



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Dissertação de Mestrado

**INFLUÊNCIA DA MATRIZ CERÂMICA NAS PROPRIEDADES DE
COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE POLI (FLUORETO
E VINILIDENO)**

DANILO UMBELINO FIGUEIREDO

Prof. Dr. ERITON RODRIGO BOTERO

**DOURADOS
2016**

DANILO UMBELINO FIGUEIREDO

**INFLUÊNCIA DA MATRIZ CERÂMICA NAS PROPRIEDADES DE
COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE POLI (FLUORETO E
VINILIDENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

DOURADOS
2016



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Influência da Matriz Cerâmica nas Propriedades de Compósitos Ferroelétricos à Base de Poli(Fluoreto de Vinilideno)", de autoria de Danilo Umbelino Figueiredo, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Eriton R. B. Botero

Prof. Dr. Ériton Rodrigo Botero (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Ivan Ramires

Prof. Dr. Ivan Ramires
Membro Examinador (UFGD)

Roberto da Silva Gomes

Prof. Dr. Roberto da Silva Gomes
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 17 de maio de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

F475i	<p>Figueiredo, Danilo Umbelino. Influência da matriz cerâmica nas propriedades de compósitos ferroelétricos à base de poli (fluoreto e vinilideno). / Danilo Umbelino Figueiredo. – Dourados, MS : UFGD, 2016. 80f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Compósitos. 2. Ferroelétrico. 3. PVDF. 4. PLZT. I. Título.</p>
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Eriton Rodrigo Botero, meu orientador, agradeço a oportunidade de trabalhar com ele, todos os conhecimentos científicos transmitidos e a amizade e paciência ao longo dos anos de trabalho em conjunto.

A todos os colegas que me ajudaram e incentivaram; Flavio, Niceli, Bactéria, Rigor, Willian, Simone e Ismael, amizade do grupo Goa pelo bom ambiente de trabalho sem esquecer outros colegas.

Aos colegas de São Carlos, André, Flávia, Japa, Natália e Picon, professor Dr. Fábio, e ao Dr. Flávio por todo auxílio e paciência durante a execução de trabalhos no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas. A professora Ducinei Garcia e ao professor José Antônio Eiras, pela oportunidade, e também a meu amigo Rodrigo Garcia pela hospitalidade em São Carlos.

A minha família primos e amigos que sempre me apoiaram, Paulo, Cassio, Charlene, Marcela, Felipe, Vicente, André, Luís, Boi, Vandeco, Eli, Tia Luciana, Luzia, e Norato.

Aos meus pais pelo ensinamento de vida e acima de tudo Deus.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do compósito polimérico a base de PZT e de seus componentes individuais (adaptado da referência [56]).....	36
Tabela 2- Modos vibracionais característicos do PVDF	46
Tabela 3- Valores da polarização remanescente (Pr), saturação (Ps) e campo coercitivo (Ec) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35)	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monómero de fluoreto de vinilideno e o seu polímero (Poli Fluoreto de Vinilideno).....	17
Figura 2: Representação da estrutura esferulítica do PVDF [23].....	18
Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de PVDF cristalizado a 140° C a partir da solução antes (a) e após (b) estiramento a 80° C (adaptado da referência)[24]	18
Figura 4: Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF [25]	19
Figura 5: Representação da célula unitária do PVDF da fase α e das cadeias do PVDF- α	20
Figura 6: Representação esquemática célula unitária da fase - PVDF e das cadeias de β -PVDF	21
Figura 7: Representação esquemática do γ -PVDF e respectiva célula unitária.	22
Figura 8: Representação esquemática da célula unitária da fase δ	22
Figura 9: Representação esquemática da célula unitária do tipo perovskita do titanato zirconato de chumbo.....	23
Figura 10: Diagrama de fases do sistema PLZT a temperatura ambiente e a pressão atmosférica [32].....	24
Figura 11: Ciclo de histerese para um material ferroelétrico e orientação dos momentos dipolares	26
Figura 12: Ilustração do efeito piezelétrico	28
Figura 13: Relação entre simetria cristalina e as propriedades elétricas conjugadas dos materiais. [10, 47].....	29
Figura 14: Constante dielétrica versus frequência do campo para um dielétrico que exhibe polarização eletrônica, iônica e de orientação (adaptado da referência [47])	31
Figura 15: Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase: (a) de primeira ordem, (b) de segunda ordem	32
Figura 16: Representação esquemática das dez conectividades possíveis para um material compósito difásico.....	35
Figura 17: Diagrama esquemático do preparo das sínteses dos compósitos de PVDF/PLZT (5/65/35), (9/65/35) e (11/65/35). Na figura esta o PLZT 9/65/35. Coloque PLZT x/65/35	38
Figura 18: Filme compósito de PVDF/PLZT	38

Figura 19: Esquema de um circuito Sawyer - Tower[62]	43
Figura 20: Perfis de difração de raios X dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.....	45
Figura 21: Espectros de infravermelho dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.....	47
Figura 22: Parte real da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.....	48
Figura 23: Parte imaginária da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.	49
Figura 24: Curvas de histerese dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT	50
Figura 25: Valores da polarização remanescente (Pr) e campo coercitivo (Ec) dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT	51
Figura 26: Perfis de Condutividade Elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.....	51
Figura 27: Valores da resistividade elétrica DC, dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.....	52
Figura 28: Perfis de difração de raios X dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	53
Figura 29: Perfis de difração de raios X (imagem aproximada) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35)	55
Figura 30: Espectros de infravermelho dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).	57
Figura 31: Porcentagem relativa de fase β (%) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	58
Figura 32: Parte real da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	59
Figura 33: Parte imaginária da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35)	59

Figura 34: Curvas de histerese ferroelétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	60
Figura 35: Curva da polarização remanescente (Pr), saturação (Ps) e campo coercitivo (Ec) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35)	62
Figura 36: Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	63
Figura 37: Micrografias dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35)	64
Figura 38: Porcentagem da Área relativa dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).....	64

RESUMO

Foram sintetizados compósitos ferroelétricos com o objetivo de conjugar as propriedades piezo, piro e ferroelétrica da cerâmica Titanato Zirconato de Chumbo modificado com Lantânio (PLZT) com as propriedades mecânicas e elétricas do polímero Fluoreto de Poli(Vinilideno) (PVDF). Empregou-se na síntese dessas amostras tanto uma variação da estequiometria da matriz cerâmica, utilizando PLZT (5/65/35), (9/65/35) e (11/65/35) com a proporção massa/massa 0,75PLZT/0,25PVDF, quanto uma variação da proporção massa/massa do $(x)\text{PLZT}(9/65/35)/(1-x)\text{PVDF}$ com x igual a 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75%. O estudo baseou-se nas influências dessas variações nas propriedades elétricas e estruturais dos compósitos. Sob o ponto de vista estrutural observou-se que a parte polimérica dos compósitos possuem concentração de fase polar (fase β), ferroelétrica, na ordem de 93%, como também a presença de uma fase amorfa, independente da concentração e estequiometria do PLZT utilizado. Já sob o ponto de vista elétrico, ficou claro que a diferença de estequiometria da cerâmica alterou significativamente os valores da resistividade, constante dielétrica e polarizações nos compósitos.

Palavras – Chave: Compósitos, Ferroelétricidade, PVDF, PLZT

ABSTRACT

Ferroelectric Composites were synthesized with the aim of combining the piezo, pyro and ferroelectric properties of Lanthanum modified Lead Zirconate Titanate (PLZT) ceramics with the mechanical and electrical properties of Poly Vinylidene(Fluoride) (PVDF) polymer. It was employed in the synthesis of these samples both variation in the stoichiometry of the ceramic matrix, using PLZT (5/65/35) (9/65/35) and (11/65/35) with the mass ratio / mass 0,75PLZT / 0,25PVDF, as a variation of the ratio weight / weight of (x)PLZT (9/65/35)/(1-x)PVDF, x equal to 5, 10, 15, 20, 25, 50 and 75% . The study was based on influences of these variations in the electrical and structural properties of the composites. From the structural point of view, it was observed that the polymeric part of the composite have polar phase concentration (β phase), ferroelectric, in the order of 93%, as well as the presence of an amorphous phase, independent of concentration and stoichiometry of PLZT. Already under the electrical point of view, it was clear that the stoichiometry difference changes significantly the resistivity values, dielectric constant and polarizations in composites.

Keywords: Composites , Ferroelectricity , PVDF , PLZT

SUMÁRIO

1-Introdução.....	15
2-Poli (Fluoreto de Vinilideno)	17
2.1-Estrutura Cristalina e Estrutura Molecular.....	17
2.2-Fase α	19
2.3-Fase β	20
2.4-Fase γ	21
2.5-Fase δ	22
3-Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio.....	23
4-Ferroeletricidade.....	24
5-Propriedades dos Materiais Ferroelétricos	27
6-Dependência da polarização com a frequência	30
7-Transição de Fase	31
8-Tipos de compósitos e conectividade.....	34
9-Compósitos.....	35
10-Objetivos	37
11-Materiais e Métodos	37
11.1-Materiais.....	37
11.2-Metalização via sputtering	39
11.3-Characterização por Difração de Raios X.....	39
11.4-Characterização por Espectroscopia de Infravermelho.....	39
11.5-Characterização Dielétrica	41
11.6-Characterização Ferroelétrica.....	42
11.7-Conductividade DC.....	43
11.8-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
11.9-Characterização por Microscopia Ótica	44
12-Resultado e Discussão.....	44
12.1-Difração de Raio X.....	44
12.2-Espectroscopia de Infravermelho	46
12.3-Espectroscopia Dielétrica.....	48
12.4-Polarização versus Campo Elétrico.....	59
12.5-Conductividade DC.....	51

12.6-Conclusão I.....	53
12.7-Difração de Raio X.....	53
12.8-Espectroscopia de Infravermelho	55
12.9-Espectroscopia Dielétrica.....	59
12.10-Polarização versus Campo Elétrico.....	60
12.11-Imagens por microscopia	62
12.12-Conclusão – II	65

1-Introdução

O Fluoreto de Poli(Vinilideno), conhecido como PVDF ($-H_2C-CF_2-$), é um polímero ferroelétrico que vem sendo intensamente estudado desde a década de 60 por apresentar os maiores valores de coeficientes piezo e piroelétrico, por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade à ação de produtos químicos e resistência mecânica [1]. Uma característica peculiar deste material é o polimorfismo de sua estrutura cristalina, decorrente das diferentes conformações que suas cadeias podem assumir, sendo quatro fases cristalinas mais importantes, denominadas de α , β , γ , e δ [2]. A fase mais comum é a α , obtida geralmente a partir da cristalização do polímero fundido [3], ou a partir da sua cristalização em solução [4]. Nesse último caso, em geral, se obtém um polímero semicristalino, no qual o grau de cristalinidade é em torno de 40% à 60% contudo, quando cristalizado a partir da rota de síntese por fusão [5], este valor pode chegar a 90% [6]. Nesta fase cristalina as cadeias assumem uma conformação tg^+tg^- , na qual o momento de dipolo elétrico resultante está alinhado paralelamente à cadeia polimérica [7]. Como a célula unitária desta fase consiste em duas cadeias dispostas de forma altiparalela, o momento de dipolo resultante é nulo.

Diferentemente da fase α , a fase β é polar [2], pois a conformação all-trans de suas cadeias resulta em um momento de dipolo perpendicular à cadeia polimérica [7]. Esta fase apresenta propriedades ferroelétricas, pois a orientação dos dipolos elétricos, em consequência da rotação das cadeias, pode ser realizada com aplicação de campo elétrico [8]. Assim, por possuir propriedades ferroelétricas proeminentes, a fase β é a mais desejada para aplicações tecnológicas em sensores e atuadores [9,10].

As fases γ e δ são bem menos intensas e só apresentam propriedades significativas quando inexitem as fases α e β . Apresentam características apolares, portanto, não sendo relevantes para uso em dispositivos eletrônicos [2].

Quando sintetizado na fase adequada, este polímero apresenta os maiores coeficientes piezo e piroelétrico dentre os polímeros ferroelétricos [2]. Contudo, se comparado às outras classes de materiais ferroelétricos, os baixos valores de seus coeficientes restringem, em parte, suas aplicações. Em contrapartida, os materiais ferroelétricos convencionais, tanto na forma monocristalina quanto policristalina, mesmo apresentando altos coeficientes piezo e piroelétrico, têm como limitador para aplicações tecnológicas a flexibilidade mecânica. O desenvolvimento de materiais

compósitos ferroelétricos envolvendo cerâmicas e polímeros tem se tornado uma alternativa para contornar essas limitações. Desta forma, se torna um grande interesse aliar as melhores propriedades dos ferroelétricos convencionais com a dos polímeros ferroelétricos, buscando o desenvolvimento de um material ferroelétrico flexível com altos valores de suas constantes.

Os óxidos ferroelétricos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-1/4x}\text{O}_3$, titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) são um dois mais utilizados em dispositivos por suas excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e eletro-ópticas [11]. São formados a partir de uma solução sólida de titanato de chumbo (PbTiO_3) e zirconato de chumbo (PbZrO_3) modificado com lantânio. Esse material possui estrutura perovskita do tipo ABO_3 [11], com os íons de Zr^{+4} e Ti^{+4} , ocupando os sítios B, sendo englobados pelo octaedro de oxigênio, enquanto que os sítios A são ocupados de maneira aliovalente pelos íons Pb^{2+} e La^{3+} . Essa diferença entre as cargas dos íons ocupantes dos sítios A é compensada pela geração de vacâncias nos sítios A e/ou B do material, o que confere ao PLZT propriedades singulares sob o ponto de vista eletrônico e estrutural [12,13]. Após o início da década de 70, devido algumas composições terem sido preparadas na forma policristalina transparente, este sistema despertou grande interesse tecnológico devido também suas excelentes propriedades eletro-ópticas [13,14]. Das diversas composições para o sistema PLZT que podem ser preparadas, as composições x/65/35 (cuja razão molar entre Zr/Ti é mantida, variando apenas a concentração molar de Lantânio), com x entre 4 e 12, encontram-se em uma região tricrítica (ponto de confluência de três simetrias cristalinas) no diagrama de fases, o que confere propriedades especiais em relação às outras composições, que as torna de muito interesse para aplicações eletrônicas, ou optoeletrônicas [13,15].

Neste trabalho foram preparados compósitos ferroelétricos à base de proporções em massa de polímero PVDF e cerâmicas de PLZT, através do método de cristalização em solução. Com o objetivo de verificar a influência da matriz cerâmica nas propriedades elétricas dos compósitos à base de PVDF, utilizaram-se concentrações de cerâmica PLZT 5/65/35, 9/65/35 e 11/65/35, em razões estequiométricas distintas de 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 75% entre o PVDF e PLZT.

2-Poli (Fluoreto de Vinilideno)

O Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) é um polímero sólido a temperatura ambiente, altamente estável a agentes químicos e mecânicos, é um material polimérico termoplástico, utilizado em embalagens de produtos químicos corrosivos e em diafragmas de válvulas [15]. Kawai em 1969 [16] em um dos seus trabalhos projetou o PVDF ao elenco dos materiais eletricamente ativos, ao relatar uma extraordinária propriedade piezoelétrica. Também foi agregado o conceito de material piroelétrico com os trabalhos de Bergmam (1971) [17] e Nakamura e Wada (1971)[18] ao PVDF.

O PVDF é um polímero produzido através da fluorocarbono, que resulta da polimerização de monómeros de fluoreto de vinilideno (VDF) (Figura 1). A fórmula química é repleta de unidades repetidas de fluoreto de vinilideno ($CH_2=CF_2$) e, a do seu polímero é $(-CH_2-CF_2-)_n$, possuindo um elevado peso molecular médio ($M_w \approx 10^6$ g/mol) (Nalwa,1991)[19]. O Polifluoreto de vinilideno (PVDF) possui temperatura de fusão, estimadas por DSC, entre 170°C e 200°C (f_T) e temperatura de transição vítrea (g_T) em torno de -35°C[20]. Estas temperaturas dependem fortemente das condições de processamento e da fase cristalina (α , β , γ e δ) presente no material [21].

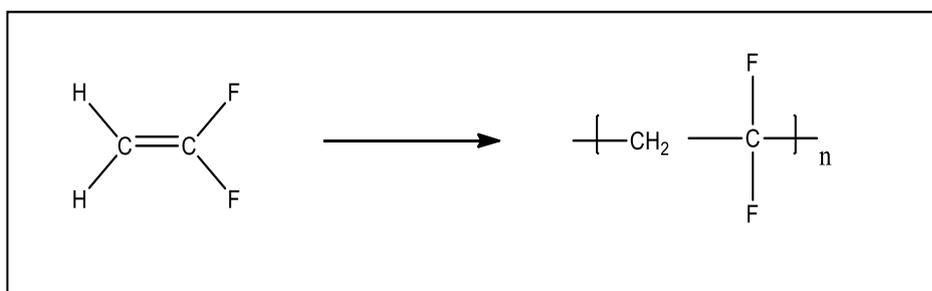


Figura 1: Monômero de fluoreto de vinilideno e o seu polímero (Poli Fluoreto de Vinilideno).

2.1-Estrutura Cristalina e Estrutura Molecular

O Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) possui o polimorfismo como uma característica importante de sua natureza. Ele é decorrente das diferentes conformações que a cadeia polimérica pode assumir em função das condições de cristalização. A cristalinidade do PVDF pode variar entre 40% a 60% [20], dependendo do método de preparação, podem chegar até 90% de cristalização [22].

As lamelas cristalinas do PVDF são paralelas ao eixo do núcleo das esferulitas (Figura 2). Os cristais lamelares estão embutidos numa região amorfa da matriz do

polímero. À medida que as lamelas cristalinas crescem radialmente do centro das esferulitas para fora, estas divergem e se ramificam, dando origem a uma forma radialmente simétrica [23]

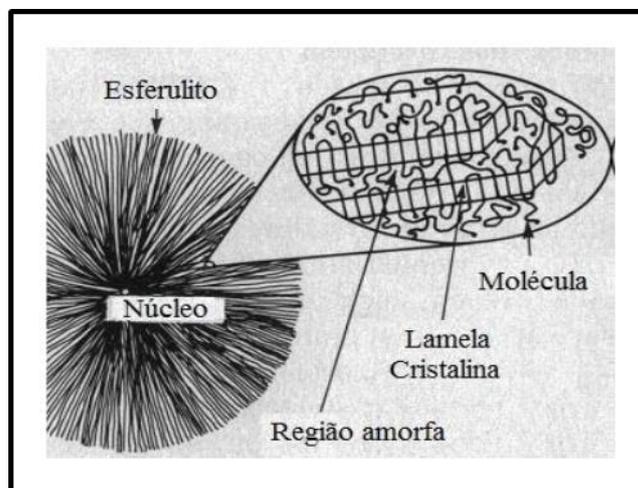


Figura 2: Representação da estrutura esferulítica do PVDF [23]

Na Figura 3a observa-se uma imagem das esferulitas, de filmes cristalizados na fase α (obtidos a partir da cristalização do PVDF em solução). A quebra da estrutura esferulítica, observada na Figura 3b, é decorrente da tensão mecânica que leva à formação da fase β orientada [4].

