

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

GUSTAVO RUIVO SALMAZZO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ E POLI (FLUORETO DE
VINILIDENO)/BaTiO₃**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

DOURADOS-MS
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS À BASE DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ E POLI (FLUORETO DE
VINILIDENO)/BaTiO₃**

Mestrando

Gustavo Ruivo Salmazzo

Orientador

Eriton Rodrigo Botero

Co-orientador

Evaristo Alexandre Falcão

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

DOURADOS-MS

2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD

547 Salmazzo, Gustavo Ruivo.
S171s Síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos à base de poli (fluoreto de vinilideno)/(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ e poli (fluoreto de vinilideno)/BaTiO₃ / Gustavo Ruivo Salmazzo – Dourados-MS : UFGD, 2013.
91 f.

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero.
Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Materiais compósitos. 2. Cerâmicas ferroelétricas.
3. Polímeros. I. Título.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e Caracterização de Compósitos Ferroelétricos à Base de Poli (fluoreto de vinilideno)/(Pb, La)(Zr, Ti)O₃ e Poli (fluoreto de vinilideno)/BaTiO₃", de autoria de Gustavo Ruivo Salmazzo, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Eriton Rodrigo Botero

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

Seila Rojas de Souza

Prof^a. Dr^a. Seila Rojas de Souza
Membro Examinador (UFGD)

Margaréte Soares da Silva

Prof^a. Dr^a. Margaréte Soares da Silva
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 26 de março de 2013

Aos Meus Pais,
Mauro e Eliane

AGRADECIMENTOS

A Deus por esta oportunidade.

A minha família, em especial aos meus pais, Mauro e Eliane, e ao meu irmão, Leonardo, por todo o amor e incentivo dado durante todas as etapas de minha vida.

Ao professor Eriton Rodrigo Botero, pela amizade, paciência, predisposição e orientação. Pelo seu exemplo como profissional e pessoa, o qual eu tenho grande estima e respeito.

Ao professor Evaristo Alexandre Falcão, pela amizade, ensinamentos e incentivo ao longo deste trabalho.

Aos professores e amigos de grupo, Anderson R. L. Caires, José Ezequiel de Souza, Seila Rojas de Souza, por todo conhecimento compartilhado nas disciplinas e em laboratório.

A todos os professores do programa, em especial a professora Adriana Evaristo de Carvalho.

Aos técnicos, Joelson, Marcos, Wesley e em especial ao Willian, pela amizade e auxílio na execução de vários experimentos.

Aos amigos de laboratório, André, Carlise, Cássia, Douglas, Erica, Eric, Fernando, Haroldo, Ivan, Keila, Lais, Márcio, Thiago, Vicenti, em especial ao Jonatan e Keurison.

Aos amigos de São Paulo, André, Flávia, Flávio, Natália e Picon e em especial ao Fábio, por todo auxílio e paciência durante a execução de trabalhos no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr). A professora Ducinei Garcia e ao professor José Antônio Eiras, pela oportunidade e hospitalidade.

Aos grupos de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos e de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP) pelas amostras de PVDF e medidas de difração de raios X.

A todos os professores da minha graduação, em especial a professora Claudia Andrea Lima Cardoso.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

“O único homem que está isento de erros é aquele que não arrisca acertar”

Albert Einsten

RESUMO

O Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero ferroelétrico que vem sendo intensamente estudado desde a descoberta de suas propriedades piezoelétricas no final da década de 60. Apesar de este polímero apresentar os maiores coeficientes piezo e piroelétrico dentre os polímeros ferroelétricos, os baixos valores desses coeficientes em relação os demais materiais ferroelétricos, tanto na forma monocristalina quanto policristalina, restringem, em parte, suas aplicações. Cerâmicas ferroelétricas de titanato de bário (BT) e titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), por sua vez, apresentam alta constante dielétrica e polarização remanescente, o que garante uma vasta aplicação em capacitores e dispositivos de memória. Contudo, é a baixa resistência mecânica destes materiais que limita suas aplicações. Desta forma, verifica-se que materiais convencionais, como cerâmicas e polímeros, em muitos casos não atendem todas as necessidades requeridas de determinadas aplicações. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais compósitos ferroelétricos envolvendo cerâmicas e polímeros tem se tornado uma alternativa para contornar tais limitações.

Com o objetivo de conjugar as propriedades piezo, piro e ferroelétrica das cerâmicas BT e PLZT com as propriedades mecânicas e elétricas do polímero PVDF, este trabalho propõe a síntese de compósitos ferroelétricos na forma de filmes, com potencial para aplicações em sensores, atuadores e transdutores, carregando as propriedades dessas duas classes de materiais.

Os filmes de PVDF foram preparados a partir da dissolução do polímero em dimetilformamida e posterior tratamento térmico, em diferentes temperaturas, para remoção do solvente e cristalização do polímero. Para o preparo dos compósitos fez-se a dispersão da cerâmica na solução que continha o polímero dissolvido.

Nos filmes de PVDF, verificou-se que o aumento da temperatura de cristalização resulta em filmes com menor porosidade e maior cristalinidade, mas, no entanto, com menor fração de fase β (fase ferroelétrica e desejada nesse trabalho para esse material). Enquanto que baixas temperaturas de cristalização resultaram em filmes porosos e com baixo grau de cristalinidade, mas com valores elevados de fração de fase β .

Para os compósitos, verificou-se a existência de dois modos de alojamento das partículas cerâmicas na matriz polimérica. Em um caso as partículas cerâmicas estão preferencialmente incorporadas na matriz polimérica e no outro esse alojamento ocorre preferencialmente nos poros da matriz polimérica. Verificou-se que as propriedades cristalinas da fase matriz e elétricas dos compósitos tem grande dependência com o modo de alojamento das partículas cerâmicas no polímero. Sendo assim, uma nova forma de visualização das características desses materiais deve ser levada em consideração, e as propriedades, por sua vez, passaram a ser descritas não somente em termos da proporção de cerâmica/polímero, mas também em função do modo de acomodação dessas fases.

ABSTRACT

The poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is a ferroelectric polymer that has been intensively studied since the discovery of their piezoelectric properties in the late 60s. Despite this polymer exhibit higher piezo and pyroelectric coefficients among all polymers, the low values of their coefficients over the other ferroelectric materials, even single-crystals or poly-crystals, limit their applications. Ferroelectric ceramics of barium titanate (BT) and lanthanum modified lead zirconate titanate (PLZT) have higher dielectric constant and spontaneous polarization, which ensures a wide application in capacitors and memory devices. However, low mechanical strength of these materials limits their applications. Thus, it appears that conventional materials such as ceramics and polymers in many cases do not meet the requirements for specific applications. In this context, development of composite materials has become an alternative to this deal.

With the purpose of combine the properties piezo, pyro and ferroelectric of PLZT and BT ceramics and the mechanical and electrical properties of the PVDF polymer, this work proposes the synthesis of ferroelectric composites in the form of films, with potential applications in sensors, actuators and transducers, keeping the properties of these two classes of materials.

The PVDF films were prepared by dissolving the polymer in dimethylformamide and subsequent heat treatment, at different temperatures, to solvent removal and crystallization of the polymer. The composites were prepared by dispersing the ceramic in a solution containing the dissolved polymer.

In the PVDF films it was found that increasing the crystallization temperature results in films with less porosity and greater crystallinity, but, however, with smaller fraction of β phase (ferroelectric phase and this work desired for that material). While low crystallization temperatures resulted in porous films with a low degree of crystallinity, but with high values of β phase fraction.

For composites, it was found the presence of two modes of accommodation of the ceramic particles in the polymer matrix. One case the ceramic powders are incorporated in the polymeric matrix, and the other case, the powder accommodation occurs preferentially at the pores of the polymer matrix. The crystalline properties of the polymeric matrix and electric properties of the composite have large dependence with the accommodation of the ceramics particles in the polymer. Therefore, a new form for visualization of the characteristics of these materials must be taken into account, and the properties, in turn, now are described not only in terms of the ratio of ceramic/polymer, but also by mode of accommodation of these phases.

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades do compósito polimérico a base de PZT e de seus componentes individuais (adaptado da referência [44]). | 42 |
| Tabela 2 - Modos vibracionais característicos do PVDF | 54 |
| Tabela 3 - Cristalinidade do PVDF determinada a partir dos perfis de difração de raios X. | 65 |
| Tabela 4 - Valores de P_r e " P_s " ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica, a temperatura ambiente e 1Hz, dos filmes de PVDF e compósitos a base de PVDF/BT e PVDF/PLZT, nas composições de 10 e 25% em massa de cerâmica. | 76 |
| Tabela 5 - Valores de ϵ' , a uma frequência de 1 KHz e a temperatura ambiente, para as amostras avaliadas. | 78 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - (a) Polarização eletrônica, (b) iônica e de (c) orientação (adaptado da referência [2]). | 20 |
| Figura 2 - Constante dielétrica versus frequência do campo para um dielétrico que exhibe polarização eletrônica, iônica e de orientação (adaptado da referência [2]). | 22 |
| Figura 3 - Representação da histerese da polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) (adaptado da referência [12]). | 23 |
| Figura 4 - Curvas de histerese com formato (a) “quadrado” e (b) “redonda” (adaptado da referência [13]). | 24 |
| Figura 5 - Relação entre simetria cristalina e as propriedades elétricas conjugadas dos materiais com ênfase no subgrupo dos materiais ferroelétricos [2,17]. | 25 |
| Figura 6 - Constante dielétrica e simetria cristalina em função da temperatura, para o sistema ferroelétrico monocristalino BaTiO ₃ (adaptado da referência [5]). ϵ_a e ϵ_c foram medidos paralelamente à direção dos planos (1,0,0) e (0,0,1), respectivamente. | 27 |
| Figura 7 - Energia livre como função da polarização para materiais no estado (a) paraelétrico e (b) ferroelétrico (adaptado da referência [75]). | 29 |
| Figura 8—Comportamento da (a) Polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade e o recíproco da permissividade em função temperatura, e (c) energia livre de Landau em função da polarização para várias temperaturas, em transições de segunda ordem (adaptado da referência [19]). | 31 |
| Figura 9 - Comportamento da (a) Polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade e o recíproco da permissividade em função temperatura, e (c) energia livre de Landau em função da polarização para várias temperaturas, em transições de primeira ordem (adaptado da referência [19]). | 33 |
| Figura 10 - Dependência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura e frequência, para a cerâmica FR PLZT com relação molar 9/65/35 (La/Zr/Ti) [18]. | 34 |
| Figura 11 - Representação de uma estrutura cristalina do tipo perovskita (a) acima e (b) abaixo T _c [4]. | 37 |
| Figura 12 - Diagrama de fases do sistema PLZT a temperatura ambiente e a pressão atmosférica [18]. | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 - (a) Representação de uma estrutura esferulítica e projeção da rede do PVDF na conformação (b) tg+tg- (α) e (c) “all-trans”(β) (adaptado da referência [26]). | 40 |
| Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme cristalizado a 140° C a partir da solução de DMF antes (a) e após (b) estiramento a 80° C com R = 4 (adaptado da referência [40]). | 41 |
| Figura 15 - Padrões de conectividade segundo Newnham (adaptado da referência [45]). | 44 |
| Figura 16 - Diagrama esquemático do preparo dos filmes de PVDF. | 46 |
| Figura 17 - Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT. | 47 |
| Figura 18 - Regiões porosas (região escura) do filme de PVDF cristalizado à 60° C a partir da solução. | 51 |
| Figura 19 - Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica [18]. | 52 |
| Figura 20 - Espectros de infravermelho de filmes de PVDF puro, cristalizados em diferentes temperaturas utilizando DMF de fabricantes diferentes (Vetec e o da Sigma Aldrich). | 55 |
| Figura 21 - Fração de fase β nos filmes de PVDF obtidos com DMF, da Vetec e Sigma Aldrich, em função da temperatura de cristalização. | 56 |
| Figura 22 - Espectros de infravermelho de filmes de PVDF cristalizados a 50°C a partir da solução de PVDF em DMF da Vetec purificado e DMF da Sigma Aldrich. | 57 |
| Figura 23 - Espectros de infravermelho do BT em pó e dos filmes de PVDF e compósitos de PVDF/BT cristalizados nas temperaturas de 50, 60 e 90°C. | 58 |
| Figura 24 - Fração de fase β e seus respectivos desvios para todos os filmes de PVDF e de compósitos a base de PVDF/BT, cristalizados a 50, 60 e 90° C. | 59 |
| Figura 25 - Espectros de infravermelho do PLZT em pó e dos filmes de PVDF e compósitos de PVDF/PLZT cristalizados nas temperaturas de 50, 60 e 90° C. | 60 |
| Figura 26 - Fração de fase β e seus respectivos desvios para todos os filmes de PVDF e de compósitos a base de PVDF/PLZT, cristalizados a 50, 60 e 90° C. | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 27 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos filmes de PVDF cristalizados à 50, 60 e 90° C..... | 63 |
| Figura 28 - Perfis de difração de raios X normalizados dos compósitos de PVDF/BT nas composições de (a) 10 e (b) 25% em massa de BT, cristalizados a 50, 60 e 90° C. | 64 |
| Figura 29 - Perfis de difração de raios X normalizados dos compósitos de PVDF/PLZT nas composições de (a) 10 e (b) 25% em massa de PLZT, cristalizados à 50, 60 e 90° C..... | 64 |
| Figura 30 - Microscopia ótica dos filmes de PVDF cristalizados a (a) 50, (b) 60 e (c) 90° C a partir da solução de DMF..... | 66 |
| Figura 31 - Dependência da porosidade com a temperatura de cristalização para os filmes de PVDF cristalizados em diferentes temperaturas. | 67 |
| Figura 32 - MO dos Compósitos PVDF/BT, nas composições de 1, 5 e 10% em massa de BT, cristalizados a 50 e 90° C. | 68 |
| Figura 33 - MO dos Compósitos PVDF/PLZT, nas composições de 1, 5 e 10% em massa de BT, cristalizados a 50 e 90° C..... | 69 |
| Figura 34 - Área relativa do polímero (sem cerâmica incorporada) nos filmes de PVDF e compósitos (1 a 25% em massa de cerâmica), cristalizados em diferentes temperaturas. (a) PVDF/BT e (b) PVDF/PLZT. | 70 |
| Figura 35 - Curvas de polarização em função do campo elétrico à temperatura ambiente, em 1 Hz, dos filmes de PVDF cristalizados a 50, 60 e 90° C. | 72 |
| Figura 36 - Curvas de polarização em função do campo elétrico à temperatura ambiente, em 1 Hz, dos compósitos de (a) PVDF/BT e (b) PVDF/PLZT, nas composições de 10 e 25% em massa de cerâmica, e cristalizados a 50 e 90° C. | 74 |
| Figura 37 - Grau de cristalinidade em função da polarização remanescente para os compósitos a base de PVDF/BT. | 75 |
| Figura 38 - Grau de cristalinidade em função da polarização remanescente para os compósitos a base de PVDF/PLZT. | 76 |
| Figura 39- Permissividade elétrica relativa, partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para as amostras cristalizadas a 90° C, em função da temperatura para diferentes frequências. (a) PVDF, (b) PVDF/BT (90/10) e (c) PVDF/PLZT (90/10). | 79 |

Figura 40 - Decomposição das bandas do espectro de infravermelho, utilizando a função Gaussiana, do filme de PVDF cristalizado à 90° C.....92

Figura 41 - Ajuste do difratograma do filme de PVDF cristalizado a 90° C.93

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 17 |
| 2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica..... | 19 |
| 2.1 Materiais Dielétricos | 19 |
| 2.1.1 Polarização em Dielétricos..... | 20 |
| 2.1.2 Dependência da polarização com a frequência | 21 |
| 2.2 Fenomenologia dos Materiais Ferroelétricos..... | 22 |
| 2.3 Materiais Ferroelétricos..... | 36 |
| 2.3.1 Titanato de bário | 37 |
| 2.3.2 Titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio | 38 |
| 2.3.3 Poli (fluoreto de vinilideno)..... | 39 |
| 2.4 Compósitos | 41 |
| 2.4.1 Tipos de compósitos e conectividade entre as fases | 44 |
| 3. Justificativa e Objetivos | 45 |
| 4. Materiais e Métodos | 46 |
| 4.1 Obtenção dos Compósitos | 46 |
| 4.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho | 48 |
| 4.3 Caracterização por Difração de Raios X | 49 |
| 4.4 Caracterização por Microscopia Ótica..... | 50 |
| 4.5 Caracterização Ferroelétrica | 51 |
| 4.6 Caracterização Dielétrica. | 52 |
| 5. Resultados e Discussões | 54 |
| 5.1 Caracterização Estrutural..... | 54 |
| 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho..... | 54 |
| 5.1.2 Difração de Raios X | 62 |
| 5.2 Caracterização Microestrutural..... | 66 |
| 5.3 Propriedades Elétricas | 72 |
| 6. Conclusões..... | 81 |
| Sugestões para Trabalhos Futuros | 83 |
| Produção Científica | 84 |
| Referências Bibliográficas..... | 85 |

| | |
|---|----|
| Anexo A – Procedimento de Decomposição do Espectro de FT-IR | 92 |
| Anexo B – Procedimento de Decomposição dos Perfis de Difração de Raios X..... | 93 |

1. Introdução

Desde a primeira aplicação tecnológica da piezoelectricidade, em 1917 [1], na obtenção do primeiro detector ultrassônico, a demanda por novos materiais com tais propriedades vêm crescendo e ficando cada vez mais exigente, acompanhando as inovações tecnológicas. Deste modo, materiais piezoelétricos convencionais como cerâmicas e polímeros, muitas vezes, não atendem mais às necessidades requeridas de determinadas aplicações, neste contexto, o desenvolvimento de materiais compósitos tem se tornado uma alternativa.

Os materiais compósitos são projetados para combinar as propriedades desejáveis de dois ou mais tipos de materiais. De forma geral, para ser considerado um compósito, o material deve apresentar proporções significativas das propriedades das fases que o constituem, além disso, de acordo com o princípio da ação combinada, os compósitos devem apresentar propriedades únicas, impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais [2,3].

Até o ano de 1921 a ferroelectricidade era apenas uma propriedade proposta por Erwin Schrödinger, mas neste ano Joseph Valasek descobriu que o composto piezoelétrico e monocristalino, conhecido como sal de Rochelle, tinha propriedades ferroelétricas [4]. A partir da descoberta da ferroelectricidade em um material policristalino, a cerâmica de titanato de bário (BT), em 1944, as possibilidades de aplicações tecnológicas e os progressos na compreensão das propriedades desta classe de materiais passaram a ocorrer de forma mais significativa [5].

Atualmente, muitos estudos vêm sendo realizados sobre os compósitos ferroelétricos, como os compósitos a base de cerâmica ferroelétrica dispersa em matriz polimérica. Desde o início da década de 90, mais de 1800* trabalhos foram publicados sobre compósitos ferroelétricos, sendo que mais de um terço deste número foi publicado nos últimos cinco anos.

*Consulta no webofscience (www.isiknowledge.com/) com a palavra chave “ferroelectric composites” em 05 de Março de 2013.

As cerâmicas ferroelétricas titanato de bário (BT) e titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), são exemplos de materiais ferroelétricos policristalinos. Esses materiais possuem alta constante dielétrica e polarização remanescente, o que garante uma vasta aplicação em capacitores e dispositivos de memória [6]. Porém, suas aplicações ficam limitadas em virtude da baixa flexibilidade e resistência mecânica. Ao contrário das cerâmicas, materiais poliméricos geralmente são flexíveis e resistentes [2], como o polímero ferroelétrico poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). Este polímero vem sendo estudado e desenvolvido para diversas aplicações, como em microfones, monitores cardíacos, teclados, alto-falantes de alta frequência, detectores de infravermelho e sensores de temperatura, já que exhibe os maiores coeficientes piezo e piroelétrico de todos os polímeros ferroelétricos [7-9].

Tendo como objetivo conjugar as propriedades piezo, piro e ferroelétrica das cerâmicas BT e PLZT com as propriedades mecânicas do polímero ferroelétrico PVDF, este trabalho propõe a síntese de compósitos ferroelétricos na forma de filmes, com potencial para aplicações em sensores, atuadores e transdutores, com propriedades otimizadas em relação a essas duas classes de materiais.

2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Dielétricos

Nos materiais dielétricos, também conhecidos como isolantes elétricos, diferentemente dos condutores elétricos, a aplicação de um campo elétrico (E) gera uma redistribuição de cargas em nível molecular ou atômico de forma que o campo no interior do material não é cancelado, gerando uma polarização elétrica [2]. Em dielétricos ordinários, como a água, esta polarização ocorre apenas enquanto o campo elétrico é aplicado, sendo que os materiais ferroelétricos são dielétricos que apresentam uma polarização remanescente após a retirada do campo elétrico [10].

A propriedade de isolamento elétrico dos dielétricos está diretamente relacionada com a grande diferença de energia entre as bandas de valência e condução, e seu número de elétrons na banda de condução é extremamente baixo se comparado a um material condutor, uma vez que a diferença de energia entre as bandas de valência e condução é da ordem de 4 e 8 eV, valor grande o suficiente para manter a maior parte dos elétrons na banda de menor energia. Somente com um campo elétrico suficientemente alto, denominado campo de ruptura dielétrica, o material dielétrico sofre ionização e torna-se condutor [2,11].

A permissividade elétrica relativa (ϵ_r) do material, também chamada de constante dielétrica, é obtida pela razão entre a permissividade elétrica (ϵ) do material com a permissividade do vácuo (ϵ_0), como descrito na Equação 1 [2].

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1)$$

A polarização (P) é definida como o momento de dipolo elétrico por unidade de volume, e sua magnitude, em resposta a aplicação de um campo elétrico, depende da susceptibilidade elétrica (χ) do material, conforme Equação 2 [10].

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2)$$

A susceptibilidade elétrica se relaciona com a permissividade do meio de acordo com a Equação 3, assim, para o vácuo a susceptibilidade será nula. São os valores altos de polarização e altas constantes dielétricas que justificam a aplicação dos materiais dielétricos em capacitores [3].

$$\chi = (\epsilon_r - 1) \quad (3)$$

2.1.1 Polarização em Dielétricos

A aplicação de um campo elétrico externo suficientemente alto no material proporciona uma polarização, sob ação dos mecanismos de polarização eletrônica, iônica e de orientação [2]. Em materiais ferroelétricos o alinhamento de momentos de dipolos atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos do material, são os principais responsáveis por sua alta polarizabilidade.

A polarização eletrônica (P_e) ocorre em todos os dielétricos e resulta de um deslocamento da nuvem eletrônica dos átomos sob a ação do campo elétrico externo, como ilustrado na Figura 1a. Esta polarização pode ser induzida em diferentes magnitudes em todos os átomos do material, sendo que a mesma existe apenas enquanto o campo elétrico estiver presente [2].

Na polarização iônica (P_i), a aplicação de um campo elétrico externo leva a um deslocamento dos cátions num sentido e ânions noutro sentido, formando assim um momento de dipolo resultante, como representado na Figura 1b. Este tipo de polarização ocorre obviamente apenas em materiais iônicos [2].

A polarização de orientação (P_o) ocorre apenas em substâncias que tenham momentos de dipolo permanentes. A polarização é resultado da rotação dos momentos de dipolo permanentes para se posicionar na direção do campo aplicado, como representado na Figura 1c [2].

