UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"ESTUDOS DE PROCESSOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS EM PVDF E COPOLÍMEROS: TRANSIÇÕES FERROELÉTRICAS E CARGAS ESPACIAIS".

ROBERTO MENDONÇA FARIA

Tese apresentada para o Concurso de Livre-Docência junto ao DFCM do Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos - 1989

♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥
♥
♥ Ao Gô,
♥
♥ à Ju
♥
♥ e à Marta
♥
♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥ ♥

AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado nesta monografia é resultado de colaborações profícuas, oriundas de relacionamentos de significativa importância e de também de contatos fugazes. Guardo boas lembranças e muitas lições aprendidas. A investigação científica é por si só um processo gratificante, mas além disso proporciona constantemente a conquista de novas amizades. Os agradecimentos, praxe de toda tese, existem para lembrar este fato não relatado na redação científica.

Agradeço aos meus orientados por construírem parte substancial do que aqui está registrado; sem eles tudo seria mais difícil e demorado.

Aos colegas de mais experiência do "Grupo de Eletretos Prof. Bernhard Gross", meu reconhecimento pela capacidade de dedicação e seriedade ao trabalho, hoje coisa um tanto rara. Foi com esse grupo que me formei pesquisador, e à medida que o tempo passa percebo o alto nível de ciência que estas pessoas realizam.

Aos funcionários - técnicos e secretária - pelos excelentes trabalhos prestados, pela boa vontade sempre demonstrada e pelo bom ambiente que sempre proporcionaram, meus agradecimentos especiais.

INDICE

Capítulo I	- "Polifluoreto de vinilideno e seus copolí- meros"	
I.1	- Introdução	1
I.2	- Estrutura do PVDF	3
I.3	- Copolímeros P(VDF/TrFE) e P(VDF/HFP) ...	12
I.4	- Orientação dipolar e carga de espaço ...	14
Capítulo II	- "Modelos de ferro, piezo e piroeletricida- de no PVDF"	
II.1	- Introdução	19
II.2	- Ferroeletricidade	19
II.3	- Piezoeletricidade e piroeletricidade ...	26
Capítulo III	- "Transições ferroelétricas em copolímeros P(VDF/TrFE)"	
III.1	- Introdução	32
III.2	- Procedimento experimental	34
III.3	- Resultados experimentais	36
III.4	- Discussões e conclusões	51
Capítulo IV	- "Processos termicamente estimulados em co- polímeros P(VDF/HFP) e homopolímero de PVDF"	
IV.1	- Introdução	59
IV.2	- Procedimento experimental	60

IV.3	- Resultados	61
IV.4	- Discussão	67
Capítulo V	- "Carga espacial em PVDF - I"	
V.1	- Procedimento experimental	76
V.2	- Resultados experimentais	77
V.3	- Discussão	79
Capítulo VI	- "Carga espacial em PVDF - II"	
VI.1	- Procedimento experimental	88
VI.2	- Resultados	89
VI.3	- Transiente de corrente iônica	94
VI.4	- Modelo teórico e discussão	95
Capítulo VII	- "Sumário"	
VII.1	- Estrutura do PVDF.....	100
VII.2	- Piezo, piro e ferroeletricidade	102
VII.3	- Carga espacial	103

CAPITULO 1

POLIFLUORETO DE VINILIDENO E SEUS COPOLIMEROS

I.1 - Introdução

Em 1892 Heaviside definiu o eletreto como sendo um material que tivesse associado a si um campo elétrico [1]. Em 1918 Eguchi produziu o primeiro eletreto polarizando cera de carnaúba fundida, resfriando-a sob campo aplicado [2]. O resultado foi, provavelmente, uma combinação de polarização de volume por orientação de dipolos, com separação de cargas a nível micro e/ou macroscópico no interior do material. Não se deve descartar também a possibilidade de injeção de carga pelos eletrodos durante a polarização. Este fenômeno, o eletreto, embora tenha seu nome inspirado no análogo magnético, o magneto, tem origem física diversa, pois não representa necessariamente um efeito termodinamicamente estável. Tal analogia existe para os materiais ferroelétricos, que possuem polarização remanente estável, domínios polarizados, são passíveis de chaveamento dipolar, e finalmente não apresentam linearidade entre a polarização e o campo elétrico aplicado, mas sim uma curva de histerese.

Os eletretos voltaram a ser intensamente pesquisados após a década de 60, com a fabricação de eletretos de longa vida com filmes de polímeros, visando-se aplicações em dis-

positivos eletroacústicos [3]. A consideração básica fundamental sobre um eletreto clássico de polímero, é possuir uma constante de tempo de descarga $\tau = \epsilon/\sigma$ muito grande, uma vez separada cargas elétricas de sinais opostos no seu interior. O excesso de carga de um sinal, injetada pelos eletrodos ou por feixe eletrônico, formam também outros tipos bastante comuns de eletretos [4-6].

Em investigações sobre propriedades de polarização e armazenamento de cargas em filmes de materiais poliméricos, Kawai, um pesquisador japonês, descobriu um polímero que apresentava coeficientes piezoelétricos muito elevados: o Polifluoreto de Vinilideno, de nomenclatura simplificada PVDF [7]. O trabalho de Kawai deu origem a milhares de artigos científicos que foram publicados nos últimos vinte anos no intuito de descobrir a origem da atividade piezoelétrica, e também piroelétrica [8], desse polímero. Como veremos ao longo desta dissertação, não obstante a realização de exaustivos trabalhos experimentais e de elaborados modelos teóricos, que muito avançaram na compreensão das propriedades piezo e piroelétricas do PVDF, não se pode formular até o momento uma explicação global para todos os efeitos e fenômenos observados. Se por um lado é provada e comprovada a ferroeletricidade no β -PVDF (uma de suas quatro conformações cristalinas) [9-11], por outro fortes evidências têm mostrando influência de carga de espaço na polarização de volume do material [12-14].

Neste capítulo apresentaremos detalhes sobre as estruturas das diversas conformações do PVDF e de alguns de seus copolímeros, e também a relação entre estrutura e fenômenos de orientação cooperativa dipolar e cargas de espaço. No capítulo II modelos sobre ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade, e suas conexões com a estrutura do material serão relatadas, no intuito de situar os avanços até aqui alcançados, e também a contribuição dos trabalhos a serem descritos nos capítulos III, IV, V e VI. Neles discutiremos transições de fase nos copolímeros VDF/TrFE e VDF/HFP, e origens de carga de espaço de volume.

1.2 - Estruturas do PVDF

A fórmula estrutural do PVDF é $(-CH_2-CF_2)_n$, e cada cadeia chega a ter um comprimento equivalente a 2000 unidades repetidas, ou seja, aproximadamente 0,5 μm [15]. Durante seu processo de síntese, defeitos tipo cabeça-cabeça (CF_2 seguido de CF_2) e tipo cauda-cauda (CH_2 seguido de CH_2) são gerados, numa porcentagem de 3 a 5 % [16]. Existe para cada unidade monomérica um momento de dipolo de valor estimado igual a $7,56 \times 10^{-30}$ Cm, ou seja, 2,27 D.

O PVDF é um polímero semicristalino e é formado de cristais lamelares misturados a regiões amorfas. A porcentagem cristalina repousa em torno de 50 % [17]. A espessura de cada lamela é da ordem de 100 Å, o que implica que uma molécula pode atravessar uma lamela (ou mesmo várias) muitas

TABELA 1.1
DADOS MOLECULARES

ligação	C - C	C - F	C - H
distância	1.54 Å	1.34 Å	1.09 Å

ligação	C-C-C	FCF	HCH
ângulo	112°	111°	112°

conformação	TT	$T_3GT_3\bar{G}$	$T_3GT_3\bar{G}$
momento dipolar médio por monô- mero(em C.m)	$p_1 = 7.10^{-30}$ $p_{//} = 0$	$p_1 = 4.0 \cdot 10^{-30}$ $p_{//} = 3.4 \cdot 10^{-30}$	$p_1 = 4.0 \cdot 10^{-30}$ $p_{//} = 3.4 \cdot 10^{-30}$

(1 Debye = $3.336 \cdot 10^{-30}$ C.m)

vazes, se dobrando num vai-e-vem (Fig. 1.1). O PVDF se apresenta em quatro conformações cristalinas distintas denominadas α , β , γ e δ . A fase amorfa tem propriedades de um líquido super congelado, com temperatura de transição vítrea T_v em torno de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

A parte cristalina do PVDF apresenta uma morfologia formada de esferulitos [19], como mostra a figura 1.2. Os esferulitos maiores pertencem à conformação α , e os menores à γ . A morfologia da conformação β consiste provavelmente de um empacotamento de lamelas de tal maneira as cadeias moleculares se orientam paralelamente ao substrato [20], como mostra esquematicamente a figura 1.3.

A cadeia molecular do PVDF pode tomar distintas conformações, dependendo do processo de síntese utilizado. A conformação local numa cadeia é definida por arranjos espaciais no posicionamento entre três ligações carbono-carbono sucessivas. Ela pode ser de conformação planar Zig-Zag (TT), não planares TGTG' e T₃GT₃G', como mostra a figura 1.4.

Fase α

A conformação denominada α é a mais comum do PVDF. Suas cadeias têm a conformação TGTG' distorcida, com $G = 45^{\circ}$ e $T = 179^{\circ}$ [21]. Estudos de difração de raios-X [22], espectroscopias infravermelha e Raman [23] associados à cálculos de energia potencial de ligações [24], determinaram ser ortorrômbica sua estrutura cristalina com célula unitária com

Figura 1.1- Empacotamento molecular em cristais lamelares

Figura 1.2- a) Esquema de um cristalito composto de lamelas cristalinas separadas por regiões amorfas.
b) Cristalitos α -PVDF (maiores) e γ -PVDF (menores)

Figural.3- Esquema de empacotamento molecular e disposição das lamelas em um filme β -PVDF. As retas indicam os dipolos orientados

- 1: conf.trans(T)
- 2: conf.gauche(G)
- 3: conf.gauche'(G')

Conformação TT
(Zig-Zag planar)

Conformação TGTG'
(não planar)

Conformação T₃GT₃G'
(não planar)

Figura 1.4- Esquemas das conformações moleculares TT, TGTG' e T₃GT₃G'

os seguintes parâmetros de rede: $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$. Os ângulos da célula α , β e γ são iguais a 90° (Fig. 1.5). Esta célula pertence a grupo espacial ortorrômbico $P2_1cm$. A densidade cristalina desta fase cristalina é $1,92 \text{ g/cm}^3$, e ela é não polar devido ao empacotamento antiparalelo das moléculas que a compõe. O momento dipolar normal à cadeia é $4,0 \times 10^{-30} \text{ Ccm}$, e ao longo dela $3,4 \times 10^{-30} \text{ Ccm}$.

Fase β

A fase β do PVDF é comumente obtida por um processo de estiramento mecânico isotérmico de filmes da fase α [25]. Nesta fase, filmes de PVDF após serem polarizados por campo elétrico intenso adquire intensas atividades piezo e piezoeletrônicas. Sua estrutura cristalina foi determinada antes que as demais, devido à repetitividade do eixo $c = 2,56 \text{ \AA}$, característica da conformação planar TT. Cálculos posteriores demonstraram que o raio de van der Waals dos átomos de Flúor ($\approx 2,70 \text{ \AA}$) é superior ao comprimento do parâmetro de rede c . [26]. Análises de medidas de difração de raios-X sugeriram uma deflexão de 7° dos grupos $-\text{CF}_2$ ora para a direita, ora para a esquerda do plano Zig-Zag [21]. Os outros dois parâmetros de rede têm valores $a = 8,58 \text{ \AA}$ e $b = 4,91 \text{ \AA}$, formando uma célula unitária de simetria ortorrômbica, entretanto diferenciando de uma hexagonal por uma diferença menor que 1% (Fig. 1.6). Esta estrutura pseudo-hexagonal tem implicações importantes no modelo de polarização ferroelétrica neste ma-

Figura 1.5- Célula unităria α -PVDF

Figura 1.6- Célula unităria β -PVDF

terial. A simetria desta célula pertence ao grupo $Cm2m$. Sua densidade é $1,97 \text{ g/cm}^3$. Os momentos de dipolo das cadeias β orientam-se perpendicularmente às cadeias, e têm valor unitário $7,0 \times 10^{-30} \text{ Ccm}$.

Fase γ

Esta fase foi considerada por muito tempo como uma mistura das fases α e β . Depois de inúmeros trabalhos se concluiu tratar-se de uma nova fase, com célula polar monoclinica de parâmetros $a = 4,78 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$ e ângulo $\beta = 93^\circ$ [27] (Fig. 1.7). Alguma dúvida paira ainda sobre a real conformação que as cadeias moleculares tomam nesta fase; a hipótese mais forte indica uma conformação de cadeia T_3GT_3G' [28]. A simetria de grupo desta fase é Cc e sua densidade cristalina é $1,95 \text{ g/cm}^3$.

Fase δ

O descobrimento desta fase ocorreu nas tentativas de polarização de filmes da fase α . Durante este processo induziu-se uma transformação de fase por campo elétrico [29,30]. A polarização elétrica produz uma inversão no momento de dipolo normal à direção c , transformando a célula unitária de antipolar em polar (Fig. 1.8). Sua célula unitária mantém as mesmas dimensões da conformação α . A fase δ é chamada com propriedade de fase α -polar, devido ao giro dipolar. Esta

Figura 1.7- Célula unitária γ -PVDF

Figura 1.8- Transformação $\alpha \rightarrow \delta$ por aplicação de intenso campo elétrico

fase é classificada no grupo espacial $P2_1cn$.

1.3 - Copolímeros P(VDF/TrFE) e P(VDF/HFP)

Os filmes de β -PVDF alcançam elevados coeficientes piezoelétricos, sendo ele considerado um material de alto potencial em fabricação de dispositivos eletroacústicos. Entretanto para algumas aplicações se faz necessário aumentar o acoplamento eletro-mecânico do PVDF. Um exemplo é a aplicação em cápsulas receptoras de telefone, onde o sinal acústico gerado é baixo. Para resolver esse problema tecnológico, vários copolímeros de PVDF foram pesquisados com o objetivo de melhorar o fator de acoplamento eletro-mecânico, conservando as propriedades piezoelétricas do β -PVDF. Entre os materiais pesquisados destacam-se os copolímeros VDF/TrFE (vinilideno de flúor/trifluoretileno) [31,32], VDF/TFE (vinilideno de flúor/tetrafluoretileno) [33,34], VDF/HFP (vinilideno de flúor/hexafluorpropileno) [35,36], etc..