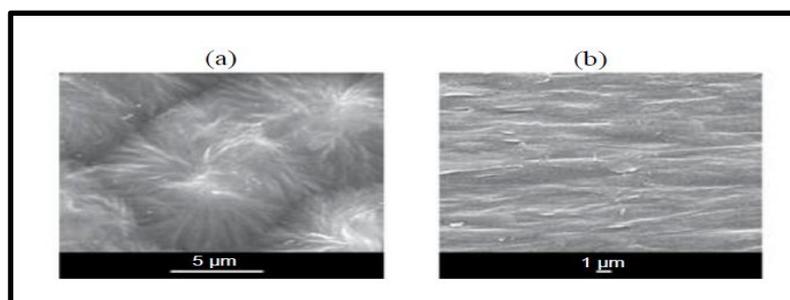


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de PVDF cristalizado a 140° C a partir da solução antes (a) e após (b) estiramento a 80° C (adaptado da referência)[24].

Do PVDF pode-se obter quatro estruturas distintas cristalinas diferentes (α , β , γ e δ) dependendo das condições de preparação. As fases estruturais dependem de cada transição de tratamentos térmicos, mecânicos e elétricos. O Poli Fluoreto de Vinilideno é um polímero molecularmente linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, perpendiculares bem próximos à direção das cadeias poliméricas. Essa

formação de dipolos se dá essencialmente pela diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e carbono. A Figura 4 apresenta a interconversão de várias fases cristalinas do PVDF, para se obter a fase β [25].

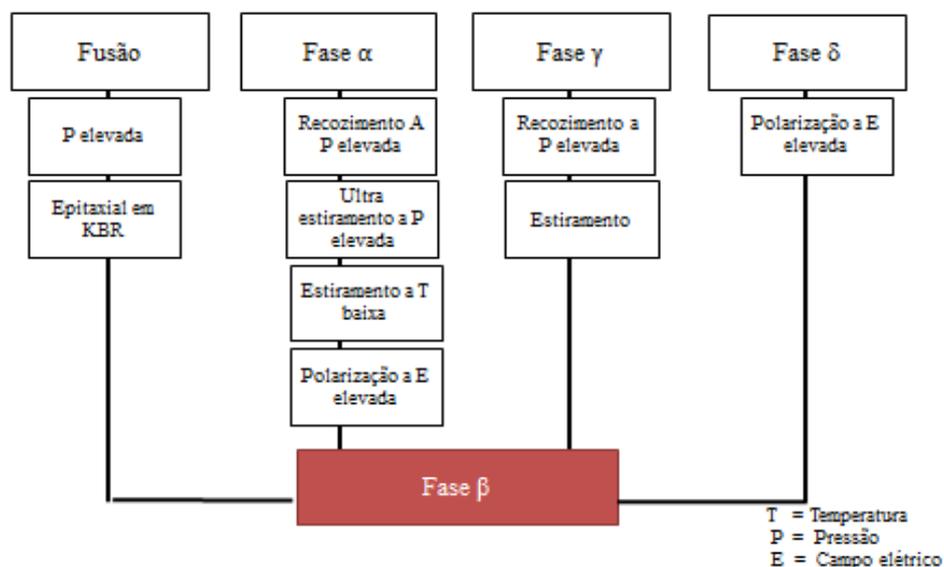


Figura 4: Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF [25].

2.2-Fase α

A fase mais comum do Poli Fluoreto de Vinilideno é caracterizada por possuir estrutura apolar, conhecida como fase α , que é obtida a partir da cristalização do material fundido [26, 27]. Nesta fase as cadeias do polímero dispõem-se numa estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC), as moléculas dispõem-se helicoidalmente permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor disposto ao longo da cadeia [28]. A célula unitária da fase α -PVDF é formada por duas macromoléculas e é apolar resultando momentos dipolares dispostos em arranjos antiparalelos (representado na Figura 5 pelas setas) [29].

A fase α -PVDF apresenta dentro das diferentes estruturas cristalinas a menor energia potencial deste polímero. Possui uma estrutura ortorrômbica (grupo P2cm) com dimensões de $\mathbf{a} = 4,96 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 9,64 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 4,62 \text{ \AA}$, apresentando uma densidade de 1920 Kg/m^3 e um valor de entalpia de fusão (ΔH_f) de $93,07 \text{ J/g}$ [26].

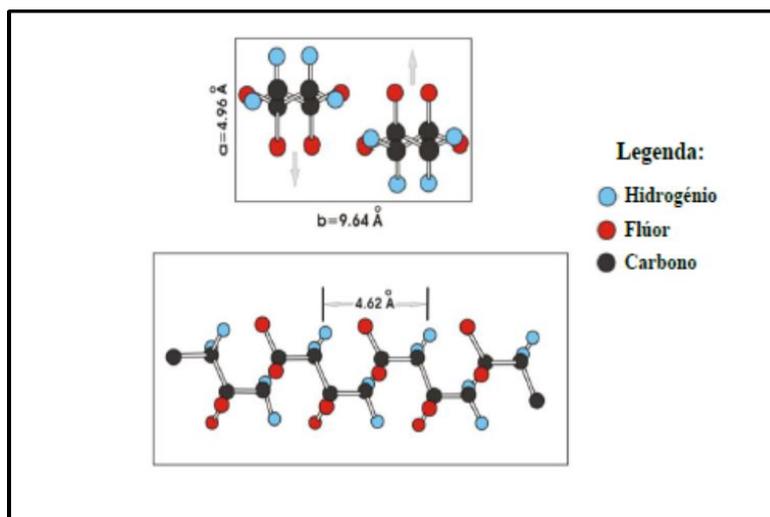


Figura 5: Representação da célula unitária do PVDF da fase α e das cadeias do PVDF – α .

2.3 - Fase β

A fase β do Poli Fluoreto de Vinilideno destaca-se entre as outras fases por apresentar as propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas, sendo a mais desejável do ponto de vista tecnológico para aplicação em sensores e atuadores. Esta fase é obtida por estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores a 100°C e com razão de estiramento (relação entre o comprimento final e inicial da mostra) maior ou igual a 4 (Nalwa, 1991).[2]

A fase também pode ser obtida por solução se a cristalização ocorrer a temperaturas inferiores a 70°C [28]. A célula unitária na fase é polar, pertencendo ao grupo $\text{Cm}2\text{m}$. Comparando a disposição dos átomos de flúor na cadeia do β -PVDF com a da fase, estes se alinham de um lado da cadeia polimérica, enquanto que os átomos de hidrogénio alinham-se no lado contrário como ilustrado na Figura 6[29].

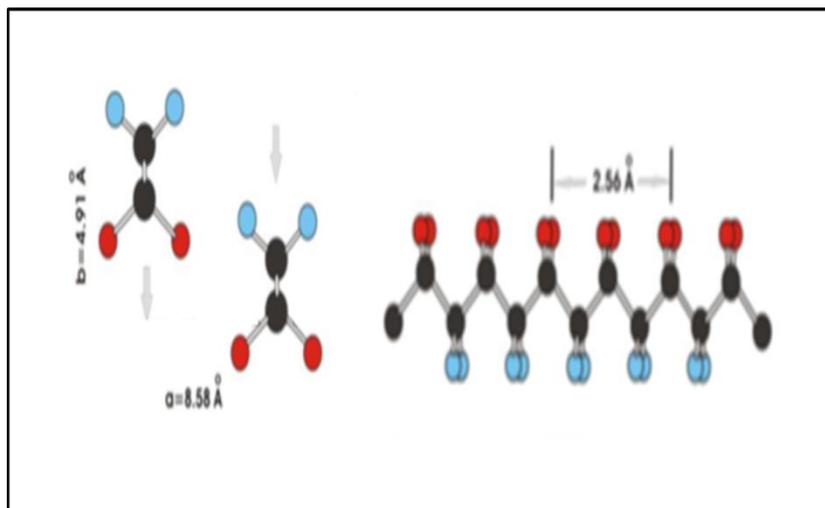


Figura 6: Representação esquemática célula unitária da fase - PVDF e das cadeias de β -PVDF.

O Poli Fluoreto de Vinilideno na fase β apresentam em suas cadeias uma conformação em *zig-zag* planar (*TT*) com uma deflexão de 7 graus entre as ligações de carbono-flúor. A estrutura é a chave para as propriedades eletroativas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado ($7,0 \times 10^{-28}$ Ccm) e é essencialmente normal à direção das cadeias poliméricas [30]. A fase β -PVDF apresenta estrutura ortorrômbica de dimensões $\mathbf{a} = 8,58 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 4,91 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 2,56 \text{ \AA}$, densidade de 1970 Kg/m^3 e entalpia de fusão (ΔH_f) de $93,07 \text{ J/g}$ [27].

2.4-Fase γ

Um dos aspectos mais interessantes do Poli Fluoreto de Vinilideno está relacionado com a estrutura cristalina da fase γ , por esta ser muito semelhante à mistura das fases α e da fase β [2].

Existem dois tipos de fase γ . Uma delas cristalizada diretamente do material fundido a temperaturas superiores a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, forma esferulitas não aneladas, cuja taxa de formação aumenta com o aumento da temperatura de cristalização. O outro tipo de fase é obtido a partir da transição de fase α em γ , ocorre nas esferulitas aneladas e a sua taxa de transformação aumenta também com o aumento da temperatura [21].

A fase γ é polar, as cadeias poliméricas dispõem-se num arranjo conformacional T_3GT_3G (a cada três *trans* há uma *gauche*), sendo sua célula unitária monoclinica pertencente ao grupo $C2_{cm}$, com dimensões $\mathbf{a} = 4,96 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 9,58 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 9,23 \text{ \AA}$ e um ângulo $= 93^\circ$ [26].

A Figura 7 ilustra a conformação da fase γ e a respectiva célula unitária [27].

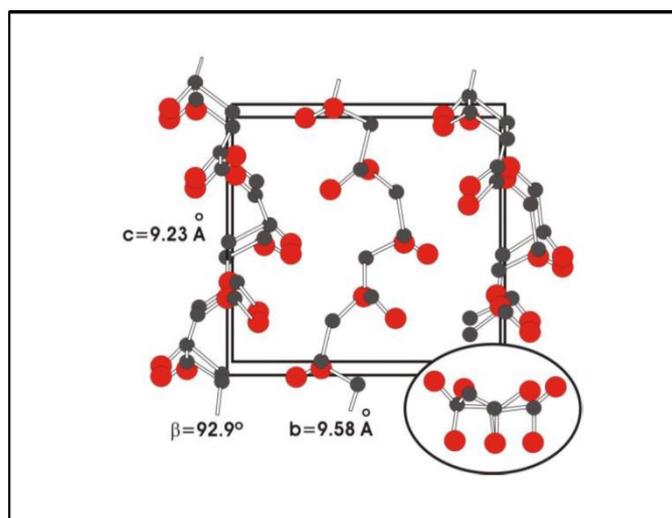


Figura 7: Representação esquemática do γ -PVDF e respectiva célula unitária.

2.5-Fase δ

A fase δ é obtida a partir da fase α , através da aplicação de um campo elétrico elevado (>30 MV/m) (fenômeno de polarização) que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo assim uma versão polar da fase α [27].

Deste modo, a fase δ apresenta uma conformação das cadeias (trans-cis), em que a principal diferença reside no modo de empacotamento entre cadeias, que dão como resultado um momento dipolar não nulo [27]. A célula unitária possui estrutura ortorrômbica de dimensões $\mathbf{a} = 4,96\text{Å}$, $\mathbf{b} = 9,64\text{Å}$ e $\mathbf{c} = 4,62\text{Å}$ [27].

A Figura 8 representa esquematicamente a célula unitária da fase δ .

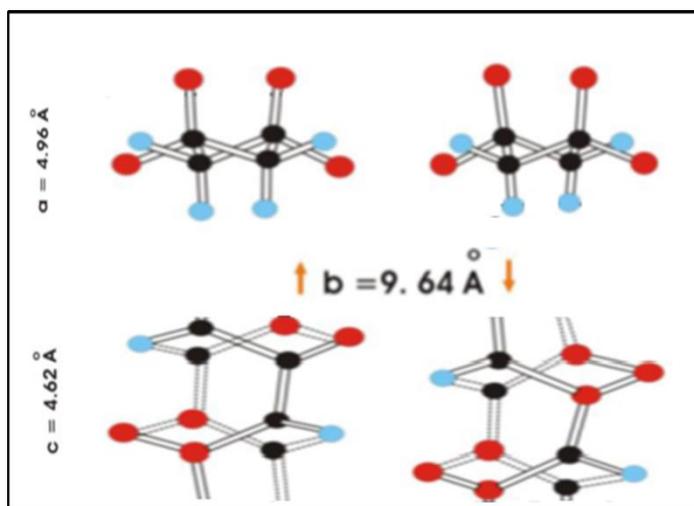


Figura 8: Representação esquemática da célula unitária da fase δ .

3-Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio

O titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, é uma solução sólida da fórmula química $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-1/4x}\text{O}_3$, apresenta estrutura do tipo *perovskita* do tipo ABO_3 (Figura 9). Nesse caso, os átomos em azul (sítios B), são ocupados pelos íons de Zr^{4+} e Ti^{4+} , englobados pelo octaedro de oxigênio (vermelho). Contudo, os sítios dos vértices, são ocupados de maneira aliovalente pelos íons Pb^{2+} e La^{3+} (átomos em amarelo, sítios A) [31]. Assim no caso do PLZT, o excesso de cargas positivas, originadas devido à substituição heterovalente dos íons Pb^{2+} pelos íons La^{3+} , é compensado pela criação de vacâncias na rede cristalina nos sítios A ou B, o que estabelece ao PLZT propriedades singulares sob o ponto de vista eletrônico e estrutural.

O tipo e a concentração de vacâncias são influenciados, principalmente, por parâmetros como a razão $\text{Zr}:\text{Ti}$, a concentração de La e as condições de processamento do material, como, por exemplo, o controle da volatilização de PbO durante a sinterização [11]. No início da década de 70, quando algumas composições foram preparadas na forma cerâmica transparente, este sistema despertou grande interesse tecnológico devido suas excelentes propriedades eletro-ópticas [11,12].

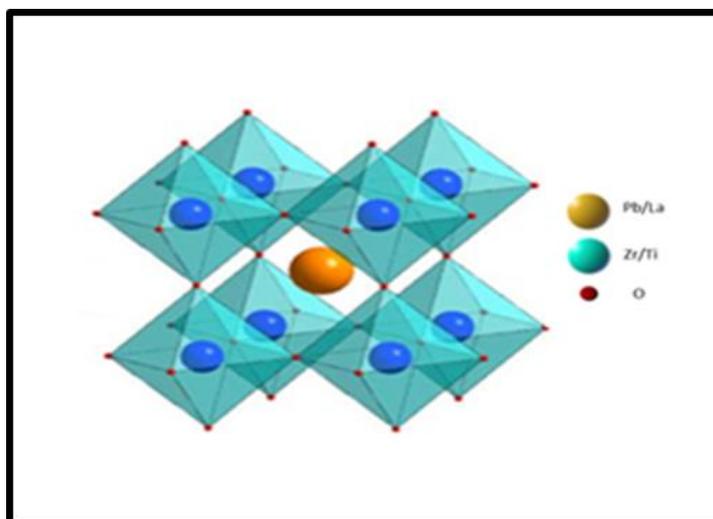


Figura 9: Representação esquemática da célula unitária do tipo perovskita do titanato zirconato de chumbo.

A Figura 10 apresenta o diagrama de fases do sistema PLZT a temperatura ambiente. É possível observar que a proporção das fases, com simetrias cristalinas cúbica (paraelétrica), tetragonal, ortorrômbica e romboédrica dependem tanto da concentração de La quanto da razão $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ (PZ/PT).

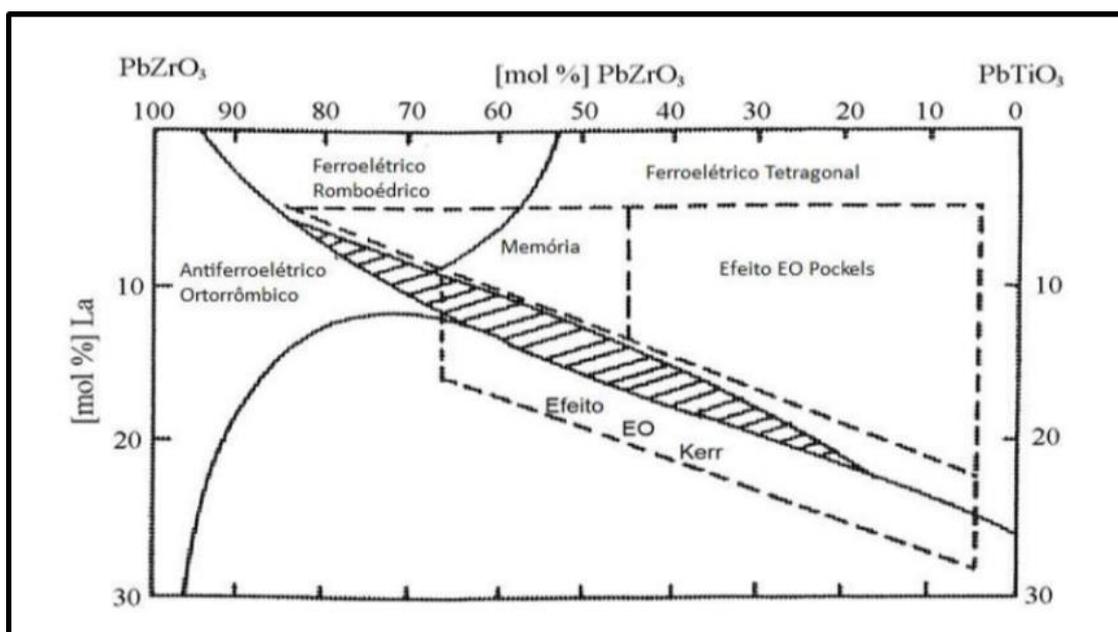


Figura 10: Diagrama de fases do sistema PLZT a temperatura ambiente e a pressão atmosférica [32].

A composição 9/65/35 (cuja razão molar entre La/Zr/Ti é igual a 9/65/35), além de ser transparente na região do visível e infravermelho próximo, encontra-se em uma região tri-crítica (ponto de confluência de três simetrias cristalinas) no diagrama de fases e tem sido uma das composições mais utilizadas em aplicações optoeletrônicas [10, 32].