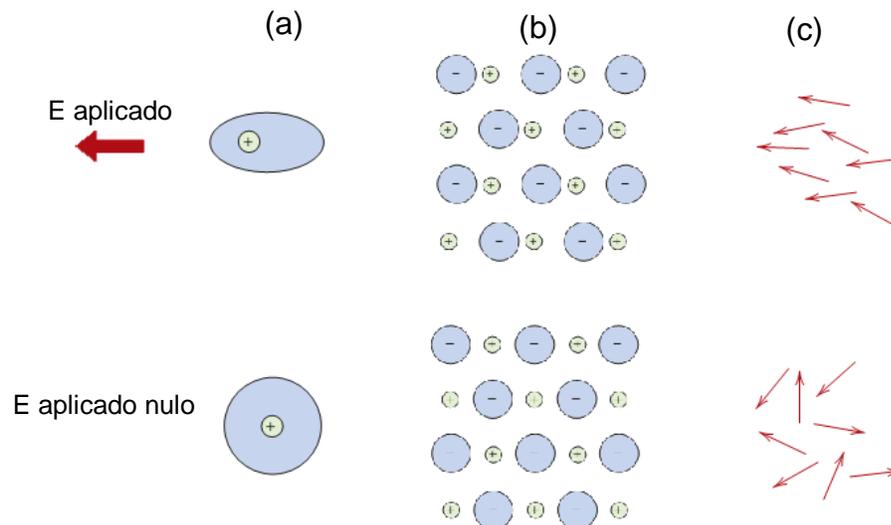


Figura 1 - (a) Polarização eletrônica, (b) iônica e de (c) orientação (adaptado da referência [2]).

Além destes três mecanismos, existem também os mecanismos de polarização de cargas espaciais (P_{ce}) e de polarização de parede de domínio (P_{pd}). O primeiro, também conhecido como mecanismo de polarização interfacial, envolve as cargas espaciais ou as cargas estranhas situadas nas interfaces do material, e ocorre em dielétricos multifásicos como polímeros policristalinos e cerâmicas heterogêneas. A polarização de parede de domínio ocorre apenas nos dielétricos ferroelétricos, no qual o movimento de uma parede de domínio, que separa domínios ferroelétricos com diferentes orientações, favorece os domínios orientados na direção do campo aplicado, de modo a aumentar a quantidade de domínios orientados nesta direção [12].

A polarização total (P) do dielétrico é dada pela soma de todas as polarizações possíveis, como representado na Equação 4.

$$P = P_e + P_i + P_o + P_{ce} + P_{pd} \quad (4)$$

2.1.2 Dependência da polarização com a frequência

Sob a ação de um campo elétrico externo alternado, a facilidade com que os dipolos podem inverter seu alinhamento, em função da orientação do campo irá influenciar na polarização total do dielétrico, bem como no valor de constante dielétrica.

O recíproco do tempo mínimo de reorientação dos dipolos 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 [2,13].

A dependência da polarização com a frequência do campo para um dielétrico que possui os três principais tipos de polarização, esta representada na Figura 2. 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 é independente da frequência.

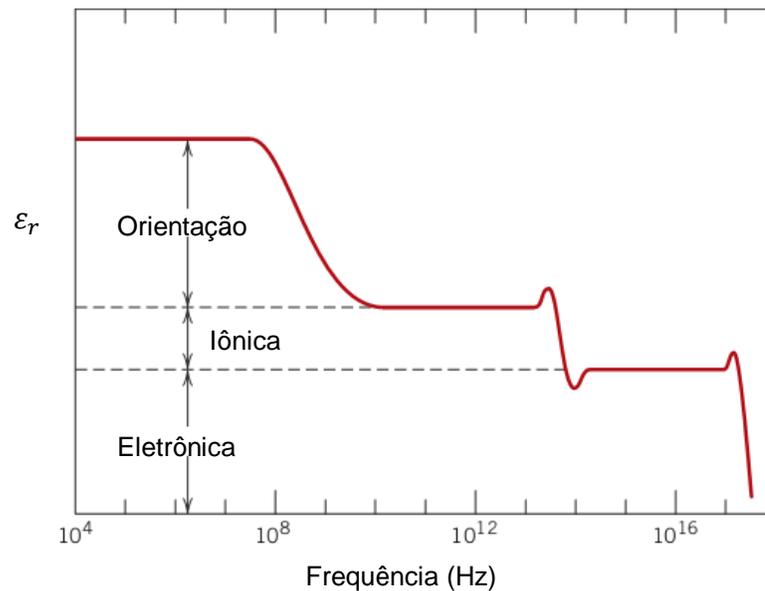


Figura 2 - Constante dielétrica versus frequência do campo para um dielétrico que exibe polarização eletrônica, iônica e de orientação (adaptado da referência [2]).

2.2 Fenomenologia dos Materiais Ferroelétricos

Materiais ferroelétricos são materiais que 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, num processo conhecido como chaveamento ferroelétrico [14]. Em condições adequadas, esses materiais apresentam momentos de dipolo elétrico espontâneos, agrupados aleatoriamente em regiões chamadas de domínios ferroelétricos, separados pelo que se conhece como parede de domínio. Esta aleatoriedade leva a uma minimização da energia total do sistema, sendo que a aplicação de um campo elétrico externo, com intensidade inferior ao campo de ruptura dielétrica, pode alinhar esses domínios ferroelétricos em determinada direção [5,14].

Uma das principais características dos materiais ferroelétricos é a histerese da polarização do material em função da aplicação de um campo externo bipolar, como representado na Figura 3.

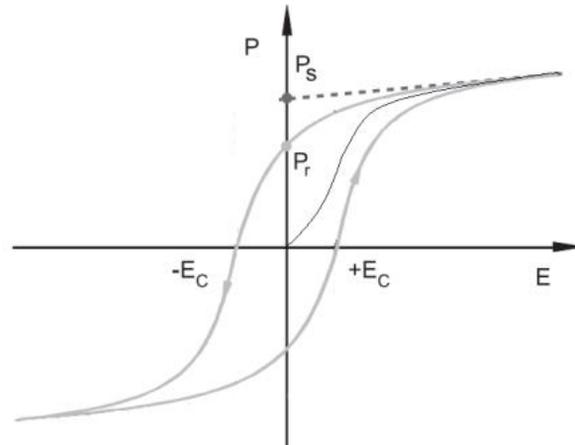


Figura 3 - Representação da histerese da polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) (adaptado da referência [12]).

A aplicação do campo elétrico 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). 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 (P_r). 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) [12,15]. 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 [6,16].

Geralmente as curvas de histerese, de materiais ferroelétricos monocristalinos, apresentam uma forma “quadrada”, pois a arranjo ordenado de sua estrutura favorece uma inversão abrupta na polarização ao inverter o sentido do campo elétrico aplicado, como representado na curva de histerese da Figura 4a. Contudo, em ferroelétricos policristalinos, como as cerâmicas BT e PLZT, o arranjo aleatório dos domínios justifica a inversão gradual da polarização com a inversão do campo, gerando assim curvas com formato “arredondado”, como ilustrado na curva de histerese da Figura 4b [13].

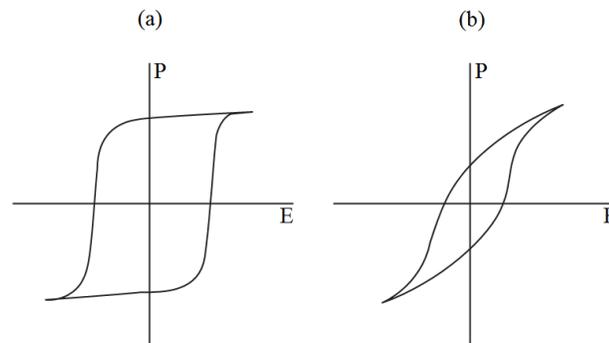


Figura 4 - Curvas de histerese com formato (a) “quadrado” e (b) “redondo” (adaptado da referência [13]).

Sob o ponto de vista estrutural, a ausência de simetria de cargas (centro de simetria) na estrutura cristalina do material é fundamental para a ocorrência da ferroeletricidade [13], pois desta forma pode haver um desequilíbrio de cargas, causado pelo campo elétrico externo, no qual o centro de cargas negativo pode não coincidir com o centro de cargas positivo, originando um momento de dipolo intrínseco no material.

Sob o ponto de vista da orientação cristalográfica pode-se classificar os cristais em 32 grupos pontuais, ou grupos de simetria, dos quais 11 são centrossimétricos e 21 não são centrossimétricos. Entre os materiais que não apresentam centro de simetria, 20 grupos são piezoelétricos (polarizáveis sob a ação de tensão mecânica). Entre estes 20 grupos, 10 são classificados como piroelétricos, por possuírem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura. Dentre estes 10 grupos de materiais piroelétricos, tem-se o subgrupo composto por materiais que apresentam polarização espontânea e reversível sob a ação de um campo elétrico, ou seja, os ferroelétricos. Os materiais ferroelétricos podem assumir estruturas cristalinas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com diferentes simetrias [5,17]. A Figura 5 apresenta um esquema de representação da organização dos cristais em função da simetria cristalina e propriedades elétricas conjugadas.

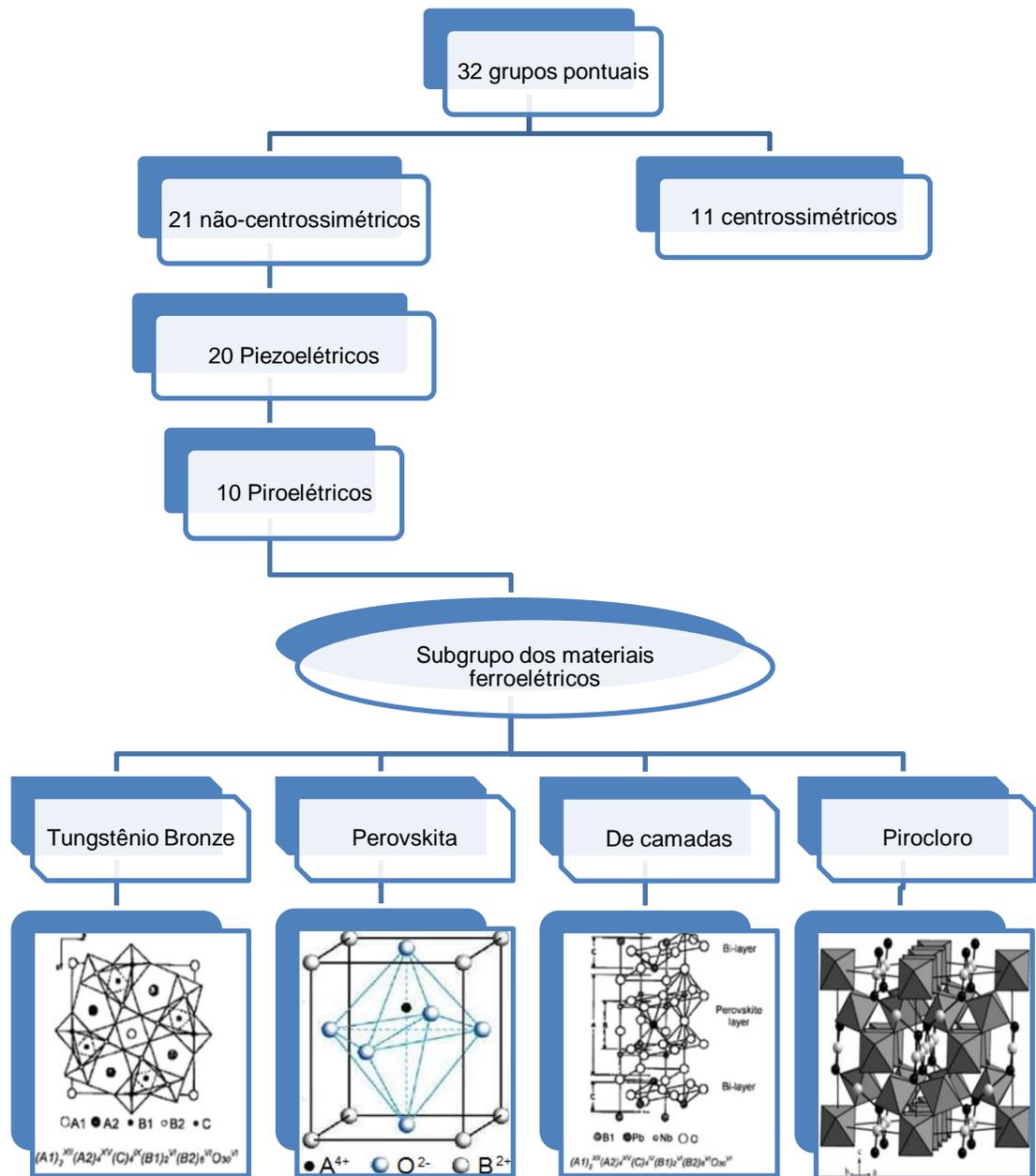


Figura 5 - Relação entre simetria cristalina e as propriedades elétricas conjugadas dos materiais com ênfase no subgrupo dos materiais ferroelétricos [2,17].

Como dito, um material ferroelétrico apresenta polarização elétrica espontânea em determinadas faixas de temperatura. A temperatura de transição 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) é denominada temperatura de Curie (T_C) [5].

Assim, acima de T_C o material estará na fase paraelétrica (apolar) e abaixo desta temperatura o material estará na fase ferroelétrica (polar). Além disso, de acordo com a teoria de Devonshire, a permissividade dielétrica, dependente da temperatura, apresentará um valor máximo na temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (T_C). A lei de Curie-Weiss, representada na Equação 5, descreve o comportamento da permissividade dielétrica para baixos campos e temperaturas superiores à temperatura de transição [5].

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T-T_0)} \quad (5)$$

Onde C é a constante de Curie, T é a temperatura e T_0 é temperatura de Curie-Weiss.

De acordo com as propriedades de deslocamento dos íons em relação ao centro de simetria, as transições de fase dos materiais ferroelétricos podem ser classificadas como displacivas ou ordem-desordem. Nos ferroelétricos displacivos, as transições de fase, entre fases ferroelétricas quaisquer ou entre uma fase ferroelétrica para uma paraelétrica, são acompanhadas por transformações estruturais, uma vez que o momento de dipolo intrínseco do material, que tem origem no desequilíbrio de cargas, está diretamente relacionado com a simetria cristalina. Nos ferroelétricos do tipo ordem-desordem tais transições não acompanham as transições estruturais, pois o ordenamento dos íons de hidrogênio, que gera uma polarização espontânea, não está relacionado de forma direta com a simetria cristalina [10,11].

Estão inclusos na classe dos ferroelétricos displacivos, os cristais com estrutura perovskita [11]. Os ferroelétricos com transição do tipo ordem-desordem apresentam ligações de hidrogênio com papel relevante, tais como o sal de Rochelle e sulfato de triglicina [10].

O gráfico da Figura 6 apresenta a variação da constante dielétrica (ε) em função da temperatura para um ferroelétrico displacivo, o titanato de bário, $BaTiO_3$. Verifica-se que as anomalias são geradas nos intervalos em que ocorrem as transições de fase estrutural, nestas regiões observa-se um salto no valor da constante dielétrica, resultado da alteração na polarização decorrente da mudança de simetria [5,12]. Nesse caso, a temperatura crítica (T_C) está em torno de 125° C e está representada por uma transição de fase entre uma simetria tetragonal (polar) e uma simetria cúbica (apolar).

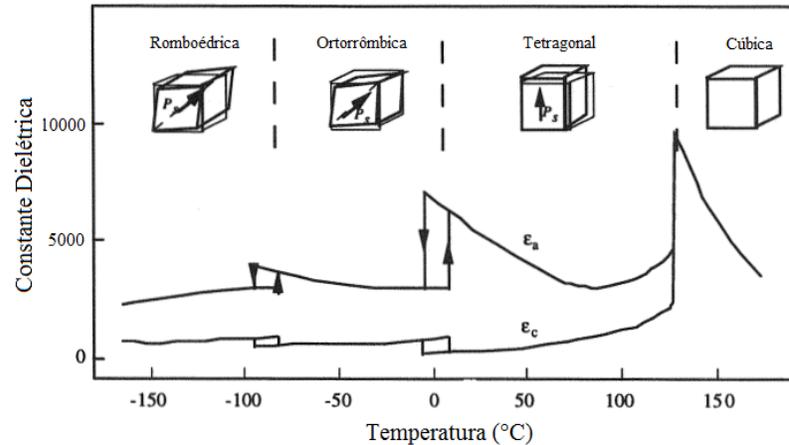


Figura 6 - Constante dielétrica e simetria cristalina em função da temperatura, para o sistema ferroelétrico monocristalino BaTiO₃ (adaptado da referência [5]). ϵ_a e ϵ_c foram medidos paralelamente à direção dos planos (1,0,0) e (0,0,1), respectivamente[†].

Baseado na teoria de Landau-Ginzburg, Devonshire propôs uma teoria para descrever o comportamento dos ferroelétricos na região de transição de fase [18]. Trata-se de uma teoria termodinâmica que explica as transições de fase desenvolvendo a energia livre de Landau (F) em função da polarização. A Equação 6 expressa formalmente a energia livre de Landau em uma dimensão [11].

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

A condição de equilíbrio térmico da polarização é dada pelo mínimo da energia livre em função da polarização, conforme a Equação 7.

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (7)$$

[†] A diferença entre a temperatura de transição durante o resfriamento e aquecimento do cristal, denominada temperatura de histerese de transição de fase [19], pode ser verificada nas transições entre diferentes estados ferroelétricos do BT, no gráfico da Figura 6. Esta diferença indica a formação de fases metaestáveis, ou seja, fases que existem em uma região de temperatura e pressão em que outra fase é mais estável [2].

Desta forma, truncando a série da Equação 6 até o sexta ordem, obtém-se uma expressão para o campo elétrico como função da polarização:

$$E = aP + bP^3 + cP^5 \quad (8)$$

Diferenciando a Equação 8 em função da polarização, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{dE}{dP} = \frac{d(\chi^{-1}P\varepsilon_0^{-1})}{dP} = \frac{1}{\chi\varepsilon_0} = a + 3bP^2 + 5cP^4 \quad (9)$$

Onde χ é a susceptibilidade dielétrica, uma propriedade que revela o quanto o material se polariza em resposta a aplicação de um campo elétrico, como já visto na seção 2.1 [13]. Considerando uma polarização nula, podemos reescrever a Equação 9 obtendo:

$$\chi = \frac{1}{a\varepsilon_0} \quad (10)$$

A Equação 9 determina o ponto que se passa pela transição que é dependente da temperatura, sendo que de acordo com este modelo o coeficiente a pode ser expresso como na Equação 11.

$$a = \frac{(T-T_0)}{c} \quad (11)$$

A Equação 11 é o inverso da Lei de Curie-Weiss, no qual valores positivos de a indicam uma rede cristalina mais estável, enquanto valores negativos implicam em uma rede cristalina instável e não polarizada.

Combinando as equações 10 e 11, encontramos a Lei de Curie-Weiss para susceptibilidade elétrica, onde T_0 é igual a T_C Na Equação 12.

$$\chi = \frac{c}{\varepsilon_0(T-T_C)} \quad (12)$$

Substituindo na Equação 11 a χ dada pela Equação 3, pode-se obter a Lei de Curie-Weiss para a permissividade elétrica, como já exposto na Equação 5.

Substituindo o valor de a na Equação 6 pelo valor proposto na Equação 11, a expressão geral para a energia livre fica:

$$F(P) = -EP + \frac{1}{2}\left(\frac{T-T_0}{c}\right)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 \quad (13)$$

As Figura 7a e 7b apresentam o comportamento da energia livre em função da polarização, para $T > T_0$ e $T < T_0$, respectivamente. Para $T > T_0$ (Figura 7^a) observa-se que a energia livre apresenta um comportamento contínuo em relação à polarização, apresentando um valor mínimo igual a zero quando a polarização é nula, caracterizando assim um estado paraelétrico. Enquanto que para $T < T_0$ (Figura 7b) nota-se o surgimento de um máximo central, com a presença de dois níveis de mais baixa energia, o que caracteriza os dois estados de polarização remanescente em um material ferroelétrico.

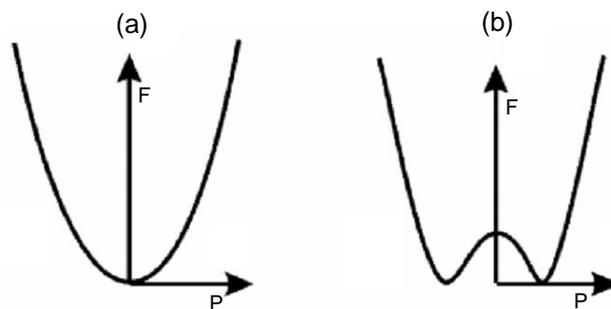


Figura 7 - Energia livre como função da polarização para materiais no estado (a) paraelétrico e (b) ferroelétrico (adaptado da referência [75]).

Neste modelo as transições podem ser consideradas como de primeira ou de segunda ordem, sendo que as principais características de ambas são descritas a seguir.

Nas transições de segunda ordem, o termo b da Equação 6 é positivo e, conseqüentemente, esta pode ser descrita com os termos até quarta ordem, uma vez que nenhuma informação substancial será adicionada pelos termos de ordem superior da Energia Livre de Landau.

Utilizando o valor de a proposto na Equação 11, podemos reescrever a Equação 8, para um campo elétrico externo nulo, como:

$$\frac{(T-T_0)}{c}P + bP^3 = 0 \quad (14)$$

Para as condições de $P=0$ ou $P_2=(T_0-T)bC$, a única solução da equação 11 ocorre para $P=0$. Assim, para $T < T_0$, o mínimo da energia livre de Landau com campo elétrico externo nulo é descrito pela Equação 15.

$$P_r = \sqrt{\frac{(T_0 - T)}{bc}} \quad (15)$$

A Equação 15 descreve o comportamento da polarização remanescente em função da temperatura para transições de segunda ordem, no qual a polarização sofre uma redução contínua até zero, a medida que a temperatura se aproxima de T_0 , como ilustrado no gráfico da Figura 8a.

Também é possível avaliar o comportamento da permissividade com a temperatura. Primeiramente, deve-se reescrever a Equação 8 em termos de permissividade e utilizar o valor de a proposto na Equação 11:

$$\frac{dE}{dP} = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_0)}{c} + 3bP^2 + 5cP^4 \quad (16)$$

Por fim, substituindo a Equação 15 na Equação 16 obtêm-se a Equação 17, que descreve o comportamento da permissividade com a temperatura.

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2 \frac{(T_0 - T)}{c} \quad (17)$$

Na Figura 8b é possível compreender melhor o comportamento descrito pela Equação 17. A permissividade tende ao infinito na temperatura de transição, como já observado para a transição ferroelétrica paraelétrica do BT, na Figura 6. É importante notar que para este tipo de transição a temperatura de Curie é igual à temperatura de Curie-Weiss ($T_C = T_0$). Esta observação pode ser confirmada analisando-se a Figura 8c, na qual se observa que para temperaturas superiores a T_0 , a energia livre de Landau em função da polarização, caracteriza um estado paraelétrico, como na Figura 7a, enquanto que para temperaturas inferiores a T_0 tem-se um estado ferroelétrico.

