \text{(II.5)}$$

Para um material dielétrico no qual as contribuições da corrente de condução e da corrente de polarização são nulas, ou seja, $\overline{I}_c(t) = 0$ e $\overline{P}(t) = 0$, a Eq.II.3 pode ser simplificada para

$$I_0 = C\frac{dV(t)}{dt} \qquad \text{(II.6)}$$

Portanto, da Eq.II.6, pode-se concluir que neste caso o potencial de superfície cresce linearmente no tempo com a taxa igual a I_0/C. Fazendo uma análise da Eq.II.3, conclui-se facilmente que a existência de condução ou polarização causará uma diminuição na taxa de subida do potencial de superfície, como ilustra a Figura 9.

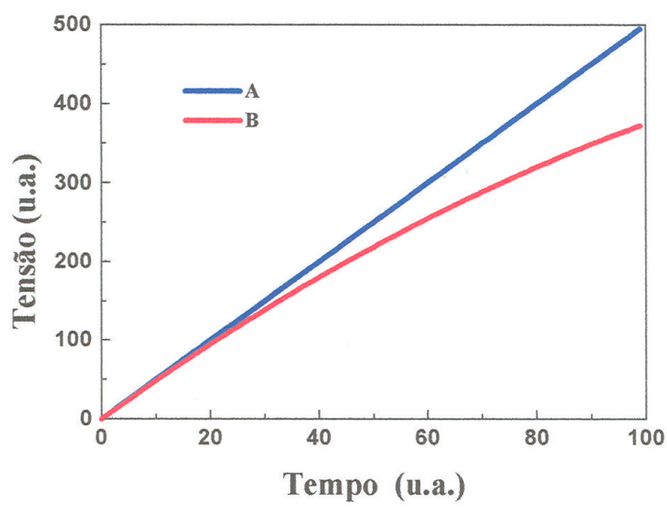


FIGURA 9 - Esboço das curvas da subida do potencial de superfície, em unidades arbitrárias, para dielétricos: (A) sem polarização ferroelétrica e sem condução e, (B) com corrente de condução e componente capacitiva.

2.4.2 - Potencial de Superfície de um Material Ferroelétrico Ideal

Mostraremos agora a forma da curva do potencial de superfície para um material ferroelétrico. Considerando-se que o material possui uma polarização ferroelétrica, $\overline{P}(t)$, sem condução elétrica, $\overline{I}_c(t) = 0$, e C não varia com $V(t)$, da Eq.II.3, obtém-se

$$I_0 = C\frac{dV(t)}{dt} + A\frac{d\overline{P}(t)}{dt} \qquad \text{(II.7)}$$

Vamos supor ainda que os dipolos têm um tempo de chaveamento muito pequeno, ou seja, revertem sua orientação imediatamente quando o campo elétrico atinge o campo coercivo E_c. Nessa suposição, a polarização ferroelétrica tem uma dependência com campo coercivo dada por:

$$\frac{dP(E)}{dE} = P_r\delta(E - E_c) \qquad \text{(II.8)}$$

onde $\delta(E - E_c)$, representa a função delta de Dirac A partir da Eq.II.7 e Eq.II.8, obtém-se uma curva de potencial com três regiões distintas, ilustradas na Figura 10. Essas regiões têm as seguintes características:

Região 1 - Aumento linear do potencial de superfície $V_s(t)$ no início do processo devido ao comportamento capacitivo da amostra, até que o campo coercivo, E_c, seja alcançado. Nesta região não ocorre polarização e, portanto, $\frac{d\overline{P}(t)}{dt} = 0$;

Região 2 - Nesta região o campo atinge o valor do campo coercivo (E_c) e os dipolos estão se orientando. Nesta fase toda carga depositada na amostra é compensada pelo orientação dos dipolos. O potencial de superfície, durante o patamar, é dado por:

$$V(t) = E_c L = \text{constante} \qquad \text{(II.9)}$$

onde L é a espessura da amostra. Durante o período de tempo t_p em que o patamar é observado, é depositada na amostra a carga $J_0 t_p$, portanto:

$$P_r = \frac{J_0 t_p}{2} \qquad \text{(II.10)}$$

onde J_0 é a densidade de corrente $(J_0 = I_0/A)$ e P_r é a polarização remanente. O fator 2 é colocado na Eq.II.10 quando a curva de carregamento é obtida de uma amostra reversamente polarizada (reversão de 180°).

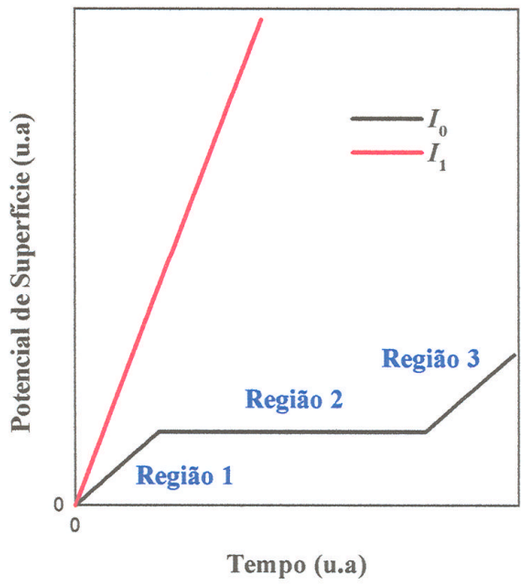


FIGURA 10 - Esboço da curva da subida do potencial de superfície, em unidades arbitrárias, de uma amostra ferroelétrica sem condução. Sendo I_0 e I_1 correntes de mesma polaridades.

Região 3 - Novamente há um aumento linear de $V(t)$ com o tempo uma vez que todos os dipolos já estão orientados na direção do campo, E, e novamente $\frac{d\overline{P}(t)}{dt} = 0$.

Suponhamos agora que a amostra seja, a partir do último estágio, polarizada novamente com uma corrente constante I_1 de mesma polaridade que a corrente I_0. Nesse caso, não existindo mais reorientação dipolar, temos

$$d\overline{P}(t)/dt = 0$$

e

$$I_1 = C\frac{dV(t)}{dt},$$

sendo assim, durante todo o processo de polarização com a corrente I_1 a curva do potencial de superfície é uma reta com coeficiente angular igual a I_1/C, como ilustra a Figura 10.

Nas medidas realizadas com o PVDF biaxialmente estirado conclui-se, a partir do potencial de superfície medido, que existe a polarização ferroelétrica (estável) e uma contribuição que relaxa quando o campo é removido. Essas medidas foram realizadas no triodo de corona por GIACOMETTI et al.[15] e mostrou que existe uma polarização que decai depois que o campo elétrico é removido. Essa contribuição foi observada em amostras que foram recarregadas depois de um prévio processo de polarização. Se o PVDF tivesse apenas a polarização ferroelétrica as curvas do potencial de superfície durante a recarga com a mesma polaridade deveria ser linear (como esquema da Figura 10) o que não acontece.

2.4.3 - Normalização das Curvas da Subida do Potencial.

Uma propriedade interessante das curvas de subida do potencial em amostras ferroelétricas é a obtenção de uma curva universal quando se lança, em gráfico, o potencial versus a integral da corrente elétrica carga elétrica que atravessa a amostra (carga elétrica depositada na amostra), ou seja, $V(t)$ versus Q_d, como ilustrado na Figura 39. Essa universalidade[44] indica que a condução elétrica é desprezível e que a polarização elétrica está em fase com o campo elétrico[40, 43].

A corrente total através da amostra é dada pela Eq.II.3, que integrada no tempo e considerando as condições iniciais $V(t=0)=0$ e $\overline{P}(t=0)=0$, fornece:

$$V(t)=\frac{1}{C}\left[Q_d(t)-A\overline{P}(t)-\int_0^t \overline{I}_c(t)dt\right] \qquad \text{(II.11)}$$

onde $Q_d(t)=I_0 t$ é a carga total depositada na superfície da amostra.

Se analisarmos o último termo do lado direito da Eq.II.11, vê-se que a condução dá uma contribuição que cresce no tempo. Portanto, indica que a quantidade de cargas perdidas através da amostra será crescente no tempo. Nesse caso, as curvas $V(t)$ não podem ser normalizadas para diferentes correntes de carga pois, a quantidade de cargas perdidas difere para cada uma das correntes de carregamento.

Assim, se as curvas $V(t)$ forem normalizáveis, para diversos valores de corrente, tem-se uma forte indicação que a condução através da amostra é desprezível. Também fica implícito que a normalização só é possível quando a polarização está em fase com o campo (o tempo de relaxação da polarização é muito pequeno em comparação com o tempo da subida do potencial de superfície).

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA USANDO A TÉCNICA DE CORRENTE CONSTANTE

3.1 - Introdução

Para determinar a dependência da polarização elétrica com o campo, em geral, usa-se o método de Sawyer-Tower. Em materiais ferroelétricos ao se aplicar campo elétrico, além da resposta ferroelétrica, existem outras contribuições, tais como: corrente de condução, I_c (nem sempre ôhmica), a resposta da polarização não ferroelétrica, I_{rel}, e a resposta capacitiva, I_{cap}. É desejável, muitas vezes, determinar apenas a contribuição devido a polarização ferroelétrica $(P_{fer}$ versus $E)$. Várias técnicas têm sido concebidas para retirar essas contribuições indesejáveis. Entre essas técnicas, incluem o circuito modificado de Sawyer-Tower[33, 34], onde uma resistência em paralelo é conectada ao capacitor de medida e cuja magnitude compensa a condutividade da amostra. Uma segunda técnica[32], consiste na medida simultânea da corrente em três amostras idênticas onde, na primeira amostra aplica-se o ciclo bipolar de tensão e, nas outras duas amostras (referência), aplicam-se ciclos unipolares (um positivo outro negativo). A partir da soma das três correntes, devidamente ajustadas por constantes de proporcionalidade, encontra-se o valor da corrente elétrica devido a polarização ferroelétrica. Uma terceira técnica[35], consiste em aplicar ciclos bipolares de tensão e monitorar a corrente que atravessa amostra. A corrente de polarização é calculada pela subtração da corrente de condução de (supondo R constante,

I versus V corresponde a uma reta) e da componente capacitiva (supondo a capacitância C constante, I versus V corresponde uma elipse). Uma quarta técnica[35], consiste em aplicar dois ciclos unipolares. O primeiro ciclo unipolar é realizado fazendo chaveamento ferroelétrico e, o segundo, realizado imediatamente após o primeiro (sem chaveamento ferroelétrico), a diferença entre as correntes correspondentes ao primeiro e ao segundo ciclos fornece a corrente elétrica devida a polarização ferroelétrica. Nesse método, determina-se a polarização ferroelétrica sem conhecer a forma funcional das correntes de condução e capacitiva.

Uma técnica alternativa, recentemente desenvolvida para polarizar filmes ferroelétricos, é o Triodo Corona com Corrente Constante que permite o controle no processo de deposição de cargas na superfície do filme. Nessa técnica, mede-se a evolução do potencial da superfície do filme enquanto mantém-se a corrente constante, como foi mostrado no CAPÍTULO II.

A inovação deste trabalho foi polarizar com corrente constante os filmes de PVDF estirado biaxialmente, similar ao triodo corona, porém em *circuito fechado*. O termo *circuito fechado* é usado para designar que a amostra possui eletrodos, E_1 e E_2, como ilustra a Figura 11, depositados em ambas faces da amostra.

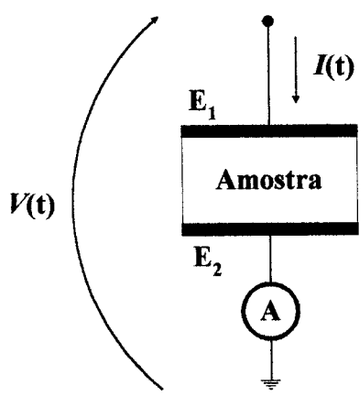


FIGURA 11 - Desenho esquemático simplificado do sistema experimental, onde $I(t) = I_0$ é a corrente mantida pela fonte de corrente e $V(t)$ é a tensão medida entre os eletrodos da amostra.

As diferenças entre a técnicas utilizando triodo corona e a desenvolvida neste trabalho são:

i. não existe "gap" entre o eletrodo e a amostra não há, portanto, espécies iônicas e moléculas reativas formadas entre eletrodo e amostra (ozônio,...);

ii. não há emissão de luz ultra violeta para atingir a amostra;

iii. não ocorre a degradação da superfície do polímero, decorrente da interação das moléculas excitadas com o polímero.

iv. o sistema experimental é muito mais simples e eficiente, principalmente quando se deseja aplicar ciclos consecutivos de corrente.

Nesse capítulo formula-se a equação da polarização ferroelétrica em função da tensão na amostra e da corrente que a atravessa, que é mantida constante. As medidas da tensão poderiam ter sido realizadas usando o triodo de corona com corrente constante mas, a montagem com eletrodos permite comparar diretamente os resultados obtidos com a técnica de Sawyer-Tower. Em ambas as técnicas a amostra possui eletrodos metálicos nas faces. Além disso, tem-se mais flexibilidade pois, a medida pode ser totalmente controlada por computador.

Ao contrário do que geralmente se faz no método de Sawyer-Tower, onde medidas são realizadas submetendo-se a amostra a ciclos contínuos e ininterruptos, aqui as medidas não são realizadas em ciclos contínuos e ininterruptos. Após cada medida a amostra é mantida em curto-circuito por um determinado tempo e, a partir daí, repete-se uma nova medida. Com esse procedimento, a condição inicial para a polarização não ferroelétrica e eventuais tensões, que poderiam aparecer devido ao excesso de cargas nos eletrodos da amostra, são sempre nulas, simplificando as equações do problema.

3.2 - Equação Geral da Corrente

Será introduzido na equação da corrente, o termo correspondente a resposta da polarização não ferroelétrica. Como essa resposta é linear com o

campo utilizaremos a forma funcional do princípio da superposição (ver APÊNDICE A). A corrente que atravessa a amostra é dada por

$$I_0 = \bar{I}_c(t) + C\frac{dV(t)}{dt} + A\frac{d\bar{P}(t)}{dt} \qquad \text{(III.1)}$$

onde,

$I_0 \rightarrow$ corrente total que atravessa a amostra;

$\bar{I}_c(t) = \frac{1}{L}\int_0^L I_c(x,t)dx \rightarrow$ corrente média de condução;

$C\frac{dV(t)}{dt} = I_{cap}(t) \rightarrow$ corrente capacitiva devido às polarizações muito rápidas (representa a resposta instantânea do material sob campo elétrico);

$A\frac{d\,\bar{P}(t)}{dt} = I_{pol}(t) \rightarrow$ corrente de polarização;

$\bar{P}(t) = \frac{1}{L}\int_0^L P(x,t)dx \rightarrow$ polarização média devido às polarizações permanentes e lentas (orientacional).

A polarização elétrica é separada em duas componentes. Uma das componente é permanente (denominada ferroelétrica) e a outra não ferroelétrica (linear com o campo elétrico) e decai quando o campo é removido. Podemos escrever essa igualdade como

$$\bar{P}(t) = \bar{P}_{fer}(t) + \bar{P}_{rel}(t) \qquad \text{(III.2)}$$

onde,

$\bar{P}_{fer}(t) \rightarrow$ polarização ferroelétrica

$\bar{P}_{rel}(t) \rightarrow$ polarização não ferroelétrica (linear com o campo)

Portanto, podemos escrever a corrente de polarização como segue abaixo

$$I_{pol}(t) = A\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = A\frac{d\bar{P}_{fer}(t)}{dt} + \bar{I}_{rel}(t) \qquad \text{(III.3)}$$

Substituindo a corrente devido a polarização reversível pela sua forma funcional[45], utilizando o princípio da superposição (APÊNDICE A), temos

$$I_{rel}(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{dV(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau \qquad \text{(III.4)}$$

onde, $\varphi(t)$ descreve a evolução temporal do processo da polarização não ferroelétrica. A Eq.III.4 expressa o valor da corrente não ferroelétrica atualmente presente no material no tempo "t" em termos de toda história passada do material sob campo elétrico.

3.3 - Metodologia para Determinação da Polarização Ferroelétrica

Para a cálculo da polarização ferroelétrica foi necessário medir a tensão em função do tempo em duas fases, como ilustra a Figura 12, denominadas de "chaveamento ferroelétrico" e "sem chaveamento ferroelétrico". Na fase com chaveamento ferroelétrico a medida da tensão é realizada com uma corrente de polaridade oposta depois de um prévio processo de polarização e, na fase sem chaveamento ferroelétrico a medida da tensão é realizada com corrente de mesma polaridade depois de um prévio processo de polarização. Em cada fase, as amostras foram polarizadas durante o mesmo tempo, Δt_1. Antes de iniciar qualquer uma das fases, as amostras foram mantidas em curto-circuito num intervalo de tempo, Δt, para permitir a relaxação da polarização não ferroelétrica. Além disso, antes dessas medidas as amostras foram submetidas a vários ciclos de polarizações para garantir que todas as eventuais transformações já tenham ocorrido e, com isso, garantir também a reprodutibilidade das medidas[15].