Vamos apresentar algumas características estruturais e morfológicas dos copolímeros VDF/TrFE e VDF/HFP, que serão objetos de estudo dos capítulos III e IV respectivamente.

P(VDF/TrFE)

Os copolímeros VDF/TrFE que são, em princípio, obtidos, em qualquer razão molar, formam cadeias lineares cons-

tituídas de segmentos monoméricos $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ e $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$, alternando aleatoriamente ao longo da macromolécula. A exemplo do PVDF, nesse copolímero as unidades monoméricas são portadoras de um momento dipolar. Sua estrutura morfológica varia com a concentração de TrFE, possuindo a mesma conformação TT e estrutura cristalina da fase β , para copolímeros formados com mais de 15% de TrFE [37]. A estrutura cristalina para o copolímero VDF/TrFE na razão molar 55:45 é basicamente equivalente à do β -PVDF, embora a simetria da célula unitária seja monoclinica, cujas dimensões são: $a = 9,12 \text{ \AA}$, $b = 5,25 \text{ \AA}$, $c = 2,55 \text{ \AA}$ e $\beta = 93^\circ$ [38]. Ele apresenta, quando na fase polar, transição de fase Ferroelétrica-Paraelétrica, ou seja, temperatura de Curie T_c . O valor de T_c é tanto maior quanto menor é a quantidade de TrFE [39] (como veremos no capítulo III); para o PVDF, como já foi assinalado, o material funde antes de alcançar a transição Ferro-Para.

P(VDF/HFP)

O copolímero VDF/HFP foi muito pouco estudado até o momento. Ele é limitado à razão molar contendo um máximo de 16% de HFP, e aparentemente conserva a fase cristalina do α -PVDF. A cristalinidade desse copolímero decresce linearmente com o aumento da fração HFP, sendo quase 100% amorfo para 16% de HFP [35].

1.4 - Orientação dipolar e carga de espaço

Apesar da confirmação da ferroeletricidade no PVDF em β -PVDF e copolímeros, há muito se estuda a influência ou contribuição de efeitos de carga espacial em suas atividades piezo e piroelétricas. Medidas diretas de orientação dipolar por dicroísmo infravermelho, mostraram que o coeficiente piezoelétrico transversal do PVDF não é função única do grau orientação dipolar, mas também da temperatura de polarização [40].

Durante a polarização elétrica se pode ter três mecanismos responsáveis pela orientação dipolar: a) rotação das cadeias em torno de seu eixo; b) movimento das paredes de um domínio e; c) rotação individual de cristalitos. No caso a) a rotação seria discreta, obedecendo o modelo de chaveamento dipolar. O modelo de domínios é consagrado para materiais ferroelétricos em geral, mas até o momento uma estrutura dessa não foi estabelecida para o PVDF. A rotação de cristalitos inteiros embebidos numa matriz amorfa é um mecanismo adotado para explicar comportamentos de relaxação em polímeros semicristalinos [41].

Medidas dielétricas realizadas em filmes de PVDF detetaram elevados valores de ϵ'' para altas temperaturas, que foram interpretados como condutividade gerada por cargas iônicas de espaço [42]. Estas cargas devem se localizar nas interfaces cristalinas/amorfas, sendo denominadas cargas de polarização interfacial. Muitos outros trabalhos sugerem

também injeção de carga pelos eletrodos durante o processo de polarização do PVDF [43].

No próximo capítulo apresentaremos alguns modelos envolvendo orientação cooperativa dipolar e/ou carga espacial, que podem explicar as propriedades piezo e piroelétricas intrínsecas do PVDF.

REFERENCIAS

- [1] Heaviside, O. - Electrical Papers, I, Ed. MacMillan, Londres, p. 488 (1892).
- [2] Eguchi, M. - Philos. Mag. 49, 178 (1925).
- [3] Sessler, G. M. & West, J. E. - J. Acoust. Soc. Am. 34, 1787 (1962).
- [4] Murayama, N.; Oikawa, T.; Kaito, T. & Nakamura, K. - J. Polym. Sci.: Phys. Ed. 13, 1033 (1975).
- [5] Gross, B. - Phys. Rev. 107, 368 (1957).
- [6] Murphy, P. V. - J. Phys. Chem. Solids 24, 329 (1963).
- [7] Kawai, H. - Jpn. J. Appl. Phys. 8, 975 (1969).
- [8] Glass, A. M.; McFee, J. H. & Bergmann Jr., J. G. - J. Appl. Phys. 42, 5219 (1971).
- [9] Tamura, M.; Ogasawara, K.; Ono, N. & Hagiwara, S. - J. Appl. Phys. 45, 3768 (1974).
- [10] Tamura, M.; Hagiwara, S.; Matsumoto, S. & Ono, N. - J. Appl. Phys. 48, 513 (1977).
- [11] Naeglele, D. & Yoon, D. Y. - Appl. Phys. Lett. 33, 132 (1978).
- [12] Osaki, S.; Uemura, S. & Ishida, Y. - J. Polym. Sci. A-2 9, 585 (1971).
- [13] Hicks, J. C.; Jones, T. E. & Logan, J. C. - J. Appl. Phys. 49, 6092 (1978).
- [14] Sussner, H. & Dransfeld, K. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 16, 529 (1978).
- [15] Broadhurst, M. G. & Davis, G. T. - "Electrets", Topics in Applied Physics, Vol 33, Springer-Verlag Berlin, pags. 285-319 (1980).
- [16] Nix, E. L.; Holt, L.; McGrath, J. C. & Ward, I. M. - Ferroelectrics 32, 103 (1981).
- [17] Nakagawa, K. & Ishida, Y. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 11, 2153 (1973).

- [18] Abkowitz, M. & Pfister, G. - J. Appl. Phys. 46, 2559 (1975).
- [19] Frest, W. M. & Luca, J. D. - J. Appl. Phys. 46, 4136 (1975).
- [20] Lovinger, A. J. - Polymer 22, 412 (1981).
- [21] Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y. & Tadokoro, H. Polymer J. 3, 600 (1972).
- [22] Bachmann, M. A. & Lando, J. B. - Macromolecules 14, 40 (1981).
- [23] Kobayashi, M.; Tashiro, K. & Tadokoro, H. - Macromolecules 8, 158 (1975).
- [24] Farmer, B. L.; Hopfinger, A. J. & Lando, J. B. - J. Appl. Phys. 43, 4293 (1972).
- [25] Campos, J. S. C. & Faria, R. M. - 29 Encontro sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Comunicações, CPQD/TELEBRAS-Campinas, Proc. pag. 263, junho 1986.
- [26] Hasegawa, R.; Kobayashi, M. & Tadokoro, H. - Polymer J. 3, 591 (1972).
- [27] Takahashi, Y. & Tadokoro, H. - Macromolecules 13, 1317 (1980).
- [28] Weinhold, S.; Litt, M. H. & Lando, J. B. - J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 17, 585 (1979).
- [29] Neagele, D.; Yoon, D. Y. & Broadhurst, M. G. - Macromolecules 11, 1297 (1978).
- [30] Davis, G. T.; McKinney, J. E.; Broadhurst, M. G. & Roth, S. C. - J. Appl. Phys. 49, 4998 (1978).
- [31] Yagi, T. & Tatemoto, M. - Polymer J. 11, 429 (1979).
- [32] Furukawa, T.; Date, M.; Fukada, E.; Tajitsu, Y. & Chiba, A. - Jpn. J. Appl. Phys. 19, L109 (1980).
- [33] Latour, M. - J. Electrostat. 2, 241 (1977).
- [34] Takamatsu, T.; Tian, R. W. & Sasabe, H. - 5th International Symposium on Electrets, Heidelberg/RDA, Proc. pag. 942 (1985).
- [35] Moggi, G.; Bonardelli, P. & Bart, C.J. - Polymer Bulletin 7, 115 (1982).

- [36] Latour, M.; Anis, K. & Faria, R. M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 806 (1989).
- [37] Latour, M.; Faria, R. M. & Moreira, R. L. - Die Makromol. Chem. 24, 359 (1989).
- [38] Tashiro, T.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y. & Tadokoro, H. - Ferroelectrics 57, 297 (1984).
- [39] Faria, R. M. & Latour, M. - J. Phys. France 49, 2089 (1988).
- [40] Takahashi, T.; Date, M. & Fukada, E. - Appl. Phys. Lett. 37, 791 (1980).
- [41] Suehiro, S.; Yamada, T.; Ianagaki, H.; Kyu, T.; Nomura, S. & Kawai, H. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 17, 763 (1979).
- [42] Yano, S.; Tadano, K.; Aoki, K. & Koizumi, N. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 12, 1875 (1974).
- [43] Por exemplo: Takahashi, K.; Lee, H.; Salomon, R. E. & Labes, M. M. - J. Appl. Phys. 48, 4694 (1977).

CAPITULO II

MODELOS DE FERRO, PIEZO E PIROELETRICIDADE NO PVDF

II.1 - Introdução

Nos primeiros anos de desenvolvimento da ferroeletricidade poucos eram os materiais que manifestavam essa propriedade, o que se fez julgar ser esse um fenômeno raro. Nos últimos 30 anos, entretanto, um número crescente de materiais que são ferroelétricos tem sido descrito na literatura, chamando a atenção em particular ao aparecimento dos orgânicos ferroelétricos, dentre os quais o PVDF se destaca como um dos mais importantes.

Dentre as 32 classes que definem as estruturas cristalinas, 20 são não centro-simétricas, isto é o baricentro das cargas positivas da célula unitária não coincide com o das cargas negativas. Esta é a condição para que um cristal seja piezoelétrico. Em 10 dessas classes a simetria permite uma polarização não nula mesmo na ausência de um campo elétrico. Esses cristais que possuem uma polarização espontânea, são denominados piroelétricos.

II.2 - Ferroeletricidade

Para um material ser classificado como ferroelétrico não lhe basta apresentar uma polarização espontânea, mas es-

ta polarização deve ser reversível por aplicação de um campo elétrico. Cristais possuidores dessa reversibilidade são reduzidos a 5 classes. Em geral esses materiais mantêm sua estrutura ferroelétrica para temperaturas inferiores à uma temperatura crítica T_c , denominada temperatura de Curie. Acima desta temperatura o cristal transiciona de fase, adquirindo uma fase não ferroelétrica.

Muitas das propriedades dos cristais ferroelétricos podem ser entendidas em termos de uma teoria termodinâmica simples. Expande-se a energia livre G em potências pares da polarização P ,

$$G(T,P) = G_0(T) + a(T)P^2/2 + bP^4/4 + cP^6/6 + \dots \quad (2.1)$$

pois a energia livre é invariante com a polarização reversa. O valor de P que minimiza a energia livre é o valor de equilíbrio,

$$\partial G/\partial P = a(T)P + bP^3 + cP^5 = 0. \quad (2.2)$$

A ferroeletricidade é encontrada quando $a(T)$ possui a forma $\alpha(T - T_c)$, onde α é uma constante. No caso de b e c serem positivos, pode-se desprezar c pois nada de novo adicionaria ao resultado. Daí para $T > T_c$ a única solução real é $P = 0$, e para $T < T_c$,

$$P = [\alpha(T_c - T)/b]^{1/2} \quad (2.3)$$

T_c é a temperatura na qual se dá a transição, e é denominada

temperatura de Curie. Neste caso a transição de fase é de segunda ordem porque P decresce suavemente a zero. Se b é negativo e c positivo, a teoria Termodinâmica resulta numa transição de primeira ordem. Neste caso, na temperatura de transição, há uma descontinuidade no valor da polarização, de um valor finito a zero [1]. Entretanto existe uma classe de cristais denominados relaxors que apresentam um decaimento lento da polarização espontânea com a temperatura, e uma sensível dependência da constante dielétrica com a frequência [2].

A teoria mostrada acima mostra que a energia livre pode ser determinada unicamente pela polarização P . Hoje já se reconhece outras classes de ferroelétricos, nos quais correlações de curto alcance entre moléculas contribuem para a energia livre [3].

Modelo para o PVDF

Resultados experimentais de chaveamento dipolar [4,5], de curvas de histerese D vs E [6,7] e de polarização em função da temperatura [8,9] obtidos com filmes de β -PVDF e de $P(VDF/TrFE)$, provam a existência de ferroeletricidade. Porém se por um lado há resultados concordantes com transição do tipo primeira ordem [10], do outro não se observa o abrupto decaimento de P com a temperatura [9,11]. Esta difusa transição num intervalo razoável de temperatura é uma característica dos relaxors [2]. Entretanto são fortes as e-

vidências de que se trata de uma transição de primeira ordem.

Um modelo microscópico para a ferroeletricidade em sistemas ordem-desordem é baseado no diagrama de energia potencial de dois mínimos, como mostra a figura 2.1. Sob campo elétrico externo aplicado E , a orientação mais provável que o momento dipolar m_0 associado à uma molécula adquire é θ em relação ao campo. A segunda orientação possível é $\theta + \pi$ e a probabilidade de ocupação dos dois mínimos são f_1 e f_2 , definidos por,

$$f_1 = C \quad e \quad f_2 = C \exp[-(2U + 2m_0 E \cos \theta)/kT] \quad (2.4)$$

e $C = 1/\{1 + \exp[-(2U + 2m_0 E \cos \theta)/kT]\}$.

Se m é o momento de dipolo aparente por molécula para uma distribuição arbitrária de dipolos entre os mínimos 1 e 2, para um dado cristalino, o momento médio na direção do campo será,

$$m \cos \theta = m_0 [f_1 \cos \theta + f_2 \cos(\theta + \pi)] = m_0 (f_1 - f_2) \cos \theta \quad (2.5)$$

e,

$$2m_0 E \cos \theta / kT = -2U/kT + \ln[(1 + m/m_0)/(1 - m/m_0)]. \quad (2.6)$$

A diferença de energia U entre os mínimos 1 e 2, dependem de f_1 e f_2 . Quando eles são igualmente populados $U = 0$, e para o lado 1 totalmente populado, a diferença de energia da rede é U_0 . Para o modelo de transição ordem-desordem de

Figura 2.1.- Modelo de potencial de duas posições estáveis para orientação dipolar.

Figura 2.2- Curvas derivadas da equação (2.6) para diferentes valores de U_0/kT .