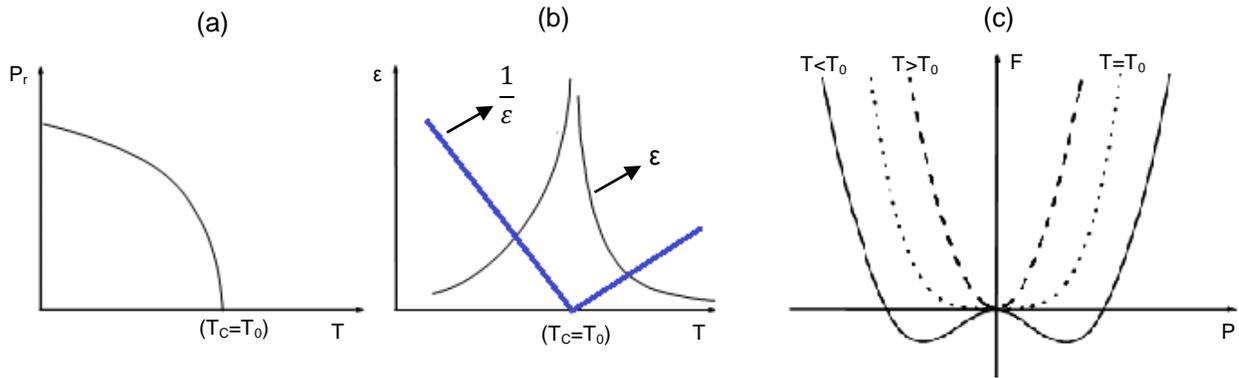


Figura 8—Comportamento da (a) Polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade e o recíproco da permissividade em função temperatura, e (c) energia livre de Landau em função da polarização para várias temperaturas, em transições de segunda ordem (adaptado da referência [19]).

Nas transições de primeira ordem, também conhecidas como descontínuas, os coeficientes b e c , da Equação 6, são negativo e positivo, respectivamente. Para este tipo de transição a condição de equilíbrio para campo externo nulo é descrita na Equação 18.

$$\frac{(T-T_0)}{c}P + bP^3 = 0 \quad (18)$$

Cuja solução é:

$$P = \sqrt{\left[\left(-b + \sqrt{b^2 - \frac{4c(T-T_0)}{c}} \right) \frac{1}{2c} \right]} \quad (19)$$

A temperatura de Curie é determinada assumindo que as energias livres para as fases paraelétricas e ferroelétricas sejam iguais. Com a minimização da energia livre temos a condição do estado paraelétrico dado por:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = aP + bP^3 + cP^5 = 0 \quad (20)$$

Uma segunda condição, na qual a energia livre para uma polarização não nula deve ser igual a zero, para valores de temperatura abaixo de T_c , é dada por:

$$F = \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 = 0 \quad (21)$$

Ao satisfazer as duas condições estabelecidas nas Equações 20 e 21, é possível determinar T_C . As Equações 20 e 21 se reduzem a:

$$\begin{cases} a + bP^2 + cP^4 = 0 \\ a + \frac{1}{2}bP^2 + \frac{1}{3}cP^4 = 0 \end{cases} \quad (22)$$

Ao multiplicar a primeira expressão da equação 22 por $(-1/3)$ somando ambas as expressões e isolando P^2 , tem-se:

$$P^2 = -4\frac{a}{b} \quad (23)$$

Substituindo a Equação 23 na primeira expressão da equação 22, obtém-se:

$$a + b\left(-\frac{4a}{b}\right) + c\left(-\frac{4a}{b}\right)^2 = 0 \quad (24)$$

Aplicando a Equação 9 na Equação 24, encontra-se enfim a expressão que determina a T_C .

$$T_C = T_0 + \frac{3}{16}\frac{b^2c}{c} \quad (25)$$

Para transições de primeira ordem, a T_C é ligeiramente maior que a T_0 , e um discreto salto na polarização aparece em T_C .

Isolando a polarização na Equação 23 e utilizando o valor de a proposto na Equação 11, obtemos uma expressão para a polarização remanescente em função da temperatura, em transições de primeira ordem, dado pela Equação 26.

$$P_r = \sqrt{-4\frac{(T-T_0)}{bc}} \quad (26)$$

O comportamento descrito pela Equação 26 está ilustrado na Figura 9a, na qual é possível verificar uma queda abrupta da polarização espontânea quando a T_C é atingida.

Derivando a Equação 20 em relação a P encontra-se a equação para a permissividade em função da temperatura em transições de primeira ordem, conforme a Equação 27.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T-T_0)}{c} + 3bP^3 + 5cP^4 \quad (27)$$

De acordo com a Figura 9b, que representa o comportamento descrito pela Equação 27, a permissividade de uma transição de primeira ordem exibe um máximo finito na T_C , ao contrário das transições de segunda ordem.

Outra característica interessante das transições de primeira ordem, é que a $T_C > T_0$, como ser observado no gráfico apresentado na Figura 9c.

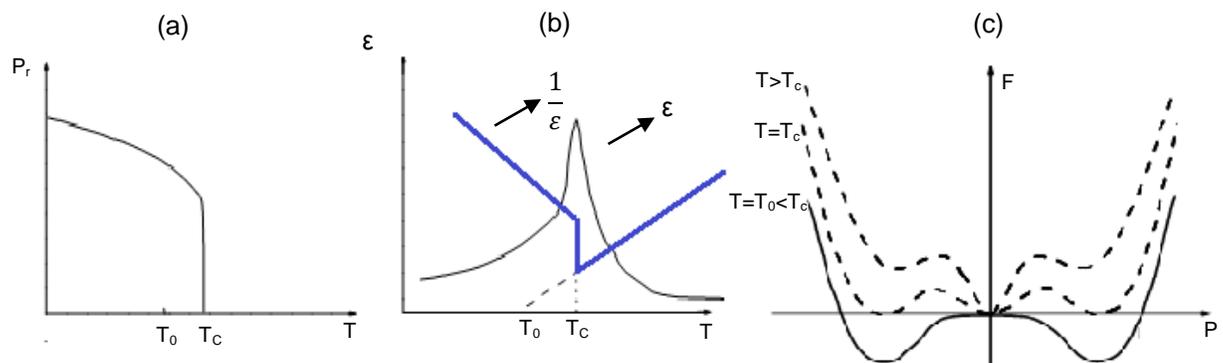


Figura 9 - Comportamento da (a) Polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade e o recíproco da permissividade em função temperatura, e (c) energia livre de Landau em função da polarização para várias temperaturas, em transições de primeira ordem (adaptado da referência [19]).

Embora se classifique os materiais ferroelétricos, de acordo com o tipo de transição de fase, em primeira e segunda-ordem, uma parte dos materiais ferroelétricos não segue nenhuma destas classificações, é o caso dos materiais ferroelétricos com transições difusas. Diferentemente dos ferroelétricos normais, os ferroelétricos difusos apresentam picos de permissividade elétrica mais alargados do que os previstos por Devonshire, de modo que a transição abrange uma larga faixa de temperatura [12]. A explicação para ocorrência de transições difusas ainda é motivo de discussão no meio científico, mas sabe-se que as principais causas são anisotropias no crescimento dos grãos, flutuações composicionais, defeitos pontuais cristalinos e/ou devido ao comportamento conhecido como relaxor [12,20]. Todas as causas levam o rearranjo das simetrias do cristal, gerando dipolos permanentes e aleatórios, comprometendo assim a formação de domínios ferroelétricos [18]. Entre os ferroelétricos com transição difusa, encontra-se os ferroelétricos relaxores, que apresentam algumas características peculiares que os diferenciam dos demais ferroelétricos.

Os ferroelétricos relaxores (FR), além de sofrerem transições difusas, apresentam uma forte dispersão da resposta dielétrica em função da frequência do campo elétrico externo, de modo que as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da constante dielétrica não coincidem. Também não é verificado o comportamento de Debye para a dispersão do máximo das curvas de permissividade elétrica [12,21].

Outra característica interessante é que a dispersão com a frequência ocorre de maneira distinta nas curvas da parte real e da parte imaginária da permissividade elétrica, pois como apresentado na Figura 10, enquanto os valores da parte real (ϵ') diminuem, os da parte imaginária aumentam em função da frequência [21].

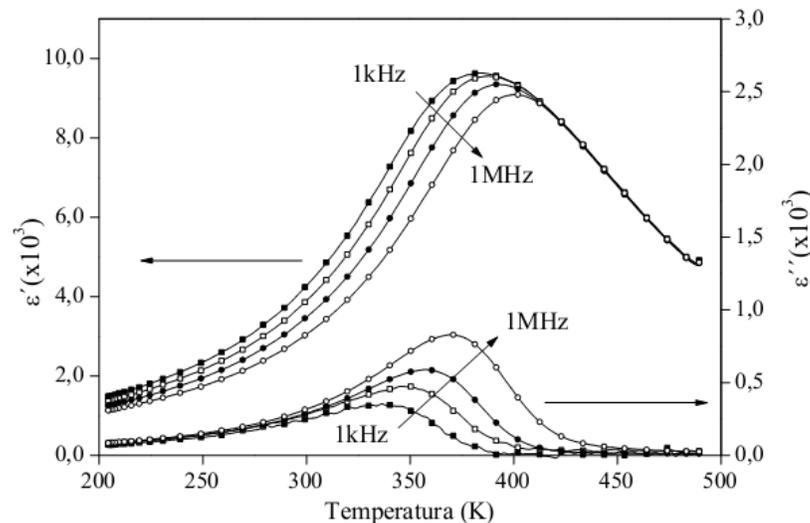


Figura 10 - Dependência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura e frequência, para a cerâmica FR PLZT com relação molar 9/65/35 (La/Zr/Ti) [18].

Nestes materiais a anomalia da permissividade elétrica, observada na região em torno da temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m), ocorre em temperatura superior a T_C , definida pela lei de Curie-Weiss, segundo a Equação 4. Sendo assim, a curva da parte real da susceptibilidade ($1/\epsilon$) elétrica pode ser descrita pela equação de Curie-Weiss modificada [21]:

$$x = \frac{C_1}{(T - T_m)^\gamma} \quad (28)$$

Geralmente, em sistemas FR, apenas para temperaturas acima da temperatura de Burns (T_B), superiores à temperatura de máxima permissividade elétrica é que o material passa a ter um comportamento típico para o estado paraelétrico, seguindo a lei de Curie-Weiss. Em 1984, a temperatura de Burns foi observada pela primeira vez, por Burns e Dacol [22], a partir dos resultados de medidas do índice de refração (n) em função da temperatura. Neste trabalho constatou-se que em sistemas FR, durante o resfriamento, a quebra do comportamento linear da variação do índice de refração ocorre em $T=T_B$, diferentemente dos ferroelétricos normais, nos quais tal comportamento ocorre em $T=T_C$. Diante destes resultados, Burns e Dacol associaram tal mudança com o surgimento de nanorregiões polares, que ocorrem justamente em T_B . Estas nanorregiões, conhecidas como nanodomínios ferroelétricos ou nanoclusters polares (NP), possuem direções aleatórias (na ausência de um campo elétrico externo), como proposto posteriormente por Kleemann [23]. Neste contexto, alguns autores, como os da referência [24], definiram T_B como a temperatura em que o inverso da susceptibilidade elétrica não segue mais uma relação linear com a temperatura durante o processo de resfriamento, ou seja, o material não segue mais a lei de Curie Weiss.

Baseados na distribuição e interação dos NP, trabalhos mais recentes explicam e quantificam a difusividade da transição de fase em materiais FR. Eles sugerem que a parte real da permissividade elétrica, no entorno da transição de fase, pode ser descrita por:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (29)$$

em que ξ indica o caráter da transição de fase, Δ é o parâmetro de difusividade da transição (relacionado com a largura do pico da transição de fase) e ε'_m é o valor máximo da parte real da permissividade dielétrica. A respeito do caráter da transição de fase, quando $\xi=1$ a transição de fase é dita normal, se $\xi= 2$ a transição de fase é considerada completamente difusa, enquanto que os valores intermediários entre 1 e 2 indicam para qual dos dois tipos de transição o material mais se aproxima [25].

Entretanto, a dinâmica de formação dos NP, por ser tratada basicamente como um processo estrutural e se estender a todas as simetrias cristalinas, ainda não foi completamente esclarecida [23].

2.3 Materiais Ferroelétricos

Além de materiais monocristalinos, a ferroeletricidade também pode ocorrer em materiais policristalinos, como em cerâmicas, polímeros e compósitos. Esta propriedade foi observada pela primeira vez em um material monocristalino, conhecido como sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio), em 1921 por Joseph Valasek [6]. Apesar dos materiais monocristalinos terem T_C maiores que a dos materiais policristalinos, os últimos apresentaram maior crescimento no número de aplicações, devido principalmente ao menor custo de preparo e possibilidade de obter materiais com uma grande variedade de formas e composições, permitindo o controle de suas propriedades físicas. Assim, a partir da descoberta da ferroeletricidade em um material policristalino (cerâmica de titanato de bário), em 1944, os avanços na compreensão das propriedades desta classe de materiais assim como possibilidades de aplicações tecnológicas, passaram a ocorrer de forma significativa [5].

Os primeiros estudos sobre propriedades piezoelétricas em polímeros ocorreram a partir de 1950, em polímeros de origem biológica, como colágeno e celulose, e polímeros sintéticos opticamente ativos, como poliamidas e ácidos polilácticos [8,26]. Em 1969, Kawai mostrou que o polímero poli (fluoreto de vinilideno), após ser estirado e polarizado em altos campos elétricos, apresenta coeficientes piezoelétricos superiores aos do quartzo [15]. Dois anos mais tarde, Bergman e colaboradores observaram atividade piroelétrica em filmes poli (fluoreto de vinilideno) [27]. Nesta mesma década, foi mostrado que o PVDF apresenta curvas de histerese ferroelétrica, mas foi apenas em 1980 que o PVDF foi aceito como um material ferroelétrico, após um estudo detalhado da ferroeletricidade desse material [28]. Desde então, as propriedades piezo, piro e ferroelétricas passaram a ser investigadas em vários polímeros polares, tais como: copolímeros de fluoreto de vinilideno e de trifluoroetileno, nylons e copolímeros de vinilcianeto e acetato de vinila [8].

2.3.1 Titanato de bário

Materiais ferroelétricos a base de titanato de bário, de fórmula química BaTiO_3 , vem sendo amplamente estudados desde a sua descoberta na década de 40. Essa classe de materiais apresenta estrutura do tipo perovskita, ou ABO_3 , como apresentando na Figura 11, na qual os sítios A e B são ocupados, respectivamente, pelos íons Ba^{+2} e Ti^{+4} . Os íons Ba^{+2} e O^{2-} , estão respectivamente alojados nos vértices e centros das faces de um cubo ideal, formando uma estrutura cúbica de face centrada. Para o BT, a estrutura do tipo perovskita possui simetria cúbica a partir de 115°C (para a forma cerâmica), mas com a redução da temperatura ocorrem distorções estruturais para estruturas mais assimétricas, nas quais os deslocamentos dos íons levam a uma polarização permanente, como ilustrado na Figura 11b, além de conferir polimorfismo aos seus compostos, como já descrito na Figura 6 [5].

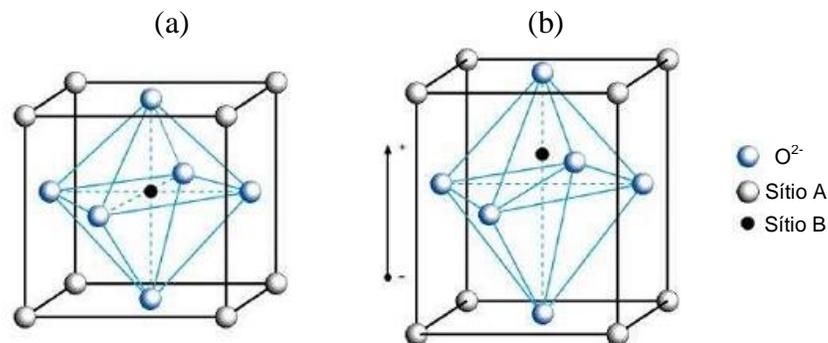


Figura 11 - Representação de uma estrutura cristalina do tipo perovskita (a) acima e (b) abaixo T_c [4].

O BT apresenta propriedades ferroelétricas em uma larga faixa de temperatura, sendo que em condições ambientes sua estrutura cristalina é tetragonal. Além de suas propriedades ferroelétricas, sua estabilidade química e mecânica, alta constante dielétrica ($\epsilon \cong 15000$ na T_c [29]) e facilidade de obtenção na forma de cerâmica policristalina, fazem do BT um material muito interessante sob o ponto de vista de aplicações tecnológicas, como em transdutores, resistores com coeficiente positivo de temperatura e capacitores de multicamadas [5,30].

2.3.2 Titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio

O sistema PLZT, de fórmula química $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-1/4x}\text{O}_3$, é uma solução sólida de titanato de chumbo (PbTiO_3) e zirconato de chumbo (PbZrO_3) modificado com lantânio. Esse material também possui estrutura perovskita do tipo ABO_3 (Figura 11). Nesse caso, os sítios B, são ocupados pelos íons de Zr^{4+} e Ti^{4+} , englobados pelo octaedro de oxigênio, da mesma maneira que no BT. Contudo, os sítios A, são ocupados de maneira aliovalente pelos íons Pb^{2+} e La^{3+} . Nesse caso, a diferença entre cargas 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[‡]. Após o 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 [31,32].

A Figura 12 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).

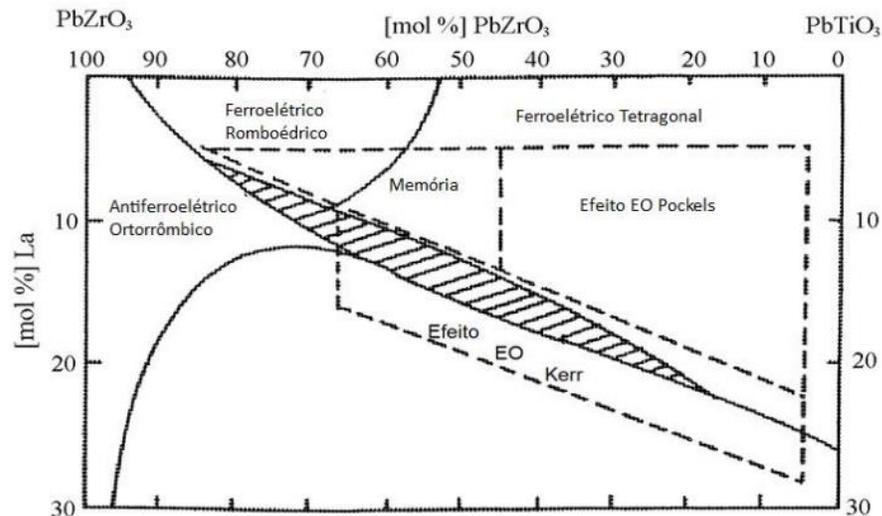


Figura 12 - Diagrama de fases do sistema PLZT a temperatura ambiente e a pressão atmosférica [18].

[‡] No caso da fórmula exposta no início dessa seção foram consideradas que as vacâncias são formadas exclusivamente nos sítios B da estrutura perovskita. Ao considerar a formação de vacâncias nos sítios A, a fórmula química pode ser encontrada na referência [31]

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. Por ser transparente na região do visível e infravermelho próximo, a composição 9/65/35 tem sido uma das mais utilizadas em aplicações optoeletrônicas [17,18].

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 aumenta da difusividade na transição de fase, que estão relacionados com a redução do tamanho dos domínios ferroelétricos [18].

2.3.3 Poli (fluoreto de vinilideno)

O PVDF é formado por unidades repetidas de $(-H_2C-CF_2-)$ e, geralmente, é produzido através da polimerização via radical livre 1,1 difluoretileno. Este polímero possui excelentes propriedades óticas, mecânicas, térmicas, e alta resistência a ataques de diversos produtos químicos. É um termoplástico com temperatura de fusão entre 170°C e 200°C e temperatura de transição vítrea em torno de -35°C [26].

É um polímero semicristalino, seu grau de cristalinidade geralmente gira em torno de 50% [26], mas dependendo das condições de cristalização, este valor pode chegar a 90% [33]. Durante o processo de cristalização, as cadeias crescem para fora a partir de um centro em comum, ou seja, de forma radial, formando a chamada estrutura esferulítica (Figura 13a), sendo que a espessura e comprimento das lamelas dependem das condições de cristalização [34,35]. Como a região amorfa tem característica de um líquido super-resfriado, com T_g aproximadamente igual a -50° C, e o comprimento das lamelas é duas ordens de grandeza maior que a espessura das mesmas, é provável que boa parte do material amorfo esteja localizado entre as lamelas cristalinas adjacentes.

Na fase amorfa a conformação das cadeias poliméricas muda continuamente, em consequência da rotação através da ligação carbono-carbono. Já na fase cristalina existem conformações energeticamente favoráveis [36].

Uma característica importante deste polímero é o polimorfismo, decorrente das diferentes conformações que a cadeia polimérica pode assumir em função das condições de cristalização. Atualmente são bem conhecidas quatro fases estruturais: α , β , γ e δ , também conhecidas como II, I, III e IV, respectivamente [8,26,37].

A fase α é a estrutura mais comum, sendo normalmente obtida a partir da cristalização do PVDF fundido. Nesta fase, as cadeias poliméricas assumem uma conformação tg^+tg^- , ilustrada na Figura 13b.

A fase β se destaca entre as outras fases por apresentar as propriedades ferroelétricas. Ao contrário da fase α , esta fase é polar, com uma conformação da cadeia polimérica totalmente trans (“all-trans”), conforme a ilustração da Figura 13c.

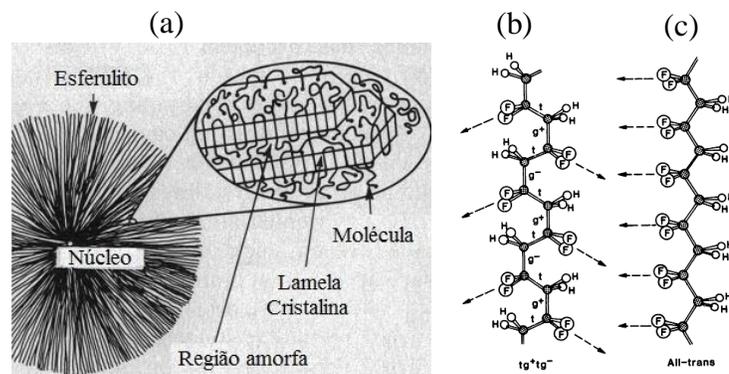


Figura 13 - (a) Representação de uma estrutura esferulítica e projeção da rede do PVDF na conformação (b) tg^+tg^- (α) e (c) “all-trans” (β) (adaptado da referência [26]).

A cristalização do PVDF a partir da solução, em temperaturas em torno de 60° C, resulta no polímero cristalizado na fase β quando se utiliza solventes polares apróticos como dimetilacetamida e dimetilformamida [38]. Nestas condições os filmes obtidos não estão orientados e apresentam morfologia esferulítica, na qual os esferulitos estão interligados por fibrilas orientadas [39]. O processo de estiramento, a uma temperatura de 80° C, de filmes cristalizados na fase α (obtidos a partir da cristalização do PVDF fundido ou do PVDF em solução) leva a uma quebra da estrutura esferulítica, observada na Figura 13a, e formação da fase β orientada, como apresentado na Figura 14b [40].

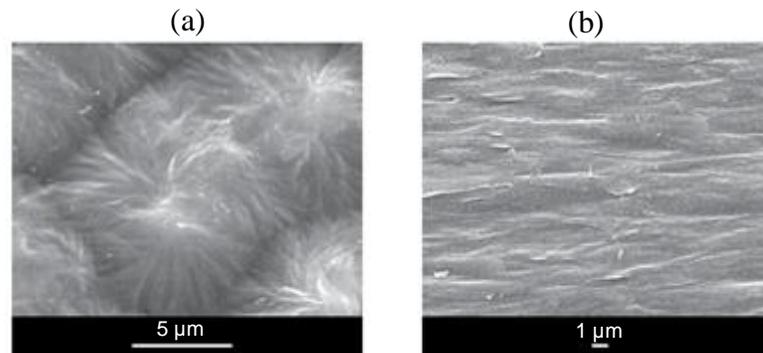


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme cristalizado a 140° C a partir da solução de DMF antes (a) e após (b) estiramento a 80° C com $R = 4$ (adaptado da referência [40]).