Na **fase 1**, a amostra é polarizada com uma corrente, I_2, de polaridade oposta à corrente da polarização anterior (após ser mantida em curto-circuito durante um tempo Δt). Nesse processo, ocorre chaveamento ferroelétrico. Na **fase 2**, após ser mantida em curto-circuito durante Δt), a amostra foi polarizada por uma corrente $I_1 (|I_1| < |I_2|)$ de mesma polaridade que I_2. Nesse processo, não

ocorre chaveamento ferroelétrico. A desigualdade entre as corrente I_1 e I_2 deve ser satisfeitas pois, se a corrente I_1 for, em módulo, igual a corrente I_2, observa-se que a amostra atinge altos campos em um intervalo de tempo muito menor que o tempo de polarização Δt_1 e, nesse caso, para polarizá-la nesse mesmo intervalo, a amostra atingiria campos muito elevado o que poderia ocorrer ruptura dielétrica do material. Portanto, a corrente I_1 foi escolhida de tal maneira que a mostra fosse polarizada naquele mesmo intervalo de tempo Δt_1 e não atingisse campos que podessem causar ruptura dielétrica na amostra.

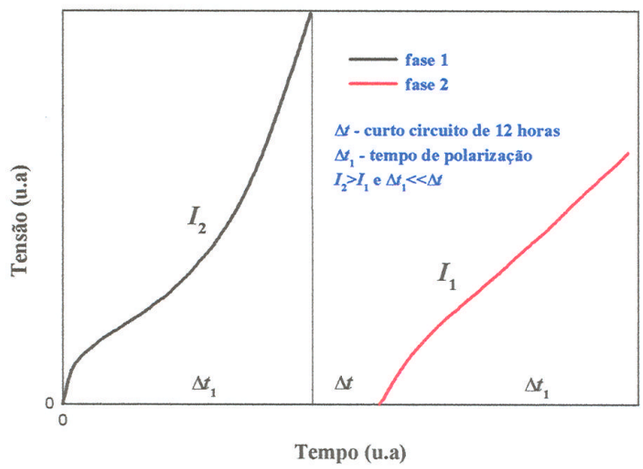


FIGURA 12 - Seqüência das fases dos processos de polarizações das amostras de PVDF estirado biaxialmente. Na **fase 1**, ocorre chaveamento ferroelétrico; na **fase 2**, sem chaveamento ferroelétrico. Antes de cada fase a amostra foi mantida em curto-circuito durante 12 horas.

Para determinar a polarização ferroelétrica, separamos a polarização não ferroelétrica em duas partes, como segue abaixo:

$$I_{rel}(t) = \int_{-\infty}^{0} \frac{dV(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau + \int_{0}^{t} \frac{dV(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau \qquad \text{(III.5)}$$

onde, a Eq.III.5 cobre toda a história elétrica do processo e pode-se reescrevê-la

$$I_{rel}(t) = I_{rel_{antes}}(t) + I_{rel_{depois}}(t) \qquad \text{(III.6)}$$

onde

$I_{rel_{antes}}(t) = \int_{-\infty}^{0} \frac{dV(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau$ → resposta não ferroelétrica antes de começar qualquer uma das fases do processo de polarização;

$I_{rel_{depois}}(t) = \int_{0}^{t} \frac{dV(\tau)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau$ → resposta não ferroelétrica durante o processo de polarização.

As condições do problema, para cada fase, são:

i. $I_{rel}(t<0) = I_{rel_{antes}}(t) = 0$;

ii. $V(t=0) = 0$, ao iniciar a polarização a tensão devido ao excesso de cargas nos eletrodos da amostra é nula;

iii. $\overline{I}_c(t) = 0$;

iv. $\frac{dV(\tau)}{d\tau} \approx \frac{dV(t)}{dt}$, ver APÊNDICE B

Portanto, a Eq.III.6 pode ser escrita como

$$\begin{aligned} I_{rel}(t) = I_{rel_{depois}}(t) &= \int_{0}^{t} \frac{dV(t)}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau = \\ &= \int_{0}^{t} \frac{dV(t)}{dt} \varphi(t-\tau) d\tau = \frac{dV(t)}{dt} \int_{0}^{t} \varphi(t-\tau) d\tau \end{aligned} \qquad \text{(III.7)}$$

Chamando $\Phi(t) = \int_{0}^{t} \varphi(t-\tau) d\tau$ e substituindo Eq.III.7 em Eq.III.1, obtém-se

$$I_0 = C\frac{dV(t)}{dt} + A\frac{d\overline{P}_{fer}(t)}{dt} + \frac{dV(t)}{dt}\Phi(t) \qquad \text{(III.8)}$$

Para a **fase 1,** durante o chaveamento ferroelétrico, a Eq.III.8 é escrita em termos da corrente I_2 como:

$$I_2 = C\frac{dV_2(t)}{dt} + A\frac{d\overline{P}_{fer}(t)}{dt} + \frac{dV_2(t)}{dt}\Phi(t) \qquad \text{(III.9)}$$

Na **fase 2**, sem chaveamento ferroelétrico, $\frac{d\overline{P}_{fer}(t)}{dt}=0$. A equação da corrente I_1, é dada por

$$I_1 = C\frac{dV_1(t)}{dt}+\frac{dV_1(t)}{dt}\Phi(t) \qquad \text{(III.10)}$$

Agrupando a Eq.III.9 com a Eq.III.10, temos;

$$\begin{cases} I_1 dt = [C+\Phi(t)]dV_1(t) \\ I_2 dt = [C+\Phi(t)]dV_2(t) + A d\overline{P}_{fer}(t) \end{cases} \qquad \text{(III.11)}$$

eliminando o termo $[C+\Phi(t)]$ que aparece na Eq.III.11, obtém-se:

$$I_2 dt = I_1\frac{dV_2(t)}{dV_1(t)} + A\, dP_{fer}(t) \qquad \text{(III.12)}$$

Integrando a Eq.III.12 em t, de $t=0$ a $t=t$ e, levando em conta que as condições iniciais do problemas são nulas, obtém-se

$$\int_0^t I_2\, dt = \int_0^t I_1\frac{dV_2(t)}{dV_1(t)}dt + \int_0^t A d\overline{P}_{fer}(t) \qquad \text{(III.13)}$$

como I_1, I_2 e A são constantes, obtém-se

$$I_2\, t = I_1\int_0^t \frac{dV_2(t)}{dV_1(t)}dt + A\int_0^t d\overline{P}_{fer}dt \qquad \text{(III.14)}$$

onde $\int_0^t d\overline{P}_{fer}(t) = \overline{P}_{fer}(t) - \overline{P}_{fer}(0) = \Delta\overline{P}_{fer}(t)$. Portanto, a polarização ferroelétrica da amostra em função do tempo é obtida de :

$$\Delta\overline{P}_{fer}(t) = \frac{1}{A}\left[I_2 t - I_1\int_0^t \frac{dV_2(t)}{dV_1(t)}dt\right] \qquad \text{(III.15)}$$

Introduziu-se $\Delta\overline{P}_{fer}(t)$ porque a polarização ferroelétrica inicial da amostra não é conhecida no início da medida. O campo elétrico $E_2(t)$ é obtido de $V_2(t)$ usando a equação

$$E_2(t) = \frac{V_2(t)}{L} \qquad \text{(III.16)}$$

onde L é a espessura da amostra.

A Eq.III.15 determina a dependência temporal da polarização ferroelétrica. A dependência da polarização com o campo é determinada construindo o gráfico da polarização, $\Delta\overline{P}(t)$, em função do campo elétrico de chaveamento, $E_2(t)$.

A vantagem da Eq.III.15 é que ela não depende da capacitância da amostra, ou seja, não depende da constante dielétrica ε do material. Este fato é importante pois, elimina-se um dos parâmetros desconhecidos no cálculo de $P(t)$, o que não é possível com os métodos já publicados na literatura.

CAPÍTULO IV

IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

4.1 - Introdução

No estudo da polarização ferroelétrica a corrente de condução devido a condutividade intrínseca ou extrínseca (injeção de cargas para o volume da amostra) é um parâmetro extremamente importante. No caso dos materiais poliméricos isolantes tal como o PVDF estirado biaxialmente a condutividade pode ser desprezada pois é da ordem de 10^{-15} S/m. Ela foi controlada nesse nível, usando ar superseco na câmara onde foram realizadas as medidas.

Nesse capítulo descreve-se a implementação do sistema experimental da Técnica de Corrente Constante com o objetivo de polarizar e medir a tensão entre os eletrodos das amostras de PVDF estirado biaxialmente.

4.2 - Descrição Geral do Sistema Experimental

O sistema experimental foi implementado para controlar, em valor constante, a corrente que atravessa amostras de PVDF em circuito fechado. A Figura 13 ilustra o diagrama esquemático dos módulos do sistema e do fluxo dos sinais do sistema experimental. O sistema consiste do CONTROLADOR que controla a corrente que atravessa a AMOSTRA em valor constante, o MICROCOMPUTADOR para gerar a referência e fazer a aquisição de dados

através da PLACA A/D (analógico/digital) e a FONTE DE ALTA TENSÃO (operando no modo amplificador de alta tensão).

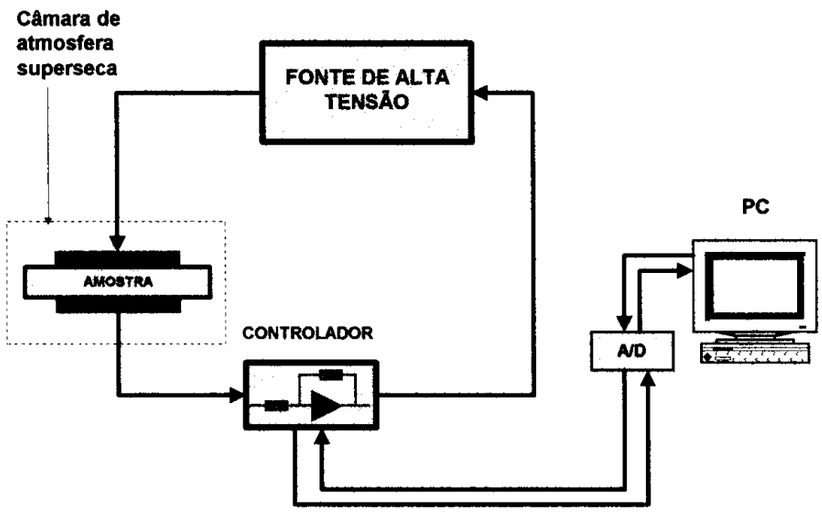


FIGURA 13 - Diagrama das conexões e dos módulos do sistema de Corrente Constante para polarizar a amostra e simultaneamente medir tensão.

O módulo principal do sistema é o CONTROLADOR de corrente, o qual mantém o valor da corrente que atravessa a amostra em valor constante. Basicamente o controlador funciona da seguinte maneira. Ele compara o valor real do sinal, U (proporcional a corrente controlada), com o valor do sinal desejado V_r (sinal de referência), o valor dessa comparação é realimentado no circuito como ilustra a Figura 14. A corrente elétrica gerada pela aplicação de tensão na amostra é convertida em tensão por um circuito conversor de corrente/tensão. Para se obter maior precisão, na corrente controlada, utilizou-se um amplificador operacional de tecnologia MOSFET, o qual possui uma alta impedância de entrada (≈1,5 TΩ). A relação de conversão entre a tensão de referência e a corrente que atravessa a amostra é dada por 50 mV/nA ou 100 mV/nA. A referência, a qual determina o valor da corrente I_0, é gerada pelo microcomputador via placa conversora D/A.

O MICROCOMPUTADOR, através de programa especializado em "Turbo Pascal for Windows" (ver APÊNDICE D) realiza o controle remoto da saída de alta tensão, gera o sinal de referência para o controlador e, realiza a

aquisição de dados e interface entre o usuário e o sistema. As funções acima são realizadas via conversor A/D (placa comercial LAB PC PLUS), conectada em um dos "slots" do computador.

Como ilustra a Figura 14, o eletrodo da amostra E_1 é ligado na saída da fonte de alta tensão e o eletrodo E_2 à entrada do controlador. A evolução da tensão é medida utilizando a saída analógica da fonte de alta tensão (1000V/1V).

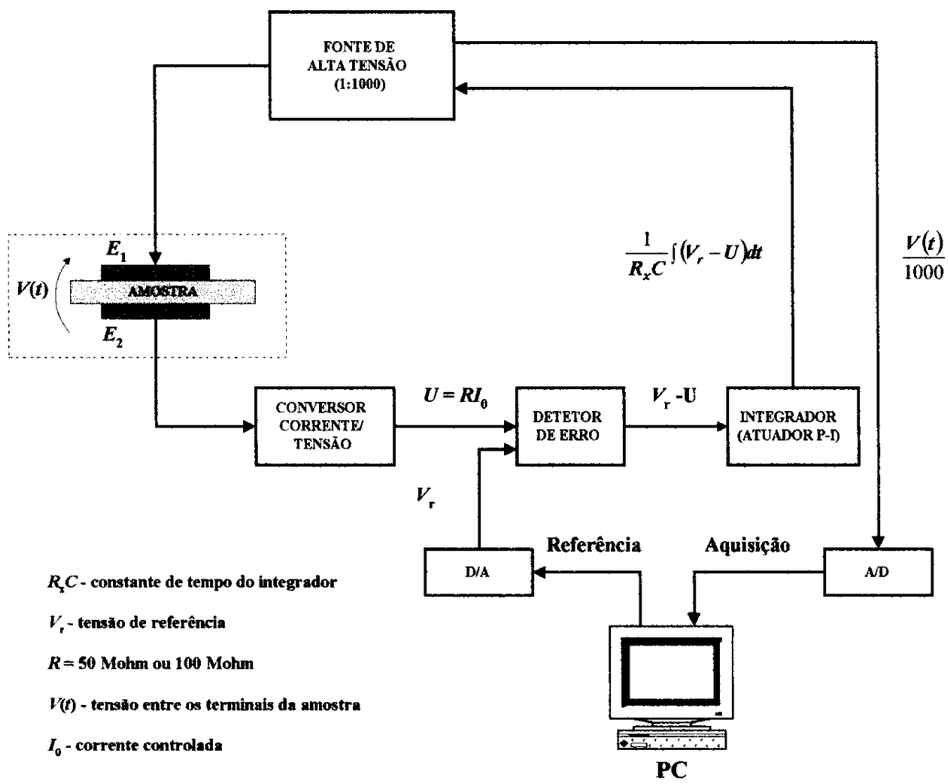


FIGURA 14 - Diagrama funcional do sistema experimental de corrente constante para a medida da tensão na amostra. Neste diagrama estão representados as funções desempenhadas pelos módulos e os respectivos sinais.

4.3 - Equipamentos

4.3.1 - Sistema Automático de Controle

Num sistema de controle realimentado, a saída do processo interage diretamente na ação de controle através da realimentação do sinal o qual é comparado com a referência. Podemos descrever o sistema de controle automático através de um diagrama de blocos da Figura 15.

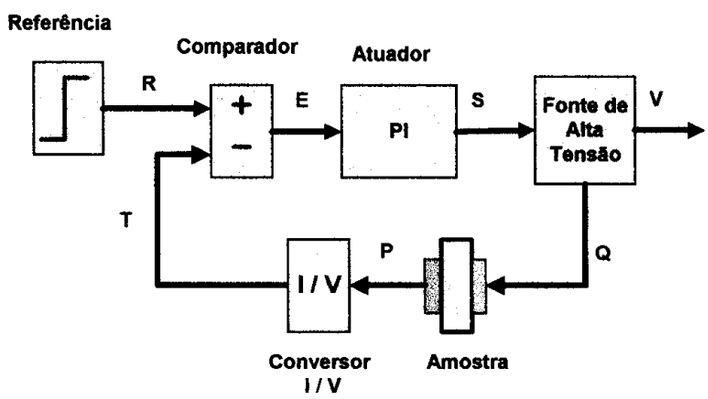


FIGURA 15 - Diagrama de blocos do sistema experimental para medida da tensão entre os eletrodos da amostra e controle da corrente.

O controle do processo é realizado pelo sinal **S** e responde com a saída **P**, originando o sinal **T**. O sinal **T** gerado é comparado com o sinal de referência **R** e a resposta desta comparação é passada ao atuador pelo sinal **E** (diferença entre o sinal de referência e o realimentado). Se a diferença **E** não for nula, o atuador atua sobre o sinal **S** de forma a compensar esta diferença e equilibrar o sinal **T** com a referência **R**. Em resumo, o controle compara os sinais **R** e **T** e realimenta o processo para gerar uma resposta **E** de valor muito baixo ou nulo.

No controle aplicado ao nosso sistema, temos um sinal de referência **R** o qual é comparado com o sinal **T** proveniente do conversor corrente/tensão. Caso estes valores sejam diferentes, a diferença será compensada pelo sinal **S** que,

através do amplificador de alta tensão, incrementa a tensão entre os eletrodos da amostra. Para otimizar a resposta **S**, decorrente da comparação entre a **R** e **T**, o controlador utiliza a lógica de controle P-I (proporcional-integrativa) que será brevemente comentada no APÊNDICE A.