Para concentrações de lantânio no limite entre 4 e 20% em mol, para qualquer proporção de Zr/Ti, observa-se a transformação de um estado ferroelétrico normal para um estado ferroelétrico relaxor. Assim, conclui-se que o aumento da concentração de lantânio favorece a fase relaxora e o aumento da difusividade na transição de fase, que estão relacionados com a redução do tamanho dos domínios ferroelétricos do PLZT [32].

4-Ferroeletricidade

A descoberta da ferroeletricidade data por volta de 1920 quando Joseph Valesk[33], por estudos voltados as propriedades dielétricas do material monocristalino, mais conhecido como sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio), verificou que os materiais na ausência de um campo elétrico externo e à pressão isotrópica, apresentam polarização espontânea em certo intervalo de

temperatura, e que na presença de um campo elétrico externo é possível reverter a orientação dos dipolos elétricos [9].

Este fenômeno foi então denominado como eletricidade de Seignette, só então na década 40, a partir da descoberta das mesmas propriedades do sal de Rochelle em um material policristalino (cerâmica de titanato de bário) que foi atribuído o nome ferroeletricidade (em analogia ao ferromagnetismo). Materiais ferroelétricos são materiais nos quais o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, tendo como resultado a formação de dipolos intrínsecos. A aplicação de campo elétrico externo é capaz de provocar torques nos dipolos, produzindo assim um estado de polarização da amostra mesmo após a retirada do campo. É importante salientar que normalmente não ocorrem rotações individuais dos dipolos, e sim grupos de dipolos com momentos de dipolo resultante que sofrem essa rotação. Esses grupos são chamados de domínios [33-36].

A Figura 11 apresenta um gráfico típico [37] de ciclo de histerese da polarização versus o campo elétrico de um material ferroelétrico.

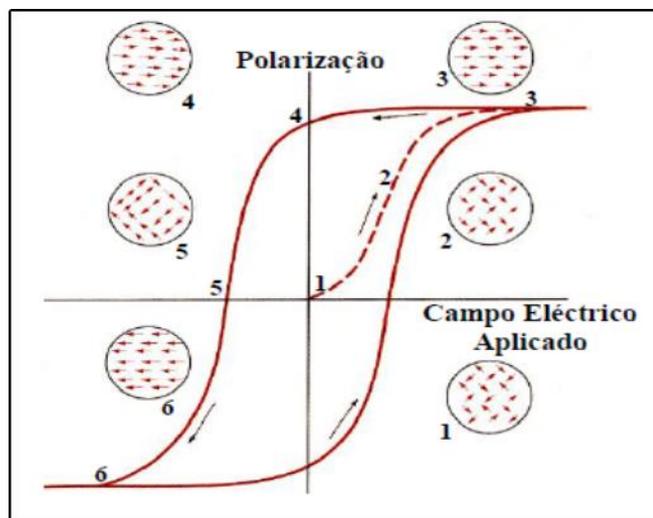


Figura 11: Ciclo de histerese para um material ferroelétrico e orientação dos momentos dipolares.

A aplicação do campo elétrico (1,2) alinha os domínios ferroelétricos em sua direção em função da intensidade do campo, até que a polarização atinja um valor constante em relação ao campo elétrico, conhecida como polarização de saturação (P_s 3). Com a remoção do campo elétrico externo alguns domínios retornam à posição original, contudo, a maioria dos domínios permanece alinhada, o que gera uma polarização remanescente máxima (P_r 4). Aplicando-se um campo elétrico externo, com sentido contrário ao vetor polarização, pode-se inverter a direção da polarização dos domínios ferroelétricos.

Caso a intensidade do campo seja suficiente apenas para anular a polarização do material, o campo elétrico externo é então chamado de campo coercitivo (E_c 5), em que a polarização é igual a zero [3,16]. Aumentando o campo elétrico, a polarização aumenta no sentido contrário até se atingir um novo ponto máximo de polarização (curva representada pelos pontos 4, 5 e 6). Esta possibilidade de orientação do eixo polar justifica o uso dos materiais ferroelétricos em inúmeras aplicações tecnológicas, tais como em moduladores eletro-óticos e memória ferroelétrica [38,39].

5-Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

A piezoelectricidade é a propriedade de alguns materiais dielétricos possuírem a capacidade de transformar energia mecânica em energia elétrica, ou seja, alteram a sua polarização quando são submetidos a uma tensão mecânica, quando sofre uma compressão, ou tração em certas direções. A resposta do material a esse estímulo é com o acúmulo de cargas elétricas em suas superfícies, gerando o efeito de piezoelectricidade. No ano de 1880 os irmãos Curie descobriram o efeito do piezoelectrico em cristais de quartzo. Lippman no ano seguinte detectou o aparecimento de uma deformação mecânica do material quando submetido a um campo elétrico e chamou de efeito piezoelectrico inverso [40].

Durante a primeira guerra mundial se atribui a primeira vez que se aplicou a tecnologia de um elemento piezoelectrico, utilizado o quartzo, como elemento para desenvolvimento de sonares [41]. No momento atual esse efeito é explorado em sensores, controle-remotos, microbalanças, microfones, detectores de ondas ultrasensíveis, e outros [42].

A capacidade de polarização esta intrinsecamente ligada à estrutura do material piezoelectrico. Na Figura 12-a é demonstrado a estrutura do material sem deformação mecânica, no qual as cargas elétricas estão distribuídas de maneira a proporcionar uma resultante elétrica nula. Na Figura 12 -b é demonstrado o mesmo material quando submetido a uma tensão mecânica do estiramento ou da compressão, no qual um rearranjo de cargas é observado. A ocorrência do rearranjo na estrutura gera uma diferença de potencial nos extremos da mesma [43]. Portanto vale ressaltar, que a ausência de um centro de simetria não é definitiva para classificar um material como piezoelectrico, mesmo sendo uma condição essencial [44].

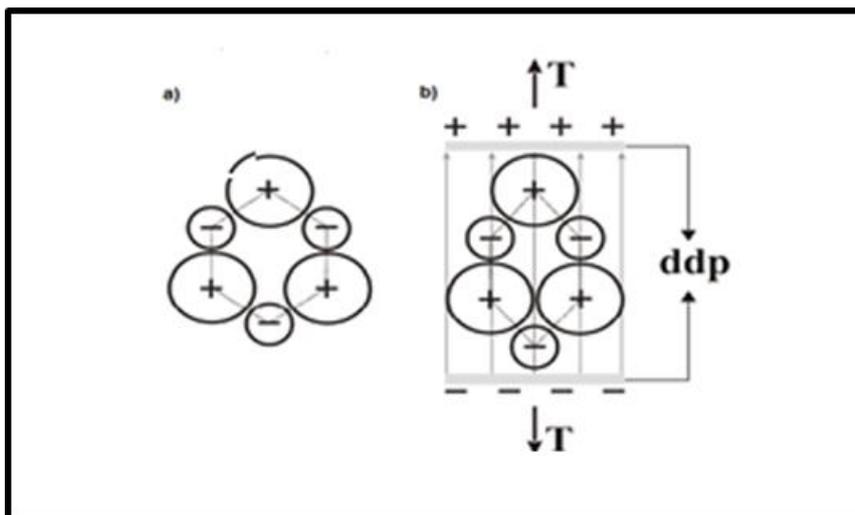


Figura 12: Ilustração do efeito piezoeétrico.[43]

Sob o ponto de vista das 32 classes, ou grupos pontuais, possíveis para se classificar os cristais, 11 possuem centro de simetria (centrossimétrico) e 21 são não simétricos. Entre os que não apresentam centro de simetria, 20 grupos exibem a piezeletricidade (polarizáveis sob a ação de tensão mecânica). Desses 20, 10 grupos são classificados como tipo piroelétrico, possuindo uma polarização espontânea que depende da temperatura. O grupo dos piroelétricos é composto por um subgrupo denominado ferroelétrico. Esses subgrupos apresentam uma polarização espontânea, que depende da temperatura, e pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, ou seja, ferroelétricos [45].

A Figura 12 apresenta um esquema de representação da organização dos cristais em função da simetria cristalina e propriedades elétricas conjugadas. Os materiais ferroelétricos podem assumir estruturas cristalinas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com diferentes simetrias [10,46].

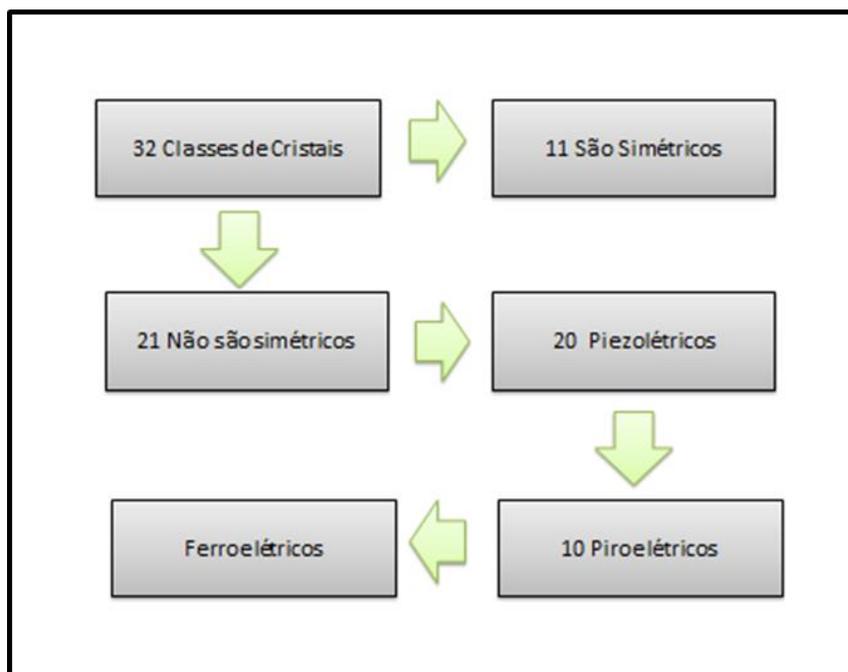


Figura 13: Relação entre simetria cristalina e as propriedades elétricas conjugadas dos materiais. [10, 47].

Matematicamente a interação entre as variáveis elétricas e mecânicas, para um meio piezolétrico, pode ser representada por tensores como as equações descritas abaixo:

$$D_n = d_{mi}T_i + \epsilon_{mn}^T E_m \quad (1)$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad (2)$$

A equação 1 representa o efeito piezolétrico direto, sendo:

D – o vetor deslocamento elétrico (polarização induzida);

E – o campo elétrico aplicado;

ϵ – a permissividade dielétrica;

T – a tensão mecânica;

d – o coeficiente piezolétrico;

Os índices i , m e n referem à direção elétrica e à deformação mecânica, e assumido os valores numéricos $i = 1, 2, \dots, 6$; $m = 1, 2, 3$ [37].

A equação 2 representa o efeito piezolétrico inverso, que se dá com a conversão de energia elétrica em energia mecânica, sendo:

S – a deformação provocada;

s – o coeficiente elástico;

E – o campo elétrico aplicado;

d – coeficiente piezolétrico [37].

O efeito apresenta uma dependência linear da deformação com o campo elétrico aplicado, conforme a equação 2, ou seja, se o sentido do campo elétrico for invertido, o sentido da deformação também será invertido [40]

Outra constante piezoelétrica usada com frequência é o “ g ”, que nos proporciona o valor do campo elétrico produzido pelo sólido como resposta a uma força externa. Essa constante está relacionada com d da seguinte forma [48];

$$g = \frac{d}{\varepsilon} = \frac{d}{\varepsilon' \varepsilon_0} \quad (3)$$

Sendo;

ε – permissividade elétrica do meio;

ε' – permissividade elétrica no vácuo;

ε_0 - permissividade elétrica relativa;

Valores altos do coeficiente piezoelétrico g são desejados em materiais destinados a gerar corrente elétrica em resposta a uma tensão mecânica [40]. Existem outras constantes piezoelétricas que relacionam, por exemplo, a força com o campo elétrico que é usado em ocasiões específicas, e não serão abordadas neste trabalho.

Além dos coeficientes piezoelétricos citados, há também o coeficiente de acoplamento eletromecânico K , que é uma grandeza física que proporciona quantitativamente a potencialidade da aplicação de um material como sendo piezoelétrico, ou seja, é a habilidade do material piezo em converter energia elétrica em mecânica, ou vice versa.

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em energia mecânica}}{\text{energia elétrica total}} \quad (4)$$

$$K^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em energia elétrica}}{\text{energia mecânica total}} \quad (5)$$

O coeficiente de acoplamento eletromecânico é uma quantidade sempre menor que um [40].

6-Dependência da polarização com a frequência

A facilidade com que os dipolos invertem seu alinhamento sob a ação de um campo elétrico externo é dependente da frequência desse campo. O recíproco do tempo mínimo de reorientação dos dipolos para certa frequência fornece a frequência de relaxação para cada tipo de polarização.

Quando a frequência de relaxação é menor que a frequência do campo elétrico externo aplicado, alguns mecanismos de polarizabilidade não conseguem mais reorientar-se e, conseqüentemente, não irão contribuir para a polarização total do material [47,49].

A dependência da polarização com a frequência do campo para um dielétrico que possui os três principais tipos de polarização, esta representada na Figura 14. Quando um mecanismo de polarização deixa de funcionar, observa-se uma queda abrupta no valor da constante dielétrica. Ao longo da faixa de frequência na qual o mecanismo funciona, a constante dielétrica se mostra independente da frequência.

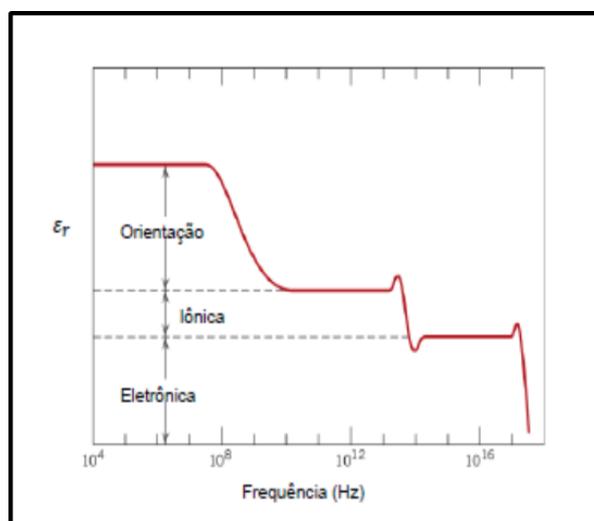


Figura 14: Constante dielétrica versus frequência do campo para um dielétrico que exibe polarização eletrônica, iônica e de orientação (adaptado da referência [47]).

7-Transição de Fase

Como mencionado, materiais ferroelétrico apresentam polarização elétrica espontânea em determinadas faixas de temperatura. Outra característica importante é a existência da temperatura de transição de fase, que pode ser de primeira ou segunda ordem, que podem ser entre uma fase ferroelétrica (que pode apresentar valores não nulos de polarização na ausência de campos elétricos externos) e uma paraelétrica (cujo valor da polarização é nulo na ausência de campos elétricos externos) em uma temperatura denominada temperatura de Curie (T_c) [46], ou entre fases ferroelétricas com diferentes estados de polarização.

Assim, para valores de temperatura próximos a T_c o material estará na fase ferroelétrica (polar), e para valores acima de T_c o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser paraelétrica (apolar).

Transições de fases podem estar associadas às mudanças estruturais, o que caracteriza o material ferroelétrico como displacivo. Nesse caso a transição de fase elétrica estará associada a uma mudança de uma estrutura cristalina de menor simetria, (por exemplo, tetragonal), para uma de maior simetria cristalina, (por exemplo, cúbica) [50].

Para verificar se a transição de fase condiz à ordem primária ou secundária, é observado o comportamento da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura. Apresentando uma anomalia em T_c , na curva da constante dielétrica em função da temperatura, assumindo seu máximo valor nessa temperatura, enquanto a curva de polarização espontânea apresenta um decaimento considerável na temperatura de transição, T_c , em transições de primeira ordem, ou apresenta uma diminuição contínua à medida que a temperatura se aproxima de T_c em transições de fase de segunda ordem.

Curvas do comportamento de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para ferroelétricos normais com transição de fase de primeira e segunda ordem, é ilustrado nas Figuras 15 (a) e 15 (b), respectivamente.

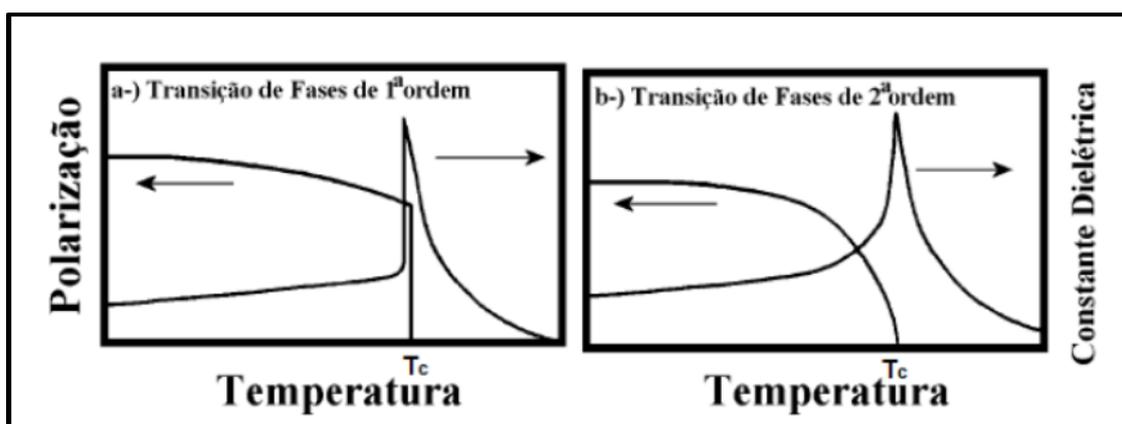


Figura 15: Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase: (a) de primeira ordem, (b) de segunda ordem [51].

A lei de Curie-Weiss, representada na equação 6, descreve o comportamento da permissividade dielétrica para baixos campos e temperaturas superiores à temperatura de transição [51].

$$\varepsilon = \frac{C}{T-T_0} \quad (6)$$

Sendo:

ε - constante dielétrica;

C- a constante de Curie- Weiss;

T- temperatura;

T_0 -temperatura de Curie – Weiss;

É importante lembrar que a temperatura de Curie-Weiss é diferente da temperatura de Curie. Para transições de fase de primeira ordem $T_0 < T_C$, e para transições de fase de segunda ordem, $T_0 = T_C$ [52].