A orientação da fase β favorece a atividade piezoelétrica, uma vez que a estrutura simétrica dos esferulitos (Figura 14a) resulta em momento de dipolo líquido, enquanto que as lamelas cristalinas formadas após o estiramento (Figura 14b) podem girar com aplicação de campo elétrico e, conseqüentemente, formar momentos de dipolo não nulos [41]. Após processo de estiramento, filmes de PVDF cristalizados na fase β apresentam constante piezoelétrica (d_{33}) de até 24 pC/N [42].

2.4 Compósitos

Os materiais compósitos, também conhecidos como materiais conjugados são formados a partir da combinação de dois ou mais materiais. O compósito possui propriedades únicas e sinérgicas, as quais seus componentes individuais, de acordo com o princípio da ação combinada, não podem apresentar [2,3].

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. Utiliza-se o termo nanocompósito quando pelo menos um dos componentes do compósito apresenta dimensões nanométricas [43].

A obtenção dos compósitos pode ser feita 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 [43].

Compósitos poliméricos ferroelétricos à base de titanato zirconato de chumbo (PZT) foram obtidos em 1978, por Skinner e colaboradores [44,45], 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 [44]).

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

Avaliando os valores da Tabela 1, nota-se que o compósito apresenta uma combinação das propriedades da fase matriz (PVDF) e da fase dispersa (PZT), de forma que o compósito apresenta propriedades únicas em relação aos componentes individuais do compósito. Por exemplo, o compósito apresenta baixa densidade e alta complância em relação ao PZT puro, enquanto que o PVDF possui valores de constante dielétrica e de coeficientes piezoelétricos (d_{33} e g_{33}) inferiores ao do compósito. Resultados como estes incentivaram estudos visando aplicações e obtenção de novos compósitos, até os dias atuais.

Ng e colaboradores [46] investigaram as propriedades piezo e piroelétricas de compósitos de PZT (pó) disperso na matriz polimérica do copolímero P(VDF/TrFE) (30/70). Os filmes foram obtidos a partir da dispersão do pó cerâmico em uma solução do polímero e moldados por prensagem a uma pressão e temperatura de 30 Mpa e 220° C, respectivamente. Constatou-se neste trabalho que quando ambas as fases, cerâmica e copolímero, estão polarizadas na mesma direção, a atividade piroelétrica aumenta enquanto que a piezoelectricidade do compósito é parcialmente cancelada. No entanto, o efeito contrário é observado quando as fases estão “polarizadas” em direções opostas.

Assim, para uma fração volumétrica de cerâmica aproximadamente igual a 0,45 e com as fases polarizadas na mesma direção, o autor obteve um compósito piroelétrico com piezoeletricidade nula, obtendo desta forma um material interessante para aplicações em sensores, já que o sinal de ruído elétrico provocado por efeitos de vibração não serão observados.

As propriedades elétricas de nanocompósitos a base do polímero P(VDF/TFE) (0,98/0,02) e da cerâmica PLZT (8/65/35) foram estudadas por Olszowy e colaboradores [47]. Estes nanocompósitos foram obtidos com uma fração em volume de cerâmica de até 20%, através da prensagem a quente (3,2 Mpa e 450 K) por 10 minutos da mistura dos pós cerâmicos e poliméricos. Constatou-se uma redução na perda dielétrica com a adição de cerâmica na matriz polimérica. O compósito com 15% (fração volumétrica) de cerâmica apresentou o maior valor de coeficiente piroelétrico, igual a $139,2 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ (1 Hz), valor interessante para aplicação em sensores piroelétricos em dispositivos com alta impedância e baixo ruído.

Em 2011, Zhou e colaboradores [48] prepararam nanocompósitos de PVDF/BaTiO₃, empregando nanopartículas de BT (85-100 nm) com superfície modificada através da hidroxilação com peróxido de hidrogênio. Nestes materiais, as propriedades dielétricas apresentaram uma dependência com a temperatura e frequência mais fraca do que a observada em nanocompósitos de PVDF/BaTiO₃ comuns (sem modificações na superfície), além de exibir maiores campos de ruptura dielétrica.

Nanocompósitos de PVDF/TiO₂ foram obtidos por Rezik e colaboradores [49], a partir da dispersão de nanopartículas de dióxido de titânio (400 nm) no PVDF fundido. Como resultado, os autores relataram uma redução no grau de cristalinidade do polímero e aumento no módulo elétrico da polarização interfacial em função do aumento da concentração de TiO₂.

2.4.1 Tipos de compósitos e conectividade entre as fases

Compreender a forma com que as fases estão dispostas no compósito é de fundamental importância, pois esta disposição das fases influencia nas propriedades do compósito. Para isso, foram criados modelos classificação e organização dos compósitos em função do arranjo das fases, como o modelo de Newnham, apresentado na Figura 15 [45].

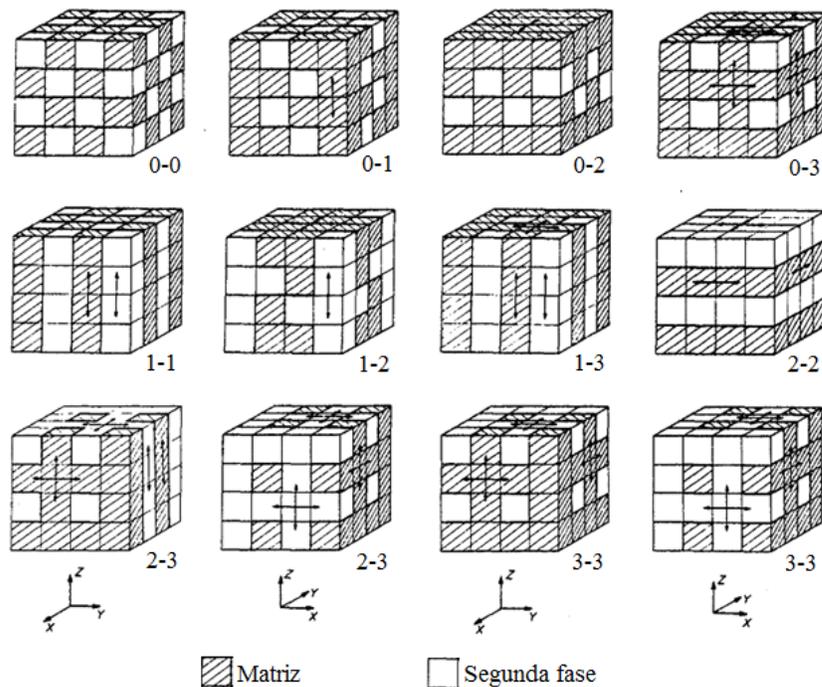


Figura 15 - Padrões de conectividade segundo Newnham (adaptado da referência [45]).

Newnham propôs um modelo para compósitos constituídos de duas fases, com dez diferentes formas de disposição das fases, chamadas de padrões de conectividade. Em compósitos com conectividade 0-3, como cerâmica/polímero, a matriz polimérica é autoconectada nas três dimensões, enquanto não há contato algum entre as partículas da cerâmica [45]. Em relação aos demais padrões de conectividade, os compósitos com conectividade 0-3 apresentam algumas vantagens, como baixo custo e facilidade no preparo [50].

3. Justificativa e Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos de PVDF/BT e PVDF/PLZT. Esses compósitos serão obtidos na forma de filmes, nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa da respectiva cerâmica. As melhores condições de cristalização dos compósitos serão avaliadas, com o objetivo de obter compósitos com conectividade 0-3, autossustentáveis e com a matriz polimérica com maior grau de cristalização na fase ferroelétrica (fase β). Tais condições serão avaliadas sob o ponto de vista das propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, e ferroelétrica.

4. Materiais e Métodos

4.1 Obtenção dos Compósitos

Inicialmente, realizou-se um estudo para se determinar as melhores condições, através do método de cristalização em solução, para obtenção de filmes de PVDF autossustentáveis e com fase ferroelétrica (fase β) majoritária em relação à fase α . O PVDF Solef 11010/1001, na forma de pó, foi doado pelo Grupo de Cristalografia e Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

O preparo dos filmes de PVDF, ilustrado no esquema apresentado na Figura 16, foi realizado a partir da dissolução do polímero na forma de pó em dimetilformamida (DMF), com grau de pureza de 99,8% (fornecido por Sigma Aldrich[§]), em uma proporção de 80 mg de polímero por mililitro de solvente, sob agitação durante 30 minutos e a temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$). Em seguida o polímero em solução foi transferido para uma placa de petri e submetido a tratamento térmico ($50, 60, \text{ e } 90^\circ\text{C}$), em estufa de secagem, por 8 horas, para retirada do solvente e cristalização do polímero.

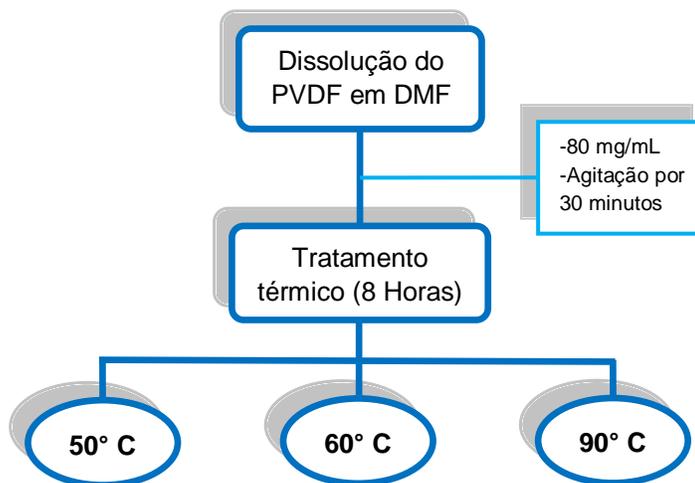


Figura 16 - Diagrama esquemático do preparo dos filmes de PVDF.

[§]Inicialmente utilizou-se o solvente fornecido por Sigma Aldrich, mas no decorrer do trabalho passou-se a utilizar o solvente DMF fornecido pela Vetec, também com 99,8% de pureza. O solvente da Vetec foi submetido a um processo de purificação [62], em virtude da decomposição do mesmo durante a dissolução do polímero.

A segunda etapa do trabalho consistiu em inserir a cerâmica na matriz polimérica, usando o processo de dispersão da cerâmica na solução contendo o polímero dissolvido. Para obtenção dos compósitos, ilustrada no diagrama apresentado na Figura 17, fez-se inicialmente a dissolução do PVDF, seguindo o procedimento do preparo dos filmes de PVDF (Figura 16). Após a completa dissolução do polímero, uma alíquota da solução polimérica foi transferida para uma placa de petri (amostra branco) enquanto que a solução restante foi mantida sob agitação para posterior adição do pó cerâmico. A adição do pó cerâmico foi feita respeitando a razão em massa de cerâmica em relação à massa do compósito (cerâmica + polímero), o sistema foi mantido sob agitação por 5 minutos, a temperatura ambiente, para dispersão das partículas de cerâmica na solução polimérica. Após a dispersão das partículas de cerâmica na solução, as placas de petri, tanto da amostra em branco como do compósito, foram levadas a tratamento térmico (50, 60, e 90° C), em estufa de secagem, por 8 horas.

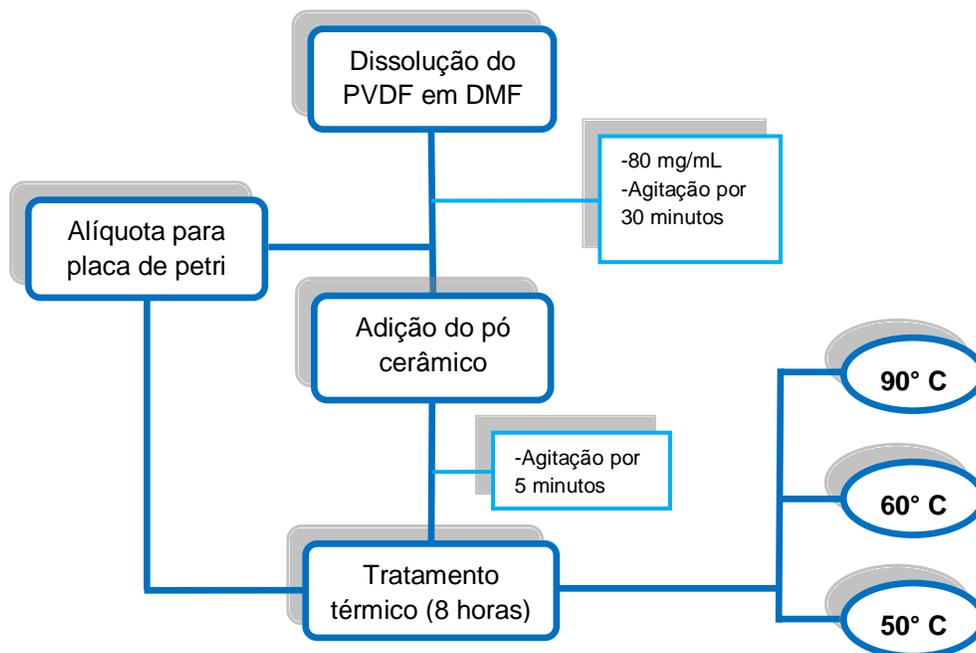


Figura 17 - Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT.

Os pós cerâmicos de BT e PLZT (9/65/35), preparados pelo método de mistura de óxidos [18], foram sintetizados no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos em um trabalho de colaboração**. Os compósitos de PVDF/BT e PLVDF/PLZT foram obtidos nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa da respectiva cerâmica.

4.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para avaliar, principalmente, as fases estruturais do PVDF nos compósitos sintetizados, a fim de se verificar a formação das diferentes fases cristalinas e amorfas da matriz polimérica.

Esta técnica também foi útil para quantificar o teor de fase β na amostra, através da metodologia proposta por Salimi e Yousefi [51,42]. Segundo estes autores, pode-se calcular a fração de fase β na fase cristalina (Equação 30), utilizando a Lei de Lambert Berr (Equação 31). Neste caso, considera-se que a porção cristalina do polímero se deva apenas a presença das fases β e α .

$$F_{\beta} = \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha} + C_{\beta}} \quad (30)$$

Onde F_{β} é a fração de fase β na porção cristalina, C_{β} e C_{α} são respectivamente as concentrações, em mol/cm³, da fase β e α .

Ao escrever a absorvância em termos da concentração molar das fases, temos a Lei de Lambert Berr:

$$Abs = K_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (31)$$

Onde Abs é a absorvância, 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.

** Ambos foram sintetizados sob supervisão da Profª. Dra. Dulcinei Garcia.

Isolando a concentração da Equação 31, temos:

$$C = \frac{Abs}{K_{\lambda} \cdot l} \quad (32)$$

Com os valores do coeficiente de absorção molar dos picos da fase α ($K_{\alpha} = 6,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) e β ($K_{\beta} = 7,7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$), nos respectivos números de onda de 763 cm^{-1} e 840 cm^{-1} , pode-se reescrever a Equação 30 substituindo C pela expressão oriunda da Lei de Lambert Berr (equação 32), obtendo:

$$F_{\beta} = \frac{Abs_{\beta}}{1,26Abs_{\alpha} + Abs_{\beta}} \quad (33)$$

Este cálculo é uma aproximação, válida para situações em que as concentrações de fase λ e δ são praticamente desprezíveis. Na Equação 34 a fração de fase β está expressa na forma percentual ($F_{\beta(\%)}$).

$$F_{\beta(\%)} = \frac{Abs_{\beta}}{1,26Abs_{\alpha} + Abs_{\beta}} \times 100 \quad (34)$$

O valor da absorbância das fases desejadas foi determinado após a decomposição do espectro, detalhada no Anexo A [52], na região contendo as bandas de interesse, utilizando a ferramenta Peak Analyzer, do software OriginPro versão 8.5.0.

As medidas 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, pois já estavam na forma de filme. Enquanto que os pós cerâmicos foram analisados sob a forma de pastilhas de KBr, com 2 e 5% em massa de BT e PLZT respectivamente.

4.3 Caracterização por Difração de Raios X

A caracterização estrutural, para fins de identificação da integridade das fases cristalinas dos componentes, foi realizada por difração de raios X. Além da identificação das fases nos materiais sintetizados, esta técnica foi empregada para determinar a cristalinidade do PVDF nos filmes (tanto do polímero puro quanto dos compósitos).

A determinação da cristalinidade ($X_{(C)}(\%)$) por meio da difração de raios X consiste essencialmente em separar a contribuição amorfa (halo amorfo) da cristalina e determinar o quociente da área cristalina (A_{Cr}) pela soma desta com a área do halo amorfo (A_{Am}), conforme a Equação 35 [53].

$$X_{(C)}(\%) = \frac{A_{Cr}}{A_{Cr} + A_{Am}} \times 100 \quad (35)$$

A área da contribuição cristalina e amorfa foi determinada a partir da decomposição do difratograma, utilizando a ferramenta Peak Analyzer, do software OriginPro versão 8.5.0., discutida em detalhes no Anexo B.

Os perfis de difração das amostras foram obtidos no Laboratório de Difração de raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, utilizando um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura do tipo contínua, filtro de Ni, com 2θ entre 10 e 40°, a 1°/min e à temperatura ambiente, através de uma colaboração científica com o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

4.4 Caracterização por Microscopia Ótica

A caracterização microestrutural foi realizada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, sob supervisão da Professora Dra. Ducinei Garcia. As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio ótico Nikon, modelo E-80 acoplado a uma câmera de 3.0 MP, com magnificação de até duas mil vezes.

Com auxílio do programa Image Pro Plus (versão 6.0), realizou-se uma estimativa da área correspondente ao polímero e aos poros, nas imagens com magnificação de duas mil vezes, como ilustrado na Figura 18. Nos filmes de PVDF puro, a porosidade foi expressa através dos valores da área relativa dos poros na superfície do filme, calculando-se o quociente da área porosa pela área total. Nos compósitos, a incorporação das cerâmicas foi monitorada através dos valores da área relativa de polímero na superfície nos filmes, uma vez que após o preenchimento dos poros pela cerâmica, a área relativa do polímero (livre de cerâmica) cai abruptamente com o aumento da concentração da cerâmica.

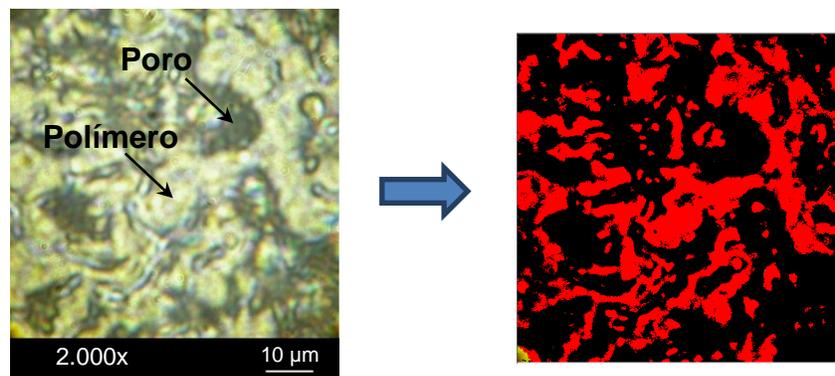


Figura 18 - Regiões porosas (região escura) do filme de PVDF cristalizado à 60° C a partir da solução.

4.5 Caracterização Ferroelétrica

As curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas de histerese ferroelétrica) também foram obtidas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, sob a supervisão da Professora Dra. Ducinei Garcia. Primeiramente eletrodos de 6 mm de diâmetro foram depositados, paralelamente, a superfície das amostras, utilizando-se tinta prata de cura ambiente, fornecida por Sigma-Aldrich. Para a aquisição dos dados fez-se uso de uma interface computadorizada, com aplicação de um campo elétrico bipolar de frequência de 1 Hz, a temperatura ambiente, na qual a coleta de dados foi realizada com base em um circuito de dois ramos do tipo Sawyer-Tower (Figura 19) [54]. 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:

$$q_a = \frac{C}{V_c} = PA \quad (36)$$

Onde A é a área dos eletrodos da amostra.

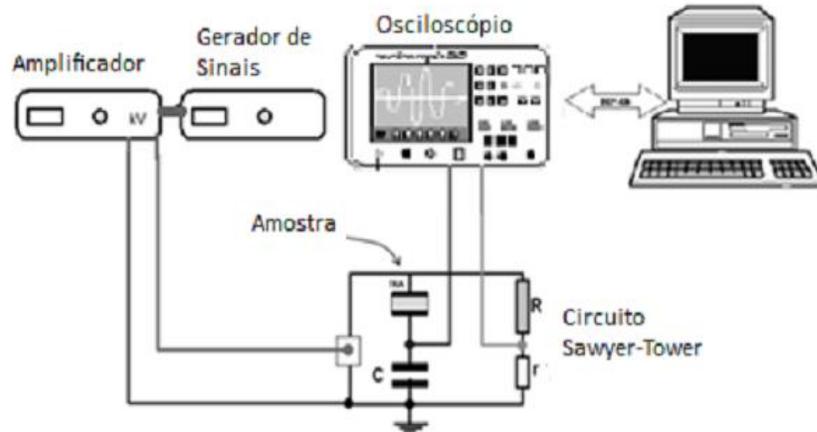


Figura 19 - Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica [18].

4.6 Caracterização Dielétrica

A técnica de espectroscopia de impedância é uma ferramenta utilizada para compreender os processos de relaxação dielétrica em materiais ferroelétricos em função da temperatura e da frequência de excitação [55]. Por se tratar de um processo de relaxação, divide-se a permissividade elétrica em partes reais e imaginárias, sendo que a primeira fornece resultados referentes às respostas instantâneas da excitação (em fase), enquanto que a segunda está relacionada com a energia dissipada e com a resposta defasada em relação à excitação.

Para amostras circulares, de área “A”, com eletrodos nas superfícies, tem-se um sistema semelhante a um capacitor de placas paralelas, com espessura “d”. A partir das medidas das partes real (G) e imaginária (iB) da admitância complexa (Y) de um circuito RC em paralelo, os termos da permissividade elétrica relativa ($\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon''$) do material podem ser escritos em função da frequência do campo de prova (τ) de acordo com as equações:

$$\begin{cases} \epsilon' = \frac{Bd}{\tau A \epsilon_0} \\ \epsilon'' = \frac{Gd}{\tau A \epsilon_0} \end{cases} \quad (37)$$

As curvas de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura e frequência também foram obtidas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, sob a supervisão da Professora Dra. Ducinei Garcia e do Dr. Fábio Luiz Zabotto.

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 37) os valores de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura e frequência. As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e com eletrodos de prata, como nas medidas de histerese ferroelétrica. O intervalo de frequências estudado foi de 100 Hz a 10 MHz. Algumas medidas foram realizadas em função da temperatura, nas quais o intervalo de temperatura foi de 100 a 400 K, a uma taxa de 2 K/min tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento. O sistema de temperatura e o analisador de impedâncias são interfaceados a um microcomputador para a aquisição dos dados, o cálculo de ϵ' e ϵ'' e o controle da temperatura do sistema.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização Estrutural

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

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 [35,40,56,57].