4.3.2 - O Microcomputador

Neste projeto utilizamos um microcomputador "Pentium", processando com um "clock" de 166 MHz. Em sua configuração constam uma placa de memória RAM (Random Access Memory) de 16 Mbytes, disco rígido de 1,2 Mbytes, acionadores de disquetes, monitor SVGA (Super Vídeo Graphics Array) e barramentos externo para conexão ("slots") de periféricos de, no mínimo, 8 bits.

4.3.3 - Fonte de Alta Tensão

Utilizou-se neste trabalho a fonte de alta tensão TREK MODEL 610 C, operando no modo "AMPLIFIER", ou seja, esta fonte opera como um amplificador de alta tensão (±10kV). Operando-se a TREK no modo remoto, tem-se um controle liga-desliga comandado através do microcomputador, o qual pode ser realizado de duas maneiras (ambas os casos é realizado via programa de computador). Na primeira, pode-se cancelar a aquisição de dados via teclado do computador, realizada pelo usuário e, a segunda através da máxima tensão ou tempo máximo de coleta dos dados que se deseja interromper a aquisição de dados. Neste último, o programa do computador realiza a tarefa automaticamente.

4.3.4 - Placa Processadora de Sinais

Os sinais elétricos medidos no sistema experimental exprimem quantidades de um fenômeno elétrico. Os sinais que caracterizam estes fenômenos são sinais analógicos. Os sinais digitais, diferentes dos analógicos, não expressam diretamente os fenômenos elétricos, mas valores binários dos sinais analógicos. Para realizar a conversão destes sinais analógicos em digitais utilizamos uma placa multifuncional A/D e D/A, Lab PC Plus da National Instruments, acoplada a um dos "slots" do microcomputador. Através desta placa conversora, o microcomputador pode adquirir os dados de tensão elétrica dos dispositivos. Esta placa também é utilizada para enviar o sinal de referência ao controlador de corrente e o sinal de disparo para ligar remotamente a fonte de alta tensão.

A placa possui um conversor Analógico-Digital de 12 bits e dois conversores Digital-Analógico de 12 bits, além de um amplificador de instrumentação (entrada analógica) de ganhos iguais a 1, 2, 5, 50, 100 e um temporizador para aquisição de dados.

4.4 - Amostras

Utilizou-se amostras de PVDF fornecida pela Kureha Chemical Industry Company[46] de espessura de 12 μm e estirada biaxialmente. A cristalinidade é de aproximadamente 42% e a razão entre as fases β e α é de 45%. Estes dados foram obtidos para amostras virgens (sem tratamento elétrico). Amostras mais grossas não foram utilizadas pois requerem uma tensão de polarização que excede o limite de 10 kV da fonte de alta tensão.

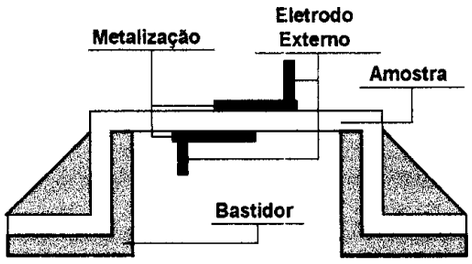


FIGURA 16 - Montagem da amostra no bastidor de alumínio com diâmetro interno de 40 mm

O filme foi montado sobre o bastidor de 40 mm de diâmetro, ilustrado na Figura 16 e, em seguida, previamente limpos com clorofórmio (CH_3Cl) e depois metalizados com alumínio (100 nm de espessura) em ambas as faces. A metalização foi realizada através de máscaras, utilizando evaporação a vácuo. A área efetiva dos eletrodos é de aproximadamente 0.5 cm^2. A Figura 17 mostra que os eletrodos ficam em posições diametralmente opostas. Nessa configuração, a região central dos eletrodos não é pressionada pelos contatos elétricos externos, prevenindo desta forma a ruptura dielétrica devido a deformação da amostra pela pressão desses contatos.

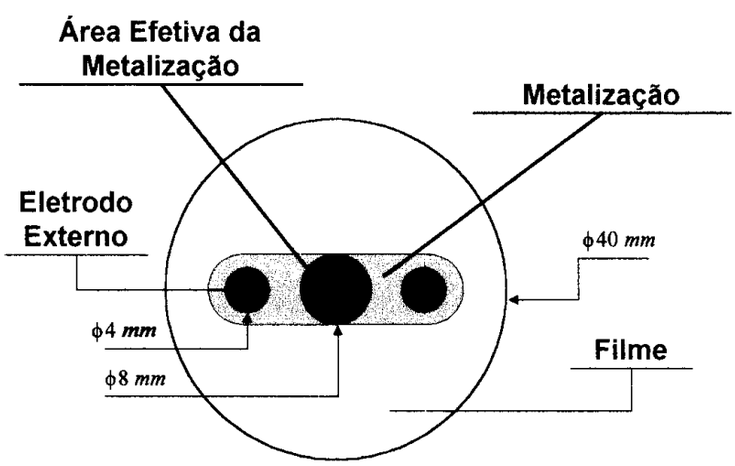


FIGURA 17 - Diagrama esquemático da amostra metalizada utilizada nas medidas, mostrando as dimensões da amostra e da metalização.

4.5 - Câmara de Atmosfera Superseca

Como ilustra a Figura 18, o porta-amostras, responsável pelo acoplamento elétrico e mecânico da amostra, está alojados no interior da câmara. O porta-amostras é composto de dois contatos elétricos. Um desses contatos é fixo e está localizado na parte inferior do porta-amostras e o outro contato é móvel e está localizado na parte superior. Estes contatos estão situados em pontos diametralmente opostos pelas razões descritas na seção anterior.

A base da câmara possui duas saídas tipo UHF para a conexão dos contatos elétrico do porta-amostras. O contato fixo está ligado na saída da fonte de alta tensão e o contato móvel está ligado na entrada do controlador. Na base da câmara contém ainda uma conexão para vácuo. A parte de cima da câmara possui uma conexão que permite injetar ar proveniente de um cilindro com ar sintético (20% de O_2 e 80% de N_2) e uma outra para conectar o medidor de vácuo. A obtenção de atmosfera superseca é conseguida fazendo-se vácuo da ordem de 10^{-4} Torr durante 24 horas. Em seguida injeta-se ar sintético até atingir a pressão atmosférica. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica e uma bomba difusora para alto vácuo que não estão ilustradas aqui.

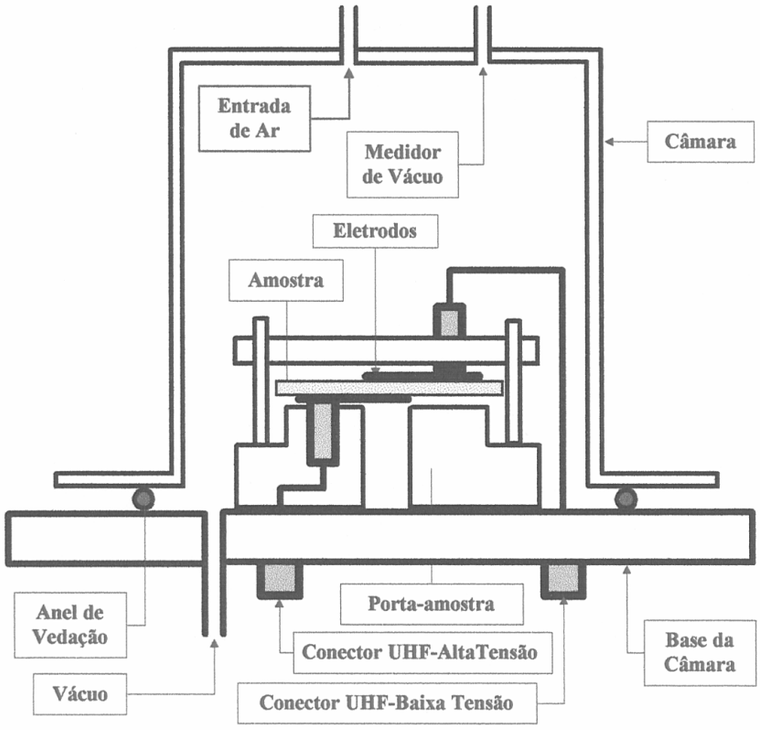


FIGURA 18 - Diagrama esquemático da câmara de atmosfera superseca, mostrando as conexões elétricas da amostra, as conexões para a realização de vácuo e a introdução de ar sintético. No interior da câmara contém a amostra e o porta-amostras.

4.6 - Desempenho do Sistema Experimental

4.6.1 - Estabilidade da Corrente Controlada

Nessa seção mostraremos o comportamento da corrente controlada com relação aos ruídos inerentes ao sistema e ao transiente que ocorria quando o sistema era ligado. Não descreveremos aqui quais os ruídos que afetava o sistema. Porém, vale dizer que o sistema era blindado e o circuito RC de realimentação foi calculado para filtrar frequências acima de 60 Hz. Filtros para frequências mais baixas não foram adotados, tendo em vista que poderiam cortar também as freqüências de controle, que é indesejável.

Conforme ilustra a Figura 19, ao ligar a fonte de alta tensão (TREK) ocorre um sinal transitório no controlador. Para evitar a interferência desse transitório, a fonte de alta tensão é ligada e espera-se alguns segundos, logo em seguida, liga-se o controlador.

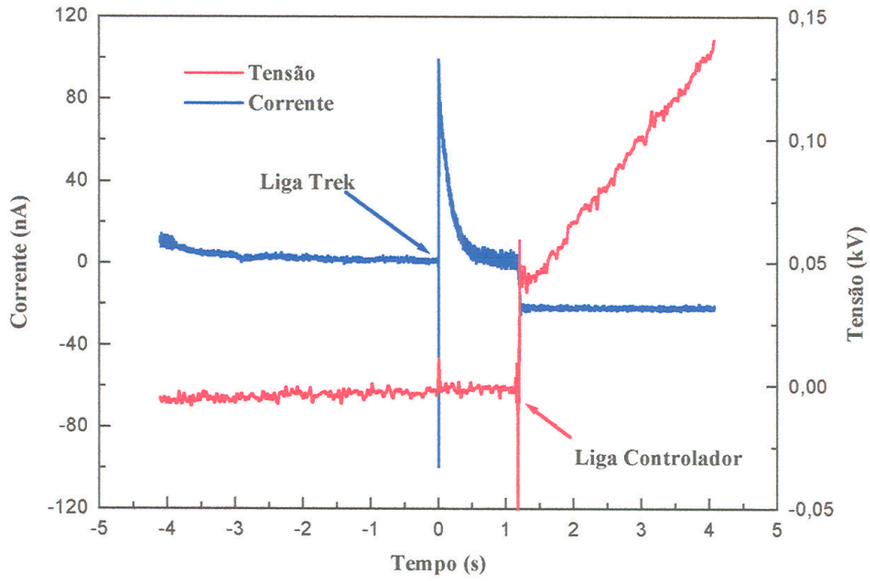


FIGURA 19 - Corrente elétrica e tensão medida no PVDF estirado biaxialmente de 12 μm de espessura, no momento em que ocorre o transitório, para uma corrente controlada de 20 nA, quando a fonte é ligada.

Observa-se que enquanto a controlador não é ligado, a tensão na amostra é nula. No momento em que o controlador é acionado observa-se o aumento da tensão na amostra. As curvas da Figura 19 foram obtidas monitorando-se a evolução da corrente e da tensão com o osciloscópio digital (Hewllet Packard - Digitizing Osciloscope 54111D), utilizando PVDF de 12 μm biaxialmente estirado.

A Tabela 1 mostra os valores da relação sinal/ruído (S/R) para diversos valores da corrente controlada, utilizando amostra de PVDF de 12 μm de espessura estirado biaxialmente. Pode-se observar que a relação S/R é bastante boa para correntes maiores que 1 nA. Na prática verifica-se que o sistema opera muito bem com correntes maiores que 5 nA.

TABELA 1 - Cálculo da corrente média controlada, em regime estacionário, a partir dos dados obtido no ociloscópio. $\bar{I}$ representa o valor médio (sinal-S) da corrente controlada e, σ representa o desvio padrão absoluto (ruído-R). Foram coletados aproximadamente 8000 pontos durante um intervalo de tempo de 10 s, em regime permanente.

$I_{controlada}$ (nA)	$\bar{I} = \frac{\sum_{k=1}^{8000} I_k}{8000}$ (nA)	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{8000} (I_k - \bar{I})^2}{8000-1}}$ (nA)	$S/R = \frac{\bar{I}}{\sigma}$
1	0,989	0,050	20
5	5,116	0,049	104
10	9,816	0,043	228
20	19,911	0,047	424
40	39,124	0,048	815
80	78,162	0,120	650

4.6.2 - Aquisição de Dados

Enquanto o controlador atua, polarizando a amostra e mantendo a corrente em valor constante, o sistema realiza a segunda tarefa, a aquisição de dados. No procedimento para iniciar a operação do sistema de medidas, o usuário define o valor da corrente a ser controlada, a partir de uma referência de tensão, ou seja, 50 mV/nA ou 100 mV/nA. O usuário também define o tempo de coleta dos dados e o limite da tensão em qualquer momento da aquisição.

Após a partida do sistema, são realizadas as medidas dos pontos experimentais correspondentes à evolução da tensão entre os eletrodos da amostra em função do tempo. A variável tempo é dada pelo temporizador da placa de aquisição de dados. A tensão e o tempo são visualizados na tela do computador em tempo real e armazenados em arquivo no final da medida. Os arquivos são analisados e a polarização ferroelétrica é calculada no programa "Origin 4.1 - Microcal Inc.".

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO E EQUIVALÊNCIA DA CURVA DE HISTERESE DIELÉTRICA OBTIDAS NOS MÉTODOS DE SAWYER-TOWER E CORRENTE CONSTANTE

5.1 - Introdução

Neste capítulo mostra-se a equivalência entre as medidas dos ciclos de histerese obtidas pelo método de Sawyer-Tower e pelo método de Corrente Constante. Essa comparação já foi parcialmente investigada por GIACOMETTI et al.[22] utilizando descarga corona no triodo de corona com corrente constante. No referido trabalho foi mostrado que é possível obter o ciclo de histerese a partir da subida do potencial de superfície. Nessa investigação os procedimentos para inverter a polaridade da corrente (das fontes de tensões) de carregamento no triodo de corona foram realizada manualmente. Introduzia-se um considerável tempo de atraso entre o fim de um semiciclo e o começo do outro, não permitindo um estudo mais detalhado da equivalência pois, o potencial de superfície não foi medido de forma contínua e ininterrupta. Além disso, a comparação entre os ciclos obtidos pelo circuito de Sawyer-Tower e no triodo de descarga corona estão sujeitos a controvérsias. No triodo corona as amostras são usualmente utilizadas sem eletrodos e sua superfície pode ser atacada por moléculas quimicamente ativas.

Na montagem apresentada aqui, a tensão é aplicada diretamente nas faces metalizadas da amostra e a inversão da polaridade da corrente é realizada via microcomputador. O tempo gasto para inverter a polaridade da corrente, até o

sistema estabilizar, é menor que 5 ms, como ilustra a Figura 20. Portanto, basta programar no computador a seqüência dos ciclos positivos e negativos e que o tempo de 5 ms é desprezível em comparação com o tempo de cada semiciclo.

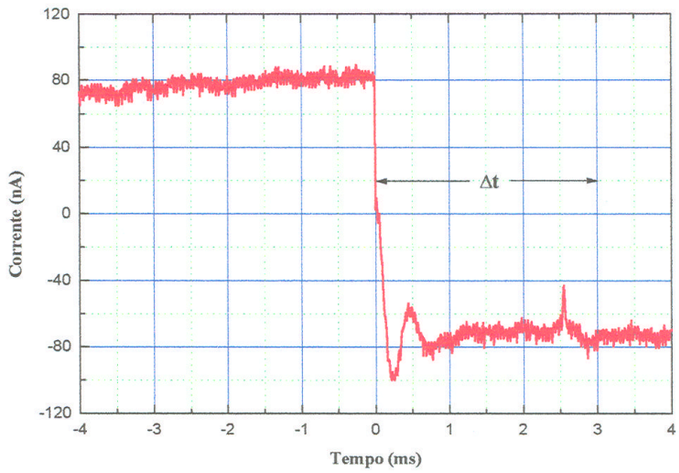


FIGURA 20 - Gráfico da corrente versus tempo de dois ciclos consecutivo, mostrando o transitório quando ocorre a inversão da polaridade da corrente.

Na próxima seção será mostrado como as curvas da evolução da tensão entre eletrodos da amostras e da corrente elétrica podem ser processadas para obter a curva de histerese do deslocamento elétrico.

Descreve-se brevemente a montagem do sistema experimental para a determinação do ciclo de histerese pelo método de Sawyer-Tower. Os dados experimentais obtidos são alisados utilizando o procedimento FFT (Fitting Fourier Transformer) fornecido pelo programa "Origin 4.1-Microcal Inc.".