Bragg-Williams [12], tem-se,

$$U = U_0(f_1 - f_2) = U_0(m/m_0). \quad (2.7)$$

De (2.6) e (2.7), obtemos a relação entre o momento médio de um dipolo no cristal e o campo aplicado,

$$2m_0^2 E \cos \theta / kT = - 2U_0 m / kT + m_0 \ln[(1 + m/m_0)/(1 - m/m_0)]. \quad (2.8)$$

A partir desta expressão se obtém as curvas do momento de dipolo para um sistema cooperativo de dois mínimos, em função do campo elétrico; modelo válido para o PVDF. A figura 2.2 mostra curvas traçadas para diferentes valores de U_0/kT , e as linhas tracejadas correspondem à histerese ferroelétrica para um cristal ideal.

Como foi dito no capítulo anterior, a forma cristalina da fase β obedece simetria ortorrômbica, entretanto foge da hexagonal por uma diferença de 1%. Kepler e Anderson [13] para explicar resultados de difração de raios-X para diferentes orientações de amostras polarizadas e não polarizadas, propuseram que o chaveamento discreto dos dipolos dispusesse de 6 posições (vértices da célula hexagonal), ao invés de duas (Fig. 2.3). Considera-se então uma função energia potencial com mínimos a cada 60° , como mostra a figura 2.4 [14]. U_i é a energia potencial para uma orientação θ_i , e f_i a fração de segmentos que tem essa orientação. Esta seria uma extensão do modelo discutido acima, e mais realística para a estrutura cristalina e conformacional de PVDF.

Figura 2.3- Esquema mostrando 6 orientações possíveis de dipolos. Modelo pseudo-hexagonal para o β -PVDF sugerido por Kepler e Anderson[13].

Figura 2.4- Esquema de 6 posições para energia potencial inspirado na conformação pseudo-hexagonal do β -PVDF.

11.3 - Piezoeletricidade e Piroeletricidade

Durante o processo de polarização do PVDF e de seus copolímeros, indubitavelmente ocorre tanto a orientação cooperativa dipolar, expressa pela ferroeletricidade, quanto o efeito não estável de carga espacial. Este último efeito, como já foi considerado, pode ter diversas origens, e deve não ser único. Muito se discutiu sobre as origens da piezo e piroeletricidade manifestada pelo PVDF e seus copolímeros; modelos considerando só a contribuição dipolar, ou só de carga de espaço foram elaborados [15,16].

Realisticamente a piezoeletricidade em PVDF deve somar contribuições de efeitos que são distintos na parte amorfa e cristalina, tais como constante dielétrica [17] (eletrostrição) e constantes elásticas.

Procurando levar em consideração a contribuição de todos esses diferentes fatores, Broadhurst e colaboradores desenvolveram um modelo para o cálculo dos coeficientes piezoeletricos e piroeletricos [18]. O modelo admite que o momento de dipolo total aparente $\vec{m}$, é em boa aproximação igual ao dipolo total devido às lamelas cristalinas que compõe a amostra. Sua expressão consiste da soma dos momentos devido ao alinhamento dipolar, mais o momento devido às cargas que permanecem na interface cristalito/líquido-amorfo (Fig. 2.5)

$$\begin{aligned}\vec{m} &= \vec{m}_d + \vec{m}_c \\ \vec{m}_d &= [n(\epsilon_c + 2)\mu \langle \cos\theta \rangle / 3] \hat{u} \quad \text{e} \quad \vec{m}_c = ql_c \hat{u}\end{aligned}\tag{2.9}$$

SUPERFÍCIE DA AMOSTRA

Figura 2.5- Modelo de lamela cristalina do β -PVDF com os dipolos orientados, e as contracargas depositadas nas suas extremidades.

onde n é o número total de dipolos de um cristalito, ϵ_c a constante dielétrica relativa à parte cristalina, μ_0 o momento no vácuo de cada dipolo, θ o ângulo entre as orientações média e instantânea de um dipolo, q uma quantidade constante de carga, e l_c a separação média entre as cargas positivas e negativas ($\approx$ comprimento médio das lamelas).

Ao exercer uma pressão sobre a amostra (em geral filmes finos), o momento induzido é medido segundo a normal ao plano do filme (eixo z), e a equação da componente z do momento de dipolo fica,

$$\vec{m} = \vec{m}_d \langle \cos \theta \rangle + \vec{m}_c \cos \theta \quad (2.10)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo z e um dipolo individual num instante t , θ_0 é a média temporal de θ , e $\langle \cos \theta \rangle$ é a média sobre todos os dipolos no cristal. Usando a aproximação clássica do oscilador harmônico para flutuações dipolares (vibrações libracionais), obtém-se [19],

$$\langle \cos \theta \rangle = \cos \theta_0 J_0(\theta_0) \quad (2.11)$$

sendo $J_0(\theta_0)$ a função de Bessel de ordem zero e primeira espécie. Assim a equação final é,

$$m = [n(\epsilon_c + 2)\mu_0 J_0(\theta_0)/3 + ql_c] \cos \theta \quad (2.12)$$

e o momento associado à toda amostra $M = \sum m$, é dado por,

$$M = [N(\epsilon_c + 2)\mu_0 J_0(\theta_0) + Dl_c] \langle \cos \theta \rangle \quad (2.13)$$

onde $N = \sum n$ e $D = \sum q$ sobre todos os cristalitos.

A carga por unidade de área A , induzida por M sobre os eletrodos é dada por,

$$Q/A = M/Ad. \quad (2.14)$$

Os coeficientes piezoelétricos e piroelétricos são derivados desta expressão segundo as definições,

$$d = (\partial Q / \partial p) / A \quad \text{e} \quad p = (\partial Q / \partial T) / A \quad (2.15)$$

sendo p a pressão aplicada, e T a temperatura.

REFERENCIAS

- [1] Mitsui, T.; Tatsuzaki, I. & Nakamura, E. - "An Introduction to the Physics of Ferroelectrics" - Gordon and Brech Science Publishers, cap. II (1976).
- [2] Cross, L. E. - *Ferroelectrics* 76, 241 (1987).
- [3] Blinc, R. & Zekz, B. - "Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics" - North Holland/American Elsevier, p. 58 (1974).
- [4] Furukawa, T. & Johnson, G. E. - *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981).
- [5] Tajitsu, Y.; Ogura, H.; Chiba, A. & Furukawa, T. - *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 554 (1987).
- [6] Date, M., Furukawa, T. & Fukada, E. - *J. Appl. Phys.* 51, 3830 (1980).
- [7] Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, Y.; Takashina, Y. & Date, M. - *J. Appl. Phys.* 56, 829 (1984).
- [8] Yamada, T.; Ueda, T. & Kitayama, T. - *J. Appl. Phys.* 52, 948 (1981).
- [9] Faria, R. M. & Latour, M. - *J. Phys. France* 49, 2089 (1988).
- [10] Furukawa, T.; Lovinger, A. J.; Davis, G. T. & Broadhurst, M. G. - *Macromolecules* 16, 1885 (1983).
- [11] Das-Gupta, D. K. & Doughty, K. - *Ferroelectrics* 60, 51 (1984).
- [12] Bragg, W. L. & Williams, E. J. - *Proc. R. Soc. London* 145, 699 (1934).
- [13] Kepler, R. G. & Anderson, R. A. - *J. Appl. Phys.* 49, 1232 (1978).
- [14] Broadhurst, M. G. & Davis, G. T. - *Ferroelectrics* 32, 177 (1981).
- [15] Aslaksen, E. W. - *J. Chem. Phys.* 57, 2358 (1972).
- [16] Wada, Y. & Hayakawa, R. - *Jpn. J. Appl. Phys.* 15, 2041 (1976).

- [17] Hayakawa, R. & Wada, Y. - Ferroelectrics 32, 115 (1981).
- [18] Broadhurst, M. G.; Davis, G. T.; McKinney, J. E. & Collins, R. E. - J. Appl. Phys. 49, 4992 (1978).
- [19] Mopsik, F. I. & Broadhurst, M. G. - J. Appl. Phys. 46, 4204 (1975).

CAPITULO III

TRANSIÇÕES FERROELETRICAS EM COPOLIMEROS P(VDF/TrFE)

III.1 - Introdução

O descobrimento dos polímeros ferroelétricos deram um grande impulso nas investigações desses materiais nos últimos vinte anos. Em particular, o Polifluoreto de Vinilideno (PVDF), foi o mais estudado, visto que em sua conformação β apresenta consideráveis atividades piezoelétricas e piroelétricas [1-4]. A partir dessas propriedades inúmeras aplicações tecnológicas no campo de dispositivos eletro-acústicos, piroelétricos e eletro-óticos têm sido propostos e desenvolvidos [5,6].

Por outro lado o interesse científico no PVDF, se deve ao fato de ser ele o primeiro polímero que conjumina à orientação cooperativa de dipolos, efeitos de cargas espaciais na construção de propriedades como piezo e piroeletrici-
dade. A origem de cargas espaciais, que contribuem às atividades piezo e piroelétricas, não é ainda bem compreendida, e será assunto abordado nos capítulos V e VI. A ferroeletrici-
dade no PVDF está bem discutida, como vimos, nos capítulos anteriores, mas ele não apresenta a transição ferro-paraelétrica devido ao seu relativamente baixo ponto de fusão. Dependendo da composição molar o copolímero Vinilideno de Flú-

or/Trifluoretileno P(VDF/TrFE) exibe coeficientes piezoelétricos e piroelétrico semelhantes aos do PVDF [7,8]. Além disso ele possui transição ferro-paraelétrica (F-P), cuja temperatura de transição (ponto de Curie) depende da razão molar entre os dois polímeros [9,10]. Essa transição F-P tem comportamento de primeira ordem para copolímeros de razão molar compreendidas entre 20 e 50 % de TrFE [11,12].

Estudos estruturais realizados com o copolímero VDF/TrFE de razão molar 52/48 por Lovinger e colaboradores [13], mostraram que antes da transição F-P ele exibe duas fases cristalinas. Uma delas foi identificada como sendo um empacotamento hexagonal de moléculas de forma helicoidal 3/1 (não-polar), e a outra um empacotamento similar de cadeias polares trans-planar. Acima da temperatura de Curie, somente a conformação desordenada helicoidal 3/1 foi detetada. Horiuchi e colaboradores [14] detetaram três picos em 66 °C para medidas de difração de raios-X, em amostras de VDF/TrFE de razão molar 54/46. Para explicar seus resultados, eles assumiram a existência de uma fase cristalina intermediária entre 66 e 90 °C.

No presente capítulo apresentamos um estudo de transição de fase para copolímeros de VDF/TrFE de razões molares 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40, usando processos estimulados termicamente. Procuramos separar efeito de carga espacial e de alinhamento cooperativo dipolar, e medir a evolução do coeficiente piroelétrico com a temperatura. Processos lentos

de relaxação associados às transições de fase são também abordados. Ruídos de origem piezoelétrica em medidas de correntes termicamente estimuladas ajudaram a identificar a transição F-F.

III.2 - Procedimento experimental

As amostras dos copolímeros VDF/TrFE de razões molares 90/10, 80/20, 70/30 e ~~80/20~~, tanto quanto o homopolímero PVDF, usadas nesse trabalho são de fabricação da companhia francesa ATOCHEM. Resinas do material foram fundidas a 200°C e filmes foram obtidos sob elevada pressão, seguido de um rápido resfriamento à temperatura ambiente. As amostras eram circulares de 4 cm de diâmetro, e de 50 μ m de espessura. Os eletrodos foram feitos em ambas faces das amostras por evaporação de alumínio sob alto vácuo; eles tinham geometria retangular com área definida pelo produto 1,0 x 2,5 cm².

As amostras foram caracterizadas por medidas de difração de raios-X e de absorção de infravermelho à temperatura ambiente. Amostras com razão quantidade molar de TrFE superior a 20 %, mostraram, em medidas de espectroscopia infravermelha na região submilimétrica, características semelhantes à do β -PVDF, enquanto que amostras de razão molar 90/10 apresentaram preferencialmente semelhanças com α -PVDF, [15]. Diagramas de raios-X confirmaram a evolução da fase α para a β , com o aumento de TrFE na composição do copolímero.

As medidas de Correntes Estimuladas Termicamente

(TSC), e de Depolarizações Estimuladas Termicamente (TSD), seguem o procedimento convencional. A taxa de aquecimento usadas nas medidas foi linear de valor $1,9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante as medidas de TSC um campo elétrico fraco de $50\text{ kV}/\text{cm}$ permaneceu aplicado entre os eletrodos da amostra, e picos de corrente foram observados superpostos à curva de condutividade em função da temperatura. Previamente às medidas de TSD as amostras foram polarizadas com os seguintes parâmetros: campo de polarização $E_p = 500\text{ kV}/\text{cm}$, temperatura de polarização $T_p = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, e tempo de polarização $t_p = 20$ minutos. Depois desse tratamento cada amostra foi resfriada sob campo até a temperatura ambiente, então colocada em curto-circuito e a medida se iniciou com o aquecimento linear até aproximadamente $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Antes do início de cada medida se esperou várias horas, para assegurar a não influência da corrente de descarga da absorção dielétrica característica do material.

Uma leve vibração mecânica (em torno de 1 Hz) foi imposta sobre as amostras, adicionando às curvas de TSD e TSC um ruído piezoelétrico, o qual não era registrado em medidas realizadas com amostras não piezoelétricas. Este ruído ajudou a identificar de maneira inambígua a transição F-P.

As medidas de Calorimetria Diferencial (DSC), foram realizadas em amostras não polarizadas com um equipamento DSC 4 Perkin-Elmer, usando uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e as medidas de constante dielétrica foram medidas num equipamento General Radio modelo 716 - C.

III.3 - Resultados experimentais

Medidas de Corrente Termoestimulada - TSC

Realizamos uma série de medidas de correntes elétricas estimuladas termicamente com amostras de copolímeros, sob campo elétrico igual a 50 kV/cm. Este campo é considerado campo de baixa intensidade, sendo insuficiente para injetar portadores pelos eletrodos [16], ou para disparar o chaveamento dipolar [17]. O interesse nesta medida é obter informações sobre relaxação dipolar e/ou liberação de carga espacial armazenada no volume das amostras.