Tabela 2 - Modos vibracionais característicos do PVDF

| Banda (cm^{-1}) | Fase | Grupo e modo vibracional |
|----------------------------|---------------------|---|
| 408 | α | Balanço (CF_2) + balanço (CH_2) |
| 431 | γ | Balanço (CF_2) [56] |
| 444 | β | Balanço (CF_2) + balanço (CH_2) |
| 472 | β | Vibração (CF_2) (filmes orientados) |
| 488 | Amorfa | [40] |
| 490 | β | Vibração (CF_2) |
| 511 | β | Deformação CF_2 [57] |
| 512 | γ | Deformação CH_2 [35] |
| 530 | α | Deformação CF_2 [57] |
| 600 | Amorfa | [40] |
| 615 | α | Deformação CF_2 e deformação no esqueleto [57] |
| 678 | - | Defeitos na cadeia polimérica devido a ligações cabeça-cabeça ou cauda-cauda [57] |
| 766 | α | Deformação CF_2 e deformação no esqueleto [57] |
| 778 | γ | Balanço (CH_2) [57,58] |
| 795 | α | Balanço (CH_2) [57] |
| 812 | β ou γ | Deformação CH_2 fora do plano [57] |
| 833 | γ | |
| 840 | β ou γ | Balanço CH_2 [58] |
| 855 | α | Deformação CH fora do plano [57] |
| 877 | β | Balanço CH_2 [57] |
| 880 | Amorfa | [40] |
| 976 | α | Deformação CH fora do plano [57] |

Os espectros de infravermelho dos filmes de PVDF puro, cristalizados a 50, 60 e 90° C, e obtidos pela dissolução em DMF fornecido por dois fabricantes diferentes (Vetec e Sigma Aldrich), estão apresentados na Figura 20. Picos característicos da fase β (840, 812, 511, 444 e 431 cm^{-1}) e fase α (976, 855, 796, 764, 614, 532 e 408 cm^{-1}) [36,59] são encontrados em todas as temperaturas de cristalização avaliadas. Nenhuma banda de absorção nítida foi observada nas regiões que caracterizam a fase γ , entretanto, as bandas observadas em 840, 812 e 431 cm^{-1} [60,61], são comuns tanto para a fase β como para a fase γ . As bandas da porção amorfa do polímero (488, 600 e 880 cm^{-1}) também são encontradas para todas as temperaturas de cristalização, indicando a baixa cristalinidade destas amostras.

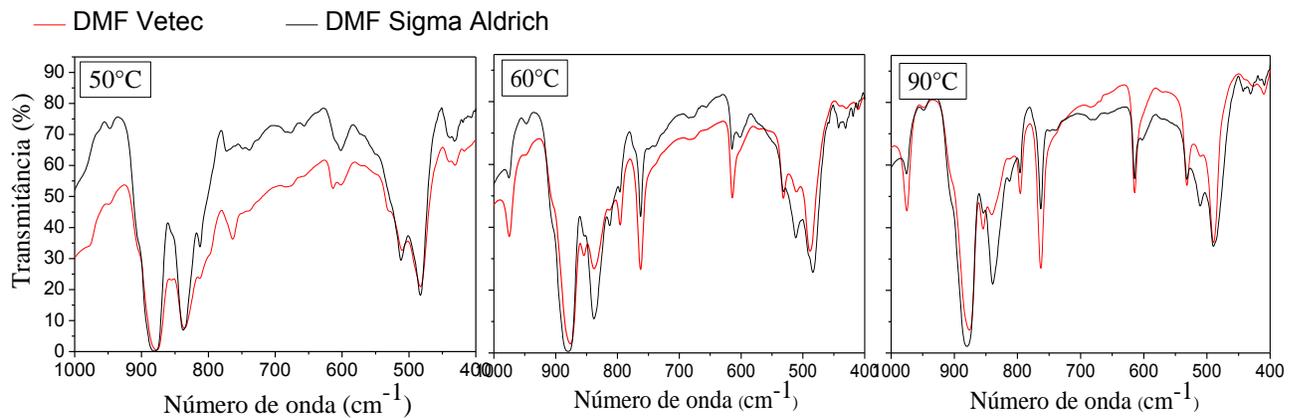


Figura 20 - Espectros de infravermelho de filmes de PVDF puro, cristalizados em diferentes temperaturas utilizando DMF de fabricantes diferentes (Vetec e o da Sigma Aldrich).

A absorção na região de 833 cm^{-1} foi evidenciada em todos os espectros, incluindo os dos compósitos, após decomposição do espectro, conforme o gráfico apresentado na Figura 40 do Anexo A, indicando assim uma pequena fração de fase γ em todos os filmes sintetizados.

Avaliando as bandas características das fases β e α , nos espectros da Figura 20, verifica-se, para todas as temperaturas de cristalização, que os filmes de PVDF obtidos a partir do solvente da Sigma Aldrich, apresentam uma predominância maior de fase β em relação à α do que nos filmes obtidos com o outro solvente (Vetec). Com os valores da fração de fase β na fase cristalina, expressos na forma percentual ($F_{\beta(\%)}$), calculados com o procedimento descrito no item 4.2, essa diferença fica mais clara, como se pode verificar no gráfico da Figura 21. Em todos os intervalos de temperatura avaliados, o solvente DMF da Sigma Aldrich forneceu maiores concentrações de fase ferroelétrica (fase β) em relação ao produto da Vetec, embora os dois solventes apresentem a mesma pureza nominal.

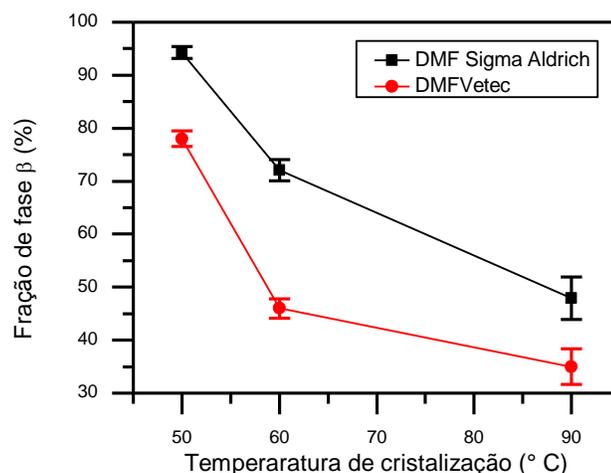
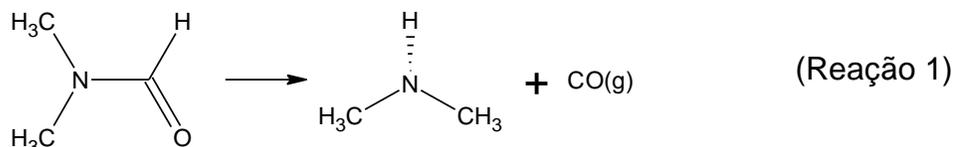


Figura 21 - Fração de fase β nos filmes de PVDF obtidos com DMF, da Vetec e Sigma Aldrich, em função da temperatura de cristalização.

Durante o preparo dos filmes de PVDF observou-se um leve tom amarelo na solução de PVDF em DMF, quando se utilizava o solvente da marca Vetec. Concluiu-se que esta coloração poderia ser resultado da formação de dimetilamina, produto da degradação da DMF, de acordo com a Reação 1, visto já em outras referências [62]. Fez-se então a purificação do solvente seguindo as especificações descritas na referência [62].



Após a purificação do DMF da marca Vetec, os filmes de PVDF sintetizados com este solvente ficaram estruturalmente semelhantes aos filmes preparados com a DMF da marca Sigma Aldrich, como pode ser visto na comparação da Figura 22. A partir destes resultados todas as amostras foram preparadas com solvente previamente purificado.

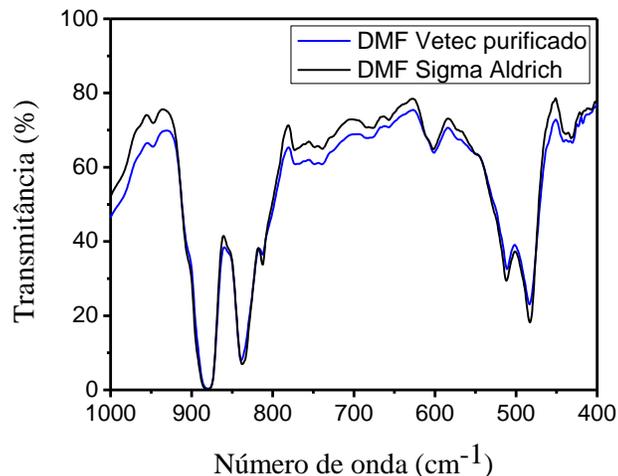


Figura 22 - Espectros de infravermelho de filmes de PVDF cristalizados a 50°C a partir da solução de PVDF em DMF da Vetec purificado e DMF da Sigma Aldrich.

Independente da marca do solvente, quando se trata da influencia da temperatura de cristalização na formação das fases cristalinas nos filmes de PVDF, observou-se, Figura 21, que a temperatura de secagem é inversamente proporcional à fração de fase β , na faixa de temperatura avaliada. Segundo Gregório e Borges [38], a cristalização dos filmes de PVDF depende da taxa de evaporação do solvente, sendo que baixas taxas favorecem mais a formação da fase β , termodinamicamente mais estável, enquanto que altas taxas induzem a formação da fase α , cineticamente mais estável.

Os espectros de infravermelho do BT puro (na forma de pó) e dos filmes, cristalizados à 50, 60 e 90° C, de PVDF e dos compósitos a base de PVDF/BT podem ser observados na Figura 23. O espectro do BT apresenta duas bandas largas em aproximadamente 450 e 550 cm^{-1} , típicas desse material [63]. Desse modo, nos compósitos o aumento da concentração de BT é evidenciado pelo surgimento e aumento de intensidade destas bandas.

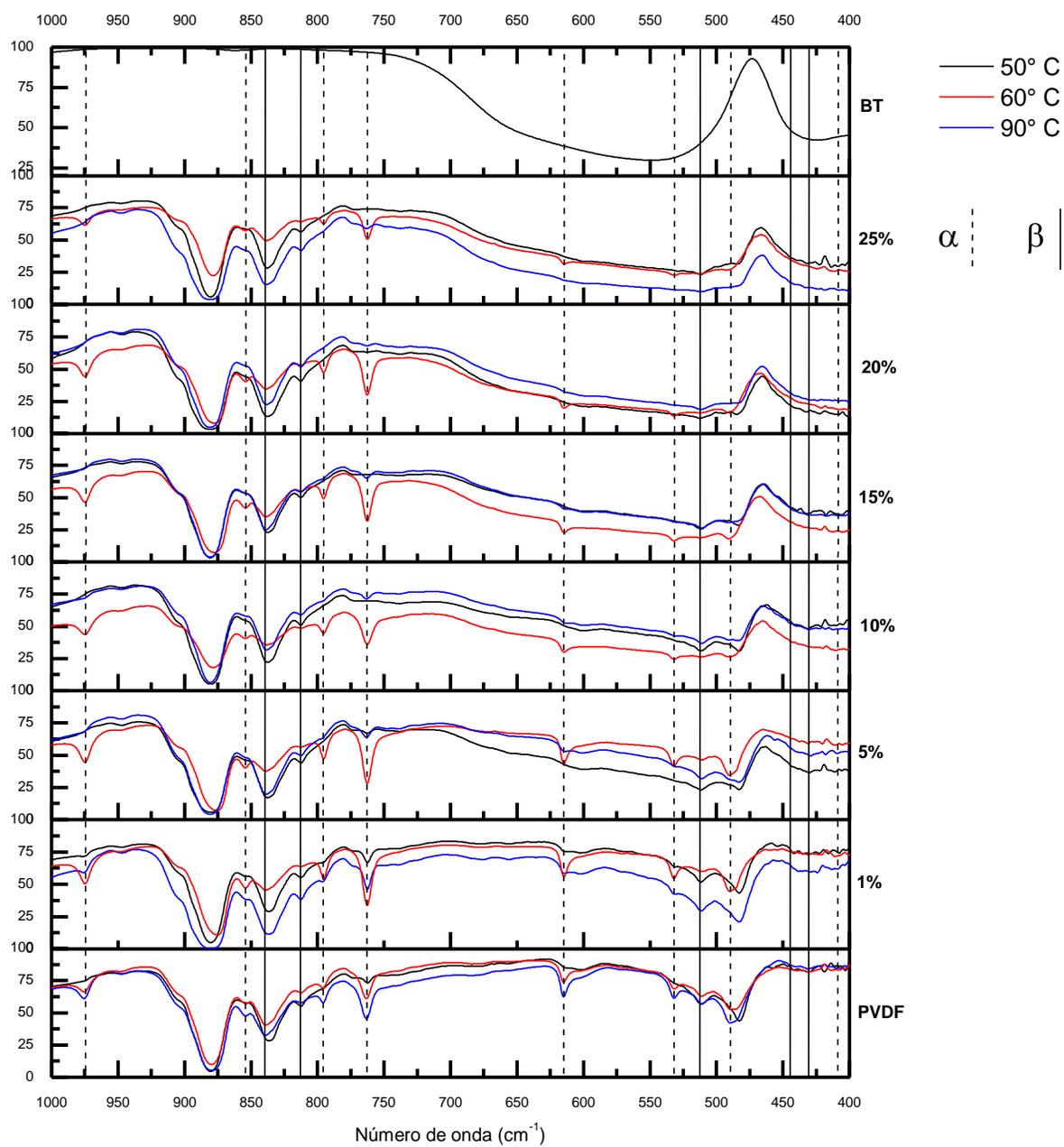


Figura 23 - Espectros de infravermelho do BT em pó e dos filmes de PVDF e compósitos de PVDF/BT cristalizados nas temperaturas de 50, 60 e 90°C.

Monitorando-se algumas bandas características das fases α e β nos espectros da Figura 23, nota-se que conforme a concentração da cerâmica no compósito aumenta, a intensidade das bandas referentes à fase α diminuem para todas as temperaturas de cristalização, enquanto que o contrário é observado para as bandas características da fase β . Avaliando os valores de fração de fase β destes compósitos, a partir do gráfico apresentado na Figura 24^{††}, nota-se que este comportamento é mínimo para baixas temperaturas de cristalização (50° C), enquanto que em altas temperaturas (90° C) o mesmo é mais acentuado.

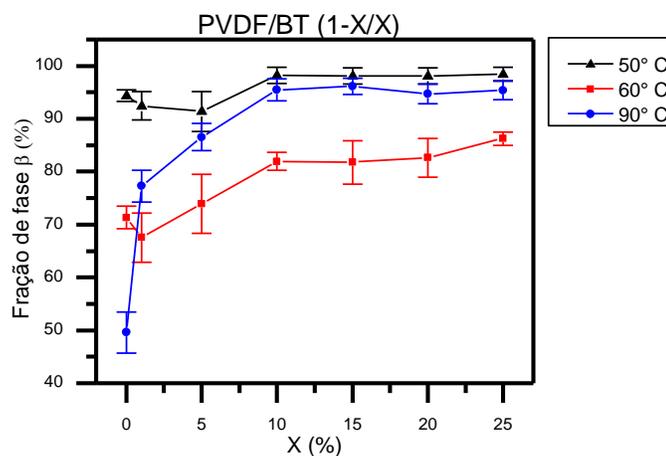


Figura 24 - Fração de fase β e seus respectivos desvios para todos os filmes de PVDF e de compósitos a base de PVDF/BT, cristalizados a 50, 60 e 90° C.

Os espectros de infravermelho do PLZT puro (na forma de pó) e dos filmes, cristalizados a 50, 60 e 90° C, de PVDF e dos compósitos a base de PVDF/PLZT, estão apresentados na Figura 25. Uma banda larga na região de 595 cm^{-1} é observada no espectro do PLZT puro, e assim como no compósito a base de PVDF/BT, o aumento da concentração da cerâmica no compósito pode ser verificado. Neste caso o aumento da intensidade do pico de absorção referente à cerâmica (595 cm^{-1}) é menos evidente.

^{††} Vale salientar que para o cálculo de concentração de fase β , os picos referentes ao BT não geraram interferência significativa, pois o espectro do BT puro, (Figura 23) com uma massa de BT equivalente à encontrada no compósito com 25% de BT, possui uma transmitância acima de 99% na região entre 750 e 1000 cm^{-1} . Para compósito a base de PVDF/PLZT, esta interferência deve ser menor, pois o espectro do PLZT puro (Figura 25) foi registrado utilizando uma massa de PLZT duas vezes maior do que a quantidade desta cerâmica encontrada no compósito com 25% em massa de PLZT, já que o espectro registrado, com massa equivalente à encontrada no compósito com 25% de PLZT, forneceu uma banda com baixa intensidade.

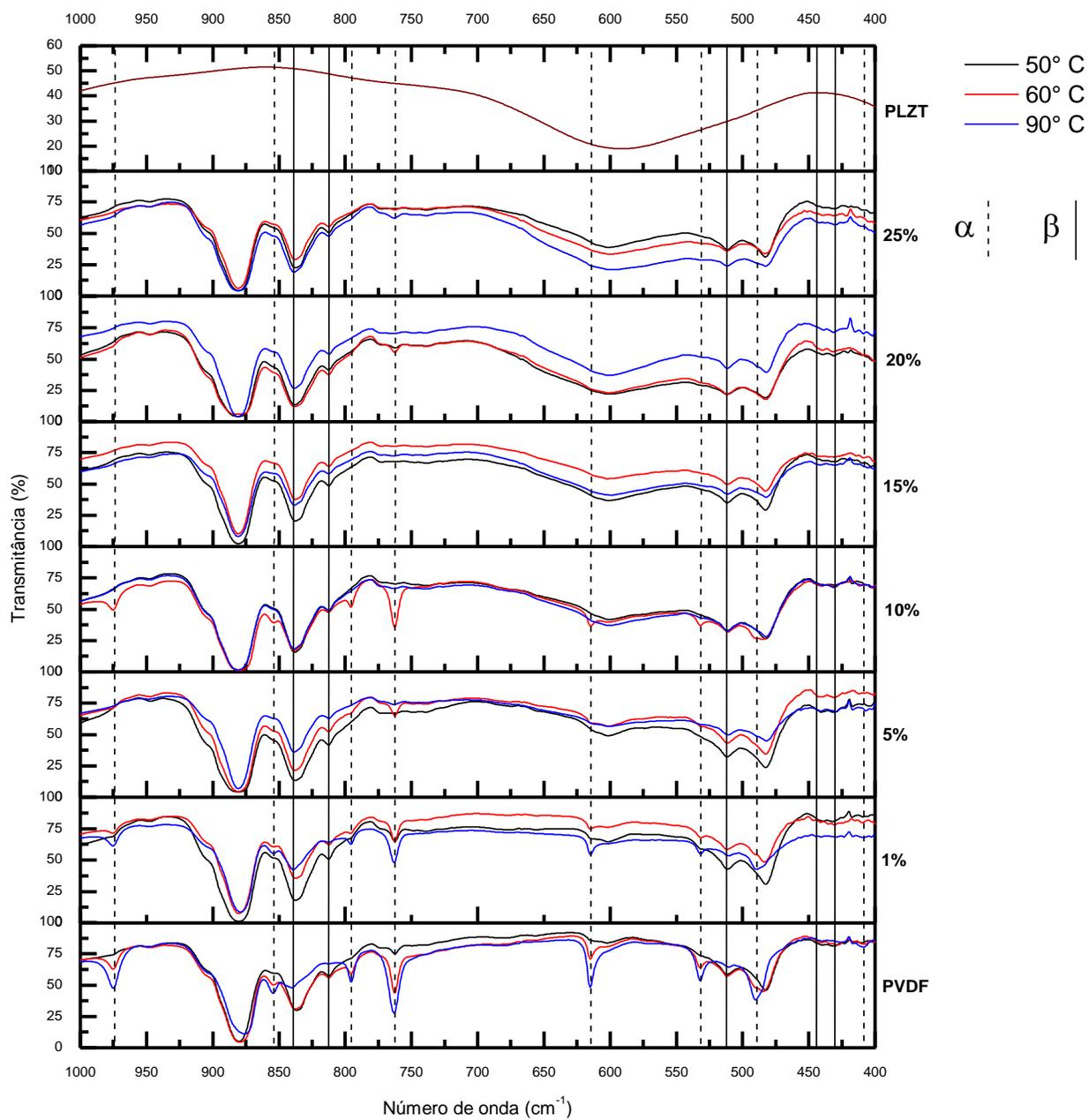


Figura 25 - Espectros de infravermelho do PLZT em pó e dos filmes de PVDF e compósitos de PVDF/PLZT cristalizados nas temperaturas de 50, 60 e 90° C.

Verifica-se na Figura 26 o mesmo comportamento observado nos compósitos a base de PVDF/BT (Figura 24), no qual o aumento da concentração da cerâmica no compósito inibe a formação da fase α e favorece a formação da fase ferroelétrica, sendo que este comportamento também foi mais acentuado nas amostras cristalizadas em temperaturas maiores (90° C).

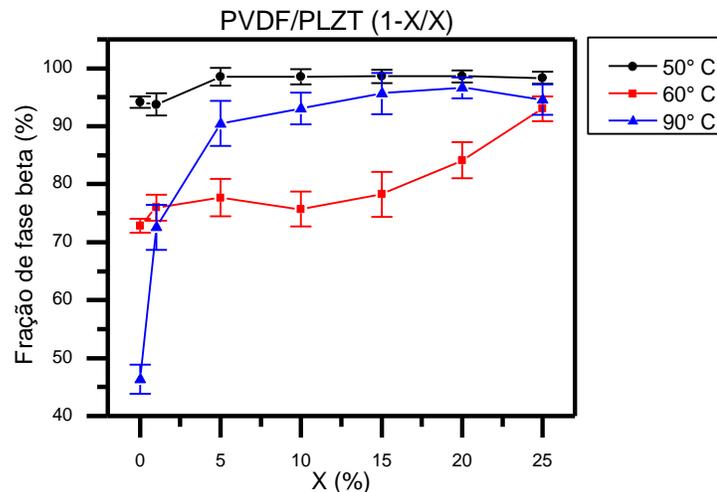


Figura 26 - Fração de fase β e seus respectivos desvios para todos os filmes de PVDF e de compósitos a base de PVDF/PLZT, cristalizados a 50, 60 e 90° C.

Nota-se que a baixas temperaturas (50° C) de cristalização a variação na fração de fase β em função quantidade de cerâmica na matriz foi mínima e os valores da fração de fase β ficaram em torno de 97% para ambos os compósitos (PVDF/BT e PVDF/PLZT). Enquanto que para a temperatura de cristalização de 90°C a fração de fase β , que era de apenas 49,6% no polímero puro, chegou a aproximadamente 95% nos compósitos, tanto de PVDF/BT como de PVDF/PLZT, para a maior concentração de cerâmica (25% em massa). É interessante notar que os compósitos cristalizados a 60°C apresentaram valores de fração de fase β inferiores aos obtidos nos compósitos cristalizados à 90° C, a partir da composição de 1 e 5% em massa de cerâmica para os compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, respectivamente.

Os resultados da caracterização por FT-IR revelam que a incorporação da cerâmica na matriz polimérica, tanto do BT como do PLZT, exerce forte influência na fase cristalina do PVDF, exceto para os filmes cristalizados a 50°C. O aumento na concentração de fase β em função da concentração da cerâmica foi muito significativo nos compósitos cristalizados à 90° C, a ponto do teor desta fase ser maior do que o obtido nos compósitos cristalizados à 60° C. Nota-se, portanto, uma relação entre temperatura de cristalização e concentração de cerâmica no compósito, para a formação da fase β . Observa-se nesse caso que o mecanismo de formação da fase β é inversamente proporcional à temperatura, mas ao mesmo tempo fortemente influenciado pela concentração da cerâmica. Contudo, uma relação da condição mais adequada para a síntese de materiais compósitos com maiores concentrações de fase β ainda não pode ser tirada, visto que estudos sobre a cristalização dessas fases se faz necessário.