5.2 - Determinação do Ciclo de Histerese do Deslocamento Elétrico

5.2.1 - Utilizando o Circuito de Sawyer-Tower

A Figura 21 ilustra a montagem experimental do circuito de Sawyer-Tower. O sistema usado neste trabalho consiste de um gerador de onda senoidal, um amplificador de alta tensão (fonte TREK), um eletrômetro para medir a corrente elétrica, a amostra, a placa conversora A/D e D/A e o microcomputador. Foi aplicada na amostra uma tensão senoidal com amplitude, $V_p = 4$ kV, que corresponde a um campo elétrico $E = 330$ MV/m, e período $T = 400\,\text{s}\,(f = 2{,}5\,\text{mHz})$

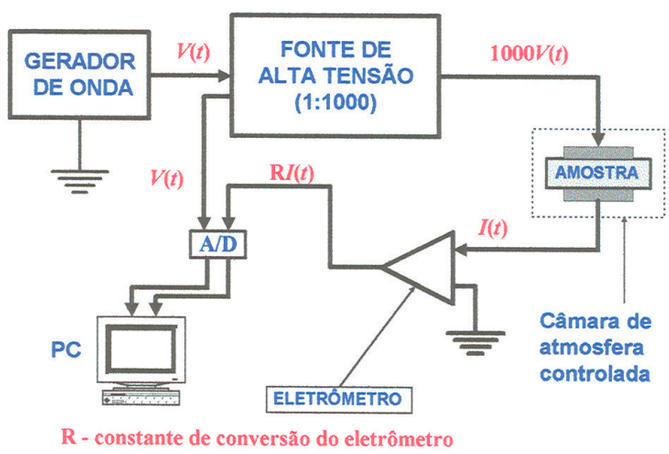


FIGURA 21 - Diagrama esquemático completo do circuito de Sawyer-Tower

A Figura 22 ilustra os gráficos da tensão, $V(t)$, e da corrente, $I(t)$, em função do tempo realizadas durante alguns ciclos de tensão. Os picos que aparecem na curva de corrente ocorrem durante a reorientação dipolar (em torno do campo coercivo).

A Figura 23 ilustra o ciclo de histerese obtido a partir dos dados experimentais do sistema ilustrado na Figura 21 e com o uso da Eq.II.2, ou seja, $\overline{D}(t) = (1/A)\int_0^t I(t)dt$. O ciclo de histerese é obtido lançando-se em um gráfico, a partir da folha de dados, o deslocamento elétrico médio, $\overline{D}(t)$, em função da campo elétrico, $E(t) = V(t)/L$.

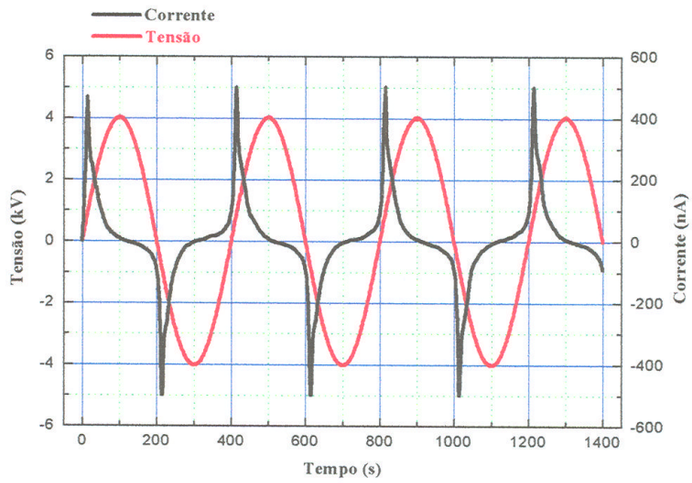


FIGURA 22 - Evolução da corrente $I(t)$ que atravessa a amostra de PVDF estirado biaxialmente (12 μm de espessura e 0,5 cm^2 de área), com aplicação de uma tensão variando senoidalmente com freqüência $f = 2{,}5$ mHz e amplitude $V_p = 4$ kV.

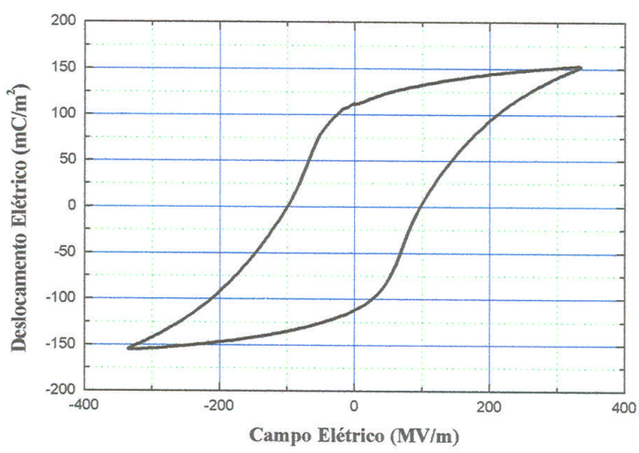


FIGURA 23 - Ciclo de histerese típico do PVDF estirado biaxialmente obtido a partir do circuito de Sawyer-Tower.

5.2.2 - Utilizando o Método de Corrente Constante

Para determinar o ciclo de histerese pela técnica de Corrente Constante, o procedimento é essencialmente o mesmo descrito na Seção 3.3. Porém aqui, realiza-se os ciclos positivos e negativos de forma contínua, ou seja, sem colocar a amostra em curto-circuito. A Figura 24 ilustra a evolução da tensão na amostra sob o regime de corrente constante. A inflexão que aparece na curva da tensão, corresponde a região onde os dipolos estão sendo orientados. Para se obter um período de $T = 400$ s, com uma tensão de amplitude, $V_p = 4$ kV, utilizou-se uma densidade de corrente $J_0 = 160$ nA/cm^2.

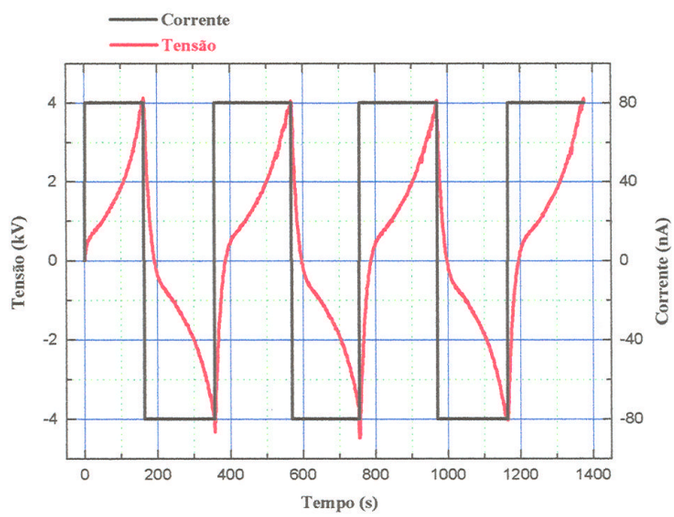


FIGURA 24 - Evolução do potencial para amostra de PVDF estirado biaxialmente (12 μm de espessura e 0.5 cm^2 de área) polarizado com densidade de corrente $|J_0| = 160$ nA/cm^2 e período $T = 400$ s.

A Figura 25 ilustra o ciclo de histerese obtido sob corrente constante a partir dos dados experimentais da Figura 24 onde foi utilizada a Eq. II.2, com $I(t) = I_0$. Pode-se observar que, neste caso, a integração numérica é mais simples. O ciclo de histerese é obtido lançando-se o deslocamento elétrico médio, $\overline{D}(t)$, em função da campo elétrico, $E(t)$.

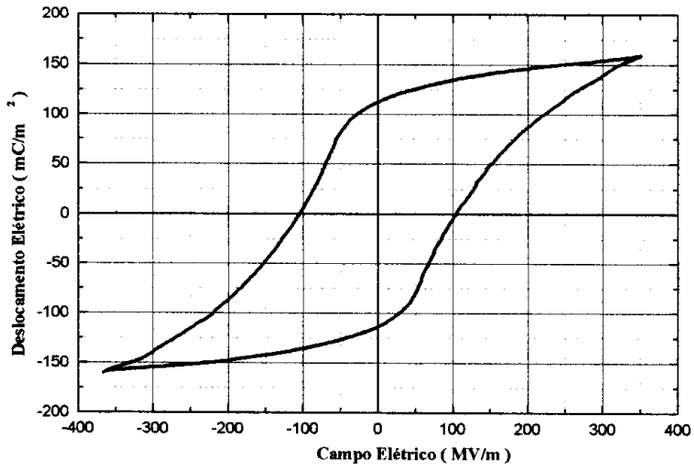


FIGURA 25 - Ciclo de histerese para o PVDF estirado biaxialmente obtido a partir da técnica de corrente constante.

5.3 - Determinação do Ciclo de Histerese da Polarização Elétrica

Como foi visto nas seções anteriores do presente capítulo, determinou-se o ciclo de histerese do deslocamento elétrico utilizando as técnicas de corrente constante e o circuito de Sawyer-Tower. O objetivo agora é determinar a ciclo de histerese da polarização utilizando ambos os métodos e depois compará-los. Será assumido que a condução elétrica é desprezível portanto, subtrairemos da corrente total apenas a componente devido à corrente capacitiva.

5.3.1 - Ciclo de Histerese da Polarização Utilizando o Circuito de Sawyer-Tower

A determinação da polarização elétrica, a partir dos dados obtidos do circuito de Sawyer-Tower, foi realizado utilizando o método de cálculo proposto por DeREGGI et al.[35]. A contribuição capacitiva é separada do deslocamento elétrico obtendo a polarização ferroelétrica. Observou-se que para cada ciclo da tensão, obtém-se semiciclos de correntes não simétricos ou seja, a área total de

um ciclo de corrente não é nula, produzindo uma corrente de "offset". Além disso, os ciclos subsequentes são diferentes do primeiro ciclo. Esta diferença, devido aos efeitos da cinética do processo de reorientação molecular no filme, pode ser corrigida calculando a integral da corrente num ciclo completo. Esse valor é dividido pelo número de pontos e subtraído de cada ponto, obtendo-se uma integral nula da corrente em um ciclo completo. Este procedimento corresponde a eliminar um "offset" que também apareceria nas curvas de histerese, como ilustra a Figura 26.

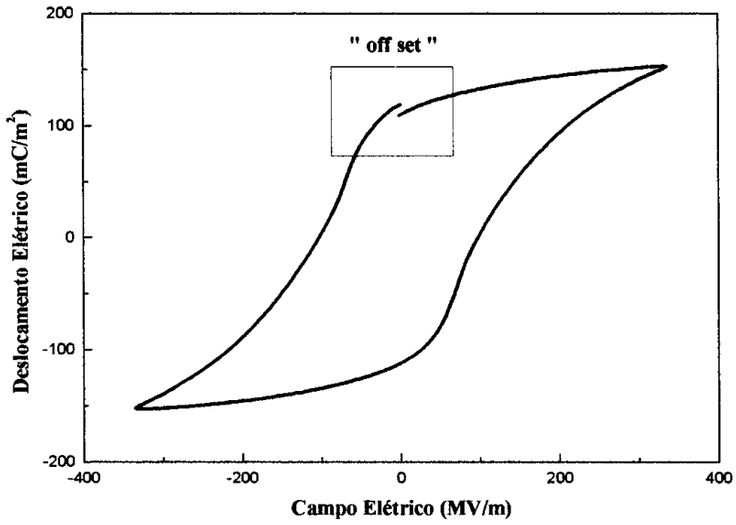


FIGURA 26 - Deslocamento elétrico em função do campo elétrico na situação em que não foi realizada a compensação da corrente medida, aparecendo um "offset".

Para determinar a polarização elétrica, subtrai-se da densidade de corrente total, ou seja, $J(t) = \frac{I(t)}{A} = J_{cap}(t) + J_{pol}(t)$, a densidade de corrente capacitiva, $J_{cap}(t)$. Para calcular essa parcela, determinaremos a capacitância da amostra a partir da Eq. V.1 (equação da elípse[35]) para vários pares de corrente/tensão, i_k e V_k, tiradas da curva I versus V (na região da curva onde não existe contribuição da polarização), como ilustra Figura 27.

Na ausência de chaveamento ferroelétrico a corrente que atravessa a mostra é dada por: $i_k = C\,dV_k/dt$. A tensão aplicada na amostra é $V_k = V_p \operatorname{sen} \omega t$. Daí, temos: $\operatorname{sen} \omega t = V_k/V_p$ e $dV_k/dt = \omega V_p \cos \omega t$. Então, a corrente que

atravessa a amostra será reescrita como: $I_k = C\omega V_p \cos\omega t$. Portanto, tem-se as seguintes equações paramétricas

$$\begin{cases} \operatorname{sen}\omega t = \dfrac{V_k}{V_p} \\ \cos\omega t = \dfrac{I_k}{\omega C V_p} \end{cases}$$

Como $\operatorname{sen}^2\omega t + \cos^2\omega t = 1$, temos:

$$\frac{V_k^2}{V_p^2} + \frac{i_k^2}{\omega^2 C^2 V_p^2} = 1 \qquad \text{(V.1)}$$

$V_k = V_p \operatorname{sen}\omega t$, $\omega = \dfrac{2\pi}{T}$, $T = 400$ s e $V_p = 4\,\text{kV}$.

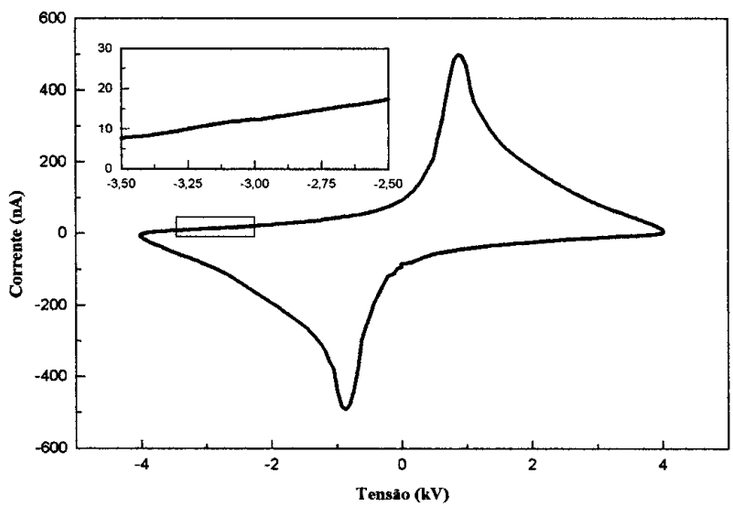


FIGURA 27 - Cálculo da capacitância da amostra para vários pares i_k e V_k, a partir do gráfico I versus V, na região da curva em destaque onde não existe a contribuição da polarização.

O valor da capacitância utilizada, 0,33 ± 0,01 nF, é a média dos valores da capacitâncias encontrada para cada par de corrente/tensão, ou seja,

$$\overline{C} = \frac{\sum_{k=0}^{n} C_k}{n} \qquad \text{(V.2)}$$

onde C_k é a capacitância para cada par (i_k, V_k) no intervalo da região sombreada na Figura 27. Substitui-se o valor de $\overline{C}$ na Eq.V.1 e calcula-se a corrente capacitiva, i_k, para todos os valores de tensão, $J_{cap_k}(t) = i_k(t)/A$. Na Figura 28 ilustra-se o gráfico das densidades de corrente total, capacitiva e de polarização.

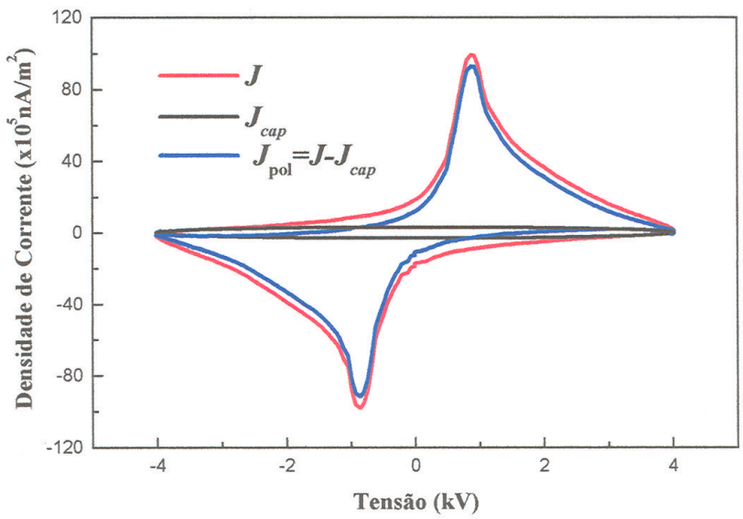


FIGURA 28 - Gráfico das densidades de correntes total, capacitiva e de polarização em função da tensão aplicada na amostra.

O ciclo de histerese da polarização é determinado integrando-se a densidade de corrente da polarização elétrica, $J_{pol}(t)$, e lançando-se em um gráfico em função do campo elétrico, $E(t) = V(t)/L$. Este resultado é mostrado na seção 5.4.