De acordo com a teoria de Devonshire, a permissividade dielétrica, dependente da temperatura, manifestando um comportamento linear, apresentará um valor máximo na temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (T_C).[46]

O formalismo das transições de fase consiste na descrição da teoria termodinâmica do comportamento de um cristal ferroelétrico. No entanto, há duas limitações nessa teoria. A primeira é que ela dá uma interpretação puramente macroscópica. A segunda é que ela só é válida em situações de equilíbrio [53].

A função potencial mais conveniente a ser usada é a energia livre de Landau, F , expressa em função da temperatura, da tensão mecânica e da polarização. Se assumirmos que não há tensão mecânica e que a polarização só pode assumir dois valores simétricos, a energia livre dos cristais é independente da direção de polarização. Assim, somente os termos pares da polarização serão significantes [35] e, portanto, a função F pode ser expandida em uma série de potências pares de P . Uma boa aproximação do valor exato é obtida truncando-se essa série com apenas alguns termos, como apresentado abaixo por meio da relação da equação 7:

$$F(P, T) = -EP + \frac{1}{2}a(T)P^2 + \frac{1}{2}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \quad (7)$$

Ao encontrar-se uma posição de mínima energia para o cristal

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0, \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (8)$$

A equação para o campo elétrico em função da polarização é obtida:

$$E = a(T)P + b(T)P^3 + c(T)P^5 \quad (9)$$

Diferenciando (9) em relação à polarização:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = a(T) + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 \quad (10)$$

Tomando-se na equação (10) e considerando o fato de que, a susceptibilidade dielétrica acima da temperatura de transição é obtida: $P \approx XE$

$$x = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{a(T)} \quad (11)$$

O material para que seja considerado ferroelétrico, em geral, é preciso que em torno da temperatura de transição $a(T)$ seja descrito por uma função linear da temperatura, ou seja, a condição de contorno $a(T)_{T_0} \geq 0$ é expandida como uma série de Taylor em $(T - T_0)$. Considerando-se somente a primeira ordem do termo, temos:

$$a(T) = a_0(T - T_0) \quad (12)$$

Os coeficientes de ordem superior na expansão da energia livre, são considerados independentes da temperatura. Combinando as equações (10) e (11), uma expressão para a susceptibilidade dielétrica é obtida.

$$x = \frac{1}{a_0(T - T_0)} \quad (13)$$

Que é a lei de Curie observada para a maioria dos ferroelétricos para $T > T_0$. A mesma relação disposta na equação (6). O termo linear da temperatura pode ser incluído na expressão geral para a energia livre [37]:

$$F(P, T) = -EP + \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \quad (14)$$

O termo b contém informações da transição de fase. Analisando os possíveis valores positivos e negativos de b , percebe-se que se b é negativo, a equação (14) descreve uma transição de primeira ordem. Por outro lado, se b é positivo, a equação (14) descreve uma transição de segunda ordem.

8-Tipos de compósitos e conectividade

A criação de modelos para a classificação e organização dos compósitos foi desenvolvida por Newnham e seus colaboradores, os quais foram os primeiros a designarem o termo conectividade, que indica o modo como as diferentes fases dos materiais compósitos se interligam [54], apresentado na Figura 16, ou seja, cada fase pode estar espacialmente conectada em uma, duas ou três dimensões espaciais (x , y e z) [30].

Essas conectividades para os compósitos bifásicos, ou sistema de duas fases, possuem dez possibilidades distintas, sendo representada por dois números, o primeiro para o reforço e o segundo para a matriz. Se um material compósito apresentar

conectividade numa direção qualquer, diz-se que tem conectividade 1, se for em duas direções tem conectividade 2 e se for em três direções tem conectividade 3. Na Figura 15, utilizando o cubo como modelo explicativo, estão representados as dez possíveis conectividades para um material de compósito bifásico $0-0$, $0-1$, $0-2$, $0-3$, $1-1$, $1-2$, $1-3$, $2-2$, $2-3$ e $3-3$

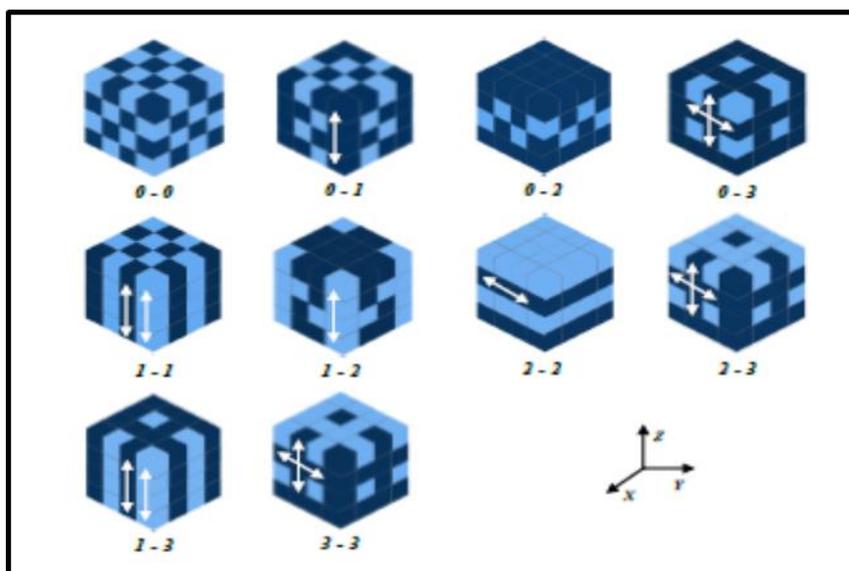


Figura 16: Representação esquemática das dez conectividades possíveis para um material compósito difásico.

Para compósitos com conectividade 0-3, como cerâmica/polímero, a matriz polimérica é auto conectada nas três dimensões, enquanto não há contato algum entre as partículas da cerâmica. Dentre outros padrões de conectividade, os compósitos com conectividade 0-3 apresentam algumas vantagens, como facilidade no preparo e baixo custo [54].

9-Compósitos

Compósitos são materiais que possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades nitidamente distintas como físicas e químicas, em sua composição. Separadamente os constituintes do compósito mantêm suas características, porém quando suas ações combinadas eles formam um composto com propriedades impossíveis de se obter com apenas um deles [55].

O termo nanocompósitos é utilizado quando pelo menos um dos componentes do compósito apresenta dimensões nanométricas. Muitos desses materiais compósitos

apresentam apenas duas fases, que normalmente são chamadas de fase matriz e fase dispersa, sendo que a primeira é contínua e envolve a segunda fase [55].

Para a obtenção dos compósitos ela pode ocorrer de várias formas, no caso de compósitos com uma fase cerâmica dispersa em uma matriz polimérica, a fabricação pode ser feita através da dispersão da cerâmica durante o processo de fusão, polimerização ou dissolução do polímero [55].

Cerâmicas ferroelétricas apresentam notáveis propriedades dielétricas, piro e piezoelétricas, já os polímeros PVDF apresentam boas propriedades mecânicas e são flexíveis. Desta forma, é grande o interesse da comunidade científica no desenvolvimento de materiais híbridos, que aliem as propriedades dielétricas, piro e piezoelétricas das cerâmicas com as propriedades mecânicas dos polímeros, visto que estes compósitos apresentam uma ampla faixa de aplicabilidade, se estendendo desde o emprego em capacitores, sensores, atuadores, transdutores até sistemas micro eletromecânicos [47].

As cerâmicas mais utilizadas para obtenção dos compósitos, são as cerâmicas piezoelétricas a base de chumbo, especialmente $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) por causa de suas excelentes propriedades piezoelétricas, que foram obtidos em 1978, por Skinner e colaboradores [54,56], algumas propriedades do compósito em questão podem ser comparadas com as de seus componentes individuais a partir dos dados da Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do compósito polimérico a base de PZT e de seus componentes individuais (adaptado da referência [56]).

<i>Propriedade</i>	<i>PVDF</i>	<i>PZT (pó)</i>	<i>Compósito (conectividade 3-3)</i>
<i>Densidade (g/mL)</i>	<i>1,8</i>	<i>7,9</i>	<i>3,3</i>
<i>Complância</i>	<i>Alta</i>	<i>Baixa</i>	<i>Alta</i>
<i>d_{33} ($\times 10^{-12} C/N$)</i>	<i>14</i>	<i>400</i>	<i>100</i>
<i>ϵ_R</i>	<i>10</i>	<i>2000</i>	<i>40</i>
<i>g_{33} ($\times 10^{-3} V.m/N$)</i>	<i>140</i>	<i>20</i>	<i>300</i>

Ambos os materiais são piezoelétricos, mas com diferentes características. O PVDF possui baixa densidade ($\rho = 1800 \text{ Kg/m}^3$) comparativamente à do PZT (Zr/Ti=53/47) ($\rho = 7900 \text{ Kg/m}^3$);

As propriedades acima referidas permitem fabricar materiais compósitos com propriedades intermédias entre as do polímero e as do cerâmico, aumentando o leque de aplicações e ajustando as propriedades para cada aplicação.

10-Objetivos

Neste trabalho foram preparados compósitos ferroelétricos na forma de filmes a base de proporções em massa de polímero, o PVDF, e cerâmica (PLZT), nas concentrações 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75%, através do método de cristalização com conectividade 0-3. Com o objetivo de verificar a influência da matriz cerâmica nas propriedades elétricas e estruturais dos compósitos à base de PVDF, utilizou-se três razões estequiométricas distintas do PLZT (5/65/35), (9/65/35) e (11/65/35), e as condições sob o ponto de vista das propriedades estruturais, microestruturais, dielétrica e ferroelétrica foram analisadas.

11-Materiais e Métodos

11.1-Materiais

A síntese dos compósitos fez-se inicialmente a dissolução do pó de PVDF (Solef 11010/1001) em dimetilformamida (DMF) Vetec (UV/HPLC)[13], sob agitação mecânica e temperatura ambiente, na proporção de 80 mg de polímero por mL do solvente. Ao completar a dissolução do polímero, uma alíquota da solução polimérica foi transferida para uma placa de petri (amostra pura) enquanto que a solução restante foi mantida sob agitação para posterior adição do pó cerâmico em massa de PLZT [57]. Após a adição da cerâmica (em qualquer proporção), o sistema foi mantido sob agitação por 5 minutos, a temperatura ambiente, para dispersão das partículas de cerâmica na solução polimérica. Após esse período a solução foi transferida para uma placa de Petri. Em seguida as placas de petri foram levadas a estufa de secagem por 8 horas à 90 °C, para eliminação do solvente e início da cristalização do polímero, conforme o diagrama esquemático na Figura 17.

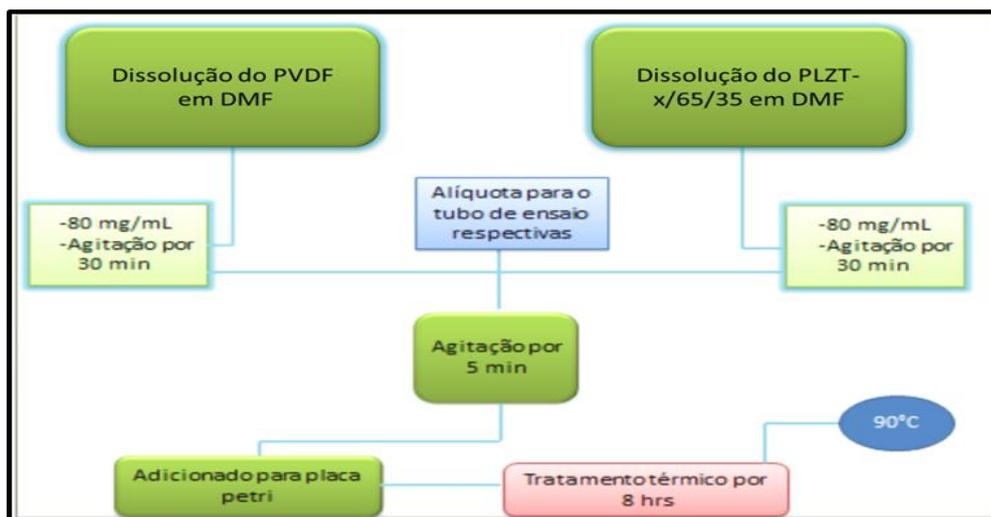


Figura 17: Diagrama esquemático do preparo das sínteses dos compósitos de PVDF/PLZT.

Os compósitos de PVDF/PLZT foram obtidos em duas etapas, na primeira etapa foram sintetizados os compósitos nas concentrações 25% de PVDF e 75% em massa de pó-cerâmico de PLZT nas estequiometrias (La/Zr/Ti) 5/65/35, 9/65/35 e 11/65/35. Na segunda etapa foi selecionado o pó cerâmico de PLZT (9/65/35), e sintetizou-se os filmes nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 75% em massa da respectiva cerâmica. A Figura 18 representa um dos filmes compósitos após a cristalização.

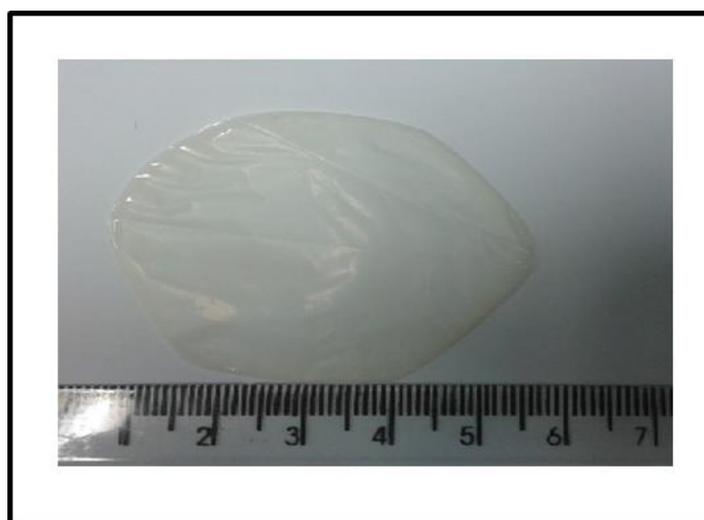


Figura-18: Filme compósito de PVDF/PLZT

Os pós cerâmicos de PLZT foram sintetizados pelo método de mistura de óxidos [58] no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

11.2-Metalização via *Sputtering*

Para medir as propriedades elétricas (dielétrica, condutividade DC e histerese), eletrodos de Au de 28,3 mm², foram depositados na superfície dos filmes.

11.3-Caracterização por Difração de Raios X¹

A difratometria de raios X ou como é conhecido por difração de raios X, é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, pois permite a identificação das fases cristalinas dos componentes, além de oferecer informações valiosas sobre os parâmetros do reticulado cristalino, assim como detalhes sobre o tamanho e a orientação dos cristais, esta técnica foi empregada neste trabalho a fim de determinar a cristalinidade dos compósitos ferroelétricos.

Os perfis de difração das amostras foram obtidos no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, utilizando um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação CuK α , varredura do tipo contínua, filtro de Ni, com 2θ entre 10 e 40°, a 1°/min e à temperatura ambiente.

11.4-Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é baseada na interação da radiação eletromagnética, na região do infravermelho, com a matéria. Os espectros de infravermelho são obtidos por meio da incidência de radiação infravermelha nas amostras e da subsequente determinação da fração de radiação incidente que é absorvida e transmitida.

¹ As caracterizações realizadas no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos foram através do Projeto CAPES, PROCAD 183082, sob a supervisão dos professores Dra. Ducinei Garcia e Dr. Fábio Luiz Zabetto.

A condição para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema, no infravermelho, é que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência das alterações nos seus movimentos vibracionais [60]. Sendo assim, a técnica é utilizada para avaliar, principalmente, as fases estruturais dos materiais. No caso dos compósitos de PVDF utiliza-se para se verificar a formação das diferentes fases cristalinas e amorfas da matriz polimérica. A quantificação do teor da fase β nas amostras é feita através da metodologia proposta por Salimin e Yousefi [58,61]. Segundo estes autores, pode-se calcular a fração de fase β na fase cristalina (equação 16), utilizando a Lei de Lambert Berr. Neste caso, considera-se que a porção cristalina do polímero se deva apenas a presença das fases β e α .

$$F_{\beta} = \frac{C_{\beta} + C_{\alpha}}{C_{\beta}} \quad (15)$$

Onde F_{β} é a fração de fase β na porção cristalina, e C_{α} e C_{β} são respectivamente as concentrações, em mol/cm³, da fase β e α . Ao escrever a absorbância em termos da concentração molar das fases, temos a Lei de Lambert Berr:

$$Abs = k_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (16)$$

Onde Abs é a absorbância, k_{λ} é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ , l é a espessura da amostra e C a concentração em mol/cm³. Isolando a concentração da equação 17, tem-se:

$$C = \frac{Abs}{k_{\lambda} \cdot l} \quad (17)$$

Com os valores do coeficiente de absorção molar dos picos da fase α ($K_{\alpha} = 6,1 \times 10^4$ cm²/mol) e β ($K_{\beta} = 7,7 \times 10^4$ cm²/mol), nos respectivos números de onda de 763 e 840 cm⁻¹, pode-se reescrever a equação 18 substituindo C pela expressão oriunda da Lei de Lambert Berr (equação 17), obtendo:

$$F_{\beta} = \frac{Abs_{\beta}}{1,26 \cdot Abs_{\alpha} + Abs_{\beta}} \times 100 \quad (18)$$

Este cálculo é uma aproximação, válida para situações em que as concentrações de fase γ e δ são praticamente desprezíveis. Nesse trabalho o valor da

absorbância das fases desejadas foi determinado após a decomposição dos espectros de FTIR utilizando a ferramenta Peak Analyzer, do software OriginPro versão 8.5.0.

As medidas dos espectros foram realizadas em um espectrofotômetro modelo FT/IR-4100, Jasco Corporation, a temperatura ambiente, com resolução de 2 cm^{-1} , 200 varreduras por medida e região espectral de $1000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Todos os materiais foram analisados diretamente na forma de filme. Enquanto que os pós-cerâmicos foram analisados em pastilhas de KBr.

11.5- Caracterização Dielétrica

A espectroscopia de impedância é uma técnica baseada na interação entre o campo elétrico externo alternado e um material dielétrico. Dessa interação pode-se constatar tanto o efeito de polarização, dado pela reorientação dos dipolos elétricos, e/ou o efeito de condução elétrica.

Quando o campo elétrico externo alternado possui frequência suficientemente alta de modo que os dipolos elétricos não sejam capazes de se reorientarem na mesma frequência, surge uma defasagem entre o campo e a reorientação dos dipolos causando uma dissipação de energia e o efeito de relaxação dielétrica. A grandeza física que o melhor quantifica é a permissividade complexa do material, na forma [37]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (19)$$

Sendo:

ε' – A permissividade relativa – parte real;

ε'' – O fator de dissipação elétrica do material. – parte imaginária.

