



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Jivago Serrado Gomes Aguiar Nunes

**Estudo da relação entre a resposta piezoelétrica  
macro-e microscópica do poli(fluoreto de vinilideno)**

Abril de 2008



**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Jivago Serrado Gomes Aguiar Nunes

**Estudo da relação entre a resposta piezoelétrica  
macro-e microscópica do poli(fluoreto de vinilideno)**

Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do

**Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendéz**

Co-Orientador

**Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**

Abril de 2008

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

---

Jivago Serrado Gomes Aguiar Nunes

*Aos meus pais.*

# ***Agradecimentos***

Ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, meu orientador, manifesto o mais profundo agradecimento pela oportunidade concedida, confiança, apoio e incentivo, e acima de tudo, à grande amizade e companheirismo criados nestes 4 anos.

À Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, os meus agradecimentos pela co-orientação, apoio e colaboração científica sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Ao Professor Doutor Michael Scott Belsley, ao Dr. Azamat Kouvatov, e à Dr.<sup>a</sup> Aiyng Wu, agradeço os ensinamentos que me transmitiram e o apoio experimental que me facultaram durante todo este trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> Cunha, ao Pereira e ao Sr. Américo, os meus agradecimentos pela enorme ajuda no que respeita à construção e reparação de equipamentos, assim como a construção de material de suporte técnico, sem os quais este trabalho não seria possível realizar-se.

Um agradecimento especial é dirigido ao Sandro Nunes e à Susete Lamego pelo especial apoio facultado, à Lígia Fernandes, ao Vítor Sencadas e ao João Gomes pela ajuda proporcionada nos diversos temas abordados e à Vanessa Cardoso pelas sugestões e ajuda na formatação deste trabalho.

Agradeço ainda a todos aqueles, familiares e amigos, que directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho e que não são aqui explicitamente mencionados.

# Resumo

Na vasta gama dos polímeros, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), é o que reúne as propriedades piezo, piro e ferroeléctricas mais interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Assim sendo, o objectivo deste trabalho consistiu em estudar e caracterizar a resposta piezoeléctrica deste polímero, quer na escala microscópica quer na macroscópica, relacionando posteriormente ambas as respostas de forma a entender os processos físicos envolvidos nas diferentes. Isto permitirá uma melhor compreensão e eventual controlo das propriedades finais deste polímero.

Deste modo foram estudados dois tipos de amostras, a primeira possuindo a fase mais estável deste polímero quando obtida por cristalização do fundido (fase  $\alpha$ ), a segunda foi obtida por estiramento da primeira amostra a uma temperatura de 80°C, intitulada de fase  $\beta$ . Esta segunda amostra foi estudada antes e após do processo de polarização, i.e., da aplicação de um campo eléctrico, induzindo a orientação dos dipólos na direcção deste campo, obtendo-se assim amostras polarizadas.

Para além das medidas dieléctricas realizadas em todas estas amostras, à temperatura ambiente, a resposta piezoeléctrica macroscópica foi obtida por dois métodos diferentes: o primeiro por interferometria óptica, que foi idealizado e desenvolvido utilizando como referência um interferómetro de Michelson, sendo este modificado de forma a obter uma maior resolução do sistema; e o segundo por medidas electromecânicas constituído por um detector capacitivo, um circuito de Sawyer-Tower e um integrador, ambos determinando a contribuição da parte electroactiva de toda a área da amostra.

Com recurso à Microscopia de Força Atómica, obteve-se a morfologia e rugosidade das várias fases do PVDF. A resposta piezoeléctrica microscópica foi obtida através do modo de Microscopia de Força Piezoeléctrica, visualizando as diferentes distribuições dos domínios piezoeléctricamente activos em cada uma das fases, assim como o efeito da polarização na amostra em fase beta. Igualmente foi estudada a distribuição de zonas cristalinas e amorfas das amostras polarizadas.

Desta forma foi possível estudar e compreender a relação existente entre as diferentes escalas da resposta piezoeléctrica do PVDF, verificando-se que esta resposta surge sempre na fase  $\beta$  enquanto na macroscópica está presente apenas na fase  $\beta$  quando os dipólos se encontram orientados na direcção do campo eléctrico.

# ***Abstract***

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is the polymer with the most interesting piezo-, pyro-, and ferroelectric properties, both from a scientific and a technological standpoint. In this way, the goal of this work was to study and characterize the piezoelectric response of this polymer both at a microscopic and macroscopic level, relating both responses in order to understand the main physical processes present at the different scales and their influence in the final proprieties of the polymer.

Two types of samples were studied in this work: samples in the  $\alpha$  phase, which is the most stable phase in this polymer when crystallized from the melt, and  $\beta$  phase samples obtained by stretching  $\alpha$ -phase samples at 80°C. The last samples were also studied in the poled form, i.e. after applying an electric field in order to orient the dipoles in the direction of the applied field.