5.1.2 Difração de Raios X

A Figura 27 apresenta os perfis de difração de raios X dos filmes de PVDF preparados em diferentes temperaturas. O pico em 2θ igual a 20,3° (110)/(200) [64], sobreposto ao halo amorfo [65] em aproximadamente 18,6°, indica a presença da fase β nos filmes de PVDF cristalizados à 50 e 60° C. Apesar dos picos característicos da fase α não estarem evidentes nestas amostras, a formação desta fase já foi verificada pelas análises dos espectros de absorvância no infravermelho (seção anterior). Contudo, no filme de PVDF cristalizado à 90° C, verifica-se a formação da fase α através dos picos em 2θ igual a 18,4° (020) e 19,9° (021) [64]. Para essa composição, entretanto, os picos característicos da fase β não são observados, no entanto, a formação desta fase foi confirmada pelas análises dos espectros de absorvância no infravermelho (seção anterior).

Essa diferença de detecção das fases cristalinas nessas amostras se deve principalmente à relação sinal-ruído, que nos casos das amostras cristalizadas à 50 e 60° C parecem camuflar a existência dos picos em 18,4° (020) e 19,9° (021), referentes à fase α . A proximidade das reflexões principais referentes à fase α e a fase β , com picos em 19,9° e 20,3°, respectivamente, contribuem para essa incerteza.

Embora os picos referentes à fase β não estejam aparentes, a decomposição dos perfis de difração de raios X das amostras de PVDF, mostrados no Anexo B, evidencia a existência dessa fase, assim como verificado nas medidas de FT-IR.

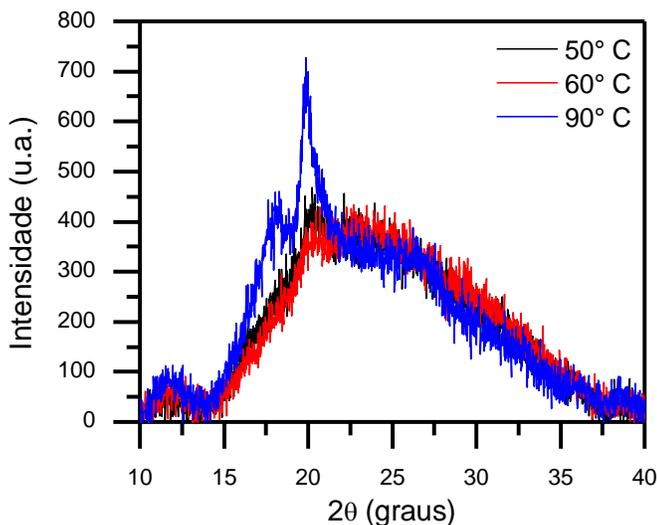


Figura 27 - Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos filmes de PVDF cristalizados à 50, 60 e 90° C.

Na Figura 28 estão apresentados os difratogramas normalizados dos compósitos de PVDF/BT nas concentrações de 10, e 25%, e cristalizados a 50, 60 e 90° C. Pode-se identificar a existência da fase cerâmica pela indexação dos picos com valores de 2θ iguais a 22,1° (100), 31,6° (101), 38,9° (111). Pela análise da figura não se observa influências (interpolação de picos, ou surgimento de novos picos de difração) de uma fase sobre a outra, o que indica que a integridade das fases (matriz e dispersa) ainda está garantida, nas condições estudadas.

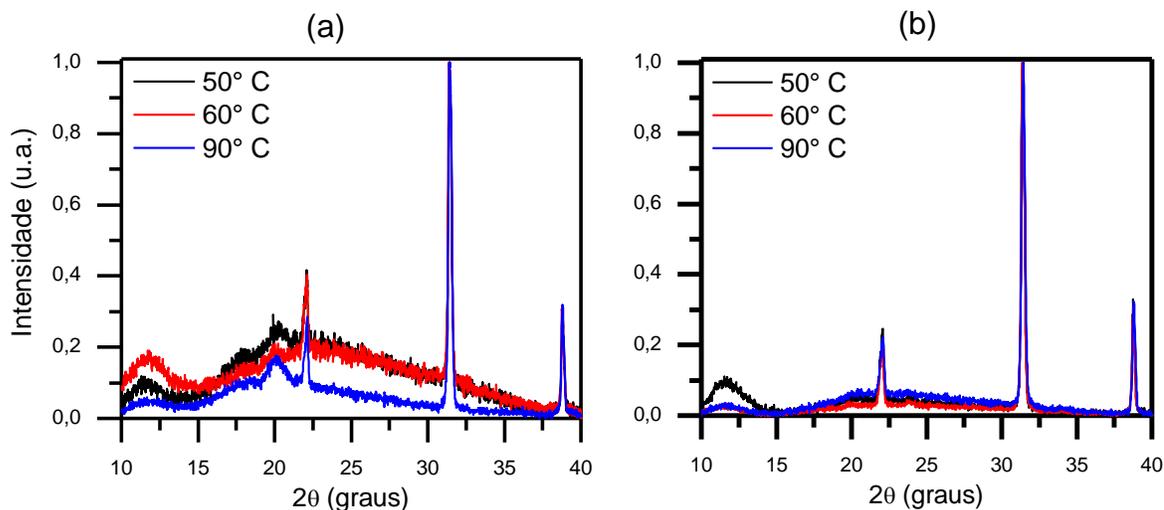


Figura 28 - Perfis de difração de raios X normalizados dos compostos de PVDF/BT nas composições de (a) 10 e (b) 25% em massa de BT, cristalizados a 50, 60 e 90° C.

Os perfis de difração de raios X normalizados dos compostos de PVDF/PLZT nas concentrações de 10 e 25%, e cristalizados a 50, 60 e 90° C, estão apresentados na Figura 29. A fase cristalina da cerâmica é identificada nos difratogramas pelos picos com valores de 2θ iguais a 21,8° (100), 31,0° (110) e 38,1° (111) [18]. Também nota-se que a integridade das fases nestes compostos foi mantida para todas as composições e temperaturas avaliadas.

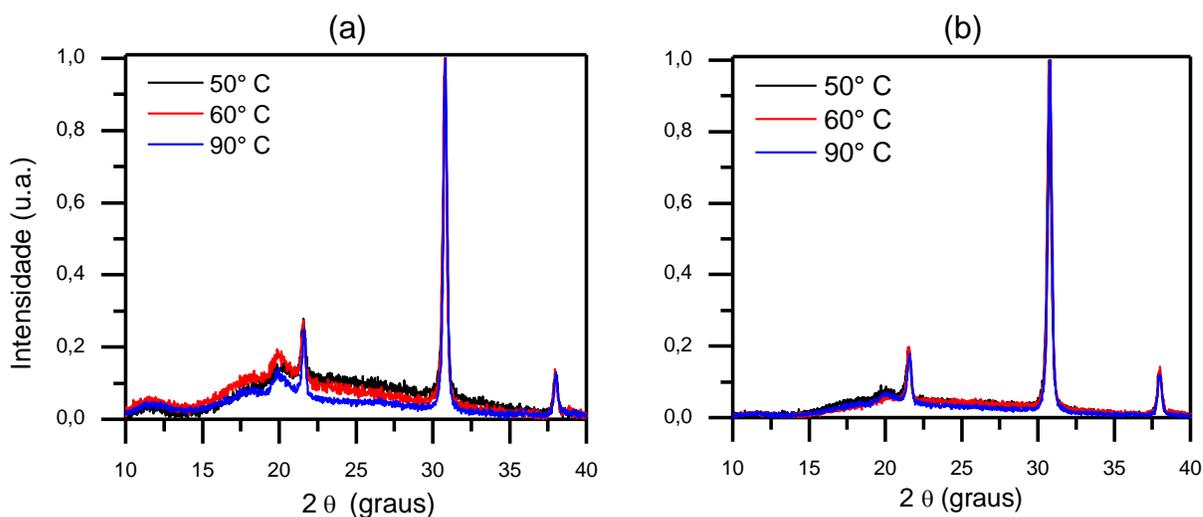


Figura 29 - Perfis de difração de raios X normalizados dos compostos de PVDF/PLZT nas composições de (a) 10 e (b) 25% em massa de PLZT, cristalizados à 50, 60 e 90° C.

O halo amorfo, presente em todos os perfis de difração, indica uma baixa cristalinidade da fase polimérica tanto nos filmes de PVDF como nos compósitos de PVDF com as cerâmicas. Os valores de cristalinidade da parte polimérica, determinados a partir do método descrito na seção 4.3, e demonstrados no Anexo B, dos filmes de PVDF e dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT estão apresentados na Tabela 3.

Nos filmes de PVDF puro o maior grau de cristalinidade foi observado no filme cristalizado à 90° C. Nos compósitos de PVDF/BT cristalizados à 50 e 60° C a cristalinidade aumenta em função da concentração de cerâmica presente no compósito, enquanto que nos compósitos cristalizados a 90° C ocorre o contrário. Os valores de cristalinidade obtidos para os compósitos a base de PVDF/PLZT indicam que a inserção de PLZT na matriz polimérica contribui para um aumento de cristalinidade até pelo menos 10% em massa de cerâmica no compósito, sendo que para concentrações de no mínimo de 25% em massa de cerâmica a cristalinidade passa a ser reduzida com a inserção de cerâmica na matriz polimérica.

Tabela 3 - Cristalinidade do PVDF determinada a partir dos perfis de difração de raios X.

| Temperatura de Cristalização (° C) | Amostra | | | | |
|---------------------------------------|---------|---------|-----|-----------|------|
| | PVDF | PVDF/BT | | PVDF/PLZT | |
| | | 10% | 25% | 10% | 25% |
| Cristalinidade (%) | | | | | |
| 50 | 1 | 1,8 | 3,8 | 2,91 | 1,29 |
| 60 | 0,9 | 0,7 | 1,1 | 9,6 | 2,9 |
| 90 | 7,15 | 4,5 | 1,9 | 11,3 | 7,15 |

Embora exista uma relação entre o grau de cristalinidade e a concentração de cerâmica no compósito, em alguns casos, por exemplo, para alta concentração de PLZT, tal relação não é seguida. Desta forma, espera-se que com um estudo das propriedades microestruturais, possamos verificar os motivos desta tendência não ser seguida em todas as condições.

5.2 Caracterização Microestrutural

As micrografias com ampliação de 200 e 2000 vezes dos filmes de PVDF cristalizados à temperatura de 50, 60 e 90°C, respectivamente apresentadas nas Figura 30a, 30b e 30c, revelam uma alta porosidade dos filmes, característica dos filmes obtidos a partir da solução [39]. A forma globular, típica da morfologia esferulítica, é visualizada apenas no filme cristalizado à 90° C, mas com certa dificuldade em virtude da baixa cristalinidade do PVDF, como verificado na seção anterior.

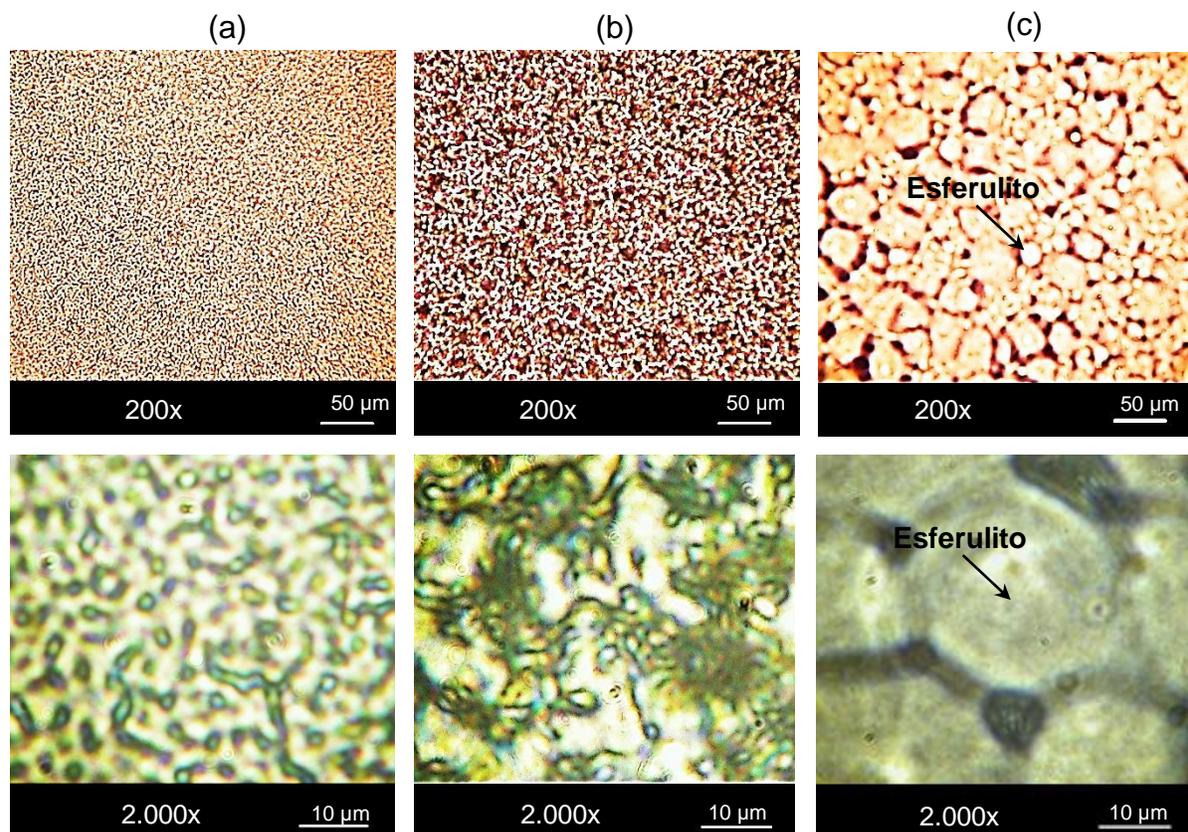


Figura 30 - Microscopia ótica dos filmes de PVDF cristalizados a (a) 50, (b) 60 e (c) 90° C a partir da solução de DMF.

Nos filmes de PVDF cristalizados à 50 e 60° C (Figura 30a e 30b), a não visualização dos esferulitos já era prevista, uma vez que a cristalinidade do PVDF nestes filmes é aproximadamente sete vezes menor que a obtida em filmes de PVDF cristalizado à 90° C, como descrito na Tabela 3. Além disso, como nestes filmes a fase

cristalina predominante é a fase ferroelétrica (fase β), de acordo com a referência [39], os esferulitos desta fase são menores do que os da fase α .

A visualização das imagens apresentadas na Figura 30 permite apenas uma avaliação qualitativa da porosidade dos filmes de PVDF cristalizados em diferentes temperaturas. No entanto, a partir do cálculo da área relativa dos poros, a quantificação estimada da porosidade se torna possível. A área relativa dos poros para o polímero PVDF em função da temperatura de cristalização pode ser vista no gráfico da Figura 31. Observa-se que a redução da área dos poros da superfície em função do aumento da temperatura de cristalização. Acredita-se que esse fenômeno esteja ocorrendo em todo o volume do polímero e a imagem superficial é apenas um reflexo das transformações volumétricas ocorridas. Assim, os filmes de PVDF com predominância de fase ferroelétrica (fase β) em relação à fase não ferroelétrica (fase α) (cristalizados a 50 e 60° C) apresentam uma porosidade relativamente maior que os filmes contendo baixa fração de fase ferroelétrica.

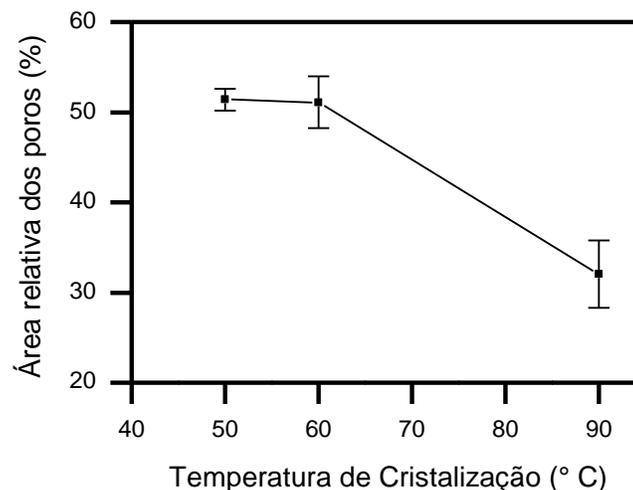


Figura 31 - Dependência da porosidade com a temperatura de cristalização para os filmes de PVDF cristalizados em diferentes temperaturas.

As imagens de Microscopia Ótica (MO) dos compósitos à base de PVDF/BT revelam que as partículas de cerâmica ocupam preferencialmente, a princípio, os poros da matriz polimérica, até uma concentração limite. Após esta concentração limite ser atingida, a presença da cerâmica também é verificada incorporada junto ao polímero,

como indicado nas imagens por MO da Figura 32, provavelmente em consequência do total preenchimento dos poros após a concentração limite ser atingida.

A redução da porosidade com o aumento na concentração da cerâmica no compósito, tanto de BT quanto de PLZT, é verificada nas imagens por MO das Figura 32 e 33, respectivamente. 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.

As imagens por MO dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, nas composições de 1, 5 e 10%, e temperaturas de cristalização de 50 e 90° C, estão apresentadas respectivamente nas Figura 32 e 31.

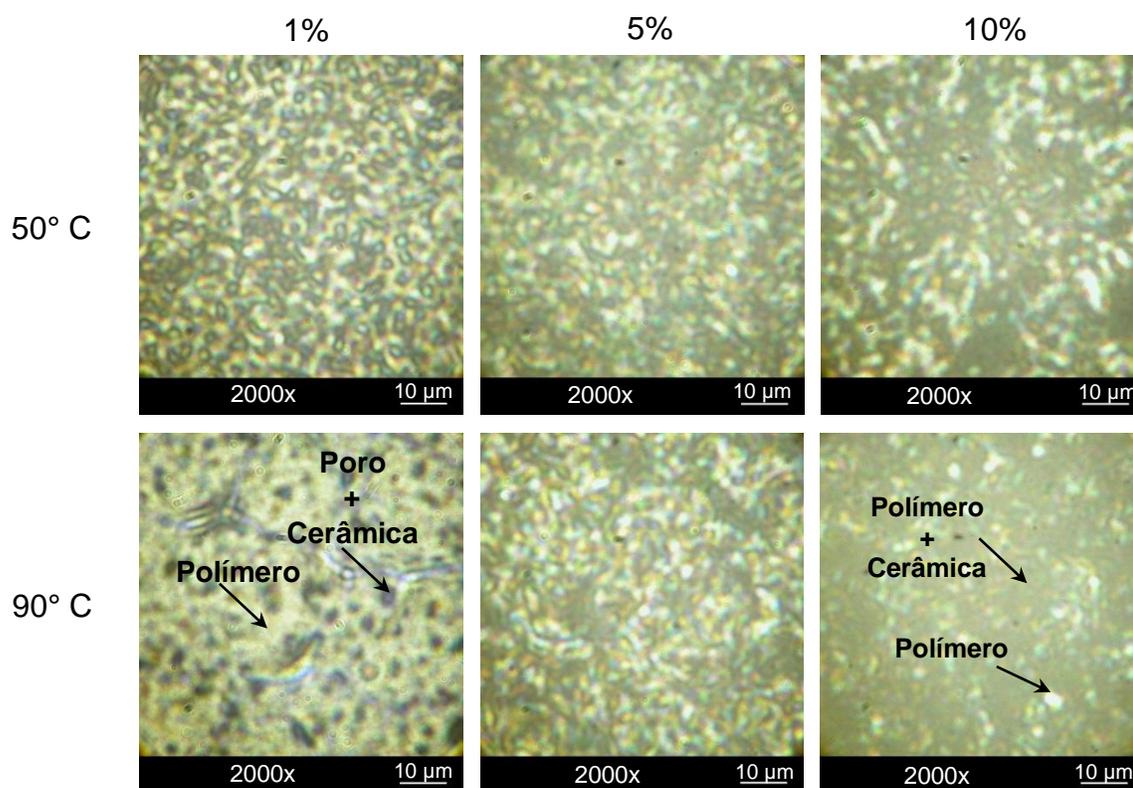


Figura 32 - MO dos Compósitos PVDF/BT, nas composições de 1, 5 e 10% em massa de BT, cristalizados a 50 e 90° C.

Nota-se nos compósitos (tanto PVDF/BT quanto PVDF/PLZT) cristalizados a 90° C uma redução no tamanho dos esferulitos e aumento na taxa de nucleação conforme a concentração de cerâmica aumenta. Assim, em concentrações superiores a 5% de cerâmica, estes apresentam considerável semelhança com os respectivos compósitos cristalizados a 50° C. Este comportamento esta de acordo com os resultados obtidos com a interpretação dos espectros de absorção no infravermelho (Figura 24 e 26), nos quais a fração de β nos compósitos cristalizados à 90° C, também chega a valores próximos aos obtidos nos compósitos cristalizado a 50° C, em concentrações de cerâmica superiores à 5% em massa. Logo esta semelhança, nas imagens de MO se deve a formação de esferulitos cristalizados na fase β , e conseqüentemente a redução no tamanho dos esferulitos, em função da concentração da cerâmica.

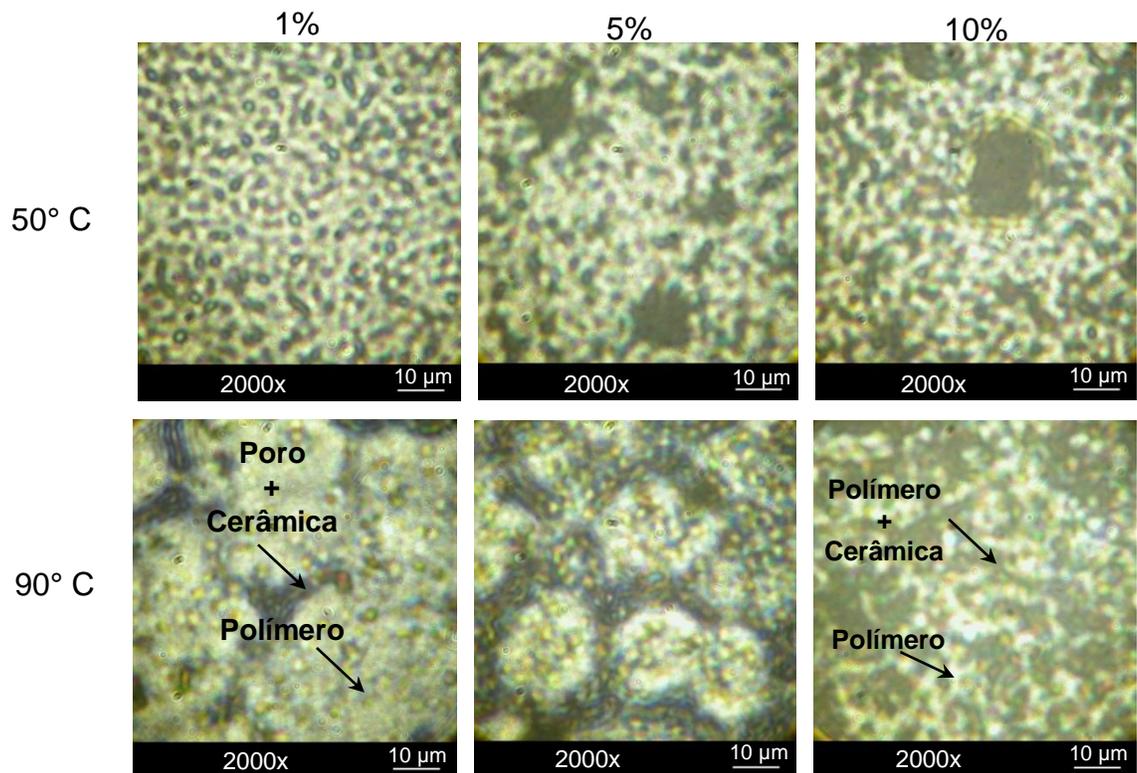


Figura 33 - MO dos Compósitos PVDF/PLZT, nas composições de 1, 5 e 10% em massa de BT, cristalizados a 50 e 90° C.