5.3.2 - Ciclo de Histerese da Polarização Utilizando a Técnica de Corrente Constante

Para se determinar a curva de histerese da polarização utilizando a técnica de Corrente Constante, utiliza-se os mesmos procedimentos de cálculos do caso

anterior. Entretanto, a capacitância da amostra é calculada a partir da tangente da no gráfico V versus t na região onde onde a taxa $dV(t)/dt$ é máxima dada pela Eq.V.3

$$C = \frac{I_0}{[dV(t)/dt]_{máx}} \qquad \text{(V.3)}$$

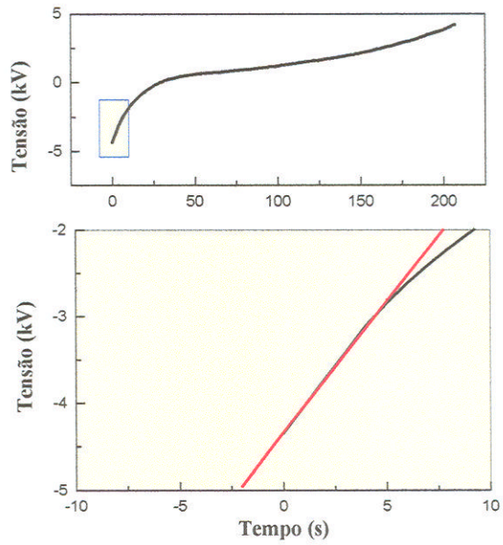


FIGURA 29 - Cálculo da capacitância da amostra na região onde não existe contribuição da polarização a partir da tangente à curva, $dV(t)/dt = 249$ V/s.

No início da curva ainda não existe contribuição da polarização. O coeficiente angular da reta tangente à curva $V(t)$ versus t é igual I_0/C, como ilustra a Figura 29. Daí, obtemos o valor da capacitância

$$C = 0{,}32 \text{ nF, onde } I_0 = 80 \text{ nA.}$$

Para determinar a densidade da polarização elétrica, subtrai-se da densidade de corrente total, ou seja, $J(t) = \frac{I(t)}{A} = J_{cap}(t) + J_{pol}(t)$, a densidade de corrente capacitiva, $J_{cap}(t)$ por $J_{cap}(t) = \frac{1}{A} C \frac{dV(t)}{dt}$. O ciclo de histerese da polarização é determinada integrando-se $J_{pol}(t)$ em função do tempo e lançando-

se em um gráfico em função do campo elétrico, $E(t)$, esse resultado é mostrado na seção 5.4.

5.4 - Comparação entre os Ciclos de Histerese do Deslocamento Elétrico e da Polarização Elétrica

Com o intuito de fazer a comparação dos resultados obtidos, utilizou-se a mesma amostra e as mesmas condições experimentais (ar superseco). Foi aplicada a densidade de corrente de 160 nA/m^2 durante um tempo de 200 s até atingir uma ddp de 4 kV, o que corresponde a freqüência de 2,5 mHz no circuito de Sawyer-Tower.

A Figura 30 ilustra os ciclos de histerese do deslocamento elétrico, enquanto que a Figura 31 ilustram os ciclos de histerese da polarização elétrica obtidos em ambos os métodos. Embora as técnicas de medidas sejam completamente diferentes os resultados obtidos são praticamente os mesmos. Esta similaridade é esperada quando as medidas são executadas nas mesmas condições (freqüência e amplitude do campo elétrico). A Figura 31 mostra que os valores da polarização remanente e do campo coercivo são de 100 mC/m^2 100 MV/m respectivamente e estão de acordo com os valores publicados. Verificou-se também que a polarização remanente aumenta com a amplitude da tensão. Vale a pena mencionar, para o campo elétrico com amplitude de 300 MV/m, a polarização alcança um valor comparável ao valor máximo teórico (130 mC/m^2, estimado para amostras de PVDF com 50%[4] de cristalinidade). Acreditamos também que tal valor é devido a existência de polarização não ferroelétrica (associada com a região amorfa do polímero). Usualmente, tal polarização é assumida ser proporcional ao campo elétrico na amostra.

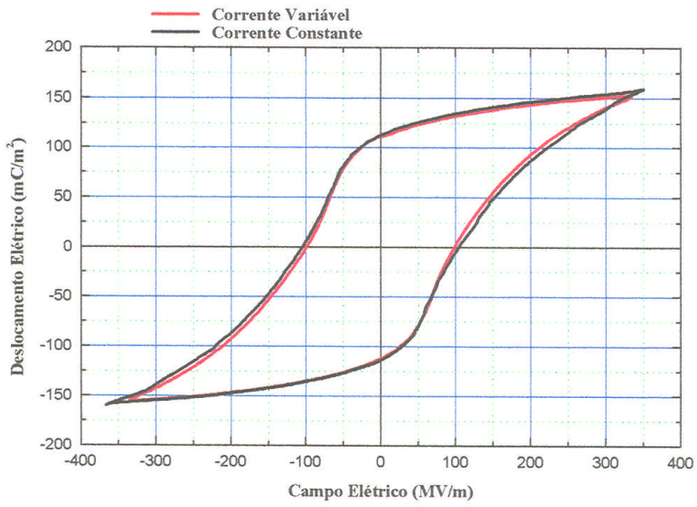


FIGURA 30 - Comparação entre os ciclos de histerese para o PVDF estirado biaxialmente obtidos nos métodos de Corrente Constante e no circuito de Sawyer-Tower.

Outro ponto de enfoque é o método de cálculo da polarização, sem considerar a condução elétrica. Na condição experimental de ar superseco, mediu-se uma condutividade DC do PVDF da ordem de 10^{-15} S/m. Este valor nos permite desprezar na equação geral da corrente a corrente de condução. No caso de ar úmido a condução elétrica não pode ser desprezada.

Uma vantagem do método de corrente constante é que as curvas obtidas para a tensão em função do tempo apresentam pouco ruídos. No caso das medidas da corrente elétrica no circuito de Sawyer-Tower as curvas são ruidosas (não mostradas nesse trabalho), principalmente acima campo coercivo. Os ruídos provavelmente são em parte oriundos de pré-rupturas na amostra pois os campos elétricos envolvidos nas medidas são elevados. Para calcular as curvas de histerese os ruídos são eliminados das curvas através de tratamento matemático. Uma discussão detalhada foge do tema deste trabalho.

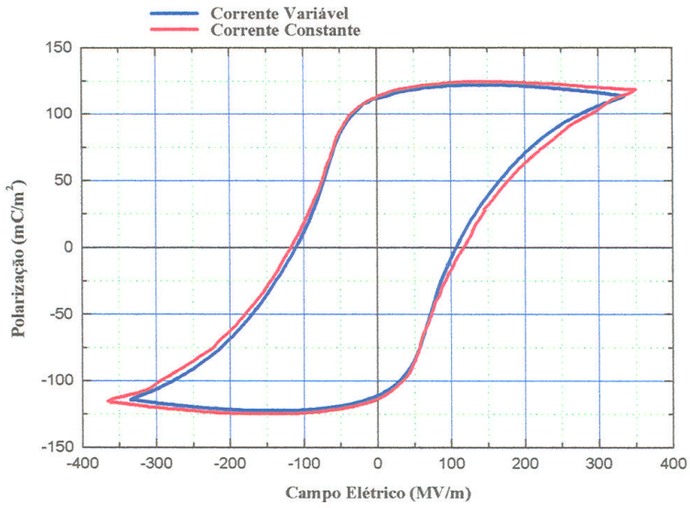


FIGURA 31 - Comparação entre os ciclos de histerese da polarização utilizando os métodos de Corrente Constante e Sawyer-Tower.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS - DETERMINAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO

6.1 - Introdução

Neste capítulo apresenta-se os resultados experimentais das curvas da tensão em função do tempo, V versus t, obtidas paro o PVDF estirado biaxialmente quando polarizado utilizando a técnica de Corrente Constante. A partir dessas medidas e da Eq.III.15, determina-se a dependência da polarização ferroelétrica com campo elétrico.

Como descrito na parte experimental, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (≈25°C) e em atmosfera superseca. A área efetiva da metalização é de 0.5 cm^2 e utilizou-se correntes na faixa de ±10 nA a ±80 nA. As amostras foram previamente limpas com clorofómio (CH_3Cl) e depois metalizadas.

6.2 - Comportamento Elétrico do PVDF Estirado Biaxialmente

As discussões desenvolver-se-ão com relação as curvas $V(t)$ versus t, nas condições em que ocorrem o chaveamento ferroelétrico e sem chaveamento ferroelétrico. Mostraremos que as curvas $V(t)$ versus t, obtidas após uma prévia

polarização e deixadas em curto-circuito por diferentes intervalos de tempo são deslocadas verticalmente, evidenciando a influência da polarização não ferroelétrica. Também será mostrada a influência do número dos processos de polarizações sofridos pela amostra (envelhecimento elétrico das amostras) nas curvas de $V(t)$ versus t e no difratograma de raios-X, evidenciando as transformações estruturais do PVDF .

6.2.1 - Características das Curvas $V(t)$ versus t com Chaveamento e sem Chaveamento Ferroelétrico

Na Figura 32 são ilustradas as curvas da evolução da tensão. A curva (A), representa a evolução da tensão realizada com chaveamento ferroelétrico enquanto que, a curva (B) representa a evolução da tensão sem chaveamento. Observa-se que a curva $V(t)$ obtida sem chaveamento tem uma inclinação muito maior do que a curva obtida com chaveamento. Pode-se explicar o fato como segue. Da Eq.II.11, considerando a condutividade desprezível, temos que $V(t)=\frac{1}{C}[Q_d(t)-Q_{pol}(t)]$. A curva $V(t)$ sem chaveamento é determinada somente pelas cargas que são depositadas nos eletrodos da amostra, $Q_d(t)$, pois a amostra já está polarizada não necessitando mais neutralizar a carga de polarização, ou seja, $Q_{pol}(t)=0$. Na curva com chaveamento ferroelétrico, a polarização ferroelétrica não é nula, $Q_{pol}(t)\neq 0$. Portanto, a carga líquida na amostra tende a diminuir e, consequentemente, diminuindo a inclinação de $V(t)$.

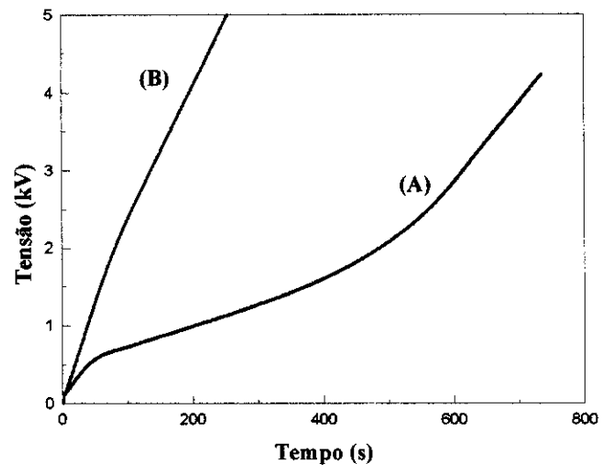


FIGURA 32 - Curvas da evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes ±30 nA. (A) representa a evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico e (B) sem chaveamento ferroelétrico.

6.2.2 - Características das Curvas $V(t)$ versus t com Diferentes Tempos de Curto Circuito.

As curvas ilustradas na Figura 33 mostram a evolução da tensão nas amostra de PVDF polarizadas após prévio processo de polarização, em duas situações distintas: colocadas momentaneamente e 12 horas em curto-circuito (antes de efetuar a medida). As curvas da tensão, $V(t)$, são sensíveis ao intervalo de tempo do curto-circuito. Na amostra em que a polarização foi realizada após curto-circuito momentaneamente a curva da tensão fica abaixo da curvas de tensão quando a amostra foi polarizada após ser mantida em curto-circuito por 12 horas.

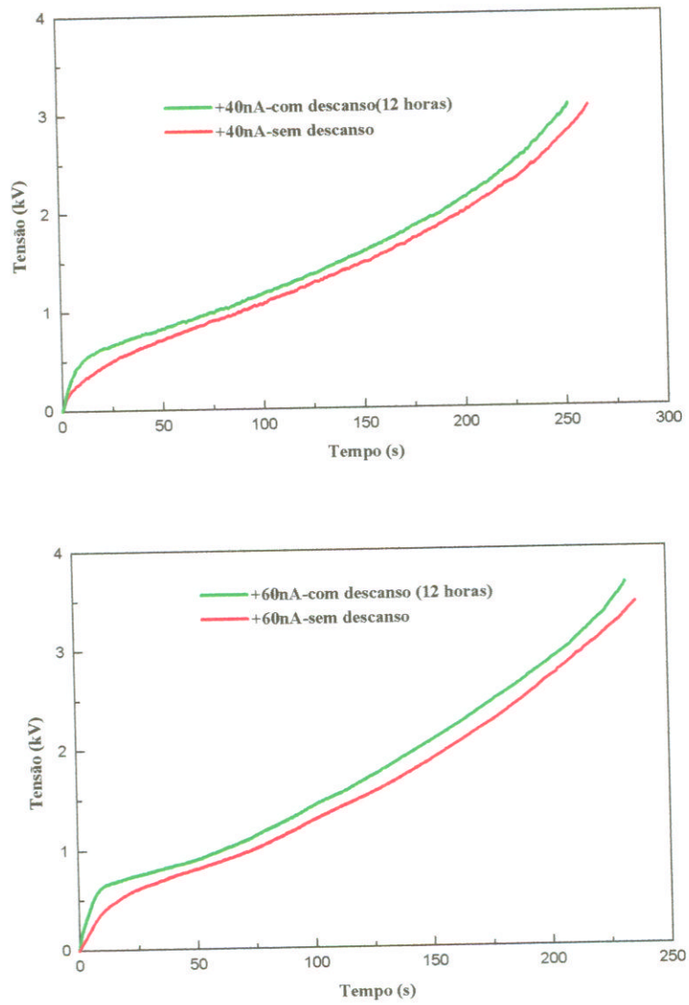


FIGURA 33 - Evolução temporal da tensão nos eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes de +40 nA e +60 nA, mantidas em curto circuito durante 12 horas e curto circuito instantâneo.

A diferença entre as duas curvas pode ser explicada assumindo a existência de uma polarização não ferroelétrica que relaxa quando o campo elétrico é removido. Na Eq.II.6 o termo correspondente a polarização elétrica é separada em duas partes: polarização não ferroelétrica e polarização ferroelétrica, ou seja, $V(t)=\frac{1}{C}\left[Q_d(t)-Q_{pol}(t)\right]$. A carga $Q_d(t)=I_0\,t$ (carga total depositada na amostra) é a mesma nas duas situações (polarizou-se com a mesma corrente) e $Q_{pol}(t)=Q_{fer}(t)+Q_{rel}(t)$ (carga de polarização ferroelétrica e não ferroelétrica) é diferente. Daí, podemos concluir que a carga líquida, (Q_d-Q_{pol}), após longo

período de curto-circuito é maior que a carga líquida no processo de polarização com curto-circuito momentâneo, resultando no deslocamento vertical observado nas curvas de $V(t)$. A carga da polarização não ferroelétrica decai até se anular quando o campo é removido.

A Figura 34 ilustra as curvas $V(t)$ obtidas com chaveamento após ser mantidas em curto-circuito por diferentes intervalos de tempo. Os resultados mostram que o PVDF depois de polarizado precisa no mínimo de 12 horas para que a polarização não ferroelétrica decaia totalmente. Todas as curvas foram obtidas com a mesma amostra e nas mesmas condições de medida.

Para os processos de polarização realizados sem chaveamento ferroelétrico as amostras também necessitam ser mantidas em curto-circuito durante 12 horas (Figura 35) para a polarização não ferroelétrica decair.

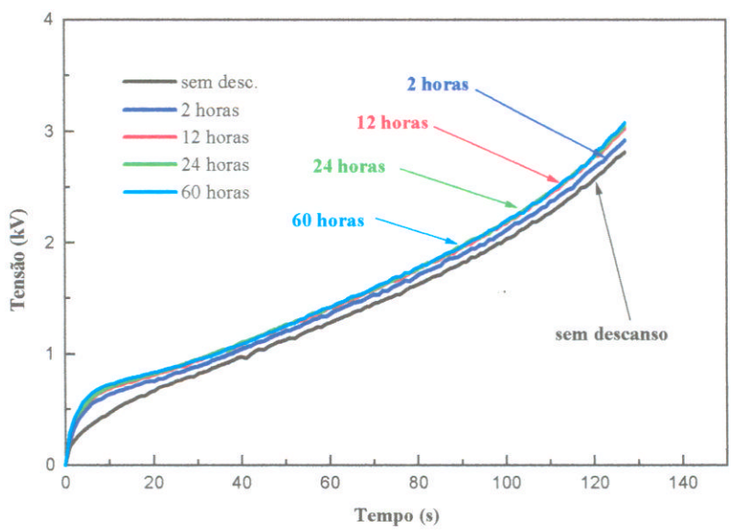


FIGURA 34 - Evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com corrente de +80nA, para vários tempos em que se manteve a amostra em curto-circuito, previamente polarizado com corrente de -80nA.