A energia quando dissipada na forma de calor, deve ser levado em conta, e essa avaliação pode ser feita em termos do fator de perdas, dado pela relação:

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (20)$$

A técnica utilizada para a caracterização dessas grandezas é a espectroscopia de impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado, a tensão de prova pode ser escrita na forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t} \quad (21)$$

Sendo:

$\omega = 2\pi f$ frequência angular;

f a frequência do campo elétrico.

Em contra partida a resposta nesse estímulo aparecerá uma corrente elétrica na forma:

$$I * (t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = i\omega CV \quad (22)$$

Sendo:

C a capacitância da amostra dada por:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (23)$$

Em que:

A é a área da amostra;

d é a espessura.

A admitância Y, pode ser escrita como:

$$Y = G + Ib \quad (24)$$

Sendo:

G -a condutância;

B - a susceptância;

É possível obter as permissividades elétricas reais e imaginárias:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A \epsilon_0} \quad \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \epsilon_0} \quad (25)$$

O produto da frequência angular pela parte imaginária da permissividade dielétrica é igual à condutividade elétrica.

$$\sigma = \omega \epsilon'_0 \epsilon'' \quad (26)$$

Os valores das partes real e imaginária da admitância complexa foram obtidos em um analisador de impedância HP 4194A, a partir destes valores calculou-se (equação 25) os valores de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura ambiente e frequência. As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e com eletrodos de ouro. O intervalo de frequências estudado foi de 100 Hz a 10 MHz, em temperatura ambiente e as caracterizações foram realizadas no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

11.6- Caracterização Ferroelétrica

Para a obtenção das curvas da polarização elétrica em função do campo elétrico, utilizou-se um campo elétrico bipolar de frequência de 10 Hz aplicando nas amostras dos compósitos inseridas em um circuito de dois ramos do tipo Sawyer-Tower

(Figura 20) [62]. Neste circuito o resistor “R” serve com divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra pode ser determinada, conhecendo-se o valor de R. As medidas da tensão (V_c) no capacitor de capacitância C, em série com a amostra, são relacionadas com a carga na amostra (q_a) e, por sua vez à polarização (P). Assim:

$$q_a = \frac{c}{v} = PA \quad (27)$$

Onde A é a área dos eletrodos da amostra.

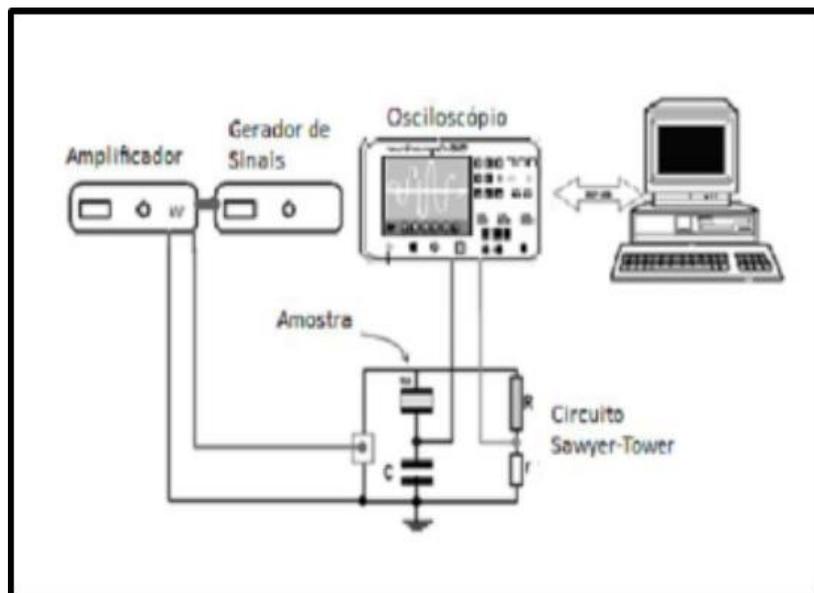


Figura 19: Esquema de um circuito Sawyer – Tower [62].

As caracterizações foram realizadas no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

11.7-Condutividade DC

As medidas de condutividade DC, para obtenção da resistividade, foi realizado pelo uso de eletrômetro KEITHELEY-617 Model 617 Programmable Electrometer, aplicando-se passos de 1V de tensão em temperatura ambiente, medindo-se a corrente baseado no método de duas pontas[63]. As caracterizações foram realizadas no no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

11.8-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV JEOL (modelo JSM 5800 LV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas as imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica, e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma determinada amostra. As caracterizações foram realizadas no Grupo de Materiais Ferróicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

11.9-Caracterização por Microscopia Ótica

As análises de microscopia ótica foram feitas em um microscópio biológico trinocular, da marca OPTON, modelo TIM-108, usando resolução de 025, diretamente sobre pedaços dos filmes. Com auxílio do programa Image Pro Plus, realizou-se uma estimativa da área relativa correspondente nos filmes de compósitos.

12-Resultados e Discussão

Parte I– Em função da composição da matriz cerâmica

Neste capítulo é analisada a influência da composição da matriz cerâmica nas propriedades elétricas dos compósitos à base de PVDF. Para isso utilizou-se compósitos de PVDF/PLZT preparados na razão 25/75 em massa de PVDF e PLZT com composições de PLZT tendo a concentração de La/Zr/Ti iguais a 5/65/35, 9/65/35 e 11/65/35. Nesse caso, foram chamados de PLZT 5, 9 e 10 respectivamente. Os resultados são apresentados em função da estequiometria das cerâmicas.

12.1-Difração de Raio X

Os perfis de difração dos compósitos a base de PVDF/PLZT estão apresentados na Figura 20. Os picos com valores de 2θ iguais a $21,8^\circ$ (100), $31,0^\circ$ (110) e $38,1^\circ$ (111), típicos da cerâmica PLZT [57], são facilmente identificados nos perfis de difração dos compósitos. Para essas três composições apresentadas não são observadas alterações significativas nos picos de difração, resultante da diferença de

estequiometria do PLZT. Para a matriz polimérica, no entanto, as reflexões de suas fases cristalinas, como os picos com valores de 2θ iguais $18,4^\circ$ (020) e $19,9^\circ$ (021), característicos da fase α , e $20,3^\circ$ (110)/(200) para a fase β , só podem ser observado com aumento da imagem (inset na Figura 20).

Esta dificuldade na identificação das fases cristalinas do PVDF, se deve em parte a proximidade entre os valores de 2θ das principais reflexões, como as de $20,3$ e $19,9^\circ$, referentes as fases β e α respectivamente, mas sobretudo ao baixo grau de cristalinidade da matriz polimérica, uma vez que pode observar um halo amorfo que se sobrepõe à tais picos cristalinos. Contudo, influências da fase cerâmica sobre a fase polimérica, o que resultaria no surgimento de novos picos de difração ou alargamento dos picos de difração existentes, não são verificadas nestes perfis, indicando que a integridade de ambas as foi mantidas para as condições de síntese empregadas. Vale ressaltar que outras metodologias de cristalização já estão sendo utilizadas para esse sistema [64].

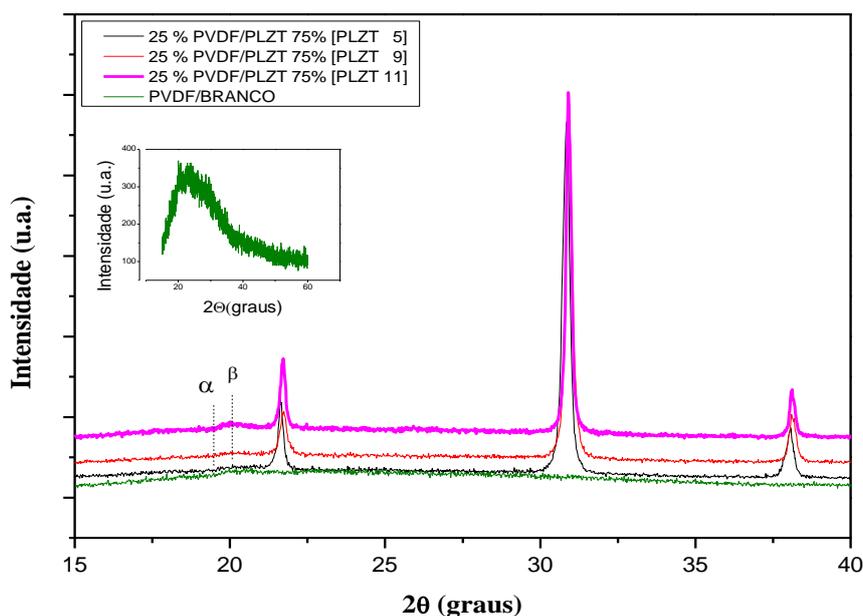


Figura 20: Perfis de difração de raios X dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

12.2-Espectroscopia de Infravermelho

Os resultados da Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR), obtidos para o material compósito, estão apresentados na Figura 21. Na Tabela 2 estão discriminadas as bandas principais da fase amorfa e das fases cristalinas do PVDF (β , α e γ), com os respectivos modos vibracionais das fases cristalinas, obtidas através das referências [59, 4, 65,66].

Tabela 2 - Modos vibracionais característicos do PVDF

<i>Banda (cm⁻¹)</i>	<i>Fase</i>	<i>Grupo e modo vibracional</i>
408	<i>A</i>	<i>Balanço (CF₂) + balanço (CH₂)</i>
431	<i>Γ</i>	<i>Balanço (CF₂) [65]</i>
444	<i>B</i>	<i>Balanço (CF₂) + balanço (CH₂)</i>
472	<i>B</i>	<i>Vibração (CF₂) (filmes orientados)</i>
488	<i>Amorfa</i>	<i>Amorfa [4]</i>
490	<i>B</i>	<i>Vibração (CF₂)</i>
511	<i>B</i>	<i>Deformação CF₂ [66]</i>
512	<i>γ</i>	<i>Deformação CH₂ [35]</i>
530	<i>α</i>	<i>Deformação CF₂ [66]</i>
600	<i>Amorfa</i>	
615	<i>α</i>	<i>Deformação CF₂ e deformação no esqueleto [66]</i>
678	-	<i>Defeitos na cadeia polimérica devido a ligações cabeça-cabeça ou cauda-cauda [66]</i>
766	<i>α</i>	<i>Deformação CF₂ e deformação no esqueleto [66]</i>
778	<i>γ</i>	<i>Balanço (CH₂) [66,67]</i>
795	<i>α</i>	<i>Balanço (CH₂) [66]</i>
812	<i>β ou γ</i>	<i>Deformação CH₂ fora do plano [4]</i>
833	<i>γ</i>	
840	<i>β ou γ</i>	<i>Balanço CH₂ [67]</i>
855	<i>α</i>	<i>Deformação CH fora do plano [66]</i>
877	<i>β</i>	<i>Balanço CH₂ [66]</i>
880	<i>Amorfa</i>	<i>[4]</i>
976	<i>α</i>	<i>Deformação CH fora do plano [66]</i>

A identificação dos picos nos espectros de infravermelho dos compósitos de PLZT 5/65/35, 9/65/35 e 11/65/35 adicionados ao PVDF, na razão 75/ 25 e cristalizados a 90° C, são apresentados Figura 21. Verifica-se que a intensidade das bandas referentes à fase ferroelétrica do PVDF, fase β , (511 e 840 cm⁻¹), são mais proeminentes que as bandas típicas da fase apolar, fase α , (976, 855, 796, 764, 614 e 532 cm⁻¹) [28,68], o que nos permite dizer que a rota de síntese adotada favorece a formação da fase ferroelétrica em todos os compósitos. O cálculo realizado segundo a

equação 19 identifica em torno de 70% de fase β em relação à fase α . Traços de PLZT podem ser identificados na região de 595 cm^{-1} , característico da deformação Ti-O [57]. Não se nota diferenças significativas nos espectros também em relação à estequiometria do PLZT utilizado.

Como visto também, não são encontradas alterações tanto das absorções típicas do PVDF quando do PLZT, o que revela que não foram formadas fases mistas entre as composições utilizadas, como desejadas.

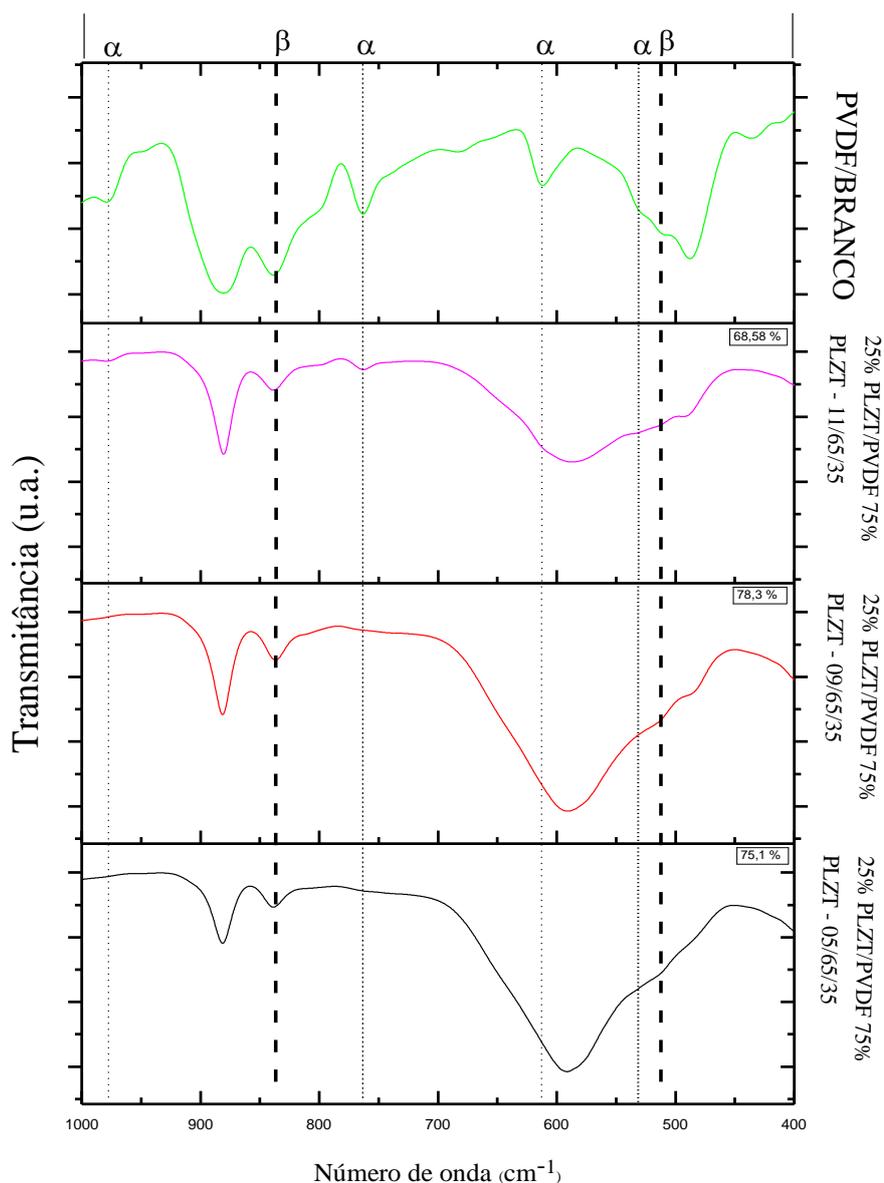


Figura 21: Espectros de infravermelho dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C , para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

12.3-Espectroscopia Dielétrica

As Figuras 23 e 23 mostram, respectivamente, a parte real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'') das amostras estudadas. Todas as composições apresentam um comportamento típico de dielétricos, como proposto por Debey [3,69].

Todos os espectros foram obtidos no intervalo de frequência de 100 Hz a 10 MHz, a temperatura ambiente. Todos os espectros medidos dos compósitos apresentam comportamentos similares de relaxamento do PLZT, no quais os valores tanto da parte real, quanto da imaginária, da permissividade descresem a medida que se adiciona Lantânio ao sistema, o que geralmente torna o material, para certas concentrações de Lantânio, com comportamento relaxor [70]. Todas as composições apresentam valores de permissividade superiores à do PVDF, o que demonstra a grande influência que a matriz cerâmica exerce nas propriedades do compósito.

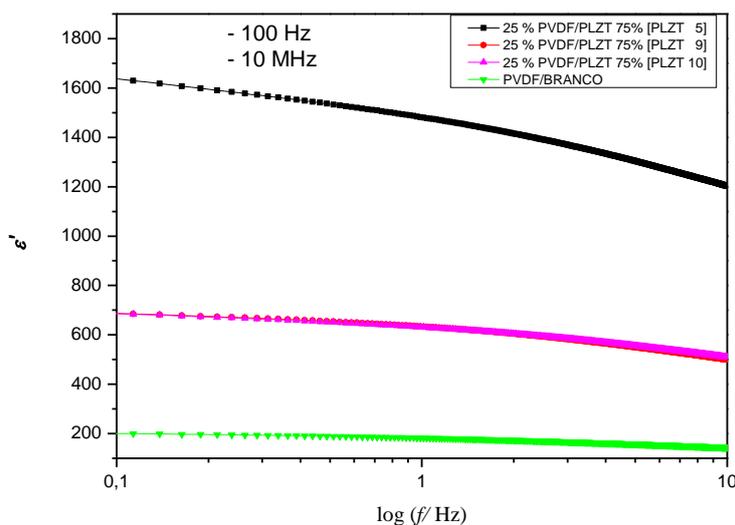


Figura 22: Parte real da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

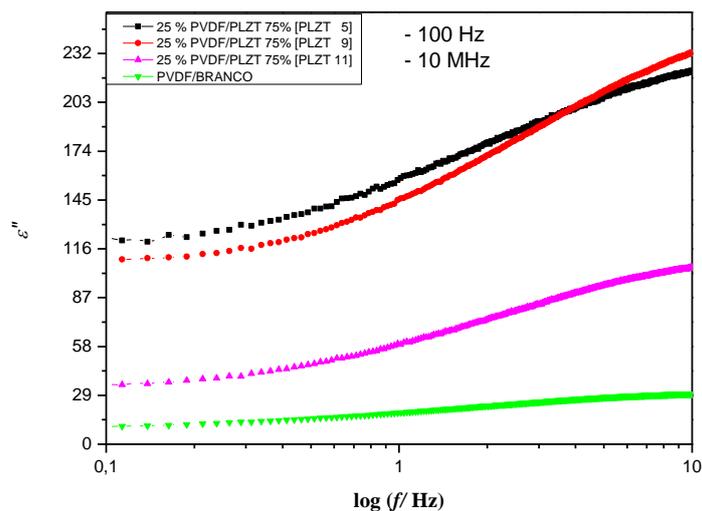


Figura 23: Parte imaginária da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

12.4-Polarização versus Campo Elétrico

As curvas da polarização em função do campo elétrico bipolar, também conhecida como histerese ferroelétrica, são apresentadas na Figura 24. Todas as medidas foram realizadas com campo máximo de 10kV/cm e 10 Hz. Os valores da polarização de saturação, quando obtida, foi praticamente iguais para todas as composições (inclusive para a amostra de PVDF puro), contudo os valores do campo coercitivo e da polarização remanescente tiveram seus valores alterados. A Figura 25 esclarece como a alteração tanto desses valores se deu em função da concentração de Lantânio usado no PLZT.