As figuras 3.1 (a), (b) e (c), mostram medidas de TSC realizadas com copolímeros 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10. A amostra 60/40 mostrou um pico bem agudo ligeiramente abaixo de 90 °C. A amostra 70/30 apresentou dois picos entre 100 e 110 °C, enquanto que a amostra 90/10 também apresentou dois picos, muito largos, em torno de 60 e 90 °C. Aparentemente a amostra 80/20 não apresentou nenhum pico. A carga associada aos picos de correntes (glow curves), oscila entre 0,5 mC (para 90/10) e 2 mC (para 60/40).

Observa-se que a medida de resfriamento, realizada em seguida ao aquecimento, com a amostra 70/30 apresenta dois pequenos picos de correntes em temperaturas 67 e 72 °C. A carga associada à esses picos vale aproximadamente 10 μ C, sendo portanto muito menor que a carga associada ao pico re-

Figura 3.1- Medidas de TSC com copolímeros VDF/TrFE;
campo aplicado igual a 50 kV/cm.
a) amostra de razão molar 60/40;
b) (—) amostra 70/30, (---) amostra 80/20;
c) amostra 90/10.

gistrado durante o aquecimento.

Medidas de Despolarização Termoestimulada - TSD

As medidas de TSD são realizadas em curto-circuito, após polarizar eletricamente uma amostra com um campo de polarização E_p , durante um tempo t_p , a temperatura T_p . Em nossas medidas usamos os seguintes parâmetros: $E_p = 500$ kV/cm, $t_p = 20$ min. e $T_p = 65$ °C. Os resultados obtidos com amostras de copolímeros VDF/TrFE de composições molares 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e do homopolímero α -PVDF, estão mostrados na figura 3.2.

Os picos obtidos nas medidas de TSD foram semelhantes aos registrados nas medidas de TSC. O copolímero 60/40 teve um só pico em 80 °C, os copolímeros 70/30 e 90/10 também apresentaram dois picos em temperaturas próximas aos seus picos de TSC. A medida do copolímero 80/20 registrou um pico muito largo e pouco intenso com máximo próximo de 80°C, ao mesmo tempo em que se verificou que um outro pico teve início a 130 °C. A interrupção das medidas em 140 °C, devido à proximidade da temperatura de fusão do material, impediu de registrar por inteiro esse pico. A título de comparação realizamos uma medida com o α -PVDF, o qual mostrou um pico muito pouco intenso em torno de 65 °C.

As medidas da figura 3.2 foram obtidas com ruídos, mas para tornar os picos mais claros eles foram eliminados

Figura 3.2- Medidas de TSD com copolímeros de VDF/TrFE.
 $E_p = 500$ kV/cm, $T_p = 65^\circ\text{C}$ e $t_p = 20$ min.
 (---) 60/40; (—) 70/30; (.....) 80/20;
 (-.-.-) 90/10; e (-x-x-x-) α -PVDF.

Figura 3.3- Medidas de TSD a) 70/30 e b) 90/10, mostradas na figura 3.2, adicionadas do ruído piezoelétrico.

do desenho. Porém reapresentamos na figura 3.3 as medidas com as amostras 70/30 e 90/10 tal como foram obtidas pelo registrador. Verifica-se que a intensidade do ruído aumenta à medida que a temperatura cresce, mas volta a diminuir com a proximidade do pico B, anulando-se completamente após ele. Os picos A e B foram então classificados segundo, respectivamente, a permanência ou o desaparecimento do ruído. A origem desse ruído é piezoelétrica, e foi gerada por uma ligeira vibração mecânica imposta sobre as amostras. Amostras não piezoelétricas não geraram ruídos; o ruído se apresentou tanto mais intenso quanto maior a atividade piezoelétrica da amostra.

Observando a evolução dos picos para os copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20, nota-se que o pico A avança para temperaturas mais elevadas quando a quantidade de TrFE aumenta, enquanto que o pico B evolue no sentido contrário. Essas amostras foram tomadas como exemplos porque são consideradas possuidoras de conformação trans-planar [15]. O desaparecimento do ruído na presença do pico B, indica que após esse pico a amostra deixa de ser piezoelétrica. Esse é um forte indício para classificá-lo como resultado da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (F-P). A sua queda abrupta está em concordância com transição de primeira ordem. Entretanto a longa relaxação observada antes do seu máximo parece contrariar essa hipótese. Pelo método da subida inicial (initial rise time) [18] obteve-se o valor de 0,73 eV para a

energia de ativação associada à essa relaxação, como mostra a figura 3.4(a).

É natural supor que as correntes de TSD mostradas acima sejam correntes de origem piroelétricas. Entretanto, para a amostra 60/40, calculamos ser 1 nA o valor que teria a corrente piroelétrica nas condições experimentais presentes, usando valores de constantes piroelétricas medidos em função da polarização remanente, por Furukawa e colaboradores [19].

Observa-se também no copolímero 70/30 a transição de fase F-P, responsável pelo pico B. Além dele foi detectado o pico A, numa temperatura ligeiramente inferior, de origem indefinida. Este também apresenta uma lenta subida, da qual foi extraído o valor da energia de ativação associado à sua relaxação: 0,33 eV [Fig. 3.4(b)]. A relaxação do pico A da amostra 80/20, também calculado através do método da subida inicial mostrado na figura 3.4(b), valeu os mesmos 0,33 eV, indicando que eles têm a mesma origem.

Foram detectados os picos A e B no copolímero 90/10, porém o pico B tem características diferentes àqueles observados nos copolímeros 60/40 e 70/30: é bastante largo e decai lentamente após o máximo. Como já foi mostrado ele guarda de preferência a mesma conformação do α -PVDF [15], entretanto o ruído piezoelétrico esteve presente e desapareceu após a passagem do máximo do pico B. Não foi possível o cálculo da energia de ativação ligada ao pico A, devido à im-

Figura 3.4- Curvas da subida inicial da corrente de TSD, usadas para cálculos de energias de ativação. a) Relaxação ligada ao pico A (60/40); b) Relaxações ligadas ao pico B (o - 70/30 e ● - 80/20).

Figura 3.5- Curva da carga por unidade de área (Pr) com a temperatura extraída das curvas de TSD para as amostras (—) 70/30 e (---) 60/40.

precisão oriunda de uma corrente de fundo de 0,1 nA, registrada durante essa medida.

Finalmente a figurura 3.5 mostra a carga por unidade de área em função da temperatura, derivada das medidas de TSD obtidas com as amostras 60/40 e 70/30. Denominamos aqui esta carga de polarização remanente P_r , a exemplos de resultados realizados de medidas diretas [17].

Corrente piroelétrica

Numa primeira análise pode-se identificar com boa dose de segurança, que as curvas de corrente elétrica obtidas nos termogramas de TSD, são correntes piroelétricas. Existe porém um detalhe: as correntes piroelétricas são reversíveis. Evidentemente ao resfriar a amostra não se observa nenhuma corrente de sentido inverso, pois houve a transição de fase, e o efeito da polarização elétrica se esvai mesmo quando há a transição P-F, não gerando corrente alguma. Entretanto se o aquecimento não ultrapassar a temperatura de transição, uma corrente reversível será registrada durante o resfriamento, como mostra a figura 3.6 realizada com uma amostra 70/30. Infelizmente o resfriamento se deu muito rápido, e não houve controle em sua taxa. Mesmo assim observa-se que a carga obtida durante o resfriamento é muito menor que aquela obtida durante o aquecimento. Um novo aquecimento registra uma corrente bem menor. Essa corrente que

Figura 3.6- a) Primeiro aquecimento e primeiro resfriamento (sentido oposto) da corrente de TSD; b) 2 $^{\circ}$ aquecimento da corrente de TSD.

persistiu por vários ciclos é reversível, e é portanto a corrente piroelétrica, desenhada na figura 3.7. O resto da carga que se esvaiu após o primeiro aquecimento, é provavelmente a contra-carga presa nas extremidades das lamelas dipolares atraídas pelos campos elétricos por elas geradas [20].

A partir da expressão da piroeletricidade $p = dP/dt$, traçamos a curva da evolução do coeficiente piroelétrico contra a temperatura até valores próximos da temperatura de transição. O resultado, mostrado na figura 3.8, tem excelente concordância com outros resultados obtidos na literatura [21].

Medidas de Calorimetria Diferencial - DSC

Desde que o ruído piezoelétrico desapareceu sempre após o pico B, possivelmente esse pico está ligado à transição estrutural F-P. No sentido de comprovar se realmente se trata ou não de uma transição de fase, realizamos algumas medidas de Calorimetria Diferencial, com amostras 70/30 e 90/10 não polarizadas. O resultado mostrado na figura 3.9 não só confirma a transição de fase suspeitada para o copolímero 70/30, mas também dá indício de que o mesmo acontece para o copolímero 90/10. Para o copolímero 70/30 dois picos endotérmicos foram observados em temperaturas muito próximas àqueles registrados nos termogramas de TSD. Para o 90/40 um

Figura 3.7- Corrente piroelétrica obtida de uma amostra 70/30.

Figura 3.8- Coeficiente piroelétrico em função da temperatura derivado da corrente apresentada na figura 3.7.

pico endotérmico muito suave apareceu em 60 °C, e outro teve início em 110°C.

Além disso, o resultado mostra que o pico A está também, muito provavelmente, associado à uma transição de fase, a qual seria, do ponto de vista elétrico, uma transição ferroelétrica-ferroelétrica (F-F). O pico de mais alta temperatura na medida com a amostra 70/30, indica que a transição F-P é uma transição estrutural de fase de primeira ordem.

Medidas dielétricas

Medidas de constante dielétrica, a 10 KHz, em função da temperatura com amostras 70/30, preparadas de maneira idêntica às nossas, também identificaram dois picos [22]. As amostras medidas não eram polarizadas (Fig. 3.10). O pico de mais alta temperatura, em torno de 110 °C, identificado com a transição F-P; e um outro, mais suave, a 100 °C aproximadamente, que desapareceu após alguns ciclos de aquecimento-resfriamento. Essas medidas mostraram que os picos durante o aquecimento acontecem em temperaturas superiores aos picos registrados durante o resfriamento, característica de transição de fase de primeira ordem. Chamamos a atenção que as medidas de TSC com a amostra 70/30 já detetou esta histerese, com a ressalva de que a carga durante o aquecimento foi muito superior.

Figura 3.9- Medidas de calorimetria diferencial (DSC), com amostras (—) 70/30 e (---) 90/10.

Figura 3.10- Medidas de constante dielétrica em função da temperatura a 10 KHz com amostra 70/30. (—) primeiro ciclo e (---) segundo ciclo (ref.22).

Realizamos medidas semelhantes de ϵ' e $\tan \delta$ com o copolímero 60/40, a 1 KHz, com amostras polarizada e não polarizada. Os resultados são mostrados nas figuras 3.11 e 3.12. Praticamente não houve diferença entre as medidas das constantes dielétricas ϵ' , para as amostras polarizadas e não polarizadas. Observou-se somente um deslocamento do pico ligado à transição F-P para temperatura superior, quando a amostra foi polarizada, na medida de aquecimento. Já na medida durante o resfriamento não houve qualquer diferença, coerente com o fato de que na fase paraelétrica a amostra perde completamente a memória de qualquer processo de polarização. Entretanto, na medida de perda dielétrica, a diferença foi muito grande. Enquanto se verificou um ligeiro mínimo próximo da temperatura de transição para a amostra não polarizada, na polarizada a perda aumentou muito atingindo um máximo, e após ele uma queda menos abrupta.

Como vimos todos os processos estimulados termicamente, mostraram uma lenta relaxação antes de atingir o ponto de transição. Esta lenta subida é uma das características dos ferroelétricos denominados relaxors. Outra característica de ferroelétricos dessa classe, é o deslocamento da temperatura de transição em função da frequência, detectado em medidas de constante dielétrica. A figura 3.13 mostra uma série de medidas realizadas com uma amostra 60/40, onde a frequência variou de 500 Hz a 50 KHz. Como se pode ver, nenhum deslocamento foi verificado, eliminando assim a hipóte-

Figura 3.11- Medidas ϵ' x T com amostra 70/30 (1 KHz).

Figura 3.12- Medidas $\text{tg } \delta$ x T com amostra 70/30 (1 KHz).

Figura 3.13- Medidas ϵ' x T com amostra 60/40 para diferentes frequências.

se de que esses copolímeros façam parte da família dos relaxors.

III.4 - Discussões e conclusões

Transições ferroelétricas

Do ponto de vista experimental, foi mostrado neste capítulo que a técnica de medida TSD, associada à um ruído piezoelétrico se mostrou um ótimo método de investigação de transição de fase F-P. A transição F-P já observada nos copolímeros VDF/TrFE, foi aqui detetada por diferentes técnicas experimentais, e mais uma vez confirmada que se trata de uma transição de primeira ordem. Entretanto, contrariando a característica das transições de primeira ordem, em todas as diferentes medidas realizadas, verificou-se uma lenta relaxação até atingir a temperatura de transição.

A heterogeneidade estrutural dos polímeros semicristalinos pode ser uma explicação dessa anomalia. A distribuição dos cristalitos no meio líquido supercongelado é ao azar, e as transições estruturais em cada um deles podem se processar em tempos e/ou temperaturas diferentes, gerando a lenta relaxação invariavelmente medida.

Em relação ao pico A das medidas de TSD, questiona-se: - Será ele devido à uma transição estrutural de fase, ou sua origem estaria ligada à simples movimentos das cadeias

moleculares que compõem as regiões amorfas? Os resultados das medidas de TSD, DSC e constantes dielétricas em função da temperatura, nos leva a crer que se trata de mais uma transição de fase, nesse caso F-F, sugerindo assim que esse copolímero tem uma fase polar intermediária entre as bem conhecidas trans-planar (polar), e helicoidal desordenada (não polar). Medidas de variações de volume em função da temperatura também apresentaram dois picos nesses copolímeros [23], um evidentemente associado à transição F-P, e o outro à temperatura ligeiramente inferior que vem fortalecer nossa hipótese. Chamamos ainda a atenção que o pico A permanece presente na curva de corrente piroelétrica mostrada na figura 3.7. Uma fase intermediária entre a ferroelétrica trans-planar e a paraelétrica, foi sugerida em medidas de difração de raios-X por Horiuche e colaboradores [14].