Together with dielectric measurements at room temperatures, the macroscopic piezoresponse of the samples was obtained by two different methods. The first one was by optical interferometry, using a modified Michelson interferometer in order to obtain a higher resolution from this system; the second one used electromechanical measurements performed by a capacitive detector, a Sawyer-Tower circuit and an integrator, both determining the contribution of the electroactive part from the area of the samples.

With the help of Atomic Force Microscopy (AFM), it was possible to obtain the morphology and roughness of the samples at different scales. The microscopic piezoelectric response was obtained using the Piezoelectric Force Microscopy (PFM) mode, visualizing the electric domain distribution in each PVDF phase and performing an assessment of crystalline and amorphous phase distribution of the poled sample.

It was possible to study and understand the relationship between the piezoelectric response of PVDF at the macroscopic and microscopic scales. The microscopic response is present in the  $\beta$  phase samples but it appears only macroscopically after the sample is poled, since the orientation of the dipole moment changes the dipole and therefore domain distribution.

# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Estado da arte.....</b>	<b>4</b>
2.1	Nomenclatura .....	4
2.2	<b>Poli(fluoreto de vinilideno).....</b>	<b>4</b>
2.2.1	Estrutura Molecular e Estrutura Cristalina .....	5
2.2.2	Fase $\alpha$ .....	7
2.2.3	Fase $\beta$ .....	8
2.3	<b>Processos de obtenção da fase <math>\beta</math> do PVDF .....</b>	<b>10</b>
2.3.1	Cristalização do PVDF a partir da solução .....	10
2.3.2	Transformação de fase $\alpha$ em $\beta$ induzida por deformação mecânica .....	10
<b>3</b>	<b>Propriedades electroactivas .....</b>	<b>13</b>
3.1	<b>Introdução.....</b>	<b>13</b>
3.1	<b>Piezoelectricidade.....</b>	<b>14</b>
3.2	<b>Piroelectricidade.....</b>	<b>16</b>
3.3	<b>Ferroelectricidade .....</b>	<b>17</b>
3.4	<b>Electrostricção .....</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>Polarização de materiais piezoelétricos.....</b>	<b>21</b>
4.1	<b>Polarização dos Filmes pelo Método de Placas Paralelas .....</b>	<b>21</b>
4.2	<b>Polarização dos filmes pelo Método de Bauer .....</b>	<b>22</b>
4.3	<b>Polarização dos filmes pelo Método de Corona.....</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Técnicas experimentais.....</b>	<b>25</b>



<b>5.1</b>	<b>Ensaio piezoelétrico</b> .....	<b>25</b>
5.1.1	Características gerais .....	26
5.1.2	Sistema Interferométrico .....	26
5.1.2.1	Interferómetro de Michelson.....	26
5.1.2.2	Interferómetro de Michelson modificado.....	27
5.1.3	Sistema Electromecânico .....	30
<b>5.2</b>	<b>Microscopia por Varrimento de Sensor</b> .....	<b>31</b>
5.2.1	Microscopia de Força Atómica.....	32
5.2.1.1	Modo de contacto .....	34
5.2.1.2	Modo de Não-Contacto .....	35
5.2.1.3	Modo Intermitente ( <i>Tapping</i> ).....	35
5.2.2	Microscopia de Força Piezoelétrica .....	36
5.2.2.1	Contraste e Imagem da resposta piezoelétrica.....	38
5.2.2.2	Medições piezoelétricas com o PFM.....	40
<b>6</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	<b>42</b>
<b>6.1</b>	<b>Evaporação Térmica</b> .....	<b>42</b>
<b>6.2</b>	<b>Polarização de amostras pelo Método de Placas Paralelas</b> .....	<b>44</b>
<b>6.3</b>	<b>Ensaio Dielétrico</b> .....	<b>45</b>
<b>6.4</b>	<b>Ensaio Interferométrico</b> .....	<b>46</b>
<b>6.5</b>	<b>Ensaio Electromecânico</b> .....	<b>49</b>
<b>6.6</b>	<b>Ensaio de AFM/PFM</b> .....	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>Análise e discussão dos resultados</b> .....	<b>52</b>
<b>7.1</b>	<b>Ensaio Dielétrico</b> .....	<b>52</b>
7.1.1.	Constante Dielétrica.....	52
7.1.2.	Factor de Perdas.....	54
7.1.3.	Condutividade.....	55
<b>7.2</b>	<b>Resposta Piezoelétrica</b> .....	<b>56</b>
7.2.1	Medidas Interferométricas .....	56