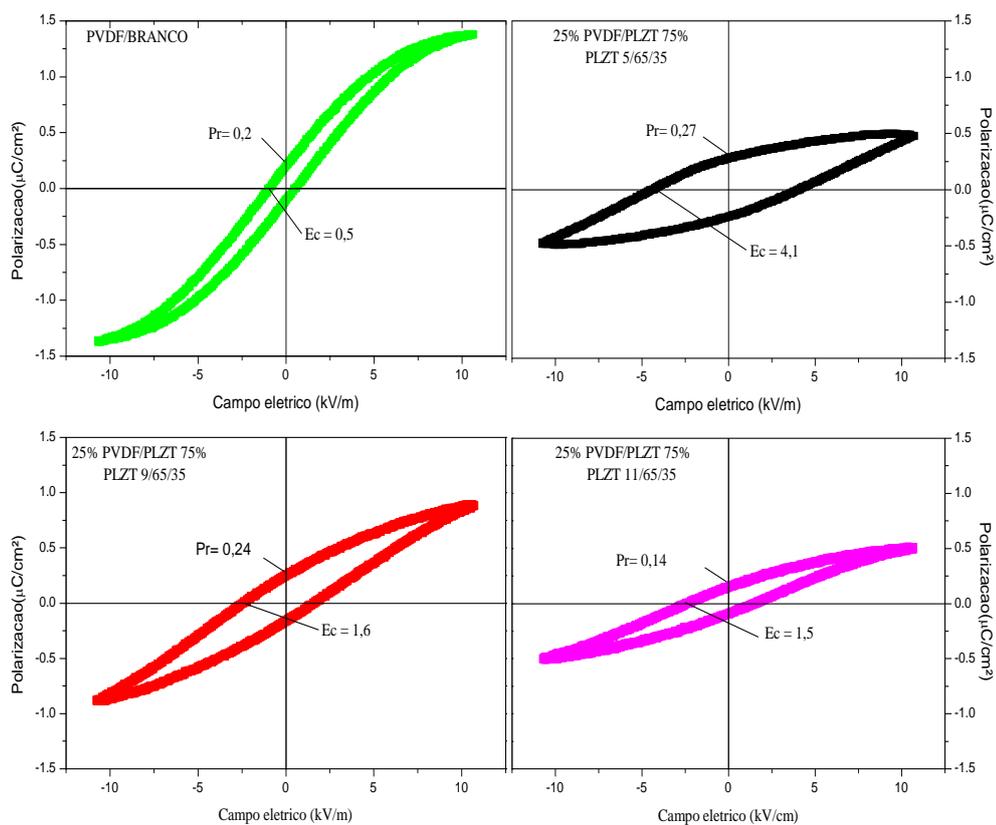


Figura 24: Curvas de histerese dos compostos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

Mais uma vez nota-se que tanto os valores de Ec e Pr dos compostos são em função da concentração de Lantânio, seguindo o comportamento similar às cerâmicas [71]. Tanto o valor de Pr e Ec são superiores aos do filme de PVDF puro, inclusive a forma da curva de histerese se altera. Conforme mostrado na Figura 25.

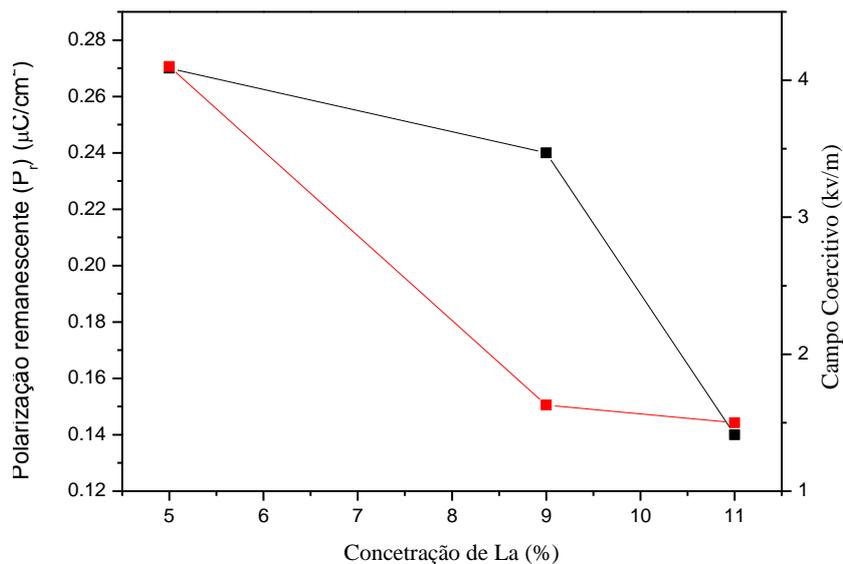


Figura 25: Valores da polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

12.5 - Condutividade DC

A Figura 26 representa a região linear para os valores de corrente e tensão elétrica DC a temperatura ambiente, utilizando o método de duas pontas [63].

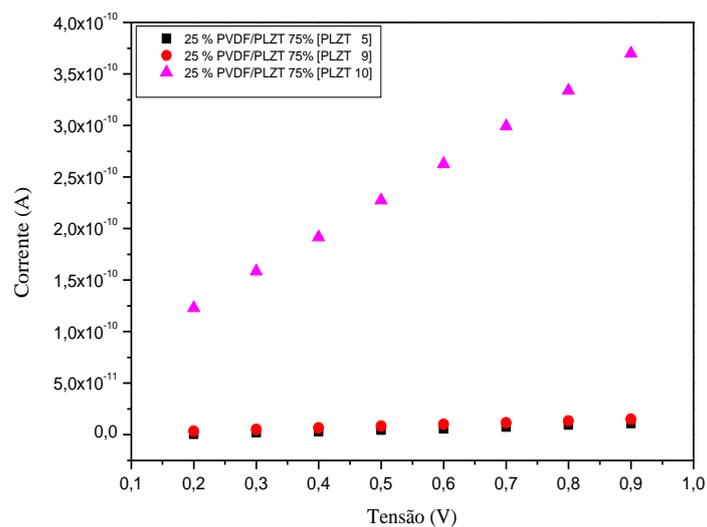


Figura 26: Perfis de Condutividade Elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90°C , para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

Nota-se que conforme o aumento da concentração de La no PLZT, e consequentemente ocorre um aumento do número de vacâncias na estrutura dessas cerâmicas, há uma queda da resistividade [72] dos compósitos. Os valores da resistividade para essas amostras são mostrados na Figura 27. O decréscimo nos valores em função da concentração de Lantânio segue o mesmo, para o sistema cerâmico PLZT [70], contudo os valores da resistividade encontrados estão muito abaixo dos encontrados na literatura para o PLZT ($1,6 \times 10^5 \Omega \cdot m$) e para o PVDF ($2 \times 10^3 \Omega \cdot m$) [73].

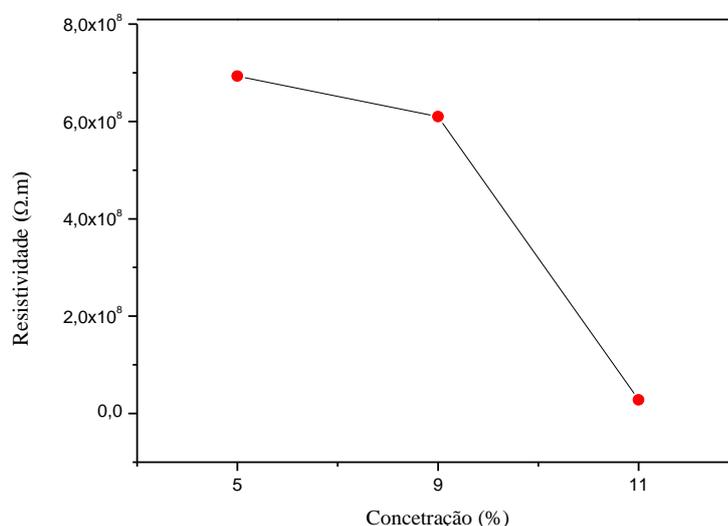


Figura 27: Valores da resistividade elétrica DC, dos compósitos a base de PVDF/PLZT, para a razão de 25% PVDF/PLZT 75% para as três composições de PLZT.

12.6–Conclusão-I

As propriedades dos compósitos à base de PVDF/PLZT para a razão 25/75 cuja concentração de lantânio da matriz cerâmica foi alteradas seguindo La/Zr/Ti igual a 5/65/35, 9/65/35 e 11/65/35), foram analisadas levando em conta fatores estruturais e elétricos.

Pela rota de síntese empregada foi possível obter filmes com concentração de fase β , ferroelétrica polar, na ordem de 70 %, mas com uma quantidade significativa de fase amorfa presente nas amostras, observada também nos perfis de difração de raios X. Tais caracterizações mostraram que não houve influências estruturais visíveis

de uma fase em relação à outra nos compósitos. Já sob o ponto de vista elétrico, todas as caracterizações mostraram que os compósitos seguem as propriedades típicas do sistema cerâmico empregado, embora com propriedades com valores superiores à do PVDF e inferiores às do PLZT.

Parte II-Em função da concentração da matriz cerâmica

Neste capítulo são analisadas as propriedades estruturais, microestruturais, dielétrica e ferroelétrica dos compósitos de PVDF/PLZT utilizando o PLZT (9/65/35) como matriz cerâmica. A razão entre as massas de PVDF e PLZT variaram entre 95/05 e 25/75. As amostras foram denominadas PVDF/PLZTX, com X sendo a concentração em massa da matriz cerâmica no compósito.

12.7-Difração de Raio X

Os perfis de difração de raios X de todas as composições de PVDF/PLTZ são mostrados na Figura 28. E uma ampliação da região dos picos de difração típica da matriz polimérica é apresentada na Figura 29 para uma melhor visualização do efeito da concentração da cerâmica na cristalização do compósito.

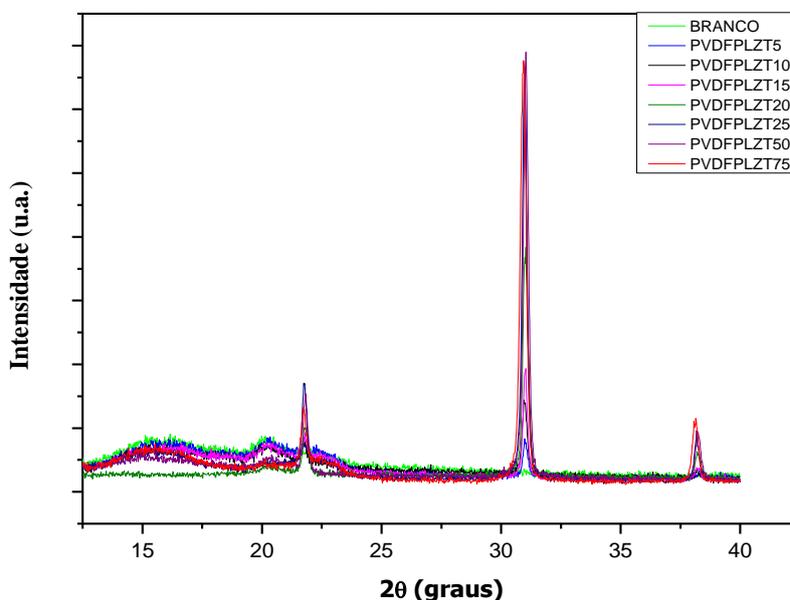


Figura 28: Perfis de difração de raios X dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

No filme de PVDF puro, chamado de PVDF branco, cristalizado a 90°C , os picos em 2θ igual a $18,4^{\circ}$ (020) e $19,9^{\circ}$ (021) da família da fase α são evidentes no perfil de difração [64]. Para essa composição, os picos característicos da fase β também podem ser observados, contudo com uma intensidade muito menor do que o esperado. O pico em 2θ igual a $20,3^{\circ}$ (110)/(200) [64], sobreposto ao halo amorfo [74] em aproximadamente $18,6^{\circ}$, indica essa a presença da fase β nos compósitos de PVDF/PLZT. Indícios mais evidentes da formação desta fase só foi confirmada pelas análises dos espectros de absorvância no infravermelho que serão apresentados na próxima seção. Esse fato deixa evidente mais uma vez a baixa cristalinidade das amostras, que as fases embora presentes no material são muito pouco cristalizadas e não puderam ser detectadas com precisão pelas medidas de difração de raios X.

Essa dificuldade de detecção das fases cristalinas nessas amostras se deve principalmente à relação sinal-ruído, que nos casos desses compósitos parecem camuflar a existência de alguns picos característicos. A proximidade das reflexões principais referentes à fase α e a fase β , com picos em $19,9^{\circ}$ e $20,3^{\circ}$, respectivamente, também contribuem para essa incerteza.

Contudo, pode se observar que na medida em que a concentração de cerâmica foi adicionada no compósito observou-se uma redução do halo amorfo do PVDF e uma redução da intensidade dos picos característicos da família da fase α . Tal tendência seguiu até a concentração de 20% em massa de cerâmica no compósito. Para concentrações superiores observou-se o ressurgimento dessas características no perfil de difração. Isso indica que uma concentração otimizada de matriz cerâmica no compósito, a qual reduz a formação da fase amorfa e prioriza a formação da fase β pode ser identificada em torno de 20% em massa de cerâmica adicionada. Os outros resultados ajudarão a compreender melhor esses efeitos.

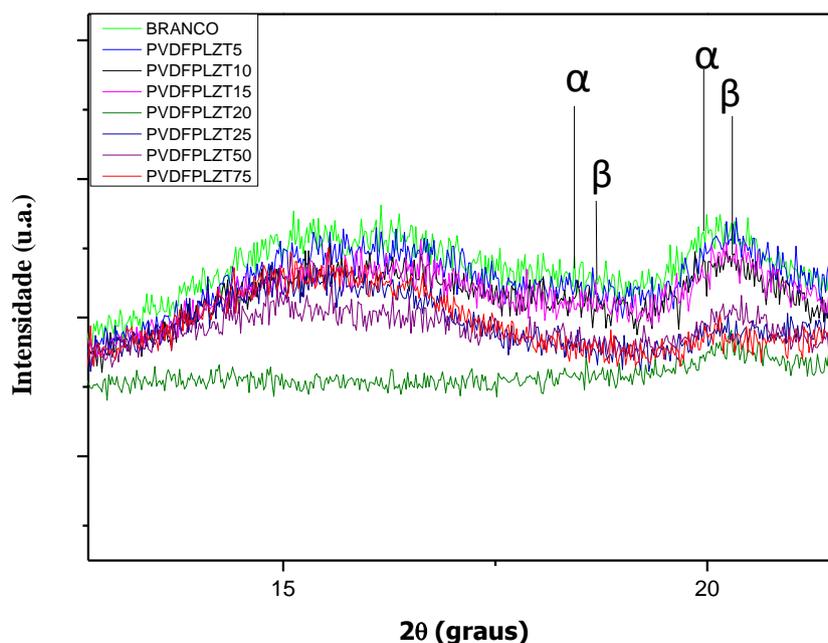


Figura 29: Perfis de difração de raios X (imagem aproximada) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

Também não se podem observar influências da fase cerâmica sobre a fase polimérica, o que resultaria no surgimento de novos picos de difração ou alargamento dos picos de difração existentes, indicando que a integridade de ambas as foi mantidas para as condições de síntese empregadas.

12.8-Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho, obtidos por transformadas de Fourier (FTIR) dos compósitos estão apresentado na Figura 30. Usando a as bandas principais da fase amorfa e das fases cristalinas do PVDF (β , α e γ), com os respectivos modos vibracionais das fases cristalinas, obtidas através das referências [59,4,65,66], descritas na tabela 2, fez-se a indexação dos picos de transmissão.

Verifica-se que a intensidade das bandas referentes à fase ferroelétrica do PVDF, fase β , (511 e 840 cm^{-1}), são mais proeminentes que as bandas típicas da fase apolar, fase α , (976 , 855 , 796 , 764 , 614 e 532 cm^{-1}) [28,68], o que nos permite dizer que a rota de síntese favorece a formação da fase ferroelétrica em todos os compósitos. As outras fases típicas do PVDF não podem ser identificadas claramente nos espectros, o que indica uma baixa concentração delas.

Pelas bandas de espectroscopia do infravermelho é possível identificar uma absorção referente à fase amorfa do material, picos na região (488 e 880 cm^{-1}), que algumas vezes são até mais intensas que os picos referentes às fases cristalinas do PVDF, colaborando para o que foi encontrado sobre a cristalinidade na seção anterior. Porém, traços de PLZT podem ser identificados na região de 595 cm^{-1} , característico da deformação Ti-O [57]. Não são encontradas alterações tanto das absorções típicas do PVDF quando do PLZT, o que revela que não foram formadas fases mistas entre as composições utilizadas, como desejadas.

O cálculo realizado segundo a equação 18 mostra que a máxima concentração relativa de fase β é em torno de 93%. Os valores para todas as composições estão apresentados na Figura 31. Para essa rota de síntese empregada, observa-se que o máximo de fase ferroelétrica da matriz polimérica é encontrado para concentrações de cerâmica em torno de 5 a 25%. Para baixas concentrações a fração da fase β se assemelha ao PVDF sem dopante e para grandes concentrações de PLZT há uma queda da concentração de fase β , devido, a redução da porosidade com o aumento na concentração da cerâmica no compósito, este decréscimo na porosidade obviamente ocorre em virtude do preenchimento dos poros pela cerâmica, mas também é possível que a presença da cerâmica na matriz polimérica contribua para uma redução extrínseca na porosidade.