Sendo o pico B ligado à transição F-P, e o A à F-F, concluímos que o copolímero 80/20 apresenta somente a transição F-F, pois a F-P não pode ser registrada devido à sua proximidade com o ponto de fusão do material. Também a evolução do pico A para temperaturas mais altas e o B para mais baixas, em função do aumento da quantidade molar de TrFE nos copolímeros, fez com que o 60/40 tivesse somente a transição F-P, passando diretamente da fase trans-planar para a 3/1 helicoidal. O intervalo de existência da fase intermediária seria então função direta da razão molar entre os dois monômeros que formam o copolímero.

O copolímero 90/10 faz parte de um caso especial. Tem sido verificado que ele não toma a conformação planar zig-zag, acompanhando o β -PVDF, mas de preferência mantém a conformação helicoidal do α -PVDF. Entretanto nossos resultados indicaram uma pequena intensidade de ruído piezoelétrico, o que nos faz supor que deve existir, ainda que pequena, uma fração do material que se torna piezoelétrica depois de polarizado. Essa fração seria ferroelétrica, apresentando comportamento semelhante aos demais copolímeros, com a diferença de que a transição F-P seja ainda menos definida.

Relaxação dielétrica

As longas relaxações dielétricas em filmes de PVDF têm sido explicadas em termos de movimentos moleculares associados às regiões cristalinas [24], com um único tempo de relaxação [25]. Para a relaxação associada à transição F-P, calculamos uma energia de ativação igual a 0,73 eV, equivalente a 16,6 kcal/mol. Através de construção de diagramas dielétricos, Furukawa e colaboradores encontraram um valor muito próximo, 16 kcal/mol [26]. Por outro lado um estudo completo requereria uma relação apropriada do tempo de relaxação τ com a temperatura, visto que à medida que se aproxima de uma temperatura de transição, a relação de Arrhenius tem que ser modificada [27].

Através do método da subida inicial, obteve-se o va-

lor 0,33 eV para a energia de ativação da relaxação ligada à transição F-F. Não há valores comparativos, já que esse é o primeiro estudo sobre o assunto. Devemos continuar a pesquisa dessa transição.

Carga espacial

Além do efeito cooperativo dipolar registrados nas medidas de TSD e TSC, contribuições de cargas espaciais foram registradas. Vários artigos já trataram da carga espacial armazenada no volume de PVDF [28-30], e também sua relação com a ferroeletricidade desse polímero e seus copolímeros [31,32]. As medidas de TSC realizadas neste trabalho, mostraram que junto aos picos de transições ferroelétricas há a liberação de enorme quantidade de carga espacial, que é detetada devido à aplicação de um campo elétrico, que apesar de fraco é suficiente para varrer as cargas para fora da amostra. As medidas de TSD, em curto, também registraram cargas espaciais - carga não reversível - porém em quantidade bem menor. A origem das cargas de espaço observadas em ambas as medidas devem ter a mesma origem, mas para a medida de TSD o campo em ação deve ser um campo interno, o qual deve ser muito pouco intenso.

Origem de cargas espaciais em filmes de PVDF e copolímeros tem sido objeto de estudo em muitos artigos [32-38]. A conclusão é que não existe uma só fonte para essas cargas.

Injeção pelos eletrodos durante a polarização, cargas geradas durante os processos de fabricação dos filmes (atrito durante a extrusão e/ou aditivos durante a polimerização), dissociação de moléculas no interior do material absorvidas da atmosfera ambiente, são suas fontes mais prováveis. Independente de sua origem, esses portadores devem se ligar ao campo dos momentos dipolares das lamelas polares do polímero e se desprendem numa transição de fase, onde há uma diminuição da polarização interna, e até mesmo sua total destruição.

REFERENCIAS

- [1] Kawai, H. - Jpn. J. Appl. Phys. 8, 975 (1969).
- [2] Glass, A. M.; MacFee, J. H. & Bergman Jr.; J. G. - J. Appl. Phys. 42, 5219 (1971).
- [3] Wada, Y. & Hayakawa, R. - Jpn. J. Appl. Phys. 15, 2041 (1976).
- [4] Keppler, R. G. & Anderson, R. A. - J. Appl. Phys. 49, 1232 (1978).
- [5] Sessler, G. M. - J. Acoust. Soc. Am. 70, 1596 (1981).
- [6] Marcus, M. A. - Ferroelectrics 40, 29 (1982).
- [7] Tajitsu, Y.; Chiba, A.; Furukawa, T.; Date, M. & Fukada, E. - Appl. Phys. Lett. 36, 286 (1980).
- [8] Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, K.; Takashina, Y. & Date, M. - J. Appl. Phys. 56, 829 (1984).
- [9] Yagi, T.; Tatemoto, M. & Sako, J. - Polym. J. 12, 209 (1980).
- [10] Yamada, T. & Kitayama, T. - J. Appl. Phys. 52, 6859 (1981).
- [11] Yamada, T.; Ueda, T. & Kitayama, T. - J. Appl. Phys. 52, 948 (1981).
- [12] Furukawa, T.; Lovinger, A. J.; Davis, G. T. & Broadhurst, M. G. - Macromolecules 16, 1885 (1983).
- [13] Lovinger, A. J.; Davis, G. T.; Furukawa, T. & Broadhurst, M. G. - Macromolecules 15, 323 (1982).
- [14] Horiuchi, T.; Matsushige, K. & Takemura, T. - Jpn. J. Appl. Phys., L465 (1986).
- [15] Latour, M.; Faria, R. M. & Moreira, R. L. - Makromol. Chem., Macromol. Symp. 24, 359 (1989).
- [16] Takahashi, K.; Lee, H.; Salomon, R. E. & Labes, M. M. - J. Appl. Phys. 48, 4694 (1977).
- [17] Tajitsu, Y.; Masuda, T. & Furukawa, T. - Jpn. J. Appl. Phys. 26, 1749 (1987).

- [18] van Turnhout, J. - "Thermally Stimulated Discharge of Electrets" em Topics in Applied Physics: Electrets, Vol. 33, Spring Verlag (1987).
- [19] Furukawa, T. - Proc. 5th International Symposium on Electrets, Heidelberg/RFA, pag. 883 (1985).
- [20] Broadhurst, M. G.; Davis, G. T.; Mckinney, J. E. & Collins, R. E. - J. Appl. Phys. 49, 4992 (1978).
- [21] Hughes, S. T. & Piercy, A. R. - J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1175 (1987).
- [22] Moreira, R. L. - Thèse d'Etat - Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1988).
- [23] Delzene, P. - Thèse 3ème Cycle - Université de Grenoble (1986).
- [24] Kakutani, H. - J. Polym. Sci.: Part A-2 8, 1177 (1970).
- [25] Furukawa, T.; Johnson, G. E.; Bair, H. E.; Tajitsu, Y.; Chiba, A. & Fukada, E. - Ferroelectrics 32, 61 (1981).
- [26] Ohuchi, M.; Chiba, A.; Date, M. & Furukawa, T. - Jpn. J. Appl. Phys. 22, 1267 (1983).
- [27] Furukawa, T. & Johnson, G. E. - J. Appl. Phys. 52, 940 (1981).
- [28] Pfister, G. & Abkowitz, M. - J. Appl. Phys. 45, 1001 (1974).
- [29] Latour, M. - J. Phys. Lett. France 41, L- 35 (1980).
- [30] Faria, R. M. & Gross, B. - Proc. 5th International Symposium on Electrets, ed. G. M. Sessler, pag 636 (1985).
- [31] Takahashi, K.; Lee, H.; Salomon, R. E. & Labes, M. M. - J. Appl. Phys. 48, 4694 (1977).
- [32] DeReggi, A. S. & Broadhurst, M. G. - Ferroelectrics 73, 351 (1987).
- [33] Das Gupta, D. K. & Doughty, K. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 2415 (1978).
- [34] Mizutani, T.; Nagata, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 1883 (1984).

- [35] Faria, R. M.; Alves, N. & Leal Ferreira, G. F. - Solid States Ionics 28, 1038 (1988).
- [36] Ikeda, S.; Fukada, T. & Wada, Y. - J. Appl. Phys. 64, 2026 (1988).
- [37] Latour, M.; Anis, K. & Faria, R. M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 806 (1989).
- [38] Faria, R. M.; Jorge, A. & Oliveira Jr., O. N. - enviado ao J. Phys. D: Appl. Phys.

CAPÍTULO IV

PROCESSOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS EM COPOLÍMEROS P(VDF/HFP) E HOMOPOLÍMERO DE PVDF

IV.1 - Introdução

Neste capítulo discutiremos as origens de picos de corrente em medidas de despolarização termicamente estimuladas, realizadas com amostras de copolímeros P(VDF/HFP), e do homopolímero PVDF. Este copolímero de PVDF, como outros, despertaram interesse depois da descoberta das atividades piezo e piroelétricas em PVDF, no intuito de encontrar uma membrana polimérica que além de guardar os mesmos valores de coeficientes piezo e piro, apresentasse um fator de acoplamento energético eletro-mecânico superior [1,2]. Apesar de avanços obtidos, ainda hoje não se descobriu uma membrana com essas características. Entretanto estudos com esses copolímeros têm colaborado a desvendar os efeitos provenientes durante o processo de polarização.

O copolímero VDF/HFP tem sido sintetizado com uma porcentagem molar de HFP entre 5 e 16 %, e a adição de pequenas quantidades de monômeros não afetam o polimorfismo do α -PVDF [3].

Neste capítulo identificamos picos de corrente em termogramas de TSD (glow curves) com efeitos de carga espa-

cial e transição de fase induzida por campo elétrico aplicado em amostras de P(VDF/HFP) e PVDF [4].

IV.2 - Procedimento experimental

As amostras em forma de filmes foram obtidas a partir de resinas obtidas da indústria Solvay (Belgica). A composição molar de 10 e 15 % de HFP são referidas respectivamente pelo código SOLEF 11012 e 11512. O homopolímero α -PVDF é classificado por SOLEF 1008. As resinas foram fundidas a 200 °C sob forte pressão, e em seguida resfriada em temperatura ambiente. As amostras adquiriram forma circular de 4 cm de diâmetro, e espessuras em torno de 60 μ m. Eletrodos de alumínio em ambas as faces foram depositados sob alto vácuo.

Medidas de despolarização termicamente estimulada foram realizadas em amostras previamente polarizadas com os seguintes parâmetros: campo de polarização $E_p = 500$ kV/cm e tempo de polarização $t_p = 30$ minutos. A temperatura de polarização T_p não foi a mesma para todas as medidas, sendo para cada uma delas indicada o seu valor. A taxa de aquecimento utilizada em todas as medidas foi de 1,9 °C/min, e o intervalo de temperatura ficou entre 2 e 140 °C.

Para as medidas de calorimetria diferencial (DSC) usamos um equipamento DSC-30 Mettler, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Espectros de infravermelho das amostras foram realizados num equipamento IFS Brucker Fourier Trans-

form Spectrometer, num intervalo de frequência entre 100 e 500 cm^{-1} . Medidas de coeficiente piezoelétrico transversal foram realizadas a 20 Hz, num equipamento diferencial fabricado em laboratório.

IV.3 - Resultados

A figura 4.1 mostra resultados obtidos em medidas de TSD com amostras de copolímeros VDF/HFP de composições molares 90/10 e 85/15 e do homopolímero PVDF, todas polarizadas a 75 °C. Os três picos que aparecem são classificados de A, B e C. O pico A, que aparenta ser o mais largo, apareceu em torno de 35 °C; O pico B em torno de 110 °C; e o pico C próximo de 75 °C. Observa-se que o pico C situou-se próximo à temperatura de polarização. Observa-se também da figura 4.1 que a intensidade de C decresce fortemente com o aumento de HFP na composição molar do copolímero. Os picos A e B praticamente não apresentaram variação em suas intensidades, devendo à superposição com C o aparente aumento de ambos. Os picos A e B sofrem também um ligeiro deslocamento para temperaturas mais baixas, à medida que cresce a quantidade de HFP na composição do copolímero.

Na figura 4.2 uma sequência de medidas de TSD com uma mesma amostra de P(VDF/HFP), de razão molar 85/15 é apresentada. O registro de correntes respeitou a seguinte ordem: 1º TSD, obtido durante aquecimento logo depois do tratamento

Figura 4.1- Medidas de TSD em copolímeros VDF/HFP.
 $E_p = 500 \text{ kV/cm}$, $t_p = 30 \text{ min.}$ e $T_p = 75^\circ\text{C}$.
 (---) α -PVDF; (.....) 90/10; e (-.-.-) 85/15.

Figura 4.2- Medidas de TSD em VDF/HFP, 85/15.
 (---) primeiro aquecimento; (-.-.-) primeiro resfriamento; (.....) segundo aquecimento.

de polarização; 2º TSD, durante o resfriamento que seguiu o primeiro aquecimento; 3º TSD, novo aquecimento. Durante o primeiro aquecimento foram observados os três picos A, B e C. No resfriamento somente o pico B esteve presente; houve um completo desaparecimento dos picos A e C. O segundo aquecimento repetiu a medida obtida durante o resfriamento, diferenciando-se por um pequeno deslocamento da temperatura de pico, que pode ser entendida devido às diferenças entre as taxas de aquecimento e de resfriamento. O pico B esteve presente mesmo depois de vários ciclos aquecimento-resfriamento, sendo aparentemente indestrutível. Devemos salientar que um fraco e largo pico em torno de 110 °C, foi registrado mesmo em amostras que não sofreram o processo de polarização elétrica.

Na figura 4.3 são mostradas medidas de TSD com o copolímero 85/15 de VDF/HFP, para diferentes temperaturas de polarização: 35 °C, 50 °C, 75 °C e 100 °C. O pico C, que tem como característica ser mais estreito que os outros, aparece sempre na temperatura de polarização. O pico B que apareceu sempre próximo a 110 °C, se deslocando para 120 °C na medida que teve $T_p = 100$ °C. A temperatura do pico A sofre, aparentemente, forte influência de T_p . Foi registrado em torno de 60 °C para $T_p = 100$ °C, se localizando, provavelmente, em temperaturas inferiores a 30 °C para $T_p = 35$ °C. Ainda na figura 4.3 estão desenhadas as curvas de TSD realizadas com amostras de PVDF e P(VDF/HFP) de razão molar 90/10, polari-

Figura 4.3- Medidas TSD com amostra 85/15, para diferentes T_p . (---) 35°C ; (....) 50°C ; (Δ) 75°C ; (-.-.-) 100°C . No alto $T_p = 10^{\circ}\text{C}$ para (—) α -PVDF e (-.-.-) 90/10.