Como dito anteriormente, acredita-se que as partículas de cerâmica ocupam primeiramente os poros da matriz polimérica. Após o preenchimento dos poros estas partículas passam a ocupar regiões junto ao polímero, dificultando assim, a especiação entre polímero e cerâmica no compósito, nas imagens por MO. Calculando-se a área relativa de polímero (que não possui cerâmica incorporada), é possível verificar em quais composições os poros foram preenchidos.

De acordo com os dados apresentados na Figura 34, assim como nos filmes de PVDF, os filmes dos compósitos (PVDF/BT e PVDF/PLZT) apresentam uma relação inversamente proporcional entre a porosidade e a temperatura de cristalização. Tanto é que nos compósitos cristalizados a 90° C, o preenchimento dos poros (evidenciado pela abrupta redução da área relativa do polímero) ocorre a partir da composição de 5% em massa de cerâmica, tanto para o PVDF/BT como para o PVDF/PLZT. Enquanto que nos compósitos cristalizados a 50° C, o preenchimento dos poros, nos compósitos a base de PVDF/BT e PVDF/PLZT, ocorrem respectivamente a partir das composições de 15 e 20% em massa de cerâmica.

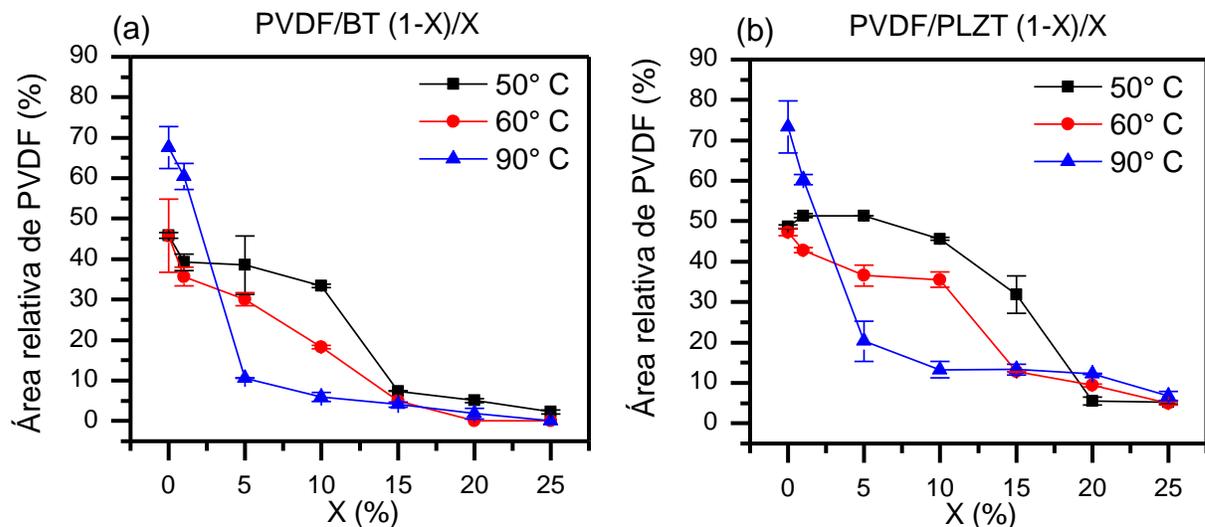


Figura 34 - Área relativa do polímero (sem cerâmica incorporada) nos filmes de PVDF e compósitos (1 a 25% em massa de cerâmica), cristalizados em diferentes temperaturas. (a) PVDF/BT e (b) PVDF/PLZT.

Verifica-se que o modo de alojamento das partículas de cerâmica, tanto do BT quanto do PLZT, na matriz polimérica influencia nas propriedades cristalinas do PVDF no compósito. Para os dois casos mais comuns de alojamento da cerâmica têm-se:

1- As partículas cerâmicas podem estar alojados nos poros: no qual a fração de fase β apresenta-se praticamente invariável em função do aumento da concentração de cerâmica. Para o grau de cristalinidade, observa-se que o aumento da concentração de cerâmica favorece a cristalização da matriz polimérica.

2- ou incorporados na matriz polimérica: nesse caso observa-se que a fração de fase β aumenta de maneira brusca, atingindo uma estabilidade em torno de 10% em massa da cerâmica adicionada, veja Figura 22. Em relação ao grau de cristalinidade, verifica-se que o aumento da concentração de cerâmica leva a um desarranjo cristalino e, conseqüentemente, a uma redução no grau de cristalinidade da matriz polimérica.

Torna-se, portanto, necessário descrever as propriedades dos compósitos estudados nesse trabalho em função de um novo parâmetro, o modo de alojamento dos grãos cerâmicos, tanto do BT quanto do PLZT, na matriz polimérica. A princípio esse parâmetro é um reflexo de dois outros parâmetros que descrevem os materiais: a porosidade e o tamanho de grãos da cerâmica. O parâmetro porosidade não necessita de mais esclarecimentos, mas a respeito do tamanho de grão, deve-se salientar que as cerâmicas BT e PLZT não apresentam mesma granulometria, de forma que o tamanho de grão para a cerâmica PLZT é maior, assim, espera-se que a cerâmica PLZT necessite de poros maiores na matriz polimérica para favorecer o alojamento nos poros em relação à incorporação na matriz.

Embora seja possível dizer que a condição, de 10% em massa de cerâmica e temperatura de cristalização igual a 90° C, forneça compósitos (tanto de PVDF/BT quanto de PVDF/PLZT) com a maior fração de fase β e grau de cristalinidade, ainda não é possível dizer qual condição fornece compósitos com melhores propriedades elétricas, visto que a influência da fase dispersa (cerâmica) e da porosidade dos filmes deve ser considerada. Diante disto, a caracterização das propriedades dielétricas destes materiais, se faz necessária.

5.3 Propriedades Elétricas

As curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) foram obtidas com um campo elétrico bipolar de 350 KV/cm e 1 Hz. 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 dos filmes (polímeros e compósitos), possivelmente em virtude da alta porosidade destes, como visto na seção anterior (Figura 34).

As curvas de histerese ferroelétrica dos filmes de PVDF cristalizados a 50, 60 e 90° C são apresentadas na Figura 35. Os valores da polarização remanescente (P_r) e da polarização de saturação (P_s), de todas as composições estudadas estão descritos na Tabela 4.

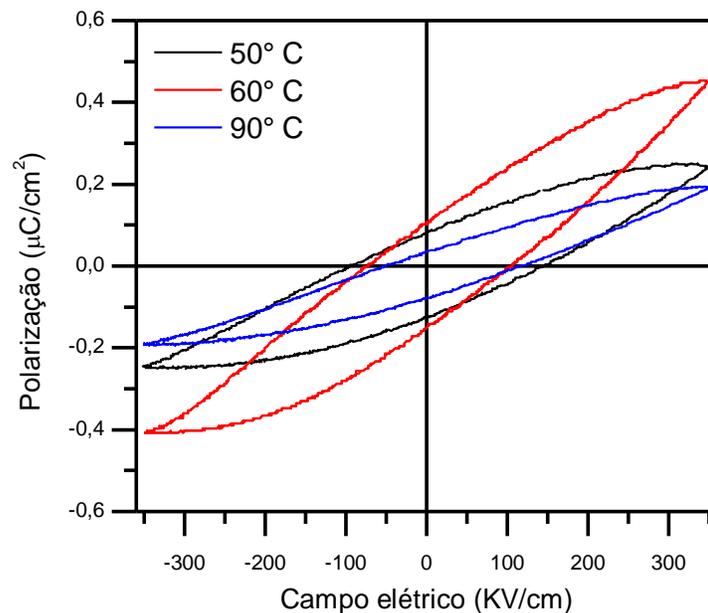


Figura 35 - Curvas de polarização em função do campo elétrico à temperatura ambiente, em 1 Hz, dos filmes de PVDF cristalizados a 50, 60 e 90° C.

Os filmes de PVDF cristalizados a 50 e 60° C, apresentam valores de cristalinidade próximos, e frações de fase β iguais a 94,4 e 71,3%, respectivamente. A partir destes dados, seria de se esperar uma P_r maior no filme cristalizado à 50° C, no entanto, o filme cristalizando nesta temperatura obteve P_r igual a 0,12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, enquanto que o filme cristalizado a 60° C apresentou uma P_r de 0,13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, o que nesse intervalo de estudo são praticamente iguais. Este comportamento, aparentemente incoerente, provavelmente esteja relacionado com a dificuldade na polarização da amostra cristalizada à 50° C, já que esta amostra é mais porosa, tanto é, que seu valor de P_s foi de 0,25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, valor consideravelmente menor do que o obtido para a amostra cristalizada à 60° C, que foi de 0,42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

No filme de PVDF cristalizado a 90° C, apesar de sua fração de fase ferroelétrica em relação à fase paraelétrica (α) ser menor (49,6%) do que a observada nos filmes de PVDF cristalizados temperaturas menores, seu grau de cristalinidade foi aproximadamente sete vezes maior do que o observado nos filmes cristalizados a 50 e 60° C. No entanto, o valor de P_r deste filme foi uma ordem de grandeza menor do que o obtido nos outros filmes de PVDF. Este pequeno valor de P_r se deve provavelmente a baixa polarização do material, uma vez que seu valor P_s foi de apenas 0,19 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

A baixa polarizabilidade, do filme de PVDF cristalizado a 90° C, por sua vez, não pode ser relacionada com a presença de poros, já que esta amostra apresentou porosidade consideravelmente menor do que as outras (Figura 31), mas sim em virtude da grande quantidade de esferulitos cristalizados na fase α , pois a orientação dos dipolos nos esferulitos da fase α é mais difícil do que nos esferulitos da fase β e cadeias da região amorfa [64,39].

De acordo com a referência [9], filmes de PVDF na fase β orientada, obtidos a partir do estiramento uniaxial de filmes na fase α , apresentam P_r igual a 0,48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, sob um campo de 350 KV/cm, em 1 Hz e a temperatura ambiente. Dentre os motivos dos filmes de PVDF, produzidos neste trabalho, não apresentarem uma concentração de fase β equivalente à encontrada no trabalho da referência [9], pode-se citar a alta porosidade, baixa cristalinidade e não orientação das cadeias.

As curvas de histerese ferroelétrica dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, nas composições de 10 e 25% em massa de cerâmica, e cristalizados a 50 e 90° C, estão apresentadas na Figura 36 a e 36b, respectivamente. Vale ressaltar que mesmo que algumas composições apresentem cristalinidade menor, todas as composições avaliadas dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, apresentaram valores de P_r superior à observada nos filmes de PVDF puro, como pode ser observado na Tabela 4.

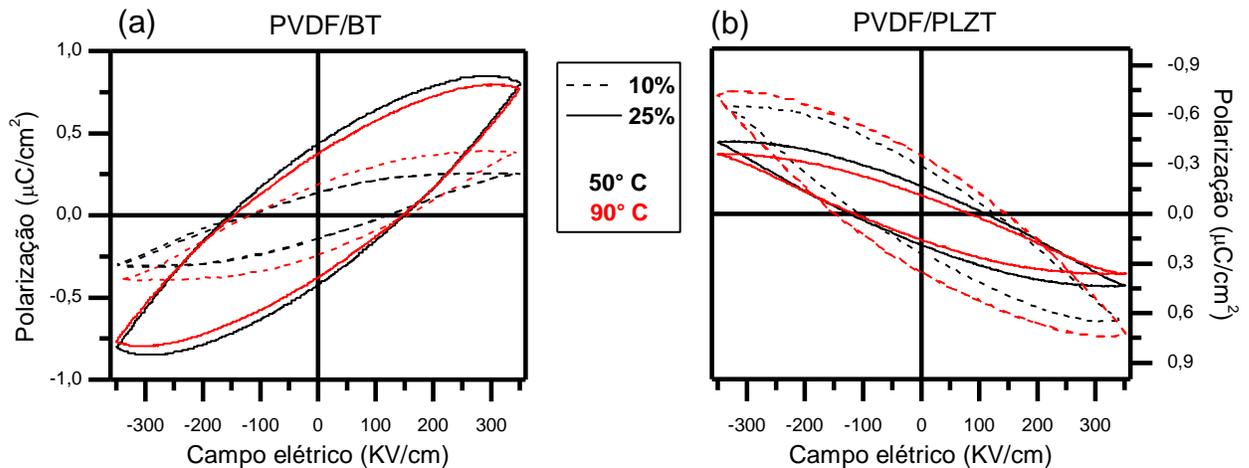


Figura 36 - Curvas de polarização em função do campo elétrico à temperatura ambiente, em 1 Hz, dos compósitos de (a) PVDF/BT e (b) PVDF/PLZT, nas composições de 10 e 25% em massa de cerâmica, e cristalizados a 50 e 90° C.

Nos compósitos a base de PVDF/BT, a concentração da cerâmica exerce forte influência nos valores de polarização remanescente, por exemplo, para os compósitos cristalizados a 90° C, o grau de cristalinidade do compósito com 10% em massa de cerâmica é aproximadamente duas vezes maior do que a observada no compósito com 25%, mas, no entanto, este último apresentou um valor de P_r superior, como pode ser verificado na Tabela 4. Vale salientar que a fração de fase β foi praticamente equivalente nestas amostras (Figura 24).

A influência da cristalinidade da matriz polimérica nos valores de P_r , apesar de ser menor do que a causada pela variação da concentração de cerâmica, ainda sim pode ser verificada, por exemplo, em concentrações fixas de cerâmica, os valores de P_r obtidos em diferentes temperaturas de cristalização apresentam uma relação direta com o grau de cristalinidade (X_c), como apresentado na Figura 37. É importante lembrar que os valores de fração de fase β para estas amostras também podem ser considerados equivalentes (Figura 24).

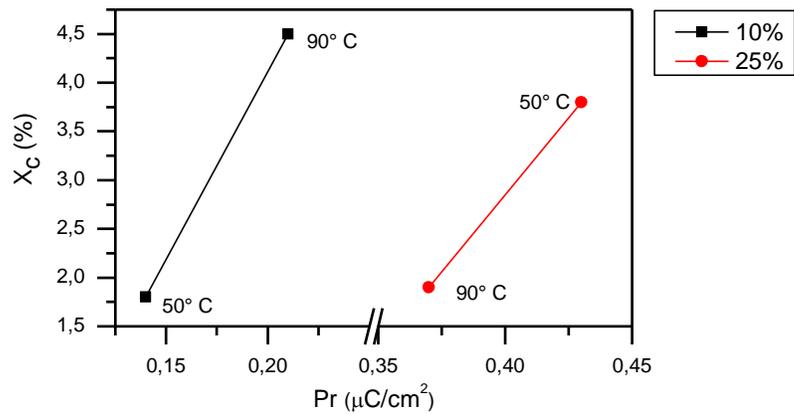


Figura 37 - Grau de cristalinidade em função da polarização remanescente para os compósitos a base de PVDF/BT.

Ao contrário do compósito a base de PVDF/BT, no qual a inserção de cerâmica sempre gerou um aumento no valor de P_r , independentemente de outros fatores como grau de cristalinidade, fração de fase β em relação a α e porosidade, no compósito a base de PVDF/PLZT a contribuição da concentração de cerâmica teve uma influência menor, provavelmente em consequência do maior densidade e tamanho de grão da cerâmica PLZT em relação à cerâmica BT. Com o aumento da concentração da cerâmica PLZT no compósito, apenas para a temperatura de cristalização de 60° C observa-se um aumento da P_r , sendo que este comportamento não deve ser atribuído apenas a variação de concentração de PLZT no compósito, pois a fração de fase β em relação a α para este compósito na composição de 10% em massa de PLZT, é menor do que a encontrada para a composição de 25%, valendo 75,7 e 93%, respectivamente. Além destes dois fatores, o grau de cristalinidade, apesar de ser aproximadamente 3 vezes maior no compósito com 10% de PLZT, alta concentração de fase α prejudica o processo de polarização do material, como já discutido para os filmes de PVDF.

A queda nos valores de P_r com o aumento da concentração de cerâmica, observada (Tabela 4) nos compósitos a base de PVDF/PLZT, cristalizados a 50 e 90° C, esta relacionada com a redução na cristalinidade da matriz polimérica, como pode ser observado na Figura 38. Neste caso a fração de fase β não exerce grande influência, já que ela girou em torno de 96% para estes compósitos.

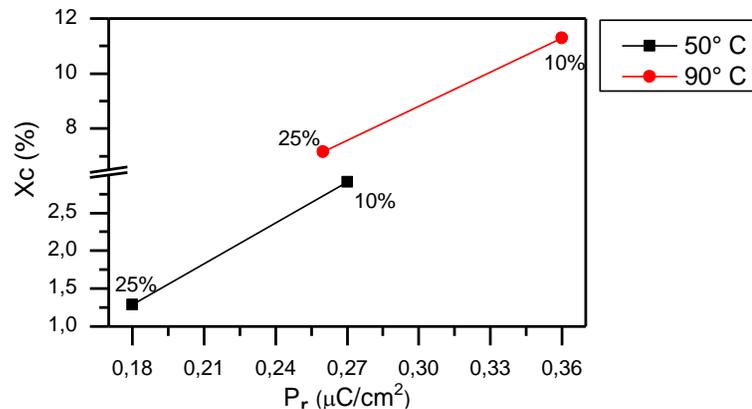


Figura 38 - Grau de cristalinidade em função da polarização remanescente para os compósitos a base de PVDF/PLZT.

Tabela 4 - Valores de P_r e " P_s " ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica, a temperatura ambiente e 1Hz, dos filmes de PVDF e compósitos a base de PVDF/BT e PVDF/PLZT, nas composições de 10 e 25% em massa de cerâmica.

| Temperatura de Cristalização (° C) | Amostra | | | | | | | | | |
|--|---------|-------|---------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| | PVDF | | PVDF/BT | | | | PVDF/PLZT | | | |
| | P_r | P_s | 10% | | 25% | | 10% | | 25% | |
| | P_r | P_s | P_r | P_s | P_r | P_s | P_r | P_s | P_r | P_s |
| 50 | 0,12 | 0,42 | 0,14 | 0,29 | 0,43 | 0,85 | 0,27 | 0,65 | 0,18 | 0,43 |
| 60 | 0,13 | 0,25 | - | - | - | - | 0,12 | 0,37 | 0,25 | 0,58 |
| 90 | 0,05 | 0,19 | 0,21 | 0,40 | 0,37 | 0,80 | 0,36 | 0,74 | 0,26 | 0,36 |

De acordo com os resultados da caracterização ferroelétrica, os valores de P_r 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. Vale lembrar que estes parâmetros têm um comportamento definido de acordo com o modo de alojamento dos grãos cerâmicos na matriz polimérica.

No caso dos filmes de PVDF puro, a condição que resultou no maior valor de P_r foi a temperatura de cristalização de 60° C. Nos compósitos a base de PVDF/BT, a concentração da cerâmica exerce a maior influência nos valores de P_r , de modo que altas concentrações da fase cerâmica, pelo menos até 25% em massa e temperatura de cristalização igual a 50° C, foram as melhores condições para obtenção de compósitos com maiores valores de P_r . Para os compósitos a base de PVDF/PLZT, a influência da concentração da cerâmica nos valores de P_r já é menor, tanto é que a condição de 10% em massa de cerâmica e temperatura de cristalização igual a 90° C forneceu o maior de valor P_r .

Os valores de parte real da permissividade elétrica relativa (ϵ'), a uma frequência de 1 KHz e a temperatura ambiente, dos filmes de PVDF e dos compósitos a base de PVDF/BT e PVDF/PLZT, nas composições avaliadas, estão apresentados na Tabela 5.

Nos filmes de PVDF puro, observa-se que as amostras cristalizadas em baixas temperaturas apresentaram valores de ϵ' superior ao obtido na amostra cristalizada a 90° C. Este comportamento provavelmente se deve alta concentração de fase α no filme cristalizado a 90° C, em relação às amostras cristalizadas em temperatura inferior, que além de apresentarem grau de cristalinidade muito baixo ($\cong 1\%$), possuem maior fração de fase β . Assim, pode-se dizer que a contribuição da fase α nos valores de ϵ' é menor do que a contribuição da fase β e até mesmo da porção amorfa. Como o grau de cristalinidade das amostras cristalizadas a 50 e 60° C é praticamente o mesmo, o valor superior de ϵ' apresentado pela amostra cristalizada a 60° C, provavelmente se deve a menor porosidade desta amostra. É interessante notar que nos filmes de PVDF o valor de ϵ' apresentou uma relação direta com os valores de P_r obtidos no estudo das propriedades ferroelétricas (Tabela 4).

Em todas as composições avaliadas dos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, o valor de ϵ' é superior ao encontrado nos filmes de PVDF puro, além de aumentar em função da concentração da respectiva cerâmica.

Nos compósitos a base de PVDF/BT, verifica-se que o aumento nos valores de ϵ' em função da concentração de cerâmica, foi mais pronunciado nos filmes cristalizados em baixas temperaturas, como o grau de cristalinidade não teve uma variação muito significativa para estas amostras (Tabela 3), e a fração de fase β foi praticamente a mesma (Figura 24), este comportamento provavelmente está relacionado com o modo de alojamento dos grãos cerâmicos na matriz polimérica, pois como já discutido na seção anterior, em baixas temperaturas de cristalização os grãos cerâmicos estão alojados preferencialmente nos poros, enquanto que para altas temperaturas, a baixa porosidade da matriz polimérica favorece a incorporação dos grãos cerâmicos no polímero.

Para os compósitos a base de PVDF/PLZT, os valores de ϵ' não apresentaram diferenças significativas entre os compósitos de mesma concentração cristalizados em diferentes temperaturas, indicando que nestes compósitos, a diferença no modo de alojamento dos grãos cerâmicos na matriz polimérica é menor, em relação ao compósito a base de PVDF/BT. Fato já esperado, uma vez que o alojamento preferencial nos poros depende da disponibilidade de poros com tamanho adequado, assim, quanto maior o tamanho de grão, mais difícil será para o grão cerâmico encontrar poros de tamanho apropriado. Observa-se também nos compósitos a base de PVDF/PLZT, que o aumento no valor de ϵ' em função da concentração de cerâmica foi menor do que o observado para os compósitos a base de PVDF/BT, obviamente em virtude da menor densidade de PLZT em relação ao BT, e também a dificuldade de alojar os grãos cerâmicos nos poros.

Tabela 5 - Valores de ϵ' , a uma frequência de 1 KHz e a temperatura ambiente, para as amostras avaliadas.

| Temperatura de cristalização (° C) | Amostra | | | | |
|-------------------------------------|---------|---------|------|-----------|------|
| | PVDF | PVDF/BT | | PVDF/PLZT | |
| | | 10% | 25% | 10% | 25% |
| Permissividade real (ϵ') | | | | | |
| 50 | 5,2 | 8,70 | 24,1 | 13,9 | 17,6 |
| 60 | 7,61 | 12,2 | 33,5 | 10,8 | 19,2 |
| 90 | 4,88 | 6,2 | 14,7 | 10,4 | 16,4 |

Fez-se um estudo da dispersão dielétrica em função da temperatura e frequência, nos filme de PVDF e de compósitos a base de PVDF/BT (90/10) e PVDF/PLZT (90/10), ambos cristalizados a 90°C, como apresentado nos gráficos da Figura 39.