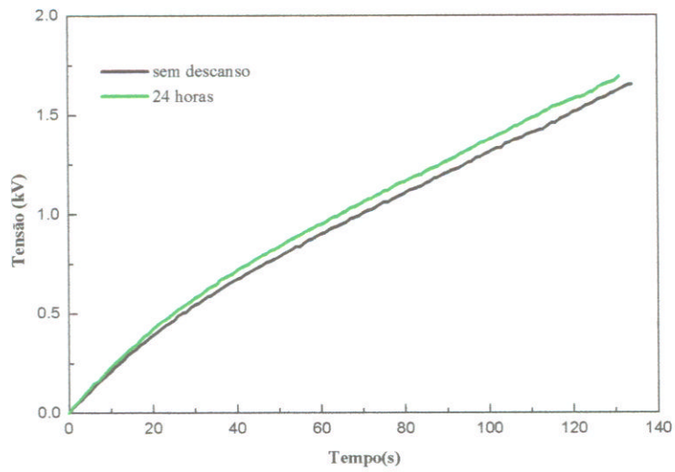


FIGURA 35 - Evolução temporal da tensão entre os eletrodos do PVDF estirado biaxialmente polarizado com correntes de +10nA (sem chaveamento ferroelétrico) depois de curto-circuito instantâneo 24 hora de curto-circuito, previamente polarizado com corrente de +80nA

6.2.3 - Normalização das Curvas $V(t)$ versus t

As curvas $V(t)$ para diferentes correntes de polarização são ilustradas na Figura 36 e na Figura 37 com polaridades positivas e negativas, respectivamente. O comprimento do patamar decresce quando a corrente de polarização aumenta, ou seja, o tempo necessário para reverter a polarização ferroelétrica decresce com o aumento de corrente.

A Figura 39 mostra os mesmos resultados da Figura 37, na forma de $V(t)$ versus a carga $Q_d(t) = I_0\, t$. Esta curva é denominada curva universal, e observa-se que o comprimento do patamar é independente da corrente de polarização (os resultados para polaridades positiva e negativas são similares, Figura 38 e Figura 39). Como foi relatado no CAPÍTULO II, para amostra ferroelétrica com desprezível condução, a carga $Q_d(t)$ pode ser expressa integrando-se a Eq.II.7, ou seja, $Q_d(t) = CV(t) + A\overline{P}(t)$. Com a introdução da condução elétrica acaba-se com a universalidade de $Q_d(t)$. Assim, as curvas da tensão para as correntes

apresentadas são normalizáveis, indicando que as amostras polarizadas em ar superseco tem condução elétrica desprezível.

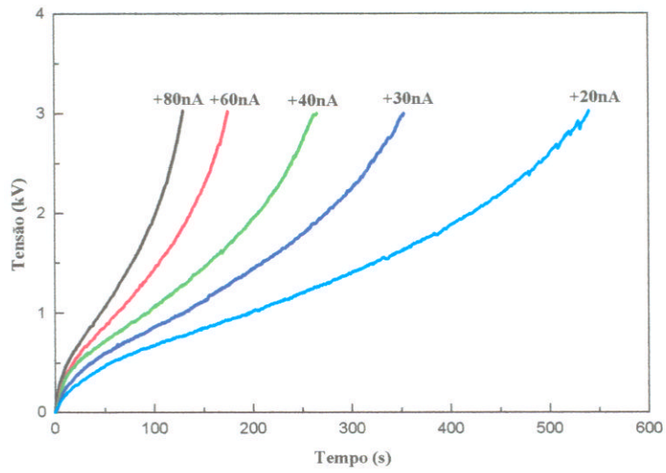


FIGURA 36 - Evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico para vários valores de correntes positiva. Os valores das corrente são dadas na figura.

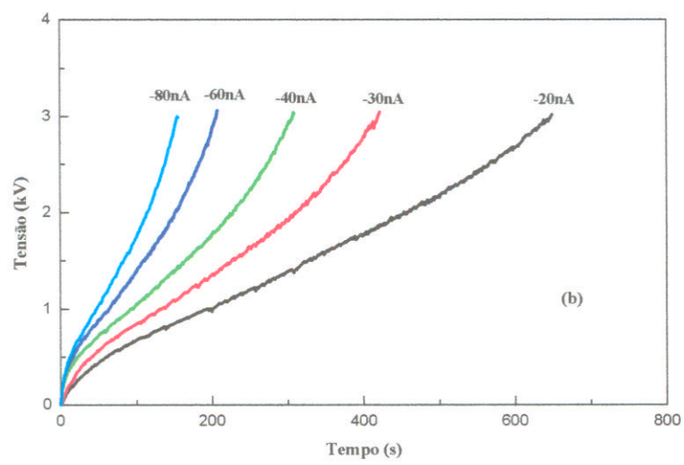


FIGURA 37 - Evolução da tensão com chaveamento ferroelétrico para vários valores de correntes negativa. Os valores das corrente são dadas na figura.

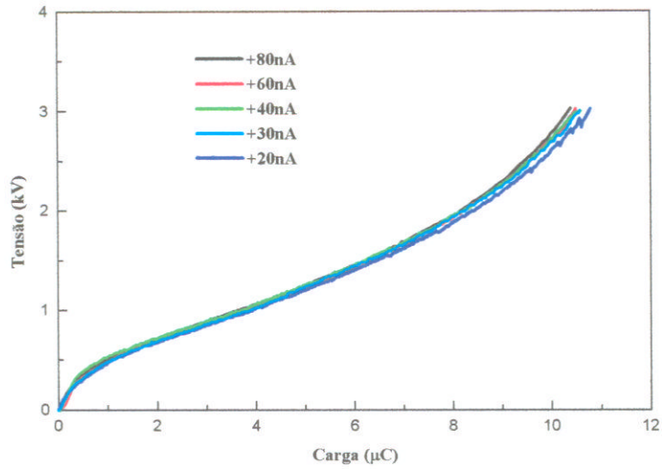


FIGURA 38 - Normalização das curvas da evolução da tensão para diferentes correntes positivas de polarização.

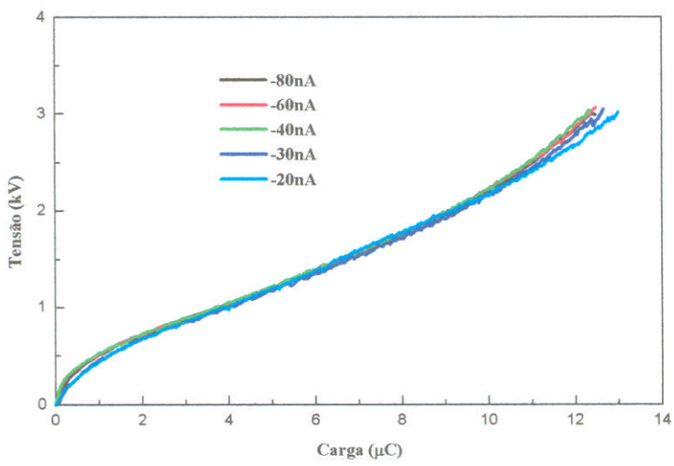


FIGURA 39 - Normalização das curvas da evolução da tensão para diferentes correntes negativas de polarização.

6.2.4 - Comportamento das Curvas $V(t)$ versus t Para Vários Processos de Polarização

Vários ciclos de correntes são necessários para obter a reprodutibilidade[35] das curvas de V(t). A Figura 40 ilustra este tipo de comportamento, sendo necessário pelo menos 7 (sete) ciclos de polarizações para conseguir uma forma

reprodutível. As curvas foram obtidas da seguinte maneira. Cada ciclo é obtido de uma polarização prévia com polaridade oposta, com corrente elétrica de ±40nA. Observa-se que há um aumento sistemático do tempo de polarização, t_p, com o número de polarizações, correspondendo a um gradual aumento da polarização ferroelétrica. Essa característica é consistente com as medidas dos ciclos de histerese realizadas por DeREGGI et al.[35], que também mostraram o aumento da polarização remanente do PVDF estirado biaxialmente. Este comportamento é devido a mudanças estruturais do PVDF da fase α para outras fases como a γ e a β. Estas mudanças foram observadas nos difratogramas de raios-X, como ilustra a Figura 43.

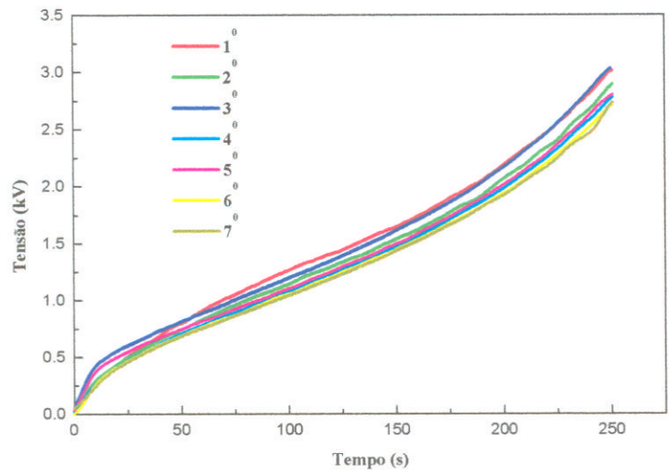


FIGURA 40 - Curva da evolução da ddp para uma amostra de PVDF estirado biaxialmente submetida a sete ciclos de polarizações com corrente de ±40nA

6.3 - Determinação da Polarização Ferroelétrica

Para determinar a polarização ferroelétrica em função do campo elétrico utilizamos as curvas de tensão, $V(t)$ versus t, com chaveamento ferroelétrico e sem chaveamento ferroelétrico e as equações III.15 e III.16. As curvas de tensão foram obtidas em três estágios. O primeiro estágio corresponde as medidas da tensão com amostra virgem (nova); o segundo estágio corresponde as medidas de

tensão depois que a amostra passou por 10 (dez) ciclos de polarizações e o terceiro estágio corresponde as medidas de tensão depois que a amostra passou por 50 (cinqüenta) ciclos de polarizações.

6.3.1 - Comportamento das curvas $P(t)$ versus $E(t)$ com os Estágios de Polarizações

Os resultados da polarização ferroelétrica em função do campo foram obtidos a partir das medidas da tensão nas condições de chaveamento ferroelétrico $(I_2 = +40\,\text{nA})$ e sem chaveamento ferroelétrico $(I_1 = +10\,\text{nA})$ e com o uso da Eq.III.15.

A Figura 41 representa a dependência da polarização ferroelétrica com o campo elétrico de amostras que denominaremos de **P1** (terceiro estágio), **P2** (segundo estágio) e **P3** (primeiro estágio). Essas curvas foram obtidas das curvas de $V(t)$ ilustradas na Figura 42 (a), (b) e (c), respectivamente.

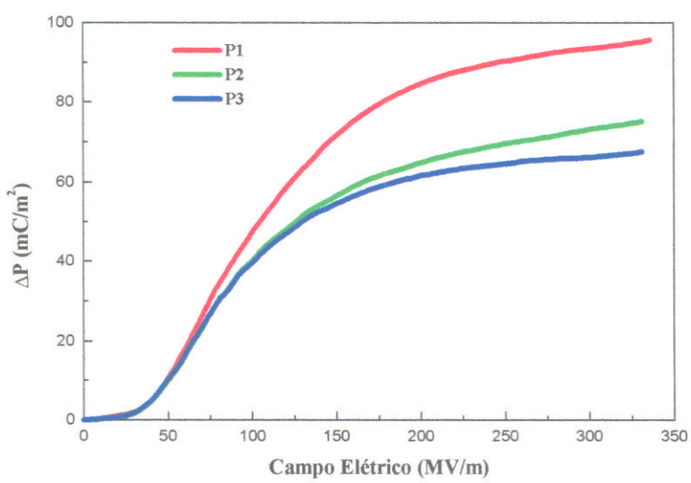


FIGURA 41 - Dependência da polarização ferroelétrica com o campo elétrico obtidas em três condições diferentes. **P1** foi obtida com amostra que passou por 50 ciclos de polarizações, **P2** foi obtida com 10 ciclos de polarizações e **P3** foi obtida após um único ciclo de polarização.

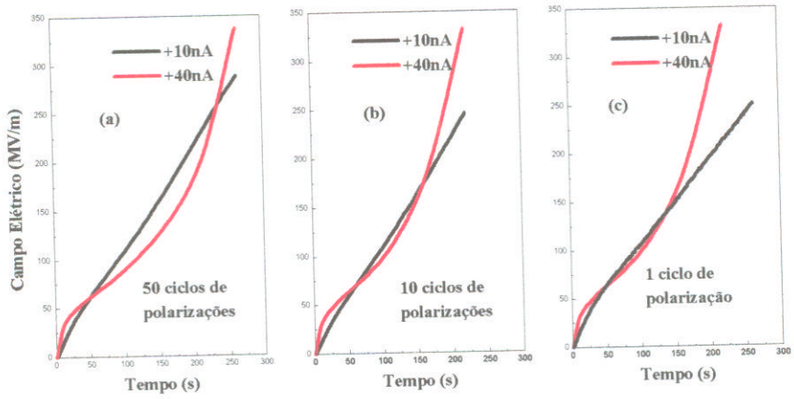


FIGURA 42 - Curvas da evolução temporal da tensão obtidas com chaveamento ferroelétrico ($I_2 = +40$ nA) e sem chaveamento ferroelétrico ($I_1 = +10$ nA). A curvas (a) foram obtidas com amostra que passou por 50ciclos de polarizações, (b) por 10 ciclos de polarizações (c) por um único ciclo de polarização.

Observa-se que a polarização ferroelétrica é maior para estágio **P1** onde a amostra sofreu 50 pré-polarizações. A polarização ferroelétrica **P1** apresenta uma saturação torno de 100 mC/m². A polarização **P2** (calculada a partir da Figura 41.(b), a amostra foi submetida a 10 ciclos de pré-polarização, apresenta uma saturação em torno de 80 mC/m². A curva **P3** (calculada da Figura 41.(c)), a amostra foi submetida a um ciclo de pré-polarização satura em torno de 60 mC/m². Estes resultados concordam com o fato da amostra virgem de PVDF contém uma parte da região cristalina na fase α, a qual vai transicionando para outra fases polares durante os ciclos de polarização, confirmado por raios-X, conforme ilustra a Figura 43.

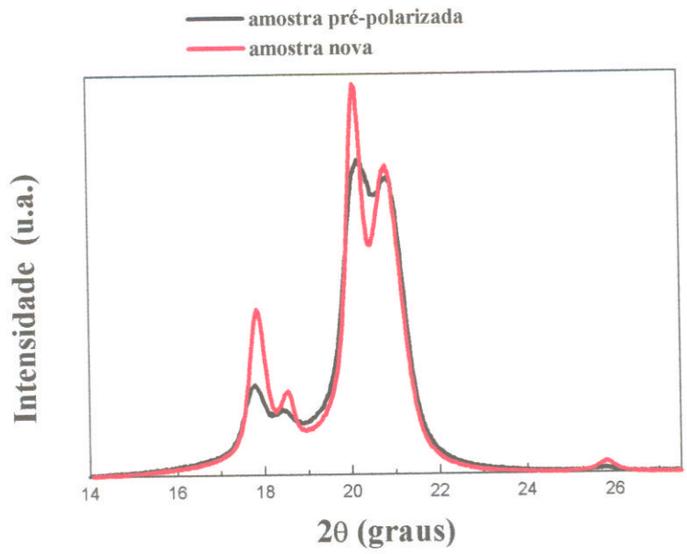


FIGURA 43 - Perfil da difratometria de raios-X em função do ângulo de Bragg 2θ para amostras nova (virgem) e pré-polarizada.

Lembrando que a medida feita aqui corresponde a inversão da polarização, rotação de 180^0, o valor determinado corresponde ao dobro da polarização ferroelétrica da amostra. Para a amostra pré-polarizadas com 50 ciclos teríamos uma polarização ferroelétrica da ordem de 50 mC/m^2 em acordo com resultados obtidos por outros métodos de medida e bem menor que o valor medido da curva de histerese $\boldsymbol{P}$ versus $\boldsymbol{E}$, (ver Figura 31), sem descontar a contribuição da polarização não ferroelétrica.

6.3.2 - Comportamento da Polarização Não Ferroelétrica

Espera-se que a dependência da polarização não ferroelétrica seja linear com o campo elétrico. Integrando-se no tempo a Eq.III.10 e utilizando os dados do gráfico ilustrado na Figura 47, obtém-se a dependência dessa polarização com o campo conforme ilustrada na Figura 42(a) na fase sem chaveamento ferroelétrico. A suscetibilidade dielétrica, relação entre a polarização e o campo elétrico, é igual a $1{,}19 \times 10^{-10}$ Fm^{-1} e foi encontrado a partir da inclinação da reta obtida por ajuste linear. Esse valor não depende do número de pré-polarizações

que a amostra foi submetida. Conclui-se que o envelhecimento elétrico da amostra parece afetar somente a polarização ferroelétrica. Isto fornece uma indicação que polarização não ferroelétrica deve ser devida ao conteúdo amorfo do PVDF na amostra (o qual não se altera com o envelhecimento elétrico).

Outro resultado obtido foi que as curvas da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico não dependem da amplitude máxima da tensão aplicada na amostra. Isto é, as curvas se superpõem e a única coisa que altera é o valor máximo atingido pela polarização.