Figura 4.4- Medidas de DSC com amostra 85/15. a e b - amostras não-polarizadas. c - amostra polarizada a 75°C ; d - amostra polarizada a 110°C ; e - α -PVDF polarizada a 110°C .

zadas a 10 °C (desenho no enquadramento em destaque). O pico C aparece bem saliente a 10 °C, seguido de um outro a 20 °C (mais visível para o copolímero) que deve ser o pico A.

Para verificar se o pico C está ou não ligado à alguma mudança na conformação estrutural do material, medidas de DSC com amostras polarizadas e não polarizadas foram realizadas. Das curvas apresentadas na figura 4.4 vê-se que um pico endotérmico em amostras de PVDF ou P(VDF/HFP), aparece exatamente na temperatura em que a amostra foi previamente polarizada T_p . A curva c mostra a curva de DSC numa amostra de P(VDF/HFP), 85:15, polarizada a 75 °C; a d a mesma amostra polarizada a 110 °C; e a e numa amostra de PVDF polarizada a 110 °C. Nas curvas a e b, feitas com amostras não polarizadas, os picos não foram observados. Em todas as curvas foi notada uma ligeira perturbação em 50 °C.

Medidas de espectro de absorção de infravermelho (Fig. 4.5), mostram que os copolímeros VDF/HFP mantêm de preferência a conformação α do PVDF. Entretanto a adição de HFP no copolímero produz uma ligeira absorção em torno de 335 cm^{-1} , observada em γ -PVDF [5]. Além disso a figura 4.6 mostra um pequeno aumento de cristalinidade no PVDF devido à polarização da amostra.

Os resultados de difração de raios-X em amostras de copolímero VDF/HFP com 15 % de HFP, polarizadas com um campo de 500 kV/cm e não polarizadas, mostram que a polarização

Figura 4.5- Medidas de absorção de infravermelho
(—) α -PVDF; (---) 90/10; e (....) 85/15.

Figura 4.6- Medidas de infravermelho em α -PVDF,
I - não polarizada; II - polarizada.

induz uma transição de fase, da conformação cristalina α para a δ , conforme estudos feitos por Naegle e colaboradores [6]. Esta transição é reversível quando a amostra sofre um tratamento térmico com uma temperatura superior à T_p , como se pode ver na figura 4.7.

Inicialmente nenhuma atividade piezoelétrica foi detectada em amostras do copolímero 85/15 não previamente polarizadas. Porém a polarização elétrica com $E = 500$ kV/cm gera um coeficiente piezoelétrico transversal igual a $0,4$ pC/N. Entretanto esta atividade desaparece totalmente após aquecer a amostra acima de T_p , que no caso foi 75 °C. Os picos de TSD e de DSC correspondentes às temperaturas de polarização, também desaparecem após tratamento térmico das amostras com temperaturas ligeiramente superiores à T_p .

IV.4 - Discussão

Transições de fase

Medidas de absorção de infravermelho e de difração de raios-X sugerem que existem transições de fase no homopolímero de PVDF e nos copolímeros VDF/HFP aqui estudados. Existiria uma transição da fase α para δ , devido à aplicação de um campo elétrico de intensidade $0,50$ MV/cm a 75 °C. Um acréscimo na intensidade refletida (100) é indicação do aparecimento da fase δ [6]. Entretanto esta transição é re-

Figura 4.7- Medidas de raios-X com 85/15. Na sequência: (—) amostra não polarizada; (---) amostra polarizada; (-.-.-) amostra tratada termicamente.

versível depois de um tratamento térmico acima da temperatura de polarização, neste caso 75 °C. Podemos supor que a transformação da fase α para a δ se faz por uma rotação dos grupos $-CF_2$, sob campo aplicado. Pelo arranjo dos dipolos ao longo da cadeia supõe-se que a conformação da fase α é de mais baixa energia, e que durante o aquecimento em curto circuito, ou em circuito aberto sem campo, o material deve readquirir esta conformação. O que é de estranhar é o fato da reversão de fase (δ para a α) acontecer sempre que a amostra é reaquecida a T_p .

As transições de fase α para δ têm sido observadas em se polarizando a amostra sob campo superior a 1 MV/cm [7], e modelos dinâmicos de transição sugerem uma propagação torsional dos grupos polares ao longo da cadeia [8]. Esta torsão provocaria uma inversão de 180° dos grupos (chaveamento dipolar), tornando a célula unitária antes não polar (conformação α) em polar (conformação δ). Podemos supor ainda que esse chaveamento se dê em posições intermediárias, a exemplo das rotações de grupos monoméricos ao redor das ligações de carbono, formando diferentes isômeros conformacionais [9]. Hipoteticamente podemos supor que as posições intermediárias sejam em 60° e 120°; a barreira de potencial entre 0° e 60° seria inferior à barreira entre 60° e 120°. A polarização a 75°C, popularia a posição 60°, e tornaria o material ligeiramente polar. Entretanto um novo aquecimento à temperatura de polarização seria suficiente para trazer os

dipolos à posição de energia mais baixa 0° . Ao se polarizar o material a 110°C , o nível populado seria o de 120° , mas um reaquecimento a 75°C não seria suficiente para libertar os dipolos dessa posição, sendo necessário agora 110°C . Esta proposição não atinge o status de hipótese, sendo ainda mais um exercício de idéias, entretanto respaldada em verificações sobre energia potencial de rotação de grupos ao longo de cadeias macromoleculares. Além disso modelos de chaveamento dipolar em β -PVDF, têm sido explicados não pela simples rotação de 180° , mas através de posições intermediárias de 60° e 120° , devido à sua estrutura cristalina pseudo-hexagonal [10, 11].

A discussão acima tem a vantagem de explicar os resultados obtidos através de um simples modelo. É conhecido que o campo de polarização necessário para transicionar a fase do material de α para δ é 1 MV/cm . Porém um campo inferior poderia posicionar os dipolos numa posição intermediária e estável. Tantas as medidas de TSD (pico C na figura 4.3) e DSC (figura 4.4), como as de difração de raios-X (4.7), estariam de acordo com esta transição "parcial" da fase α para a δ . Finalmente o fato de o pico C das medidas de TSD (figura 4.1) diminuir à medida que a fração molar de PHFP aumenta, concorda que ele seja ligado à fase cristalina da amostra, já que observamos nas medidas de infravermelho uma diminuição na cristalinidade com o aumento de PHFP na copolimerização.

Nas medidas de absorção de infravermelho foi também verificado uma ligeira transição da fase α para β . Esta transição é conhecida por um processo de tratamento térmico em pressão ambiente [12, 13], mas até hoje não foi reportado qualquer efeito de campo elétrico neste tipo de transformação.

Picos A e B

Os picos A e B registrados nos diagramas de TSD são provavelmente originários de cargas de espaço armazenadas no interior da amostra. Trabalhos anteriores identificaram picos de TSD em amostras de α e β -PVDF em temperaturas compreendidas entre 20 e 100 °C, como cargas injetadas por eletrodos [14, 15], ou então de origem intrínseca ao processo de fabricação dos filmes [16, 17]. Estas cargas poderiam alojar-se no interior das lamelas cristalinas, ou então nas interfaces entre as regiões amorfas e as lamelas [18].

O pico A, como se espera, desaparece após o primeiro ciclo de aquecimento ao qual é submetido a amostra. Esta é uma característica dos picos de carga espacial. Entretanto isto não se observa no pico C. A figura 4.2 mostra que ele persiste a vários ciclos de subida e descida da temperatura, colocando em dúvida sua origem, e estando até o momento sem explicação este fenômeno, principalmente porque ele aparece no mesmo sentido tanto para o aquecimento quanto para o res-

friamento. Valendo a suposição de se tratar de carga espacial, teriam os portadores de serem capturados por novas armadilhas imediatamente após sua libertação pela energia de ativação térmica, num processo contínuo de libertação-captura onde o tempo de captura deve ser muito maior que o tempo de trânsito.

REFERENCIAS

- [1] Furukawa, T. - Proc. 5th International Symposium on Electrets, Heidelberg/RFA, pag. 883 (1985).
- [2] Takamatsu, T.; Tian, R. W. & Sasabe, H. - Proc. 5th International Symposium on Electrets, Heidelberg/RFA, pag. 942 (1985).
- [3] Moggi, G.; Bonardelli, P. & Bart, J. C. J. - Polym. Bulletin 7, 115 (1982).
- [4] Latour, M.; Anis, K. & Faria, R. M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 806 (1989).
- [5] Geneves, G. - Tese de doutoramento, Université des Sciences et Technologies du Languedoc (1981).
- [6] Naeglele, D.; Yoon, D. Y. & Broadhurst, M. G. - Macromolecules 11, 1297 (1978).
- [7] Davis, G. T., McKinney, J. E.; Broadhurst, M. G. & Roth S. C. - J. Appl. Phys. 49, 4998 (1978).
- [8] Dvey-Aharon, H.; Taylor, P.L. & Hopfinger, A. J. - J. Appl. Phys. 51, 5184 (1980).
- [9] Perepechko, I. I. - "An Introduction to Polymer Physics", Mir Publishers Moscou - pag. 18 (1981).
- [10] Kepler, R. G. & Anderson, R. A. - J. Appl. Phys. 49, 1232 (1978).
- [11] Broadhurst, M. G. & Davis, G. T. - Ferroelectrics 32, 177 (1981).
- [12] Osaki, S. & Ishida, Y. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 13, 1071 (1975).
- [13] Prest, W. M. & Luca, D. J. - J. Appl. Phys. 49, 5042 (1978).
- [14] Murayama, N.; Oikawa, T.; Katto, T. & Nakamura, J. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 13, 1033 (1975).
- [15] Mizutani, T.; Nagata, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 1883 (1984).
- [16] Faria, R. M. & Gross, B. - Proc. 5th International Symposium on Electrets, pag. 636, Heidelberg-RFA (1985).

[17] Faria, R. M.; Jorge, A. & Oliveira, D. N. - enviado ao
J. Phys. D: Appl. Phys.

[18] Eliasson, S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 275 (1985).

CAPÍTULO V

CARGA ESPACIAL EM PVDF - I

Como já foi considerado em capítulos anteriores, um considerável volume de trabalhos sobre efeitos de cargas espaciais nas propriedades piezo- e piroelétricas em β -PVDF, tem sido realizado nos últimos 20 anos [1-7]. Uma das técnicas mais usadas para estudar esse efeito é o da corrente estimulada termicamente (TSC, Thermally Stimulated Current). Esta técnica foi bem desenvolvida para o estudo de eletretos de polímeros graças à intensa investigação de van Turnhout [8]. Picos em termogramas de TSC, apropriadamente chamados de "glow curves", podem ser originados da reorientação de um alinhamento congelado de dipolos permanentes ou induzidos, e também pela liberação de cargas de espaço armazenadas em armadilhas no interior, ou na superfície, do dielétrico [9]. O mesmo pode ser aplicado para seus copolímeros, em especial ao P(VDF/TrFE) [10].

Efeitos de carga espacial têm sido descritos em medidas de TSC para amostras de PVDF nas conformações α e β [11-17]. A polarização oriunda de cargas de espaço armazenadas em armadilhas, desaparece após o primeiro ciclo de TSC, e sua recuperação só se faz possível quando existe injeção de carga pelos eletrodos, ou então portadores de cargas são criadas no interior do material por radiação ionizante

[13,18].

Neste capítulo descreveremos experiências que mostram um novo efeito de carga espacial. Este efeito sugere que as cargas liberadas das armadilhas durante um ciclo de TSC, não saem da amostra varrida pelo campo como se pensa, mas ficam retidas provavelmente próximas dos eletrodos, em armadilhas de superfície.

V.1 - Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados usando filmes comerciais de PVDF fabricados pela Bemberg Co. Eles eram originalmente de conformação α com espessura de 50 μm . Foram estirados aproximadamente quatro vezes seu comprimento original, durante um processo isotérmico à 90°C, alcançando uma espessura final de 12 μm . Através de medidas de difração de raios-X confirmou-se a conformação β dos filmes estirados. Para a realização de medidas de TSC, eletrodos de alumínio de forma circular com 7 cm^2 foram evaporados nas duas faces das amostras. As amostras que foram manipuladas sem qualquer tratamento prévio, foram denominadas amostras virgens.

As medidas de TSC obtidas feitas sob campo elétrico constante relativamente baixo (no máximo 100 kV/cm). A taxa de aquecimento usada foi 1,1 °C/min, e a variação de temperatura ficou entre 20 e 140 °C. Todas as medidas descritas neste capítulo foram feitas no ar, mas nenhum efeito de umi-

dade foi observado.

V.2 - Resultados experimentais

A figura 5.1 mostra curvas representativas de três medidas consecutivas de TSC; somente as curvas durante o aquecimento são mostradas. O campo aplicado durante a medida foi de 100 kV/cm. A curva I é a medida obtida com uma amostra virgem. O resfriamento após essa medida se deu sob campo aplicado. A medida de TSC mostrada na curva II foi realizada logo em seguida, e nesse caso a amostra foi resfriada em curto-circuito. Finalmente repetiu-se a medida de aquecimento de TSC, obtendo-se a curva III. Um pico bem proeminente pode ser visto em torno de 80 °C, na medida da curva I. Ele é totalmente ausente na curva II, mas uma ligeira recuperação é observada na medida III. Resultados similares foram obtidos em medidas realizadas sob campo de 10 kV/cm. A única variação ocorre num pequeno deslocamento na posição do pico.

Dois ciclos de aquecimento-resfriamento de TSC sob campo de 10 KV/cm, são mostrados na figura 5.2. No ciclo a uma amostra virgem foi usada, e o resfriamento foi feito sob campo aplicado (correspondendo à curva I na figura 5.1). A segunda medida, ciclo b, foi realizada logo em seguida com um campo de polaridade invertida. Contrariamente ao resultado que se observou na figura 5.1, agora foi novamente observado um pico na curva de TSC.

Figura 5.1- Medidas de TSC com β -PVDF. I - primeiro TSC; II - segundo TSC, após resfriamento em curto-circuito; III - terceiro TSC, após resfriamento sob campo aplicado. $E = 10 \text{ kV/cm}$.

Figura 5.2- Ciclos de TSC com β -PVDF. a) Primeiro ciclo com $E = 100 \text{ kV/cm}$; b) segundo ciclo com campo reverso.