7.2.1.1	Filmes de fase $\alpha$ .....	57
7.2.1.2	Filmes de fase $\beta$ não polarizados.....	57
7.2.1.3	Filmes de fase $\beta$ polarizados .....	57
7.2.2	Medidas Electromecânicas .....	59
7.2.2.1	Filmes de fase $\alpha$ .....	59
7.2.2.2	Filmes de fase $\beta$ não polarizados.....	61
7.2.2.3	Filmes de fase $\beta$ polarizados .....	64
7.2.2.4	Comparação entre filmes.....	68
7.2.3	Comparação entre os dois sistemas de medição da resposta piezoelétrica.....	71
<b>7.3</b>	<b>Microscopia de Varrimento de Sensor .....</b>	<b>72</b>
7.3.1	Estudo da morfologia.....	72
7.3.2	Estudo da rugosidade.....	75
7.3.3	Distribuição de domínios .....	75
7.3.4	Influência da direcção do varrimento da ponta.....	79
7.3.5	Influência da constante de força das vigas.....	81
7.3.6	Distribuição de zonas cristalinas e amorfas .....	81
7.3.7	Ciclos de Histerese Piezoelétrico .....	83
7.3.8	Comparação entre a resposta piezoelétrica macro- e microscópica .....	84
<b>8</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>86</b>
<b>8.1</b>	<b>Objectivos realizados .....</b>	<b>88</b>
<b>8.2</b>	<b>Limitações &amp; trabalho futuro .....</b>	<b>88</b>
<b>8.3</b>	<b>Apreciação final.....</b>	<b>89</b>
<b>9</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>90</b>

# Índice de Figuras

---

<i>Figura 2.1:</i> Esquematização do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF [5].....	5
<i>Figura 2.2:</i> Estrutura esferulítica do $\alpha$ -PVDF [7]. .....	5
<i>Figura 2.3 –</i> Representação dos tipos de conformações estáveis da ligação carbono-carbono [8]. .....	6
<i>Figura 2.4:</i> Conformações mais estáveis para as fases $\alpha$ e $\beta$ do PVDF [8]. .....	7
<i>Figura 2.5:</i> Representação esquemática das cadeias do $\alpha$ -PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo) (H - hidrogénio, F – flúor e C – Carbono) [10]. .....	8
<i>Figura 2.6:</i> Representação da conformação trans planar da fase $\beta$ (em cima) e da respectiva célula unitária (em baixo) (H - hidrogénio, F – flúor e C – Carbono) [10]. .....	9
<i>Figura 2.7:</i> Representação das cristalites de um polímero: a) antes de ser estirado e b) após o estiramento [2]. .....	11
<i>Figura 3.1:</i> Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais [1]. .....	13
<i>Figura 3.2:</i> Convenção adoptada para os subscritos $i$ e $j$ presentes no índice do coeficiente piezoeléctrico dos materiais [8]. .....	15
<i>Figura 3.3:</i> Representação do deslocamento em função do campo eléctrico aplicado para um material (a) ideal e (b) real [15]. .....	16
<i>Figura 3.4:</i> Curva de histerese para o $\beta$ -PVDF [21]. .....	18
<i>Figura 3.5:</i> Ilustração esquemática da relação quadrática entre a deformação electrostrictiva e o campo eléctrico. A piezoelectricidade induzida pelo campo pode ser investigada medindo a deformação ( $\Delta x$ ) induzida pelo campo ac de baixa intensidade ( $\Delta E_{AC}$ ) sob um certo campo de referência dc ( $E_{DC}$ ) [25]. ..	20
<i>Figura 4.1:</i> Esquema do método de polarização de placas paralelas. ....	22
<i>Figura 4.2:</i> Método de Polarização de Bauer: 4 e 5 – Eléctrodos; 1 - Material a ser polarizado; 2 e 3 – Filmes de material ferroeléctrico [27]. .....	23
<i>Figura 4.3:</i> Esquema do sistema de polarização por Corona [28]. .....	24
<i>Figura 5.1:</i> Esquema de um interferómetro de Michelson.....	27