6.4 - Comparação entre: Deslocamento elétrico, Polarização elétrica e Polarização ferroelétrica

A Figura 44 ilustra as curvas do deslocamento elétrico; obtido a partir da integração da Eq.III.9, ou seja, $\Delta D(t) = (1/A)\int_0^t I_2 dt$. A polarização elétrica total foi calculada por $\Delta P(t) = \Delta D(t) - CV_2(t)$ e a polarização ferroelétrica calculada a partir de $\Delta \overline{P}_{fer}(t) = (1/A)\left[I_2 t - I_1 \int_0^t [dV_2(t)/dV_1(t)]dt \right]$.

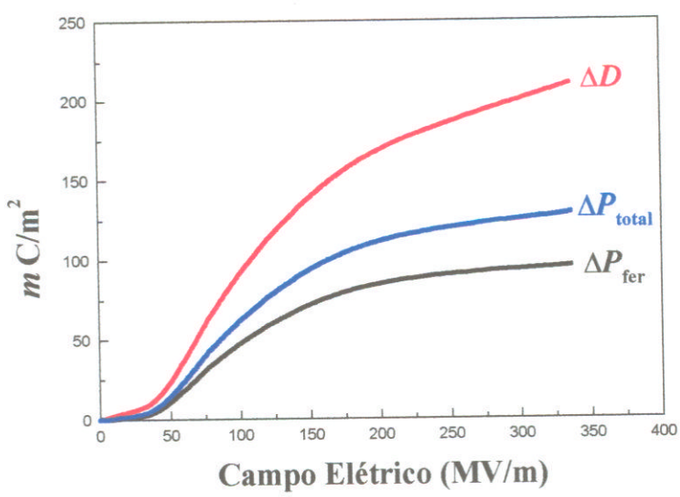


FIGURA 44 - Comparação entre as curvas do deslocamento elétrico, polarização elétrica total total e polarização ferroelétrica.

6.5 - Determinação do Polarização Remanente, do Campo Coercivo e da Constante Dielétrica Linear

6.5.1 - Polarização Remanente

Para se determinar a polarização remanente foi feito o ajuste da curva experimental da polarização ferroelétrica como ilustra a Figura 45.

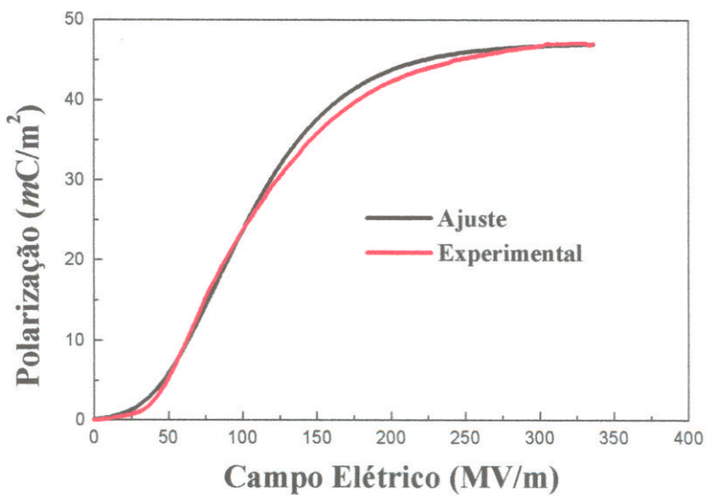


FIGURA 45 - Curvas experimental e do ajuste da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico, E.

A polarização remanente é igual a polarização de saturação. A equação da curva de ajuste é dada por

$$P(E) = 47.1 \text{ x } (0.192)^{\exp(-E/45.872)}$$

Daí, a polarização remanente é calculada como segue abaixo

$$P_r = \lim_{E \to \infty} P(E),$$

onde encontramos valor para a polarização remanente igual a

$$P_r = 47.1\ m\mathrm{C/m^2}$$

6.5.2 - Campo Coercivo

O campo coercivo é calculado o região da curva de polarização onde a taxa de variação dessa polarização com campo é máxima. A Figura 46 ilustra a gráfico da derivada da polarização ferroelétrica em função do campo.

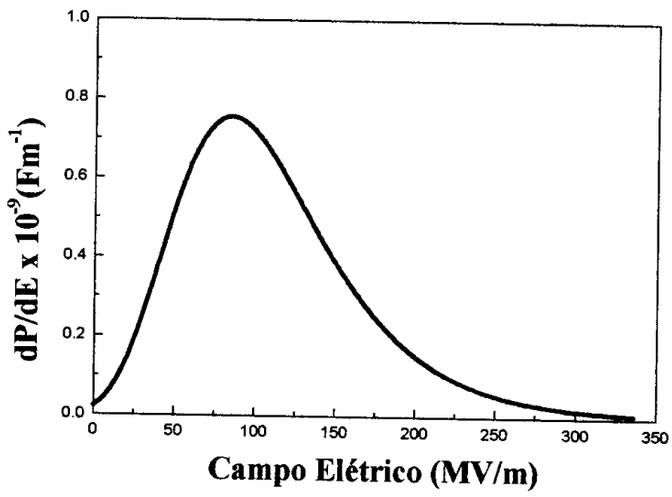


FIGURA 46 - Curva da derivada da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico, E.

A partir dessa curva podemos obter o campo coercivo como segue abaixo

$$\left.\frac{dP(E)}{dE}\right|_{máx} \Rightarrow E = E_c$$

logo, o campo coercivo calculado nesse ponto, obtemos o campo coercivo

$$E_c = 85\ \mathrm{MV/m}$$

ferroelétrica, ε_{rel}, utilizamos o coeficiente angular do ajuste linear da curva da polarização não ferroelétrica. A curva da polarização não ferroelétrica é obtida a

6.5.3 - Constante Dielétrica Linear

A constante dielétrica linear de um material ferroelétrico é devido à contribuição da constante dielétrica relativo às polarizações rápidas (resposta capacitiva) e as lentas (resposta não ferroelétrica), ou seja,

$$\varepsilon_{linear} = \varepsilon_{cap} + \varepsilon_{rel}$$

Para se determinar a constante dielétrica devido à resposta capacitiva, ε_{cap}, utilizamos a curva da tensão, $V(t)$ versus t, na região onde não existe a contribuição da polarização ferroelétrica. Essa região é o local da curva de tensão onde a taxa de variação da tensão em função é máxima. Portanto, temos

$$C = \varepsilon_{cap}\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{e} \quad \frac{I_0}{C} = \left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{máx},$$

resolvendo as equações acima em função de ε_{cap}, encontramos

$$\varepsilon_{cap} = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{d}{A}\frac{I_0}{\left[dV(t)/dt\right]\big|_{máx}}$$

onde, $I_0 = 10\,\text{nA}$, $d = 12 \times 10^{-6}\,\text{m}$, $A = 0.5 \times 10^{-4}\,\text{m}^2$, $\varepsilon_0 = 8.8419 \times 10^{-12}\,\text{Fm}^{-1}$ e $\left[dV(t)/dt\right]\big|_{máx} = 42.33\ \text{Vs}^{-1}$ e essa inclinação foi calculada a partir da gráfico da Figura 42 (a) na curva obtida sem chaveamento ferroelétrico. Daí, a constante dielétrica capacitiva é

$$\varepsilon_{cap} = 13.57$$

Para se determinar a constante dielétrica devido à resposta não ferroelétrica, ε_{rel}, utilizamos o coeficiente angular do ajuste linear da curva da polarização não ferroelétrica. A curva da polarização não ferroelétrica é obtida a

partir da Eq.III.10. A Figura 48 ilustra o gráfico da polarização não ferroelétrica e seu respectivo ajuste linear. O coeficiente angular do ajuste da curva dá a susceptibilidade, χ. Para se determinar a constante dielétrica usamos a equação

$$\varepsilon_{rel} = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0}$$

onde, $\chi = 1.19 \times 10^{-10}\ \mathrm{Fm}^{-1}$. Portanto, o valor da constante dielétrica devido à polarização não ferroelétrica é

$$\varepsilon_{rel} = 14.46$$

Portanto podemos concluir que a constante dielétrica linear é

$$\varepsilon_{linear} = 28.03$$

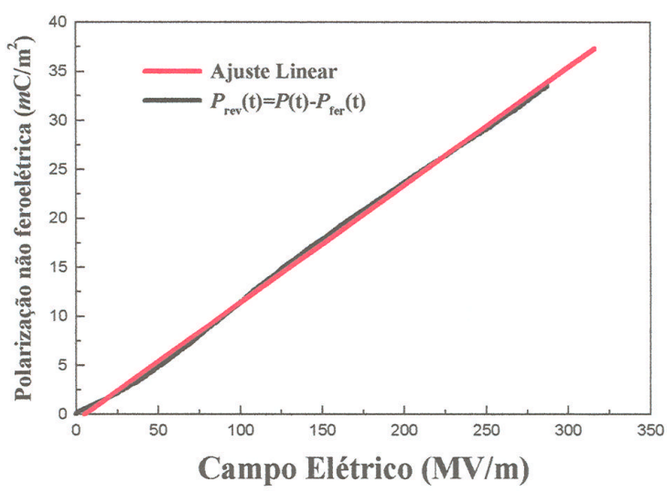


FIGURA 47 - Polarização não ferroelétrica em função do campo elétrico e o respectivo ajuste.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova montagem experimental para medidas elétricas, sob a condição de corrente constante e aplicou-se o método para o estudo do polímero ferroelétrico PVDF. Numa primeira parte do trabalho mostrou-se que os ciclos de histerese dielétrica obtidos com o método de corrente constante são equivalentes àqueles obtidos aplicando-se uma tensão variável, método de Sawyer-Tower. Esta parte do trabalho já foi submetida para publicação na revista *Review of Scientific Instruments.*

Aplicou-se o método de corrente constante para separar, da polarização total, as polarizações ferroelétrica e não ferroelétrica. Para isso utilizou-se um equacionamento que envolve o princípio da superposição para descrever a polarização não ferroelétrica. O interessante do procedimento é que, a determinação da polarização ferroelétrica depende somente das tensões medidas e da correntes do processo de polarização, não dependendo da constante dielétrica do material. Isso é muito interessante. Pois, a constante dielétrica do material depende da freqüência e, portanto, um parâmetro não bem definido.

Os resultados obtidos para a polarização ferroelétrica em função do campo não depende da amplitude máxima da tensão aplicada pois, as curvas se superpõem alterando apenas o valor máximo atingido pela polarização. Os valores obtidos estão em acordo com os publicados na literatura e obtidos por outros métodos de medidas. A polarização não ferroelétrica mostrou ser linearmente dependente do campo elétrico aplicado de acordo com o modelo de Langevin-Debye. Para altos campos, por exemplo 300 MV/m, ela corresponde a aproximadamente 35% da polarização total. A constante dielétrica obtida para

este tipo de polarização é da ordem de 14. É surpreendente que este valor é aproximadamente igual a constante dielétrica relativa encontrada pela subida inicial das curvas de potencial. Como o valor determinado não depende do conteúdo das fases na amostra, acreditamos que ela deve ser originária da parte amorfa do PVDF cujo conteúdo é constante.

Ficam como sugestões para trabalhos futuros procurar compreender melhor a origem da polarização não ferroelétrica, a dependência da polarização ferroelétrica em função do campo elétrico e sua assimetria com o campo coercivo. Outro ponto a ser melhor estudado, o qual não foi considerado neste trabalho, é a dependência da constante dielétrica do PVDF com o campo elétrico. Foi observado por FURUKAWA et al[47] que a constante dielétrica é diferente nas curvas com e sem chaveamento. Esta dependência poderia afetar a dependência da polarização ferroelétrica e mudar a curva de dependência com o campo, pois nos nossos cálculos a assumimos serem iguais durante os dois casos (o nosso cálculo não é afetado se ela depender do campo, pois esta contribuição seria incluída na polarização não ferroelétrica). Entretanto, esta dependência precisa ser determinada experimentalmente para as condições de medidas que estamos utilizando nas medidas.

Os resultados aqui mostrados para a determinação da polarização ferroelétrica estão sendo preparados para escrever uma publicação a ser submetida ao *Journal of Applied Physics*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KAWAII, H. The Ferroeletricity of Poly(vinylidene Flouride). *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.8, p.975-976, 1969.

[2] BERGMAN, J.G.; Jr. McFEE, J.H.; CRANE, G.R. Pyroeletricity and Second Harmonic Generation in Polivinylidene Fluoride Films. *Appl. Phys. Let*, vol.18, n.5, p.203-205, 1971.

[3] NAKAMURA, K.; WADA, Y. Piezoeletricity, Pyroeletricity, and the Electrostriction Constant of Poly(vinilidene Fluoride). *J. Polym. Sci.*, A-2, vol.9, p.161-173, 1971.

[4] LOVINGER, A.J. *Developments in Crystalline Polymers-1*, D.C. Basset Ed., Apllied Science Publisher, Gordon (1982).

[5] GALLETTI, P.M.; De ROSSI, D.E.; De REGGI, A.S. *Medical Applications of Piezoelectric Polymers*, Gordon and Breach Science Publisher, v.5, 1988.

[6] SESSLER, G.M.; WEST, J.E. "Electrets", edited by G.M Sessler, *Topics in Applied Physics*, vol. 33 (Spring, Berlin, 1987), 347-381.

[7] ATOCHEM, PVDF - *Foraflon®*, Catálogo.

[8] FURUKAWA, T.; DATE, M.; JONHSON, G.E. Polarization Reversal Associated with Rotation of Chain Molecules in β-Phase Polyvinylidene Fluoride *J. Appl. Phys.*, vol.54, n.3, p.1540-1546, 1983.

[9] TAMURA, M.; OGASAWARA, K.; ONO, N.; HAGIWARA, S. Piezoeletricity in Uniaxially Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Appl. Phys.*, vol.45, n.9, p.3768-3771, 1974.

[10] FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylidene Flluoride Under High Electric Field. *J. Appl. Phys.*, vol.51, n.2, p.1135-1141, 1980.

[11]FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E.; TAJITSU, Y.; CHIBA, A. Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidenefluoride and Trifluorethylene. *Jap. J. Appl. Phys.* vol.19, n.2, pg.L109-L112, 1980.

[12] JIMBO, M.; KOBAYASHI, S.; HORINO, K.; IKEDA, S.; WADA, Y. Analysis oj the Hysteresis Curve of Ferrelectric Polymer by a Phenomenological Relaxation Theory. *J. Polym. Sci: Polym. Phys.*, vol.22, pg.2139-2144, 1984.

[13] BROADHURST, M.G.; AND DAVIS, G.T. Ferroelectrics Polarization in Polymer. *Ferroelectrics.* vol.32, pg.177-180, 1981.

[14] FEREIRA, G.F.L; MORENO, R.A.. Kinetics of the Polarization Reversal Process in a Non-Constant Applies Electric Field and the Generalized Superposition Principle. *Ferroelectics.* vol.189, pg.63-72, 1996.

[15] GIACOMETTI, J.A.; RIBEIRO, P.A; RAPOSO, M.; MARAT-MENDES, J.N.; CAMPOS, J.S.C; DeREGGI, A.S. Study of Poling Behavior of Biaxially Stretched Poly(Vinylidene Fluoride) Films Using the Constant-Current Corona Triode. *J. Appl. Phys.* vol.78, n.9, pg.5597-5603, 1995.

[16] FARIA, R.M.; NOGUEIRA, J.S.; ALVES, N. Influence of Moisture in Step-Voltage Measurements of PVDF. *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol.25, n. , pg.1518, 1992.

[17] COSTA, M.M. Estudo do Comportamento Elétrico de Filmes de PVDF na Fase α. São Carlos, 1991. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[18] LOVINGER, A.J. *Polyvinilidene Fluoride*, Developemente in Crystalline Polymer-1, Ed. D.C. Basset (Applied Sci., London), 195, 1981.

[19] BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T.; McKINNEY, J.E.; COLLINS, R.E. Piezoeletricity and Piryroeletricity Polyvinylidene Fluoride - A Model. *J. Appl. Phys.*, v.49, n.10, p.4992-4997, 1978.

[20] MALMONGE, L.F. Caracterização Estrutural e Elétrica do Poli(fluoreto de vinilideno) para Aplicação em Transdutores. São Carlos, 1989. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[21] FURUKAWA, T. Ferroelectrics Properties of Vinilidene Fuoride Copolymers - *Phase Transition*, vol.18, p.143-211, 1989.

[22] ALVES, N.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. Measuring Hysteresis Loops of Ferroelectric Polymer Using the Constant Charging Current Corona Triode. *Rev. Sci. Instrumen.*, vol.62, n.7, p.1840-1843, 1991.

[23] GIACOMETTI, J.A.; CAMPOS, J.S.C. Constant Current Corona Triode with Grid Voltage Control. Application to Polymer Foil Charging. *Rev. Sci. Instrumen.*, vol.61, n.3, p.1143-11150, 1990.

[24] COSTA, M.M.; GIACOMETTI, J.A. Electric-field-induced Phase Changes in Polyvinylidene Fuoride: Effects from Corona Polarity and Moisture. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n.10, p.1091-1093, 1993.