"Glow curves" (diferença das medidas durante o aquecimento e o resfriamento) foram obtidas para os dois ciclos, e a carga do ciclo b (Q_b) valeu aproximadamente duas vezes a carga integrada do ciclo a (Q_a). A "glow curve" do ciclo b tem uma forma característica de cinética de primeira ordem, sendo assimétrica em relação ao pico, com uma queda bastante rápida logo após o máximo. A curva do ciclo b apresentou forma de cinética de preferência de segunda ordem, indicando recaptura de portadores. Ciclos semelhantes ao ciclo b foram reproduzidos em medidas subsequentes sempre que a polaridade do campo era invertida em medidas sucessivas. A carga integrada nesses ciclos foi sempre a mesma.

As energias de ativação associadas com ambos os picos foram calculadas usando-se o método da subida inicial [20]. As figuras 5.3a e 5.3b mostram as curvas de onde essas energias são obtidas, valendo respectivamente 1,05 e 1,40 eV para as curvas a e b. Medidas isotérmicas, em 135 °C, deram uma relação linear entre a corrente estacionária e o campo aplicado, para valores de campos até 200 kV/cm. Isto indica que o regime de Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC) não prevalece em nossas condições experimentais.

V.3 - Discussão

Duas polarizações diferentes podem ser induzidas em PVDF. Uma polarização é de origem dipolar, e é termicamente

Figura 5.3- Curva da subida inicial ligada à curva extraída da diferença do aquecimento e resfriamento da figura 5.2- a) ciclo a; b) ciclo b.

reversível sob muitos ciclos de aquecimento se a amostra não é aquecida em excesso [11]. A outra é característica de um termoeletreto usual. Um pico num termograma de TSC pode ser, portanto, resultado de um alinhamento de dipolos permanentes e/ou de liberação térmica de cargas armazenadas em armadilhas do material. No último caso, em geral, picos são observados somente no primeiro ciclo de aquecimento, a menos que haja uma forte injeção de cargas pelos eletrodos [13].

Dos resultados experimentais obtidos na figura 5.1, onde o pico de TSC que aparece na primeira medida (curva I), é ausente na segunda medida (curva II), supõe-se que o efeito é devido à carga espacial. Cargas espaciais são aceitas existirem em filmes virgens de β -PVDF, as quais devem residir nas interfaces cristalinas-amorfas dos cristalitos que compõem a estrutura do material [7]. Vários trabalhos observaram correntes elétricas muito superiores às esperadas em amostras de PVDF [11,20]. Atribuíram à esse excesso, efeito de cargas presas em armadilhas causadas por impurezas no material. Em todos os casos as cargas foram varridas para fora da amostra sob o efeito de um campo elétrico. No capítulo posterior mostraremos uma corrente devido à um excesso de carga de origem iônica, gerada pela dissociação de moléculas d'água absorvida pelo material [21]. Portanto em todos os resultados ligados a efeitos de carga de espaço em PVDF em que não há injeção de carga pelos eletrodos, a carga é eliminada depois de um primeiro aquecimento de TSC sob campo a-

plicado.

Carga injetada poderia ser a explicação da fraca recuperação do pico apresentado na curva III da figura 5.1. Entretanto medidas de correntes estacionárias contra o campo realizadas a 135 °C, mostraram não haver o regime de Corrente Limitada por Carga Espacial. Logo se houver injeção ela deve ser muito fraca. Também para os campos usados neste trabalho, não é esperada nenhuma injeção. Além disso é bom lembrar que a recuperação só acontece se o resfriamento da medida anterior se faz sob curto-circuito. A injeção seria esperada no caso de resfriamento sob campo.

Eliminando a possibilidade de injeção de carga, é necessário encontrar um mecanismo que explique a recuperação registrada na curva III, tão bem quanto o pico que aparece em medidas de tensão reversa, observado no ciclo b da figura 5.2. Estes resultados sugerem que a carga espacial não foi varrida para fora da amostra durante a primeira medida de TSC, mas de preferência houve simplesmente um deslocamento dessas cargas no interior do material.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram um esquema de um mecanismo simples que explica com sucesso os resultados apresentados nas figuras 5.1 e 5.2. Por simplicidade vamos supor que há uma distribuição uniforme de carga espacial no volume de uma amostra virgem, e consideramos que ela seja de sinal positivo (figuras 5.4a e 5.5a). Estas cargas estão presas em armadilhas de volume uma determinada energia de a-

Figura 5.4- Esquema do modelo de movimento de cargas no interior da amostra, para explicar as curvas da figura 5.1.

Figura 5.5- Esquema do modelo de movimento de cargas para explicar os resultados da figura 5.2.

tivação. Ao se realizar a primeira medida de TSC, as cargas são liberadas ao se atingir uma determinada temperatura, e então arrastadas por efeito do campo elétrico até alcançar a superfície. Ali seriam rapidamente capturadas por armadilhas profundas, evitando sua expulsão da amostra, como mostra o esquema da figura 5.4b. Durante o resfriamento sob campo aplicado, se portadores são liberados termicamente dessas armadilhas superficiais, o campo não permite que eles se afastem da superfície, sendo fatalmente recapturados. Entretanto se o resfriamento se der sob curto-circuito, portadores liberados podem escapar da recaptura sendo projetados para o interior do material sob o efeito do campo da distribuição de cargas (figura 5.4c). Fica explicado assim a recuperação do pico que aparece na curva III da figura 5.1.

O mesmo modelo explica com sucesso os resultados mostrados na figura 5.2. O ciclo a é o resultado de uma primeira medida com uma amostra virgem. Depois do ciclo as cargas ficam armazenadas na superfície como mostra o esquema 5.5b. Aplicando-se um campo de polaridade oposta, obtém-se o ciclo b, e segundo o modelo, as cargas neste caso são liberadas termicamente, e sob efeito de campo atravessam toda a amostra para serem capturadas nas armadilhas de superfície próximas ao eletrodo oposto, como é representado no esquema 5.5c. Repetindo-se a medida de TSC, invertendo-se uma vez mais a polaridade do campo elétrico, os portadores novamente atravessariam a amostra, indo "repousar" na outra super-

fície, e assim perpetuamente num movimento de vai-e-vem. Reforçando o modelo proposto, o cálculo das cargas integradas nas "glow curves", é tal que Q_b é aproximadamente o dobro de Q_a .

Finalmente os cálculos das energias de ativação, derivadas do método da subida inicial (figuras 5.3a e 5.3b), deram um valor maior para as armadilhas de superfície, resultando 1,4 eV. Para as armadilhas de volume o valor encontrado foi de 1,05 eV, estando de acordo com valores publicados na literatura [22,23]. É bastante razoável que as armadilhas de superfície sejam mais profundas que as armadilhas de volume. A origem das cargas já existentes numa amostra virgem, é devido provavelmente à impurezas no material, como traços de catalisadores e iniciadores de síntese.

REFERENCIAS

- [1] Furukawa, T.; Uematsu, U.; Asakawa, K. & Wada, Y. - J. Appl. Polym. Sci. 12, 2675 (1968).
- [2] Murayama, N.; Oikawa, T.; Kato, T. & Nakamura, K. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 13, 1033 (1975).
- [3] Sussner, H. & Dransfeld, K. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 16, 529 (1978).
- [4] Wada, Y. - Electronic Properties of Polymers (ed. por J. Mort & G. Pfister, Nova York: Wiley) (1982).
- [5] Hayashi, K. & Kubo, U. - Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1379 (1982).
- [6] Mizutani, T.; Yamada, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 1883 (1984).
- [7] Hughes, S. T. & Piercy, A. R. - J. Phys. E: Sci. Instrum. 19, 976 (1986).
- [8] van Turnhout, J. - Thermally Stimulated Discharge on Electrets (Amsterdam: Elsevier) (1975).
- [9] Chen, R. - J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).
- [10] Pfister, G. & Abkowitz, M. - J. Appl. Phys. 45, 1001 (1974).
- [11] Pfister, G.; Abkowitz, M. & Crystal, R. G. - J. Appl. Phys. 44, 2064 (1973).
- [12] Abkowitz, M. & Pfister, G. - J. Appl. Phys. 46, 2559 (1975).
- [13] Mizutani, T.; Yamada, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 14, 1139 (1981).
- [14] Yamada, T.; Mizutani, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 15, 289 (1982).
- [15] Faria, R. M. & Gross, B. - Proc. 5th Intern. Symp. Electrets, Heidelberg (ed. por G. M. Sessler & R. Gerhard-Multhaupt), 636 (1985).
- [16] Eliasson, S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 275 (1985).
- [17] Eliasson, S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 1695 (1986).

- [18] Faria, R. M. - Tese de doutoramento apresenta junto ao IFQSC-USP, (1984).
- [19] Garlick, G. F. & Gibson, A. F. - Proc. Phys. Soc. A 60, 574 (1948).
- [20] Takahashi, K.; Lee, H.; Salomon, R. E. & Labes, M. M. - J. Appl. Phys. 48, 4694 (1977).
- [21] Faria, R. M.; Alves, N. & Leal Ferreira, G. F. - Solid States Ionics 28-30, 1038 (1988).
- [22] Das-Gupta, D. K. & Doughty, K. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 2415 (1978).
- [23] Hughes, S. T. & Piercy, A. R. - J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1175 (1987).

CAPITULO VI

CARGA ESPACIAL EM PVDF - II

Variações nas propriedades elétricas de materiais isolantes devido a umidade por eles absorvidas têm sido objeto de estudo em vários artigos [1-4]. Usualmente tais variações desaparecem depois de manter a amostra algum tempo sob vácuo. Neste capítulo apresentamos observações de carga espacial em amostras de PVDF na conformação α , a qual tem sua origem em moléculas de água absorvidas da atmosfera ambiente. Este efeito causou uma distorção evanescente na medida isotérmica da corrente de carga realizadas em amostras do material. O efeito foi observado mesmo mantendo previamente a amostra por dois dias sob vácuo. Entretanto, ele desapareceu quando a amostra foi submetida a um elevado campo elétrico durante um tempo suficientemente longo. Expondo uma vez mais a amostra previamente polarizada sob uma atmosfera bem úmida, o efeito reaparecia, sendo porém muito difícil uma boa reprodutibilidade quantitativa do efeito. Baseado nas observações experimentais, desenvolvemos um modelo de condução iônica de íons de moléculas d'água dissociados no volume do material.

VI.1 - Procedimento experimental

As amostras utilizadas foram feitas de α -PVDF comer-

cializados pela companhia Bemberg. Elas tinham forma circular de 6 cm de diâmetro e 15 μm de espessura, e foram metalizadas com alumínio evaporado em ambas as faces numa área também circular de 4 cm de diâmetro. Junto ao eletrodo ligado a terra, foi evaporado um anel-de-guarda no intuito de evitar fugas de correntes devido a umidade depositada sob a superfície da amostra.

O campo aplicado na maioria das medidas foi igual a 100 kV/cm, e o vácuo de 10^{-5} Torr.

VI.2 - Resultados

Nas medidas de correntes de carga e descarga da corrente de absorção dielétrica apresentadas na figura 6.1. Esta medida é obtida aplicando-se um passo de voltagem dada pela expressão $V = V_0.S(t)$, onde $S(t)$ é a função degráu, e medindo-se a corrente num circuito fechado onde a amostra está inserida (corrente de carga). A corrente de descarga é registrada no sentido inverso à de carga, quando se curto-circuita a amostra. É comum chamar este tipo de medida de corrente de polarização devido à aplicação de um degráu de voltagem. Como se observa na figura 6.1, a corrente de carga é muito superior à de descarga, já nos instantes iniciais de cada medida. Não é portanto obedecido o Princípio da Superposição em nossas medidas [5].

Nas medidas de carga foi observado um pico de cor-

rente no início da curva. Este pico é mais proeminente quanto maior for o campo aplicado, e desaparece em medidas sucessivas com a mesma amostra. Este pico não mostra qualquer relação com o tempo de trânsito dos portadores dentro da amostra [6]. A quantidade de carga integrada em sucessivas medidas limitadas no tempo, também diminui.

Curvas de correntes elétricas como a mostrada na curva A resultam sempre que uma primeira medida é realizada com uma amostra, mesmo que a amostra tenha repousado no vácuo durante dois dias antes de a medida ser realizada. Na mesma figura apresentamos uma sequência de quatro longas medidas de correntes de carga (apesar de ser mostrado os primeiros quatro minutos, cada medida foi feita durante uma hora). Pode ser visto que de uma medida para outra, a intensidade de corrente diminui, tendendo à uma curva acumulativa. A curva tracejada mostrada na figura 6.1 representa a corrente de despolarização, que deve respeitar o Princípio da Superposição.

Extrapolando o resultado acima, numa hipotética medida com o tempo de carga tendendo a infinito, a diferença entre duas medidas consecutivas daria um excesso de carga que provavelmente deve ter sido removido da amostra durante o longo período de campo aplicado. No caso de os portadores permanecerem no interior da amostra, realizando um movimento de vai-e-vem similar ao descrito no capítulo anterior, ao se inverter o campo em duas medidas consecutivas, observar-se-

Figura 6.1- Medidas de sucessivas corrente de carga, à temperatura ambiente em α -PVDF (A,B,C e D). (---) Corrente de descarga. $E = 100 \text{ kV/cm}$.

Figura 6.2- 10 medidas sucessivas de corrente de carga, alternando a polaridade do campo elétrico.

ia, na segunda medida, um excesso de carga igual ou maior que o registrado na medida precedente. A figura 6.2 mostra que este não é o caso, pois medidas realizadas com alternância de polaridade de tensão, mostram o mesmo resultado ao se realizar o conjunto de medidas sempre com a mesma orientação de campo elétrico.