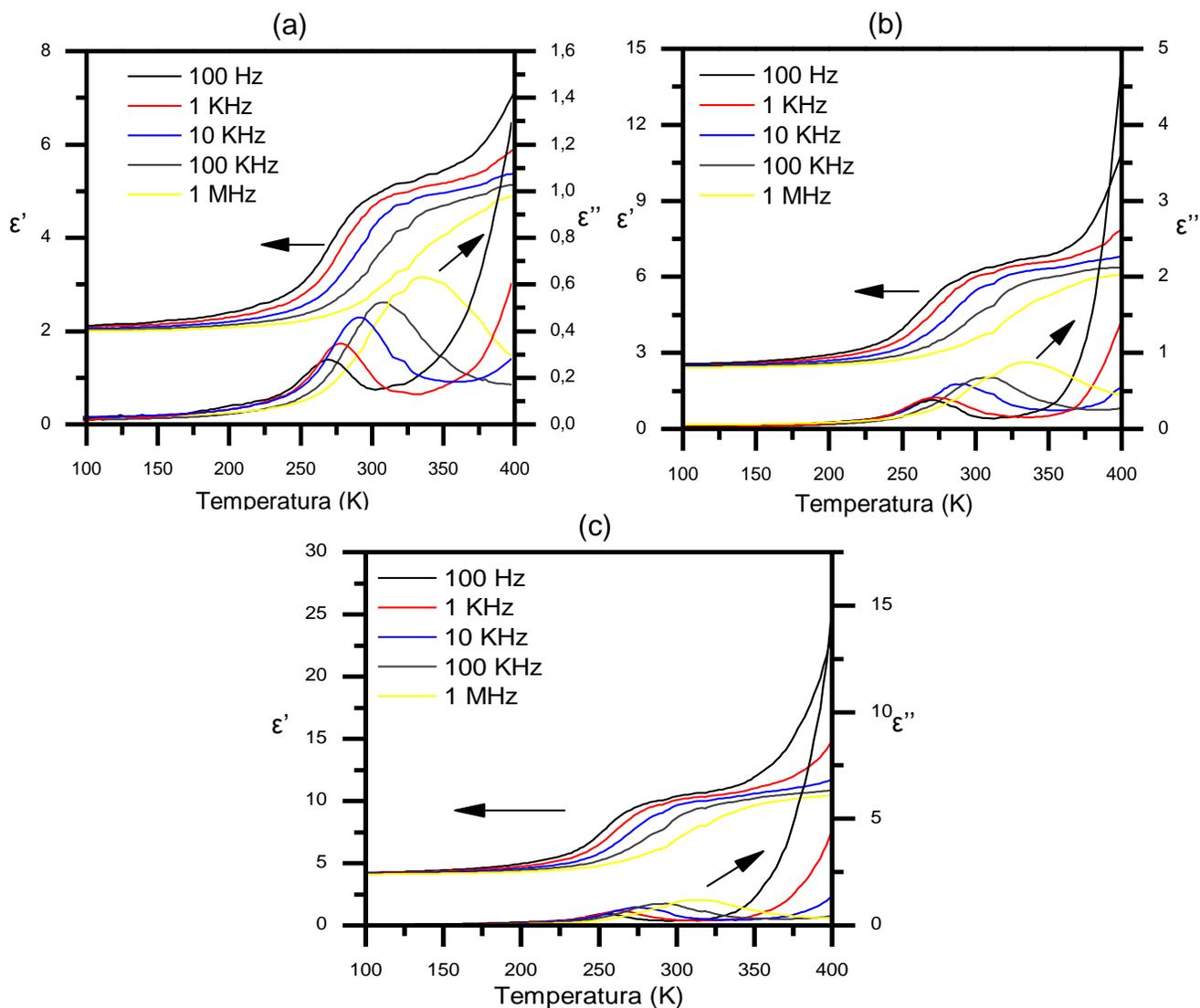


Figura 39- Permissividade elétrica relativa, partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para as amostras cristalizadas a 90° C, em função da temperatura para diferentes frequências. (a) PVDF, (b) PVDF/BT (90/10) e (c) PVDF/PLZT (90/10).

Neste estudo, a transição vítrea do PVDF, foi verificada em todas as amostras avaliadas, nas quais a temperatura de máxima permissividade imaginária, para frequência de 1 KHz, foi igual a aproximadamente 280 K para o filme de PVDF cristalizado a 90° C, enquanto nos compósitos de PVDF/BT e PVDF/PLZT, com 10% em massa de cerâmica e mesma temperatura de cristalização, obteve-se respectivamente 271,8 e 261,9 K. Logo, pode se dizer que a incorporação das cerâmicas (BT e PLZT) reduz a temperatura de transição vítrea da matriz polimérica.

Verificou-se também neste estudo, que a perda dielétrica (ϵ'') foi maior nos compósitos em relação ao PVDF puro. Entre compósitos, a ϵ'' foi maior justamente no compósito com maior tamanho de grão da cerâmica, ou seja, o compósito a base de PVDF/PLZT, assim, nota-se que o a redução no tamanho de grão da cerâmica favorece a redução nos valores de ϵ'' .

De uma forma geral, verifica-se que a fase α apresenta uma contribuição nos valores de ϵ' menor do que a da porção amorfa, enquanto que a fase β proporciona a maior contribuição. Nos compósitos, o modo de alojamento, das partículas de cerâmica na matriz polimérica, exerce considerável influência nos valores ϵ' , sendo que o alojamento destas partículas nos poros proporciona maiores valores de ϵ' em relação a incorporação na matriz polimérica.

6. Conclusões

Neste trabalho realizou-se um estudo sobre as influências de diferentes temperaturas de cristalização nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas de filmes de PVDF e de compósitos a base de PVDF/BT e PVDF/PLZT, obtidos a partir da cristalização em solução.

Para os filmes de PVDF, altas temperaturas de cristalização favorecem um aumento no grau de cristalinidade e uma menor porosidade do filme, no entanto, menores frações de fase β (fase ferroelétrica e desejada nesse trabalho para esse material) são obtidas em tal temperatura. Enquanto que baixas temperaturas de cristalização, em torno de 60° C, favoreceram a obtenção de filmes porosos e com baixo grau de cristalinidade, mas com alta fração de fase β . Em relação às propriedades elétricas, apesar da concentração de fase β não ser a maior, a temperatura de cristalização igual a 60° C foi a condição que forneceu filmes com os maiores valores de P_r e de ϵ' , provavelmente em razão da menor porosidade desta amostra em relação ao filme de PVDF cristalizado a 50° C.

Nos compósitos, constatou-se que o modo de alojamento das partículas de cerâmica, tanto de BT quanto de PLZT, na matriz polimérica foi o principal fator que influencia as propriedades cristalinas da matriz polimérica e as propriedades elétricas do compósito. A diferença de porosidade, verificada na caracterização microestrutural, propicia a existência de dois modos de alojamento das partículas de cerâmica nos compósitos. Nas amostras obtidas em baixas temperaturas de cristalização, e conseqüentemente as que apresentam maior porosidade, o alojamento da fase dispersa (partículas de cerâmica) ocorre preferencialmente nos poros da matriz polimérica. Para os compósitos sintetizados em mais altas temperaturas, em virtude da menor porosidade, a incorporação da fase dispersa no interior da matriz polimérica é favorecida. Nos compósitos a base de PVDF/BT, independentemente da concentração de BT, a incorporação da cerâmica nos poros da matriz polimérica foi verificada para as amostras sintetizadas em baixas temperaturas. Já no caso dos compósitos a base de PVDF/PLZT, esta incorporação preferencial foi verificada apenas até a concentração de 10% em massa de cerâmica, provavelmente em virtude do maior tamanho de partícula em relação a cerâmica BT.

Quando a cerâmica encontra-se preferencialmente incorporada na matriz polimérica, observa-se um aumento considerável na fração de fase β em função do aumento da concentração da cerâmica no compósito, atingindo, entretanto, uma estabilidade em torno de 10% em massa de cerâmica adicionada. Nestas condições, o grau de cristalinidade da matriz polimérica apresenta uma relação inversamente proporcional com a concentração da fase dispersa (cerâmica), provavelmente em virtude de um desarranjo cristalino provocado pela incorporação da cerâmica no interior do material. No caso em 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 , a ponto dos compósitos cristalizados a 90° C apresentarem maior fração de fase β do que os compósitos cristalizados a 60° C. A respeito do grau de cristalinidade, de uma forma geral, verifica-se um comportamento contrário ao observado nos compósitos contendo a cerâmica incorporada na matriz polimérica.

De acordo com os resultados da caracterização elétrica, os valores de P_r e ϵ' dependem de uma série de parâmetros, como fração de fase β , grau de cristalinidade da matriz polimérica, porosidade, concentração da fase dispersa (cerâmica) e modo de alojamento da cerâmica, cada qual com o seu peso. Nos compósitos, o modo de alojamento das partículas cerâmicas na matriz polimérica exerce, também, considerável influência nos valores P_r e ϵ' , sendo que o alojamento da cerâmica nos poros proporciona maiores valores de P_r e ϵ' em relação à incorporação da cerâmica na matriz polimérica.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Estudos sobre as influências que o tamanho de grão das cerâmicas pode exercer nas propriedades dos compósitos, tais como a máxima concentração para obtenção de filmes autossustentáveis, porosidade, cristalinidade da matriz polimérica e propriedades elétricas. Estes compósitos também poderiam ser estirados 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 – “Optimized conditions of crystallization in solution for obtaining β phase films of poly(vinylidene fluoride)” (2011).

Salmazzo, G. R., Amorin, M. R., Falcão, E. A., Caires, A. R. L., Botero, E. R.

Trabalho apresentado no 10º SBPMT

2 – “Synthesis and Characterization of Polyvinilidene fluoride (PVDF) Cerium Sulfate (2011)” (2011).

Amorin, M. R., Salmazzo, G. R., Falcão, E. A., Caires, A. R. L., Botero, E. R.

Trabalho apresentado no Internation Network for Advanced Multifunctional Materials.

4 - Materiais Ferroelétricos e suas Aplicações (2011)

Minicurso ministrado no VII Simpósio Brasileiro de Engenharia Física

3 - Electrical characterization of composites based on PVDF polymers and PLZT ceramics (2012).

Salmazzo, G. R., Azevedo, D. H. M., Falcão, E. A., Caires, A. R. L., Botero, E. R.

Trabalho apresentado no 11º SBPMT

Referências Bibliográficas

1. VALASEK, J. The Early History of Ferroelectricity. **Ferroelectrics**, v. 2, n. 1, p. 239-244, 1971.
2. CALLISTER, J. . W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
3. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1. ed. São Paulo: Hemus, 2007.
4. LÜKER, A. **A Short History of Ferroelectricity**. Instituto Superior Técnico. Lisboa.
5. UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcel Dekker, 2000.
6. HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
7. KOCHERVINSKII, V. V. Piezoelectricity in Crystallizing Ferroelectric Polymers: Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers (A Review). **Crystallography Reports**, v. 48, n. 4, p. 649-675, 2003.
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. FUKADA, E.; FURUKAWA, T. Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride. **Ultrasonics**, v. 19, n. 1, p. 31-39, 1981.
10. OLIVEIRA, J. **Termodinâmica**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
11. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [S.I.]: Wiley, 2004.
12. WASER, R.; BÖTTGER, U.; TIEDKE, S. **Polar Oxides Properties, Characterization and imaging**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
13. KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. San Diego, California: Elseiver Academic Press, 2004.
14. XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdan: North-Holand, 1991.

15. KAWAI, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). **J. Appl. Phys**, v. 8, p. 975, 1969.
16. DEVONSHIRE, A. Theory of barium titanate. **Philosophical Magazine**, v. 40, p. 1040-1063, 1949.
17. HAERTLING, G. H. **Electronic Ceramics: Properties, Devices, and Applications**. New York: Marcel Dekker, INC, 1988.
18. 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.
19. GUARANY, C. A. **Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância**. 2009, Tese (Materiais), UNESP. Ilha Solteira-SP.
20. SMOLENSKIL, G. A. Phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transition. **Journal of the Physical Society Japan**, v. 28, n. 2, p. 26-37, 1970.
21. 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.
22. BURNS, G.; DACOL, F. H. Glassy Polarization Behavior in K₂Sr₄ (NbO₃)₁₀-type ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 30, p. 4012-4013, 1984.
23. KLEEMANN, W. The Relaxor Enigma - Charge Disorder and Random Fields in Ferroelectrics. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 1, p. 129-136, 2006.
24. BOVTUN, V. et al. Structure of Dielectric Spectrum of Relaxor Ferroelectrics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1307-1311, 2001.
25. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological Description of the Diffuse Phase Transition in Ferroelectrics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 11733-11740, 2001.
26. LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers. **Science**, v. 220, n. 4602, p. 1115-1121, 1983.
27. BERGMAN, J. G.; MCFEE, J. H.; CRANE, G. R. Pyroelectricity and Optical Second Harmonic Generation in Polyvinylidene Fluoride Films. **Applied Physics Letters**, v. 18, n. 5, p. 203-205, 1971.

28. FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKUDA, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylidene Fluoride Under High Electric Field. **Journals of Applied Physics**, v. 51, n. 2, p. 1135-1142, 1980.
29. TANG, B. et al. Influence of tetragonality and secondary phase on the Curie temperature for barium titanate ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, p. 1109–1113, 2008.
30. HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronics ceramics**. 1. ed. New York: John Wiley, 1990.
31. HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electro-optic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1971.
32. 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.
33. ROBINSON, A. L. Flexible PVF₂ Film: An Exceptional Polymer for Transducers. **Science**, v. 200, n. 23, p. 1371-1374, 1978.
34. BROADHURST, M. G. et al. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride - A model. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.
35. 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.
36. GREGORIO, J.; CESTARI, M. Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Polym. Sci.**, v. 32, p. 859, 1994.
37. NALWA, H. S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.
38. 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.
39. KESTENBACH, H. J. et al. Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, p. 58-66, 1997.
40. 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.

41. GREGORIO, JR., R. Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Pliifluoreto de Vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 20-27, 1993.
42. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Conformational Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 3487–3495, 2004.
43. 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.
44. SKINNER, D. P.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Flexible composite transducers. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 13, n. 6, p. 599-607, 1978.
45. NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, . L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 13, n. 5, p. 525-523, 1978.
46. NG, K. L.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Piezoelectric and Pyroelectric Properties of PZT/P(VDF-TrFE) Composites with Constituent Phases Poled in Parallel or Antiparallel Directions. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 47, n. 6, 2000.
47. OLSZOWY, M. et al. Pyroelectric and dielectric properties of lead lanthanumzirconate titanate (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃-P(VDF/TFE) (0.98/0.02) nanocomposites. **Journal of Electroceramics**, v. 23, n. 1, p. 94-101, 2009.
48. ZHOU, T. et al. Improving Dielectric Properties of BaTiO₃/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO₃ Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 2184-2188, 2011.
49. REKIK , H. et al. Dielectric Relaxation Behaviour in Semi-Crystalline Polyvinylidene Fluoride (PVDF)/TiO₂ nanocomposites. **Composites: Part B**, v. 45, p. 1199-1206, 2012.
50. RENXIN, X. et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of 0-3 PZT/PVDF Composite Doped with Dolyaniline. **ournal of Wuhan University of Technology- Materials Science Edition**, Wuhan, v. 21, n. 1, p. 84-87, 2006.

51. 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.
52. STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
53. GAL'PERIN, Y. L.; KOSMYNIN, B. P.; SMIRNOV, V. K. Determination of the Crystallinity of Polyvinylidene Fluoride. **Vysokomol. Soyed**, v. 12, n. 8, p. 2133-2139, 1970.
54. SAWYER, C. B.; TOWYER, C. B. Rochele Salts as a Dielectric. **Physical Review**, v. 35, p. 269-273, 1930.
55. HIPPEL, A. R. V. **Dielectric Materials and Applications**. Massachusetts: The M.I.T. Press, 1995.
56. 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.
57. BORMASHENKI, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing**, v. 23, p. 791-796, 2004.
58. BOCCACCIO, T. et al. Characterization of PVDF Membranes by Vibrational Spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 315-323, 2002.
59. SHIGEYOSHI, O.; TDADAO, K. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, v. 32, p. p. 1-11, 1981.
60. IMAMURA, R.; SILVA, A. B.; GREGORIO, J. R. $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3242-3246, 2008.
61. CHINAGLIA, D. L. et al. Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 785-791, 2010.
62. ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals**. 4. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1997. 192-193 p.

63. MARA, R. T.; SUTHERLAND, G. B.; TYRELL, H. V. Infrared Spectrum of Barium Titanate. **Physical Review**, v. 96, n. 3, p. 801-802, 1954.
64. GREGÓRIO, JR., R.; UENO, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of PVDF. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 18, p. 4489-4500, 1999.
65. DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 1678–1688, 2006.
66. PARTINI, M.; PANTANI, R. Determination of Crystallinity of an Aliphatic Polyester by FTIR Spectroscopy. **Polymer Bulletin**, v. 59, p. 403-412, 2007.
67. ARBATTI, M.; SHAN, X.; CHENG, Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 10, p. 1369-1372, 2007.
68. CLEGG, W. W.; JENKINS, D. F. L.; CUNNINGHAM, M. J. The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their applications as micromechanical actuators. **Sensors and Actuators A – Physical**, Lausanne, v. 58, n. 3, p. 173-177, 1997.
69. DIAS, C. J. et al. Recent Advances in Ceramic-polymer Composite Electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 11, n. 1, p. 35-39, 2004.
70. SAKAMOTO, W. K. et al. PTCa/PEEK composite acoustic emission sensors. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 13, n. 5, p. 1177-1182, 2006.
71. SHAH, S.; RAO, M. S. R. Preparation and dielectric study of high-quality PLZT $x/65/35$ ($x = 6,7,8$) ferroelectric ceramics. **Applied Physics A**, v. 71, n. 1, p. 65-69, 2000.
72. HUGHES, O. R. Frequency Dependence of Hysteresis Associated with the Electromechanical Performance of PVDF Film. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 3207–3214, 2007.
73. VIEHALND, D. et al. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 46, p. 8013–8017, 1992.

74. STRUKOV, B. A.; LEVANYUK, A. P. **Ferroelectric Phenomena in Crystals**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 1998.
75. JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. New York: Pergamon Press, 1962.

Anexo A – Procedimento de Decomposição do Espectro de FT-IR

A decomposição foi utilizada para determinar a área das bandas em 763 e 840 cm^{-1} , características da fase α e β , respectivamente, uma vez que o método convencional (integração das bandas) não pode ser executado devido à sobreposição das bandas em alguns espectros. De acordo com a literatura [52], este procedimento pode fornecer valores quantitativos até para as áreas de bandas fortemente sobrepostas.

Após a correção da linha de base do espectro, o ajuste foi executado a partir da introdução dos valores dos números de onda das bandas e seleção da função Gaussiana para a forma do pico [52]. O valor da área das bandas de interesse foi determinado após o ajuste das Gaussianas, utilizando a ferramenta Peak Analyser, do software OriginPro versão 8.5.0.

Um exemplo do resultado do ajuste das gaussianas (decomposição do espectro) é exposto na Figura 40, na qual o espectro do filme de PVDF cristalizado a 90° C é apresentado.

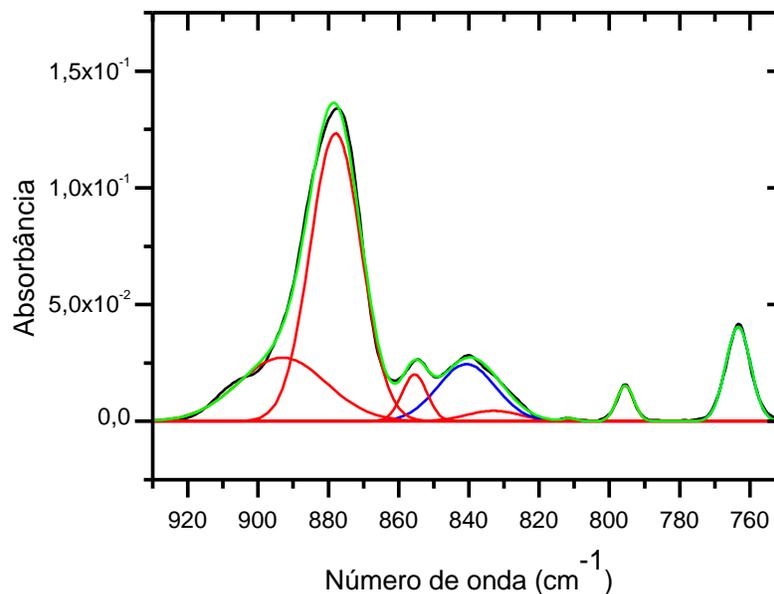


Figura 40 - Decomposição das bandas do espectro de infravermelho, utilizando a função Gaussiana, do filme de PVDF cristalizado à 90° C

Anexo B – Procedimento de Decomposição dos Perfis de Difração de Raios X

Neste caso a decomposição foi indispensável, pois como pode ser verificado na Figura 41, tem-se uma relação sinal-ruído que aparentemente camufla os picos das fases cristalinas do polímero, além da sobreposição do halo amorpho nestes picos. Assim, os valores de área do halo amorpho e dos picos das fases cristalinas do polímero (fase β e fase α) foram determinados.

Primeiramente realizou-se uma correção de linha de base, e em seguida procedeu-se com a decomposição, a partir da introdução dos valores de 2θ dos picos da região amorfa ($2\theta \cong 20,5^\circ$) e das fases cristalinas e seleção das funções ECS e Gaussiana, respectivamente. O valores de área do halo amorpho e das fases cristalinas foram determinados após o ajuste das Curvas, utilizando a ferramenta Peak Analyser, do software OriginPro versão 8.5.0. [53,66]

Um exemplo deste procedimento, para o filme de PVDF cristalizado a 90°C , está apresentado na Figura 41.

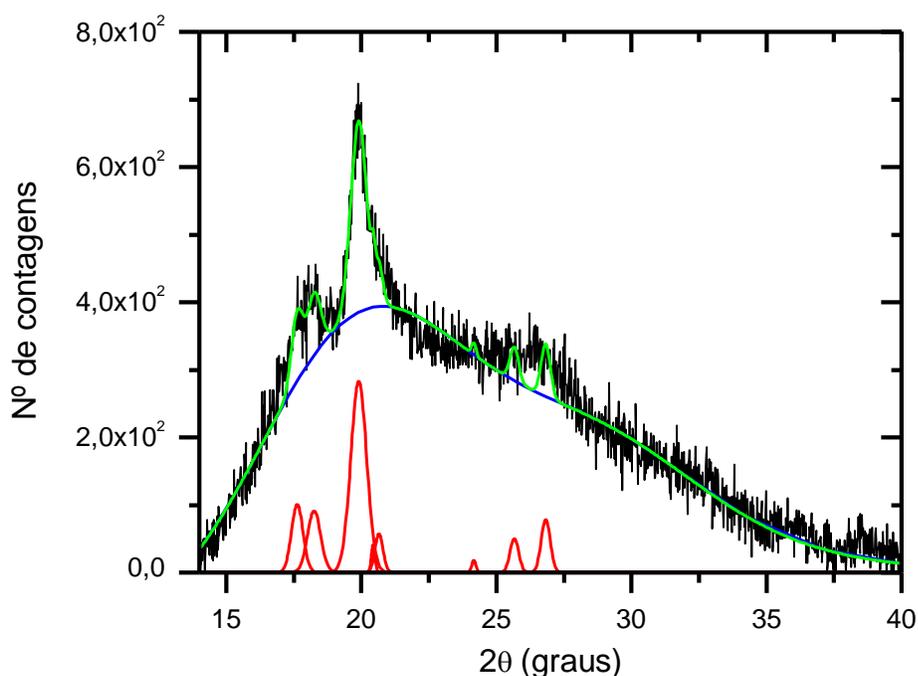


Figura 41 - Ajuste do difratograma do filme de PVDF cristalizado a 90°C .