[25] GROSS, B.; GIACOMETTI, J.A.; FERREIRA, G.F.L.; OLIVEIRA Jr., O.N. Current Constant Corona Charging in PVF_2. *J. Appl. Phys.*, vol.56, n.5, p.1487-1491, 1984.

[26] ALVES, N.; MINAMI, G.; GIACOMETTI, J.A.; FERREIRA, G.F.L.; OLIVEIRA Jr., O.N. Surface Potentials of Corona-Charged Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymer Samples. *Ferroelectrics*, vol.150, p.219-226, 1993.

[27] FURUKAWA, T.; JOHNSON, G.E. Measurements of Ferroelectrics Switching Characteristics in Polyvinylidene Fluoride. *Appl. Phys. Lett.*, vol.38, n.12, p.1027-1029, 1981.

[28] WANG, T.T.; SEGGERN, H. von. High Electric Field Poling of Electroded Poly(Vinylidene Fluoride) at Room Temperature. *Appl. Phys.*, vol.54, n.8, p.4602-4604, 1983.

[29] SEGGERN, H. von.; WANG, T.T. Polarization Behavior During High Field Poling of Poly(Fluoride Polyvinylidene). *J. Appl, Phys.*, vol.56, n.9, p.2448-2452, 1984.

[30] BAUER, F. PVF_2 Polymer: Ferroelectric Polarization and Piezoelectric Properties Under Dynamic Pressure and Shock Wave Action. *Ferroelectrics,* vol.49, p.231-240, 1983.

[31] SAWYER, C.B.; TOWER, C.H. Rochelle Salt as a Dielectric. *Phys. Rev.* vol.35, p.269-373, 1930.

[32] DIAS, C.J.; DAS-GUPTA, D.K. Hysteresis Measurements on Ferroelectric Composites. *J. Appl. Phys.,* vol.74, p.6317, 1993.

[33] IKEDA, S.; KOBAYASHI, S.; WADA, Y. Analysis of the Effect of Electrical Condutance of Ferroelectric Polymer on D-E Hysteresis Curve Measured by the Sawyer-Tower Method. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, vol.23, p.1513-1521, 1985.

[34] HICKS, C.; JONES, T.E. Frequency Dependence of Remanent Polarization and the Correlation of Piezoelectric Coeficient with Remanent Polarization in Polyvinylidene Fluoride. *Ferroelectrics,* vol.32, p.119-126, 1981.

[35] DICKENS, B.; BALIZER, E.; DeREGGI, A.S.; ROTH, S.C. Hysteresis Measurements of Remanent Polarization and Coercive Field in Polymer. *J. Appl. Phys.*, vol.72, n.9, p.4258-4264, 1992.

[36] MORENO, R.; GROSS, B. Measurements of Potential Buildup and Decay, Surface Charge Density, and Charging Currents of Corona-Charged Polymer Foil Electrets. *J. App. Phys.*, vol.47, n.8, p.3397-3402, 1976.

[37] GIACOMETTI, J.A. Corona com Corrente Constante: Um Novo Método para o Estudo de Transporte de Carga em Isolante. Aplicações em Polímeros. São Carlos, 1982. Tese de Doutoramento - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[38] RIBEIRO, P.A.; RAPOSO, M.; MARAT-MENDES, J.N.; GIACOMETTI, J.A. Constant-Current Corona Charging of Biaxially Stretched PVDF Films in Humidity-Controlled Atmospheres. *IEEE - Transactions on Electrical Insulation*, vol.27(4), 1992.

[39] CAMPOS, J.S.Carvalho. Novo Triodo Corona e sua Aplicação no Estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF. São Carlos, 1990. Tese de Doutoramento - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[40] ALVES, Nery. Estudo da Polarização Ferroelétrica no Copolímero P(VDF-TrFE). São Carlos, 1992. Tese de Doutoramento - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[41] SOUTEGHATE, P.D. Room-Temperature Poling and Morpology Changes in Pyroelectric Polyvinylidene Fluoride. *Appl. Phys. Lett.*, vol.28, p.250, 1976.

[42] GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. Corona Charging of Polymer. IEEE - *Trans. Elec. Ins.* vol.27, n.5, p.924-943, (1992).

[43] MINAMI, G. Interpretação Teórica da Subida do Potencial de Superfície em Polímeros Ferroelétricos Carregados com Corrente Constante. São Carlos, 1994. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[44] FEDOSOV, S.N.; SERGEEVA, A.E. Model of Polarization Build-Up During Corona Charging of Ferroelectric Polymer. *J. Electrostatics.* vol.30, pg.39-45, 1993.

[45] GROSS, B. On the Theory Dielectric Loss. *Phy. Rev.*, vol 59, p.748-750, 1941.

[46] Material cedido gentilmente pelo Dr. Aimé DeReggi da Divisão de Polímeros do *National Institute of Standards and Technology - NIST (Gaithersburg - Maryland).*

[47] FURUKAWA, T; NAKAJIMA, K; KOIZUMI, T; DATE, M Measuremnts of NonLinear Dielectricity in Ferroelectric Polymer. *Jap. J. Appl. Phys.* vol.26, n.7, pg.1039-1-45, 1987.

APÊNDICE A

O PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO

A.1 - Introdução

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

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

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

A.2 - O princípio da Superposição

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

Seja a equação diferencial abaixo

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

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

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

e portanto $\varphi(t)$ satisfaz:

$$\begin{cases} \varphi''(t) + A\varphi'(t) + B\varphi(t) = 1, \ t > 0 \\ \varphi(t) = 0, \ t \leq 0 \end{cases} \qquad \text{(A-3)}$$

As condições iniciais do problema de acordo com a Eq.A-3, são

$$\begin{aligned} &\varphi(0) = 0 \\ &\varphi(\infty) = 1 \\ &\dot{\varphi}(0) = 0 \end{aligned} \qquad \text{(A-4)}$$

A solução da Eq.A-3 é dada por

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

De fato, substituindo esta solução na Eq.A-3, e lembrando da regra de Leibnitz, temos:

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

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

Substituindo A-6 e A-7 em A-1, observando A-4 e escrevendo

$F(t) = \int_0^t \frac{dF(s)}{ds}ds$, temos:

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

Daí, conclui-se que

$$\varphi''(t) + A\varphi'(t) + B\varphi = 1$$

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

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

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

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

cobrindo assim toda a história do sistema. Agora, integrando por partes A-8, temos:

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

Mas,

$$F(-\infty) = 0$$
$$\varphi(-\infty) = \text{constante}$$
$$\varphi(0) = 0$$

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

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

onde, $\Psi(t)$, chamada *função de decaimento dielétrico*, é dada por

$$\Psi(t) = \varphi'(t)$$

verificando as seguintes condições:

$$\Psi(0) = 0$$
$$\dot{\Psi}(0) = 0$$

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

$$\varphi(0) = \varphi'(0) = \ldots = \varphi^{(n)}(0) = 0$$

A representação da resposta, pelo princípio da superposição, é evidentemente geral e conveniente, mas saiu a custa de informações específicas. A informação sobre a forma específica da função $\varphi(t)$ terá que ser obtida independentemente.

No caso mais simples $\Psi(t)$ é dado por uma função exponencial (modelo de Debye).

$$\Psi(t) = \Psi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

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

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n} \Psi_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

caracterizada por um espectro de constantes de relaxação, ou seja, o dielétrico possui um número finito ou infinito de elemento[1]. Além disso, para processos isotérmicos a estrutura da Eq.A.3 não muda, mesmo que o processo de relaxação não seja exponencial[14].

---

[1] DANIEL, Vera V. Dielectric Relaxation, Academic Press Inc. (1967), London and New York

APÊNDICE B

APROXIMAÇÃO DA EXPRESSÃO $\int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau}\varphi(t-\tau)d\tau$

B.1 - Introdução

O processo de polarização realizado nas amostras de PVDF é quase estático e, neste caso, a representação da polarização não ferroelétrica pelo princípio da superposição cabe uma simplificação.

B.1 - Simplificação de $\int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau}\varphi(t-\tau)d\tau$

A corrente devido à polarização não ferroelétrica é dada por

$$I_{rel}(t) = \int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau}\varphi(t-\tau)d\tau \qquad \text{(B-1)}$$

Chamando $dV(\tau)/d\tau = F(\tau)$, B.1 fica

$$I_{rel}(t) = \int_0^t F(\tau)\varphi(t-\tau)d\tau \qquad \text{(B-2)}$$

Agora fazendo uma mudança de variáveis, ou seja, chamando $u = t - \tau$, podemos reescrever B.2 como:

$$I_{rel}(t) = \int_0^t F(t-u)\varphi(u)du \qquad \text{(B-3)}$$

Desenvolvendo $F(t-u)$ em série de Taylor em torno de $u = 0$, temos:

$$F(t-u) = F(t) + (t-u)F'(t) + \frac{(t-u)^2}{2!}F''(t) + ... \qquad \text{(B-4)}$$

Como $F(\tau) = dV(\tau)/d\tau$ varia lentamente, podemos então supor que

$$F'(\tau) = F''(\tau) = F'''(\tau) = ... = F^{(n)}(\tau) \approx 0, \; n \geq 1.$$

Portanto, B-3 pode ser reescrita como

$$I_{rel}(t) \approx \int_0^t F(t)\varphi(u)du = F(t)\int_0^u \varphi(u)du \qquad \text{(B-5)}$$

Assim, a corrente devido à polarização não ferroelétrica, é dada por

$$I_{rel}(t) = \frac{dV(t)}{dt}\Phi(t)$$

onde chamamos $\Phi(t) = \int_0^u \varphi(u)du$

APÊNDICE C

CONTROLADOR DE CORRENTE

C.1 - Introdução

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

C.2 - Controle em Malha Fechada e Diagrama de Blocos

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

O sistema de controle da corrente elétrica usado neste trabalho consiste de vários componentes com diferentes funções, conforme mostrado no diagrama de bloco da Figura 48. O diagrama de blocos do sistema representa as funções desempenhadas pelos componentes e o fluxo do sinal, ou seja, indicam a correlação existente entre os vários componentes. Em outras palavras, cada bloco desempenha uma função matemática, chamada de função transferência, conectando cada uma das variáveis (R, T, E, S e P), como mostra as equações abaixo:

$$
\begin{aligned}
E(t) &= T(t) - V(t) \\
S(t) &= \frac{1}{T_i}\int E(t)dt \\
Q(t) &= KS(t) \\
P(t) &= \frac{1}{Z}Q(t) \\
T(t) &= RP(t)
\end{aligned}
\qquad \text{(C-1)}
$$

onde:

$K = 1000 \rightarrow$ ganho do amplificador de alta tensão;

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

$R = 500\ \text{M}\Omega$ ou $100\ \text{M}\Omega \rightarrow$ resistência de entrada do conversor corrente-tensão;

$T_i = RC \rightarrow$ constante de tempo do integrador. $\int$

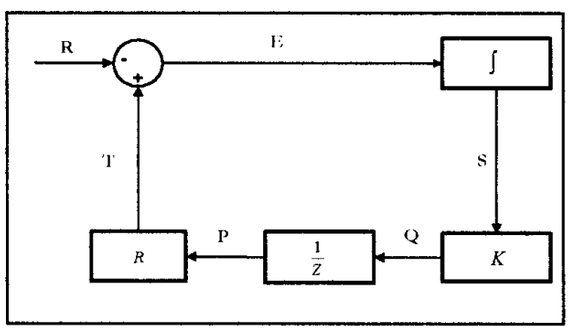


FIGURA 48 - Diagrama de blocos do sistema de controle P-I genérico

O detetor de erro **R** é um amplificador operacional (AMP-OP) com ganho unitário. O *detetor de erro* mede a diferença entre o sinal de referência e o sinal realimentado, isto é, detecta o sinal erro atuante (usualmente de baixo nível) e o envia ao atuador (∫) o qual o amplifica até um nível suficientemente alto. O atuador (∫) é um AMP-OP que opera como integrador. É um dispositivo de potência que produz uma entrada para processo de modo que o sinal realimentado corresponderá ao valor da referência. Neste trabalho o atuador possui lógica PI[2] (proporcional-integrativa). Os processos a serem controlados são representados pela amostra (**1/Z**) e pelo amplificador de alta tensão (**K**). O elemento de medida (**R**) é uma AMP-OP que converte a corrente elétrica em tensão. Esse elemento é necessário para que a corrente possa ser comparada no detetor de erro com a tensão de referência.

---

[2] OGATA, K. Modern Control Engineering. New York, Prentice Hall, 1988.

C.3 - Lógica Proporcional-Integral (P-I)

A ação combinada das ações proporcional e integral é denominada ação de controle proporcional-integral ou simplesmente P-I. A equação do controlador com essas lógica é dada por

$$m(t) = Ke(t) + \frac{K}{T_i}\int_0^t e(t)dt \qquad \text{(C-2)}$$

O circuito do atuador acoplado com o circuito conversor de corrente/tensão é ilustrado na Figura 49. O controlador P-I assume as características de um controlador proporcional às pulsações elevadas e integral as baixas. Ou de outro modo, este bloco assume tanto a função de amplificador como filtro.

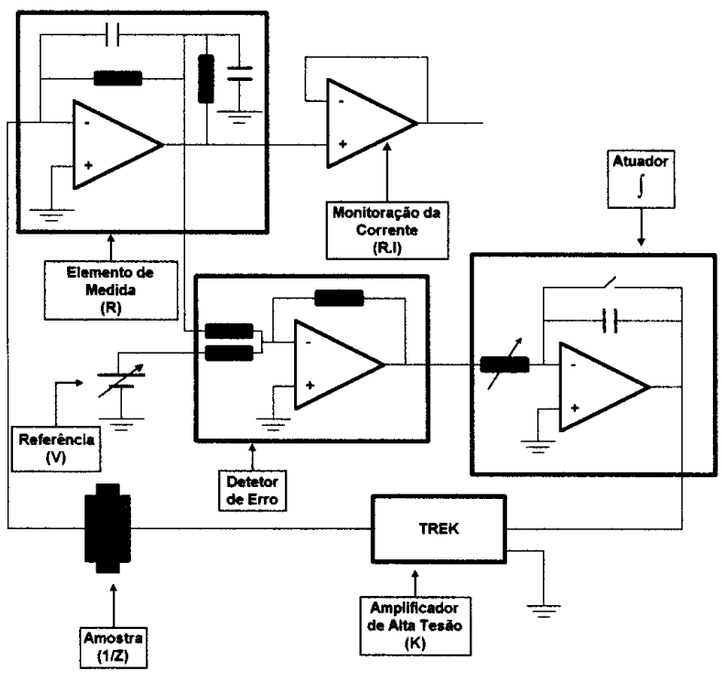
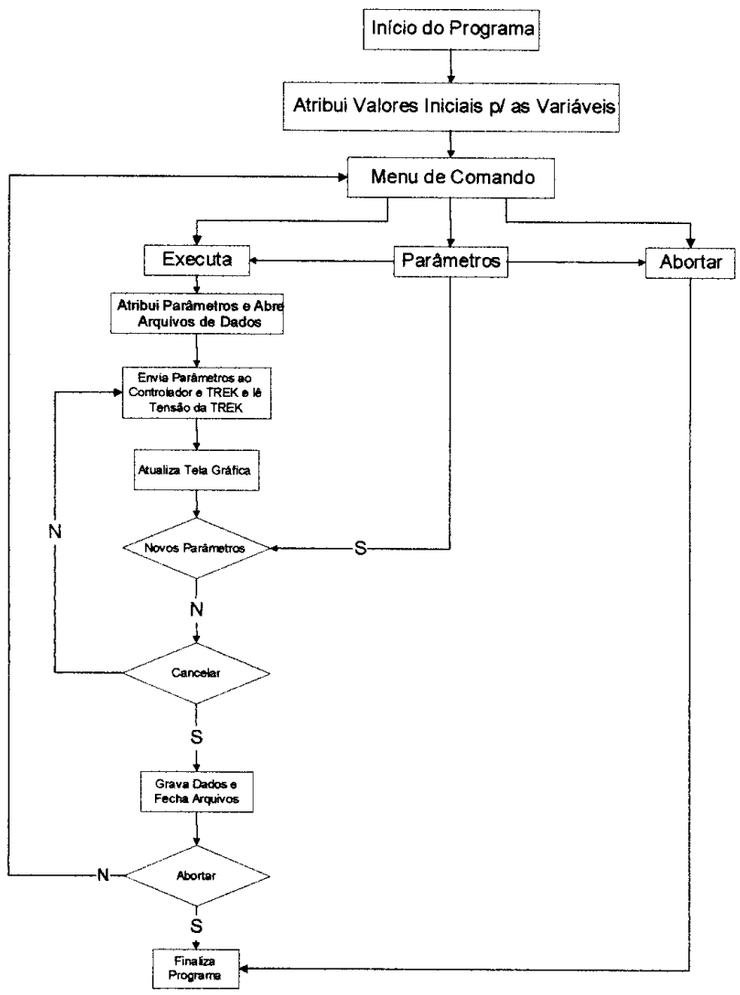


FIGURA 49 - Diagrama do circuito do controlador, mostrando todos os elementos que compõe o circuito e as suas respectivas funções de atuação.

APÊNDICE D

FLUXOGRAMA DO PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE DA FONTE DE ALTA TENSÃO