Depois que uma amostra é "limpa" pelo arrastamento dos portadores para fora de si pelo campo elétrico, é possível a recuperação do excesso de cargas, e portanto do pico numa medida de corrente de carga, desde que ela repouse por um longo período exposta à uma atmosfera úmida. Os resultados apresentados na figura 6.3 mostram o efeito da recuperação. Antes da primeira polarização (curva A), a amostra permaneceu 43 horas sob um vácuo de 10^{-5} Torr. A curva B é uma medida que mostra a curva "limpa" de cargas espaciais. Na sequência, a curva C mostra a medida realizada com a amostra depois de ser mantida por 10 dias sob vácuo. Uma pequena recuperação é observada. Então a amostra é deixada exposta ao ar ambiente por oito dias, numa umidade relativa em torno de 65%. Antes de realizar a medida com a amostra, ela foi deixada sob vácuo durante 12 horas. Uma grande recuperação do efeito foi agora observado (curva D). Em medidas realizadas com amostras que permaneceram expostas à uma atmosfera de 100% de umidade relativa, o excesso de carga foi muito superior aos apresentados em amostras virgens. Devemos adicionar que a recuperação é muito mais eficiente quando as amostras

Figura 6.3- Recuperação da corrente em sucessivas medidas. A- 1ª medida, a amostra permaneceu 43h sob vácuo antes da medida; B- 2ª medida, realizada logo após à primeira; C- 3ª medida, após manter a amostra sob vácuo durante 10 dias; D- 4ª medida após deixar a amostra exposta ao ambiente durante 8 dias.

Figura 6.4- Ajuste teórico-experimental da curva de excesso de carga.

não são metalizadas (a espessura da camada metálica dos eletrodos era de 10^3 Å). Também a grande flutuação na magnitude do efeito de amostra para amostra, nos impediu um tratamento mais rigoroso do ponto de vista quantitativo, assim como um bom estudo do efeito da influência do alto vácuo.

VI.3 - Transiente de corrente iônica

A partir dos resultados experimentais acima relatados, é natural definir uma corrente extrínseca como sendo a diferença entre a corrente de carga dada pela curva A e a corrente de descarga, ambas da figura 6.1. Esta diferença é apresentada na figura 6.4, e tem as seguintes características: começa de um valor positivo finito, atinge um máximo em poucos segundos, decaindo após lentamente a zero. A carga integrada abaixo da curva, vale aproximadamente, para a medida em questão, $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Ainda baseados nos resultados experimentais, nós atribuímos este efeito à ions de água dissociada no interior da amostra, que são varridos para fora dela pelo campo elétrico aplicado. Entretanto tal esquema daria somente um decaimento de corrente, e não o pico como foi registrado. Para gerar um máximo assumimos um mecanismo gerador de portadores dependente do campo aplicado. Um modelo adequado para descrever este modelo requer moléculas de água ligada (não fortemente à estrutura do material), e sua dissociação iôni-

ca. O equilíbrio constante entre dissociação e não-dissociação da água é desequilibrado pelo campo elétrico, favorecendo então a dissociação (Efeito de Wien) [7].

VI.4 - Modelo teórico e discussão

No que segue, nós simplificamos o modelo de cálculo usando um parâmetro para a recombinação linear no tempo dos íons dissociados. Em verdade não há evidências para que a recombinação não seja bimolecular, mas é razoável assumir que para tempos não muito longos de medida a recombinação não seja o processo dominante quando sob efeito de campo. Fazendo isto, encontramos o seguinte sistema de equações cinéticas:

$$d\sigma/dt = n/\tau + k_d \sigma, \quad (6.1)$$

$$dn/dt = - d\sigma/dt - \mu n E l, \quad (6.2)$$

onde σ é a densidade de moléculas de água não-dissociadas na amostra, n é a densidade das dissociadas, τ é o tempo de recombinação, l a espessura da amostra, μ a mobilidade iônica efetiva, E o campo elétrico aplicado, e k_d a constante de dissociação. k_d é em princípio dependente do campo, e o termo $\mu n E l$ dá a depleção de portadores causados pelo campo elétrico.

O sistema de equações (1) e (2) é integrado com duas condições iniciais:

$$n_0 = N/(1 + \tau k_{d0}) \quad \text{e} \quad p_0 = \tau k_{d0} N/(1 + \tau k_{d0}) \quad (6.3)$$

onde N é a densidade total de moléculas, e k_{d0} é a constante de dissociação em campo elétrico nulo. Assumindo que a corrente elétrica iônica J seja da forma

$$J = A\mu nE \quad (6.4)$$

onde A é a área dos eletrodos e e a carga eletrônica, a equação final de condução fica,

$$J = A\mu eE[q_1 \exp(-\beta_1 t) - q_2 \exp(-\beta_2 t)], \quad (6.5)$$

onde q_1 e q_2 são fatores que dão as amplitudes, e os fatores de frequência β_1 e β_2 são dados por,

$$\beta_1 = -B + C \quad \text{e} \quad \beta_2 = -B - C \quad (6.6)$$

onde $B = -(1/\tau + k_d + \mu E/l)/2$ e $C = -(B - 4k_d \mu E/l)/2$.

Depois de uma análise detalhada dos resultados, fizemos algumas curvas experimentais usando μ , k_d e τ como parâmetros ajustáveis. A figura 6.4 mostra um ajuste entre os resultados teórico e experimental. Os ajustes das curvas nos

deram dois valores para cada parâmetro, os quais levam os subscritos 1 e 2 na tabela 6.1. Deve ser mencionado aqui que os ajustes acontecem somente nos primeiros minutos, sendo o resultado apresentado na figura 6.4 o melhor deles. Para tempos maiores os valores teóricos calculados dão valores menores que os experimentais. Esta imperfeição no ajuste é provavelmente devido ao valor constante assumido para o tempo de recombinação, que é maior para tempos longos.

O conjunto de parâmetros de índice 1 apresentados na tabela 6.1, deve ser preterido pela seguinte razão: eles dão o tempo de dissociação $1/k_d$ maior que o tempo de trânsito $1/\mu E$. Neste caso o distúrbio provocado por efeito de carga espacial deve ser pequeno. No caso contrário, fornecido pelos resultados dos parâmetros de índice 2, isto é, tempo de trânsito maior que tempo de dissociação, coduziria à um acúmulo de carga espacial se as mobilidades dos portadores positivos e negativos forem diferentes, o que deve ser provavelmente o caso. Portanto a mobilidade iônica deve ser da ordem de 10^{-9} cm²/Vs, e tal valor deve ser muito provavelmente atribuído ao íon H⁺, um portador intrínseco em amostras de PVDF como foi identificado em artigo recente [8]. Se assumimos este valor para a mobilidade, podemos então inferir que densidade de portadores H⁺ nas amostras de Bemberg, para o qual a condutividade é em torno de 10^{-15} (Ωcm)⁻¹, vale algo em torno de 6×10^{14} portadores por cm. Deve ser ainda registrado que a mobilidade de 10^{-9} cm²/Vs tem sido atri-

buído para elétrons e/ou buracos em amostras de PVDF [6,9].

Podemos concluir que a condução iônica se faz presente em filmes de PVDF, e que no caso de absorção de água da atmosfera ambiente, estas sofrerão efeito de dissociação influenciado pelo campo elétrico. Os íons dissociados devem ser capturados em armadilhas rasas, provavelmente de pontes de hidrogênio, e são liberados quando a amostra é colocada em vácuo, ou sob campo aplicado.

REFERENCIAS

- [1] Beeler Jr., J.F.; Stranathan, J.D. & Wiseman, G. G. - J. Chem. Phys. 32, 442 (1966)
- [2] Onoda, M.; Nakayama, H. & Amakawa, K. - Jpn. J. Appl. Phys. 19, 381 (1980)
- [3] Faria, R. M.; Gross, B. & Leal Ferreira, G. F. - J. Appl. Phys. 55, 4130 (1984)
- [4] Faria, R. M. & Leal Ferreira, G. F. - Trans. Elec. Insul. EI-21, 339 (1986)
- [5] Adamec, V. & Calderwood, J. H. - J. Phys. D 11, 781 (1978)
- [6] Kaura, T. & Nath, J. - J. Appl. Phys. 54, 5887 (1983)
- [7] Onsager, L. - J. Phys. Chem. - 2, 599 (1934)
- [8] Einler, E.; Holdik, K. & Eisenmenger, W. - Proc. Intern. Conf. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Erlangen, RFA, p. 325 (1986)
- [9] Gross, B.; von Seggern, H. & Gerhard-Multhaupt, R. - J. Phys. D 18, 2497 (1985)

CAPITULO VII

SUMARIO

VII.1 - Estruturas do PVDF

Durante o resfriamento do PVDF a partir do estado líquido-viscoso, obtém-se sua cristalização em temperatura ao redor de 150 °C, em estrutura esferulítica, denominada conformação α [1]. Pode, entretanto esse polímero, adotar outras conformações classificadas de β , γ , e δ . Sua fórmula estrutural é $\text{CH}_3 - (\text{CF}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{CF}_3$, e tem um momento dipolar na unidade monomérica igual a 2,27 Debye. Seu peso molecular corresponde a 2000 unidades monoméricas, tendo comprimento médio de 0,5 μm [2]. Defeitos cabeça-cabeça (CH_2 seguido de CH_2), ou entatão cauda-cauda (CF_2 seguido de CF_2) ocorrem em baixa porcentagem [3]. O material consiste de aproximadamente 50 % de lamelas cristalinas, que são da ordem de 100 Å de espessura e 10 μm de comprimento cada. Os cristais são embebidos numa fase amorfa, que é um líquido supercongelado, cuja temperatura de transição vítrea está em torno de -40 °C.

A fase α é a mais comum por ter síntese mais simples. Ela apresenta conformação TGTG' [4], com cadeias individuais arranjadas de tal maneira que resulta numa célula unitária centrosimétrica, formando um cristal não polar, apesar de conter componentes de momento de dipolo 1,2 D perpen-

Figura 7.1- Conformações α , β , γ , δ do PVDF

dicular ao eixo b, e 1,0 D paralelo à ele.

A fase β se arranja numa conformação trans-planar (zig-zag) [4], com ligeiras deflexões entre as unidades repetidas, devido ao fato de que o raio de van der Waals dos átomos de flúor (2,70 Å) serem maiores que a distância c ao longo da cadeia (2,56 Å) [5]. Todas as cadeias são orientadas essencialmente paralelas ao eixo b da célula unitária, com dipolos apontando na mesma direção, resultando num cristal não-centrosimétrico. A componente do momento de dipolo paralelo ao eixo b vale 2,21 D.

A fase γ apresenta conformação T_3GT_3G' [5]. As cadeias moleculares são empacotadas gerando também células não centrosimétricas, sendo também um cristal polar. A quarta fase, a δ , é também chamada α -polar, pois mantém a mesma célula unitária da fase α , sofrendo simplesmente uma rotação dos grupos polares, tornando-a polar. Essa transformação é obtida pela aplicação de elevado campo elétrico [7].

VII.2 - Piezo, piro e ferroeltricidade

A conformação β do PVDF apresenta altos coeficientes piezoelétricos longitudinais e transversais, e também elevado coeficiente piroelétrico. Essas propriedades são oriundas da ferroeletricidade do material, mas efeitos de carga espacial ligadas a cristalitos polarizados também contribuem à esses efeitos [2]. No capítulo II descrevemos modelos para a ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade a

partir da estrutura do polímero, e cargas espaciais à ela associada.

Apesar de ser ferroelétrico, o β -PVDF não apresenta transição de fase Ferroelétrica-Paraelétrica, devido ao seu baixo ponto de fusão. Entretanto seu copolímero Poli(vinilideno de flúor-trifluoretileno) [P(VDF/TrFE)], em composições molares adequadas é também ferroelétrico, e apresenta transição F-P. No capítulo III apresentamos uma série de resultados experimentais de processos termicamente estimulados, que provaram essa transição de fase: TSD (despolarização termicamente estimulada), DSC (calorimetria diferencial) e medidas de constante dielétrica com a temperatura. Em copolímeros VDF/TrFE de razão molar 70/30, fortes evidências de transição de fase Ferroelétrica-Ferroelétrica foram também registradas.

No capítulo IV estudamos o comportamento de copolímeros VDF/HFP em função da polarização elétrica - mais precisamente da temperatura de polarização. Verificou-se efeito de carga de espaço e transição da fase α (não polar), para a fase δ (polar).

VII.3 - Carga espacial

Muito se discute sobre a participação de carga de espaço nas atividades piezo e piroelétricas dos polímeros ferroelétricos [8-10]. Pouco se discute, entretanto, sobre a origem dessas cargas. Alguns experimentos mostram que cargas

elétricas são injetadas pelos eletrodos durante o processo de polarização [11,12]. Nos capítulos V e VI realizamos experimentos de TSC (correntes termicamente estimuladas), e de correntes de carga e descarga de absorção dielétrica, que determinaram a existência de cargas de espaço outras que injetadas pelos eletrodos, em amostras de α - e β -PVDF.

Dissociação de moléculas de água absorvidas por amostras, quando em contato com atmosfera úmida, geraram um excesso de carga, que foram "varridas" para fora das amostras sob o efeito de campo elétrico, gerando um transiente de corrente. Modelo de transporte baseado em cinética de dissociação dependente do campo, aliada à recombinação, levou à conclusão de transporte iônico de íons positivos de hidrogênio.

Além da carga iônica, cargas de espaço de origem não identificada foram observadas em medidas de TSC. Estas cargas atravessam a amostra de um eletrodo a outro, arrastadas por um campo elétrico externo, mas não são retiradas da amostra, sendo provavelmente presas em armadilhas de superfície. Essas armadilhas têm que ter um tempo de captura muito rápido, para evitar que as cargas "escapem" da amostra e sejam coletadas pelos eletrodos.

REFERENCIAS

- [1] Prest Jr., W. M. & Luca, D. J. - J. Appl. Phys. 46, 4136 (1975).
- [2] Broadhurst, M. G. & Davis, G. T. - Electrets, Topics in Applied Physics Vol. 33, Springer-Verlag, Berlin, pag. 285-319 (1987).
- [3] Nix, E. L.; Holt, L.; McGrath, J. C. & Ward, I. M. - Ferroelectrics 32, 103 (1981).
- [4] Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y. & Tadokoro, H. Polym. J. 3, 600 (1972).
- [6] Hasegawa, R.; Kobaiashi, M. & Tadokoro, H. - Polym. J. 3, 591 (1972).
- [7] Naeglele, D.; Yoon, D. Y. & Broadhurst, M. G. - Macromolecules 11, 1297 (1978).
- [8] Murayama, N. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 13, 929 (1975).
- [9] Wada, Y. & Hayakawa, R. - Jpn. J. Appl. Phys. 15, 2041 (1976).
- [10] Abkowitz, M. & Pfister, G. - J. Appl. Phys. 46, 2559 (1975).
- [11] Murayama, N. & Hashizume, H. - J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 14, 989 (1976).
- [12] Mizutani, T.; Yamada, T. & Ieda, M. - J. Phys. D: Appl. Phys. 14, 1139 (1981).