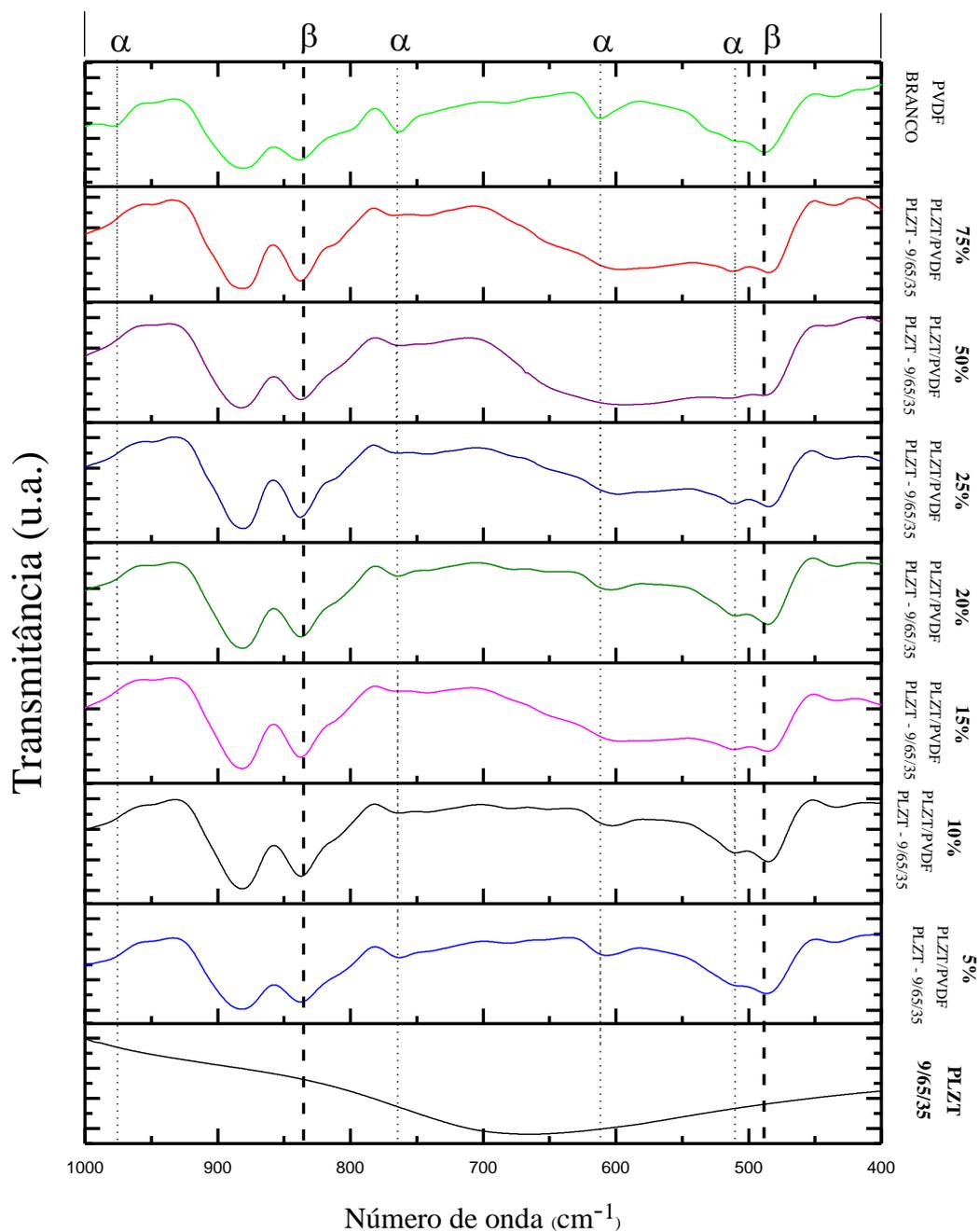


Figura 30: Espectros de infravermelho dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90°C , para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

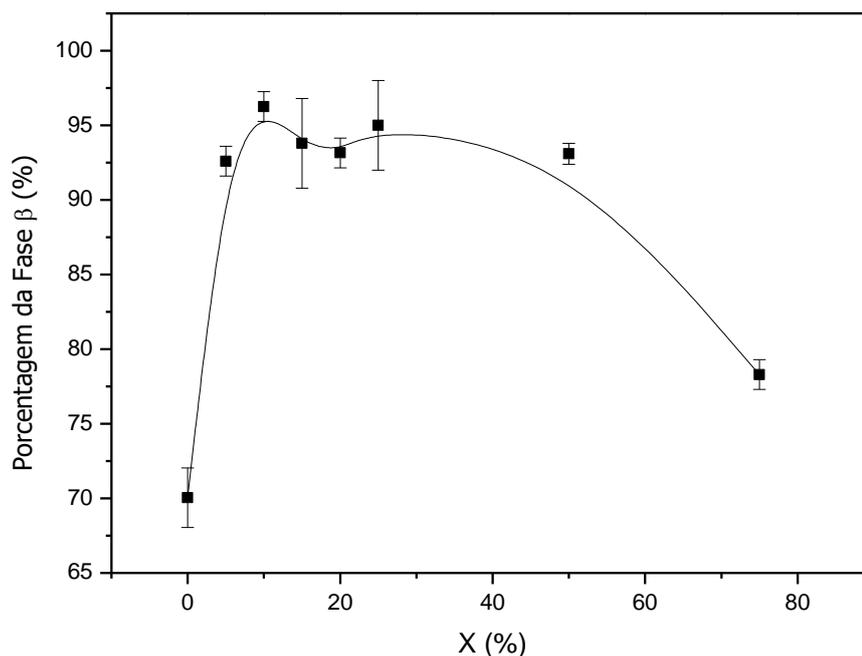


Figura 31: Porcentagem relativa de fase β (%) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90°C , para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

12.9-Espectroscopia Dielétrica.

As Figuras 32 e 33 mostram o comportamento, respectivamente, da parte real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'') das amostras estudadas. Todas as composições apresentam um comportamento típico de dielétricos, como proposto por Debye [3,27]. Todos os espectros foram obtidos no intervalo de frequência de 100 Hz a 10 MHz, a temperatura ambiente. Todos os espectros apresentam comportamentos similares de relaxamento do PLZT, no quais os valores tanto da parte real, quanto da imaginária, da permissividade descresem à medida que se adiciona massa cerâmica ao sistema.

Todas as composições apresentam valores de permissividade superiores à do PVDF, o que demonstra a grande influência que a matriz cerâmica exerce nas propriedades dos compósitos, por outro lado, o valor máximo obtido ainda é menor do que obtido para cerâmica PLZT puro ($\epsilon = 810$)[24].

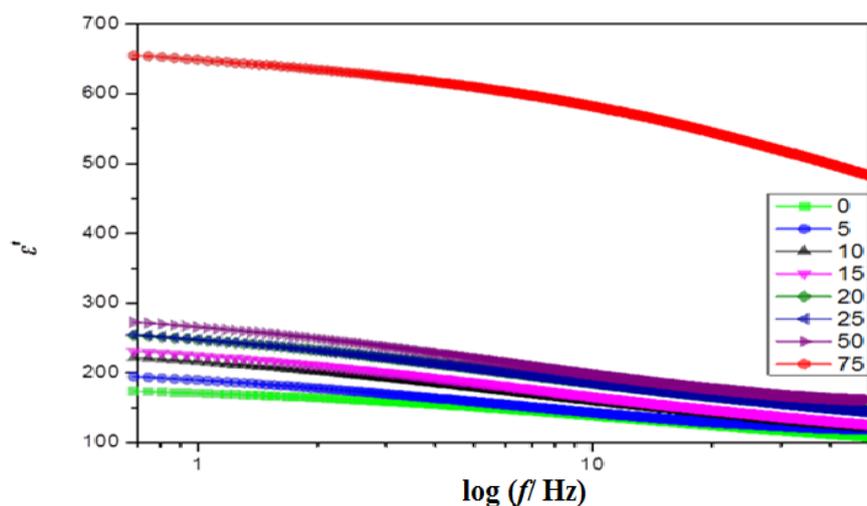


Figura 32: Parte real da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90°C , para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

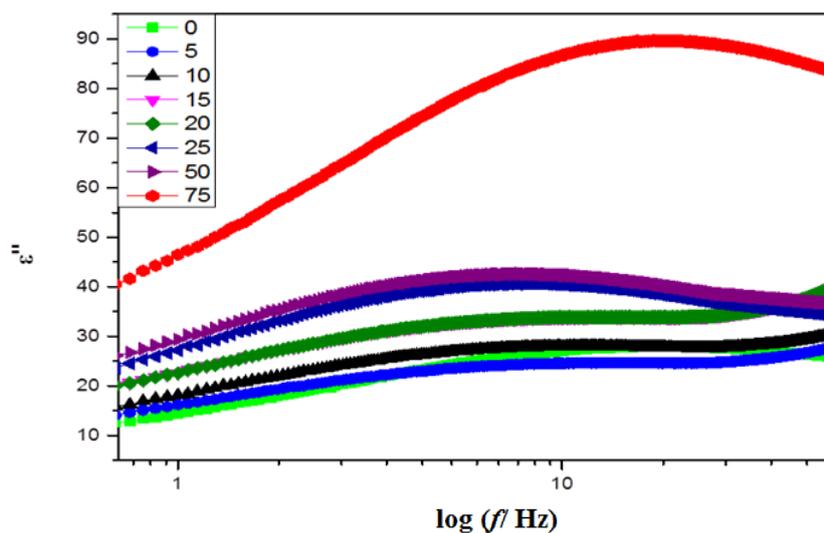


Figura 33: Parte imaginária da permissividade elétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90°C , para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

Pode concluir-se que a principal influência sobre o valor da constante dielétrica dos compósitos é devido à inclusão da cerâmica. Por outro lado, observou-se que as fases cristalinas do PVDF não apresentam influências significativas nos mecanismos de relaxação dielétrica.

12.10-Polarização versus Campo Elétrico

As curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) obtidas com um campo elétrico bipolar de 350 KV/cm e 10 Hz são apresentadas na Figura 34.

Embora, aparentemente não se tenha atingido a polarização de saturação para esses materiais, campos elétricos mais intensos não puderam ser aplicados devido à ruptura dielétrica das amostras, possivelmente em virtude da alta porosidade destes. Os valores da polarização remanescente (P_r), da polarização de saturação (P_s) e do campo coercitivo, obtidos através das curvas de histerese ferroelétrica, de todas as composições estudadas estão descritos na Tabela 3. Esses valores em função da concentração em massa da cerâmica nos compósitos são apresentados na Figura 36.

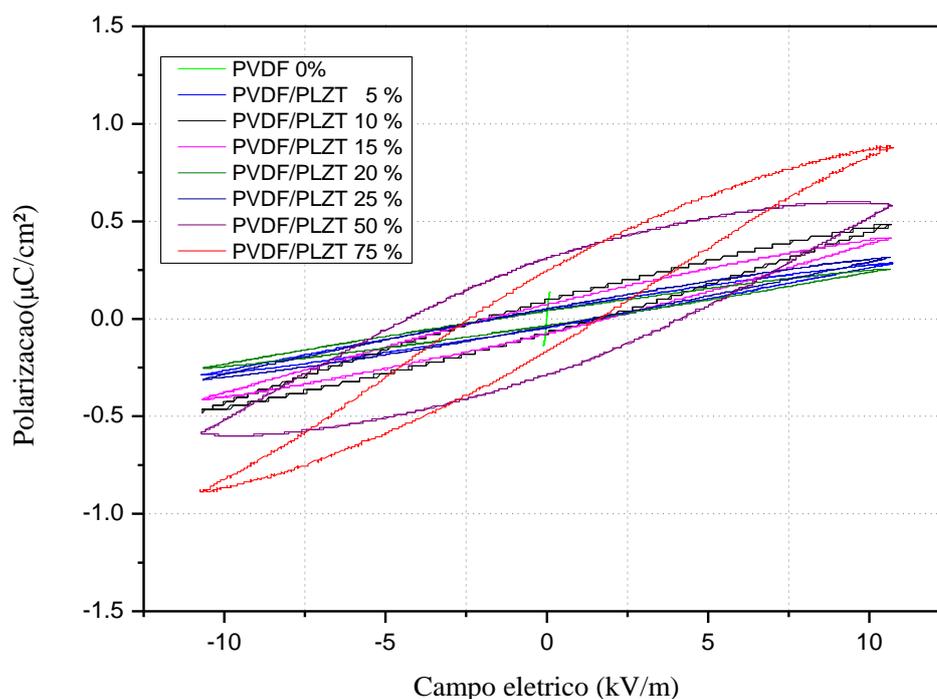


Figura 34: Curvas de histerese ferroelétrica dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

Tabela 3: Valores da polarização remanescente (Pr), saturação (Ps) e campo coercitivo (Ec) dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

(%)	<i>Pr</i> ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	<i>Ps</i> ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	<i>Ec</i> (kV/cm)
0	0,02	1,37	0,57
5	0,04	2,81	1,6
10	0,09	4,83	1,58
15	0,07	4,13	1,85
20	0,04	2,53	1,36
25	0,05	3,14	1,39
50	0,31	5,79	4,15
75	0,24	8,77	1,62

Na caracterização ferroelétrica, os parâmetros analisados tem seu comportamento definido de acordo com o modo do alojamento dos grãos cerâmicos na matriz polimérica [57], vale ressaltar que os valores descritos dependem de uma série de parâmetros, como fração de fase β , grau de cristalinidade da matriz polimérica, porosidade e concentração da cerâmica, cada qual com o seu peso.

Entre 5 e 15 % de massa de cerâmica de PLZT adicionado ao compósitos observa-se um aumento em torno 50% em relação aos valores de Pr (indo de 0,04 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ e foi para 0,09 $\mu\text{C}/\text{m}^2$). Acompanhando a tendência de aumento da concentração da fase ferroelétrica do polímero como visto na Figura 35.

A partir de 15% em massa há uma redução dos valores de Pr até a concentração de 50% em massa. Contudo, os mecanismos que regem essa redução ainda necessitam ser estudados. Para concentrações superiores a 50% há um aumento significativo dos valores de Pr em relação às outras composições típicas do compósito com altas concentrações de cerâmica como visto na Parte I dos resultados e discussões. Os valores de Ps e Ec seguem praticamente as mesmas tendências do valores de Pr.

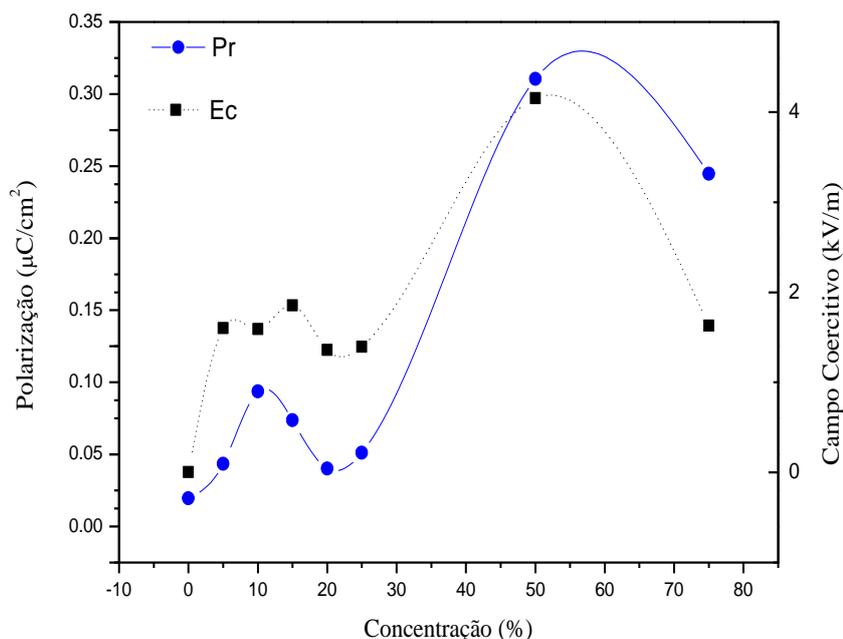


Figura 35: Curva da polarização remanescente (Pr), saturação (Ps) e campo coercitivo (Ec) dos compostos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

12.11-Imagens por microscopia

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura no modo de eletros secundários (SEI) são apresentadas na Figura 36. Todas as imagens apresentam a mesma magnificação. É verificado que a morfologia da formação de poros possui uma tendência de redução a medida que se adiciona matriz cerâmica nos compostos, de modo que acima dos 10% de massa já não se observa mais porosidade no material. Acredita-se que a ocupação da matriz cerâmica no composto se dá preferencialmente nas regiões porosas, de modo que a partir de uma concentração mínima, que nesse caso é 10%, há uma ocupação total dos poros do composto.

À medida que os poros vão sendo ocupados, observa-se nas outras caracterizações um aumento da concentração de fase β seguido de um aumento dos valores de polarização do material. Ou seja, a ocupação das porosidades pela matriz cerâmica estabiliza a formação de uma fase ferroelétrica nos filmes.

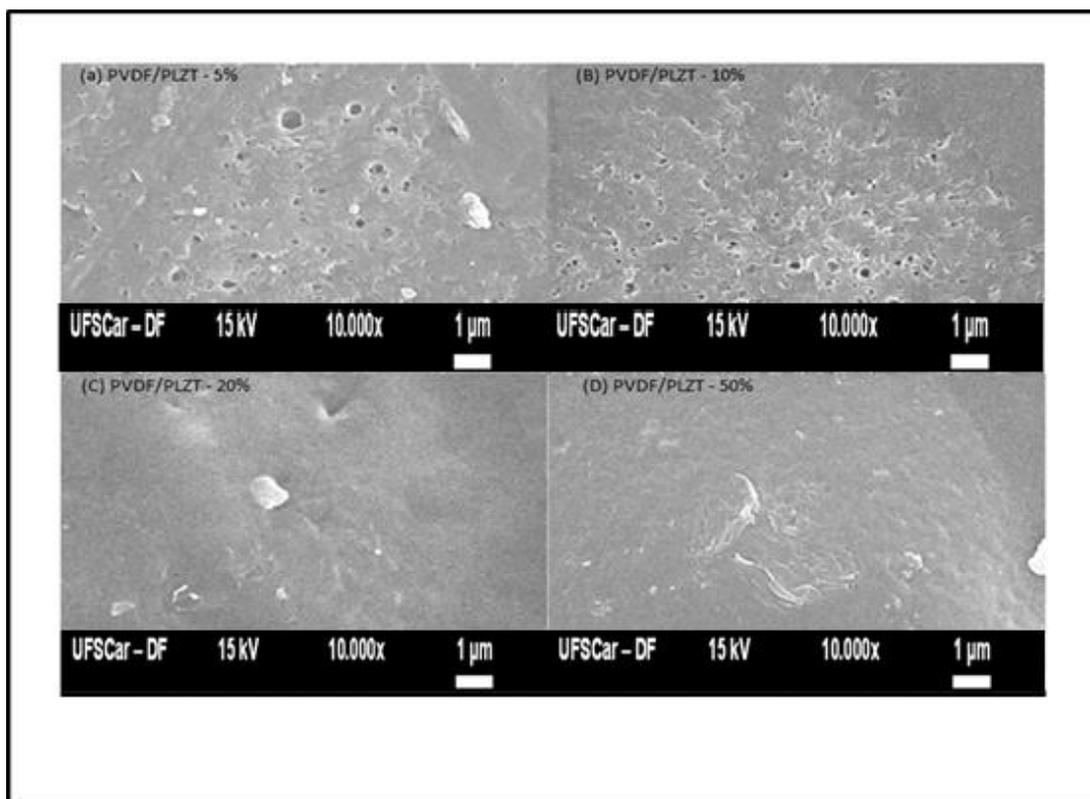


Figura 36: Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

A Figura 37 mostra as micrografias obtidas pelo microscópio ótico na função de transmissão. Todas as imagens possuem a mesma magnificação. Identificou-se a matriz cerâmica como sendo a fração mais escura das imagens e a matriz polimérica como sendo a mais clara. Com auxílio do software Image Pro Plus (versão 6.0), foi possível encontrar a relação de concentração da cerâmica nos filmes poliméricos por meio da análise da área ocupada por cada uma das fases, como mostrado na Figura 39.

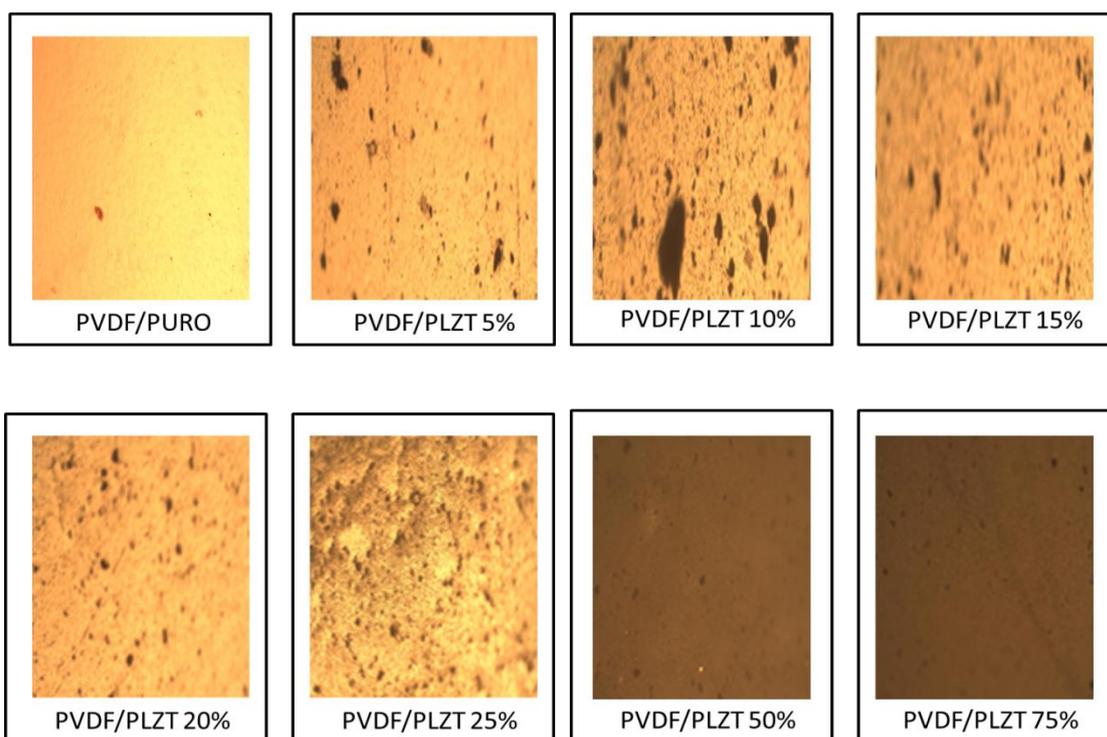


Figura 37: Micrografias dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

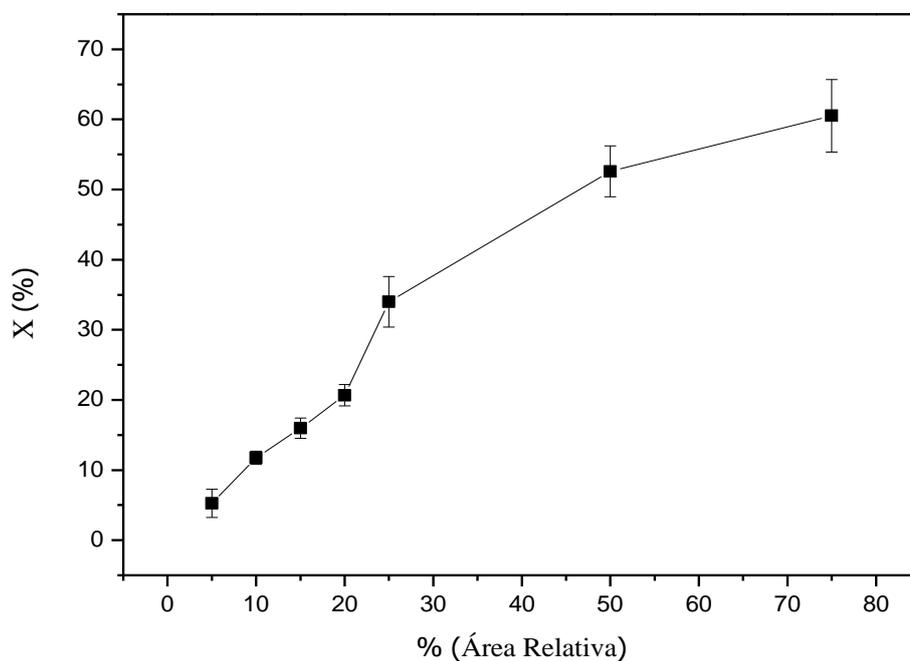


Figura 38: Porcentagem da Área relativa dos compósitos a base de PVDF/PLZT cristalizados a 90° C, para as composições de 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 75% em massa de PLZT (9/65/35).

Fica evidente que a concentração de área ocupada pela matriz cerâmica aumenta à medida que se aumenta a sua concentração em massa. Contudo, como visto na Figura 36, até uma concentração de 10% em massa há uma porosidade também presente na amostra.

Acredita-se que a partir dessa concentração os grão cerâmicos ocupam os interstícios das esferulitos da matriz cerâmica, forçando uma distorção microestrutural dos mesmos [57]. Tal mecanismo é o responsável pela redução dos valores relativos de fase β no material, com visto na Figura 31.

12.12– Conclusão-II

No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos de PVDF dopados com PLZT (9/65/35) cristalizados a 90 °C, a fim de obter filmes flexíveis e estudar as condições sob o ponto de vista das propriedades estruturais, microestruturais, dielétrica e ferroelétrica.

A inclusão do material cerâmico na matriz polimérica influenciou na formação da fase cristalina e nas propriedades elétricas para os compósitos, já para o polímero PVDF puro, apenas a temperatura do processamento do material determina a sua fase. Como foi mostrado através do perfil de DRX, que as frações em massa acima de 10% em cerâmica o polímero não cristaliza em uma estrutura esferulítica, desde que o crescimento do cristal é impedido pelo modo de alojamento e enchimento das partículas de cerâmica PLZT, na matriz polimérica.

Nos compósitos, com a caracterização do FTIR foram destacados separadamente tanto as fases α como também a β , através da quantificação da fase β presente nos compósitos, observou-se que quando a cerâmica encontra-se preferencialmente incorporada na matriz polimérica, foi observado o aumento significativo na fração da fase β , atingindo, entretanto, uma estabilidade em torno de 10% em massa de cerâmica adicionada, provavelmente em virtude de um desarranjo cristalino provocado pela incorporação da cerâmica no interior do material.

Os valores de P_r e ϵ' das caracterizações elétricas, dependem de uma série de parâmetros, como grau de cristalinidade da matriz polimérica, concentração da fase dispersa (cerâmica) e modo de alojamento da cerâmica, porosidade e fração de fase β cada qual com o seu perfil. O modo de alojamento das partículas cerâmicas na matriz

polimérica nos compósitos exerce, também, considerável influência nos valores Pr e ε' , sendo que o alojamento da cerâmica nos poros proporciona maiores valores de Pr e ε' em relação à incorporação da cerâmica na matriz polimérica.

Com as imagens de MEV e MO, observou-se a que a fase dispersa (cerâmica) encontra-se preferencialmente alojada nos poros da matriz polimérica, observa-se que o aumento na concentração de cerâmica não altera os valores da fração de fase β , e que proporciona ainda sim a fase β que é bem significativa.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Estudos sobre as influências que o tamanho de grão das cerâmicas e a porosidades, pode exercer nas propriedades dos compósitos.

Novos métodos de obtenção de filmes por estiramentos uniaxialmente e/ou moldados por prensagem a fim de se verificar a otimização das propriedades elétricas em virtude da orientação das cadeias poliméricas e redução de poros.

Produção Científica

1. SUBMISSION REMINDER: Ceramic Transactions proceedings from MS&T'14 -2015. Influences of the ceramic matrix in the properties of ferroelectric composites based on PVDF polymers.
Figueiredo, D.U., Botero, E. R., GARCIA, E. A., EIRAS, J.A.
2. II International Workshop on Advances in Multifunctional Multiferroic Materials and Their Applications & International Network for Advanced and Multifunctional Materials Annual Meeting Maringá-PR, Brazil, July 30th – August 1st Department of Physics - State University of Maringá – 2015.
3. SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)(PB,LA)(ZR,TI)₀₃ . Trabalho apresentado na forma de pôster SBQ/MS-2015.
(Figueiredo, D.U., Botero, E. R., GARCIA, E. A., EIRAS, J.A.)
4. SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)(PB,LA)(ZR,TI)₀₃ . Trabalho apresentado oralmente na sessão coordenada durante o evento SBQ/MS-2015.

RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Polymers. Science, v. 220, n. 4602, p. 1115-1121, 1983., Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: North-Holand, 1991.
2. NALWA, H. S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.
3. WASER, R.; BÖTTGER, U.; TIEDKE, S. **Polar Oxides Properties, Characterization and imaging**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
4. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, JR., R. **Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 3, p. 183-189, 2009.
5. GREGORIO, JR., R.; BORGES, D. S. **Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)**. **Polymer**, v. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.
6. Sharma T, Je S S, Gill B and Zhang J X 2012 **Sensors Actuators A** 177 87.
7. FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKUDA, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylide Fluoride Under High Electric Field. **Journas of Applied Physics**, v. 51, n. 2, p. 1135-1142, 1980.
8. FUKADA, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. **IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society**, v. 47, n. 6, p. 1277-1290, 2000.
9. XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: North-Holand, 1991.
10. HAERTLING, G. H. **Electronic Ceramics: Properties, Devices, and Applications**. New York: Marcel Dekker, INC, 1988.

11. HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ cerroelectric ceramics for electro-optic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1971.
12. HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Recent Improvements in the optical and electro-optical properties of PLZT ceramics. **Ferroelectrics**, v. 3, p. 269-280, 1972.
13. SENCADAS, V.; GREGORIO, R.; LANCEROS-MÉNDEZ. α to β Phase Transformation and Microestructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch. **J Macromol Sci B Phys**, v. 48, n. 3, p. 514-525, 2009.
14. UCHINO, K. *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, 2000.
15. E. B. Mano, **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo (Brasil): Edgard Blucher Ltda, 1991.
16. H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (7), 975 (1969).
17. J. G. Bergman, J. K. McFee e G. R. Crane, **Appl. Phys. Lett.** 18, 203 (1971).
18. K. Nakamura e Y. Wada, **J. Polym. Sci. A-2** 9, 161 (1971).
19. NALWA, H. S. (1991) – “Recent Developments in Ferroelectric Polymers”, *Journal of Macromolecular Science –Part C: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 31(4):341–432.
20. LOVINGER, A. J. **Ferroelectric Polymers**. *Science*, v. 220, n. 4602, p. 1115-1121, 1983.
21. CAPITÃO, R. C. & GREGÓRIO Jr., R. (2000) – “Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(vinylidene fluoride)”, **Journal of Material Science**, Vol 35 (2):299-306.
22. ROBINSON, A. L. Flexible PVF₂ Film: An Exceptional Polymer for Transducers. **Science**, v. 200, n. 23, p. 1371-1374, 1978.

23. DAVIES, G. T.; BROADHURST, M. G.; MCKINNEY, J. E. & COLLINS R. E (1978) – “Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride – A model”, **Journal of Applied Physics**, Vol 49(10):4992-4997.
24. OLIVEIRA, J. TERMODINÂMICA. SÃO PAULO: LIVRARIA DA FÍSICA, 2005.
25. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, JR., R. **Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 183-189, 2009.
26. HEYMANS, N. & EL MOHAJIR, B. E. (2001) – “Changes in Structural and Mechanical Behaviour of PVDF with Processing and Thermomechanical Treatments. 1. Change in Structure”, **Polymer**, 42(13):5661–5667.
27. LOVINGER, A. J. (1982) Developments in crystalline polymers. **Applied Science Publishers Ltd.**, p. 196-273, 1982.
28. CESTARI, M. & GREGÓRIO Jr., R. (1994) – “Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)”, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Vol 32 (5):859-870.
29. HUANG, C.; ZHANG, Q. M.; XIA, F & SU, J (2004) “**Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential and Challenges**” Edited by Yoseph Bar-Cohen (SPIE – The International Society for Optical Engineering).
30. WENGER, M. P.; BLANAS, P.; SHUFORD, R. J. & DAS-GUPTA, D. K.(1996, January). “**Acoustic Emission Signal Detection by Ceramic/polymer Composite Piezoelectric Embedded in Glass-epoxy Laminates**”. Communication presented in 4th International Conference on **Polymer Characterization**, Univ. of North Texas, Denton (USA).
31. A.L. Kholkin,* N.A. Pertsev, and A.V. Goltsev, Piezoelectricity and Crystal Symmetry, et al., 2002.

32. BOTERO, E. R. **Regras de Ocupação e Influência de Dopantes Trivalentes em Matrizes Cerâmicas Transparentes de PLZT 9/65/35**. 2010 Tese (Física). Departamento de Física-UFSCAR. São Carlos-SP.
33. VALASEK, J. **Physics Review**, v. 17, p. 475, 1921.
34. HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics Materials and Applications**, London: Chapman & Hall, 1955.
35. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
36. LEWIS T. J. **The Piezoelectric Effect**. In: **Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)**, p. 717-720, Nashville, 2005.
37. LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Clarendon Press Oxford, p. 87-89, 1977.
38. HAERTLING, G. H. **Ferroelectric Ceramics: History and Technology**. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
39. DEVONSHIRE, A. **Theory of barium titanate**. **Philosophical Magazine**, v. 40, p. 1040-1063, 1949.
40. EIRAS, J. A. **Materiais Piezoelétricos. Sensores Teoria e Aplicação**, p.05-38 eiras@df.ufscar.br.
41. ZAMBRADO, M. V.; PEREIRA, A. H. A. Apostila 1 Do curso: **Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento**. ATCP do Brasil, 2004.
42. JAFFE, B.; COOK JR, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London: Academic Press, p.317, 1971.
43. FREITAS, V. F. **O composto BiFeO3-PbTiO3 dopado com La: Relações propriedade/estrutura**. Universidade Estadual de Maringá. 2011.

44. AZEVEDO, L. M. S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio metálico.** Instituto Militar de Engenharia. 2010. Dissertação de Mestrado.
45. JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals.** New York: Dover Publications, p.402, 1993.
46. UCHINO, K. **Ferroelectric Devices.** New York: Marcel Dekker, 2000.
47. CALLISTER, J. W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
48. ZAMBRANO, M. V.; PEREIRA, A. H. A. Apostila 2 da fase 1 do curso: **Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento.** São Carlos: ATCP do Brasil, 2004.
49. KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes.** San Diego, California: Elsevier Academic Press, 2004.
50. FAVARIM, H. R. **Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$.** Universidade de São Paulo. 2010. Tese de Doutorado.
51. SANTOS, I. A. **Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze.** Universidade Federal de São Carlos. 2001. Tese de Doutorado.
52. ZAMPIERE, R. B. **Propriedades ferróicas de soluções sólidas $NaNbO_3 - BaTiO_3$.** Universidade Estadual de Maringá. 2012. Tese de Doutorado.
53. GUIMARÃES NETO, J. M. **Transições de fase e efeitos de polarização elétrica em copolímeros de (VDF/TrFE).** Universidade de São Paulo. 1991. Tese de Doutorado.
54. NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P. & CROSS, L. E. (1978) – “Connectivity and Piezoelectric - Pyroelectric Composites”, **Materials Research Bulletin**,

Vol 13:525–536.

55. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
56. R. Gregório de Matos Jr, M. Cestari, FE Bernardino **Journal of Materials Science**, 31 (1996), pp. 2925-2930.
57. G. R. Salmazzo Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoretode vinilideno)/ (Pb_{0,91}La_{0,09})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O₃. **Cerâmica** 60 (2014) 83-87.
58. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. **Polymer Testing**, v. 22, p. 699-704, 2003.
59. BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A Reexamination of the Crystal Structure of Phase II of Poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 14, p. 40-46, 1981.
60. EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, p. 19-42,1979.
61. STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
62. C. B. Sawyer, C. H. Tower, **Phys. Rev.** 35 (1930) 269.
63. GIROTTO, Emerson M. and SANTOS, Ivair A.. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quím. Nova**. 2002, vol.25, n.4, pp. 639-647.

64. PREST Jr, W.M. ELUCA. D.J. - "The Morphology and Thermal Response of High-Temperature-Crystallized Poly (vinylidene fluoride)", **J. Appl. Phys**, 46 (1 O), p. 4136-43 (1975).
65. TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. Vibrational Spectra and Disorder-Order **Transition of Poly(vinylidene fluoride) Form III. Macromolecules**, v. 14, n. 6, p. 1757-1764, 1981.
66. BORMASHENKI, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing**, v. 23, p. 791-796, 2004.
67. BOCCACCIO, T. et al. Characterization of PVDF Membranes by Vibrational Spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 315-323, 2002.
68. SHIGEYOSHI, O.; TDADAO, K. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, v. 32, p. p. 1-11, 1981.
69. BINDER, K.; YOUNG, A. P. Spin Glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. **Reviews of Modern Physics**, v. 58, n. 4, p. 801-876, 1986.
70. L. M. Levinson, Electronic ceramics- properties, devices D, Kiselev. **Piezoresponse Force Microscopy of Ferroelectric**. Universidade de Aveiro 2010 Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro.
71. Garcia, D. **Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO₃) Dopados com La, Sr, Nb e Mn: preparação e Caracterização**. Universidade Federal de São Carlos – 1989.
72. CAMPOS, João Sinésio de Carvalho; SANTARINE, Gerson Antônio. Medidor de energia para laser pulsado. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v. 22, p. 93-100, 1997 .
73. DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 1678–1688, 2006.