<b>Figura 5.2:</b> Interferómetro utilizado para medir os coeficientes piezoeléctricos $d_{33}$ . M1 e M2 representam os espelhos utilizados para aumentar a sensibilidade do sistema. (1), (2), (3) e (4) representam os feixes de incidência, de referência, de detecção e de interferência, respectivamente. ....	28
<b>Figura 5.3:</b> Ilustração da (a) deformação, $\Delta x$ , existente no material piezoeléctrico quando uma tensão eléctrica é aplicada [34] e (b) diferença entre caminhos ópticos, $\Delta d$ , causado pela deformação do material piezoeléctrico. ....	29
<b>Figura 5.4:</b> Esquema do sistema de medição de deslocamentos micrométrico [35]. ....	30
<b>Figura 5.5:</b> Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atómica [38]. ....	33
<b>Figura 5.6:</b> Encurvamento da viga durante o varrimento desta na superfície da amostra [40]. ....	33
<b>Figura 5.7:</b> Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa [41]. ....	34
<b>Figura 5.8:</b> Representação gráfica do fluxo de corrente induzido por de um PFM através de uma amostra [41]. ....	36
<b>Figura 5.9:</b> Comparação entre uma imagem real de uma amostra (em cima) e a imagem obtida por uma ponta de um AFM (em baixo) [41]. ....	38
<b>Figura 5.10:</b> Exemplo de uma imagem obtida por um PFM numa amostra de $\beta$ -PVDF polarizado. À esquerda a imagem topográfica e à direita a respectiva resposta piezoeléctrica. ....	39
<b>Figura 5.11:</b> Curva típica de histerese piezoeléctrica para (1) um ciclo de 7,5V dc e (2) um ciclo de 75V dc. A dimensão do ciclo de histerese depende da tensão aplicada até que atinja a saturação [49]. ....	41
<b>Figura 6.1:</b> Evaporador térmico utilizado para depositar eléctrodos metálicos na superfície dos filmes de PVDF. ....	42
<b>Figura 6.2:</b> Representação esquemática de uma campânula de uma câmara de evaporação térmica [52]. ....	43
<b>Figura 6.3:</b> Porta-amostras para polarização de amostras. ....	44
<b>Figura 6.4:</b> Representação da tensão em função do tempo de polarização aplicadas às amostras. ....	45
<b>Figura 6.5:</b> Medidor de impedâncias RCL utilizado para determinar a capacidade e o factor de perdas das amostras. ....	46
<b>Figura 6.6:</b> Laser He-Ne utilizado no interferómetro óptico para medir os coeficientes piezoeléctricos $d_{33}$ das amostras. ....	47
<b>Figura 6.7:</b> Amplificador de alta tensão utilizado para amplificar o sinal aplicado ao PVDF. ....	47
<b>Figura 6.8:</b> Amostra de $\beta$ -PVDF com eléctrodos e fios condutores. ....	48
<b>Figura 6.9:</b> Padrão de franjas criado pela interferência de dois feixes laser. ....	48
<b>Figura 6.10:</b> Esquema do sistema electromecânico para medição de deslocamentos [35]. ....	49

<b>Figura 6.11:</b> Ilustração esquemática do sistema de medição da resposta piezoelétrica .....	51
<b>Figura 7.1:</b> Representação da constante dielétrica em função do logaritmo da frequência, para as amostras de PVDF na fase $\alpha$ , $\beta$ não polarizada e $\beta$ polarizada, à temperatura ambiente .....	53
<b>Figura 7.2:</b> Representação do factor de perdas em função do logaritmo da frequência, relativamente às amostras de PVDF na fase $\alpha$ , $\beta$ não polarizada e $\beta$ polarizada, à temperatura ambiente .....	54
<b>Figura 7.3:</b> Variação da condutividade em função do logaritmo da frequência, relativamente às amostras de PVDF na fase $\alpha$ , $\beta$ não polarizada e $\beta$ polarizada, à temperatura ambiente .....	55
<b>Figura 7.4:</b> Representação da resposta piezoelétrica do $\beta$ -PVDF polarizado em função da frequência para uma tensão ac de 2kV pico-a-pico .....	58
<b>Figura 7.5:</b> Dependência da polarização com o campo eléctrico aplicado, a uma frequência de 5 Hz, a uma amostra de $\alpha$ -PVDF .....	59
<b>Figura 7.6:</b> Representação da deformação em função do campo eléctrico, para uma frequência de 5 Hz, a uma amostra de $\alpha$ -PVDF .....	60
<b>Figura 7.7:</b> Curva deformação vs polarização para um campo eléctrico aplicado de 133kV/mm, a uma frequência de 5 Hz, numa amostra de $\alpha$ -PVDF .....	61
<b>Figura 7.8:</b> Dependência da polarização com o campo eléctrico aplicado, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de $\beta$ -PVDF não polarizado .....	62
<b>Figura 7.9:</b> Representação da deformação em função do campo eléctrico, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de $\beta$ -PVDF não polarizado .....	63
<b>Figura 7.10:</b> Curva deformação em função da polarização para um campo eléctrico aplicado de 133kV/mm, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de $\beta$ -PVDF não polarizado .....	64
<b>Figura 7.11:</b> Representação da polarização em função do campo eléctrico (ciclo de histerese), para uma amostra de $\beta$ -PVDF polarizada .....	65
<b>Figura 7.12:</b> Dependência da deformação com o campo eléctrico (ciclo de borboleta), para uma amostra de $\beta$ -PVDF polarizada .....	66
<b>Figura 7.13:</b> Dependência da deformação com a polarização (efeito de electrostricção) para uma amostra de $\beta$ -PVDF polarizada .....	67
<b>Figura 7.14:</b> Representação dos coeficientes piezoeléctricos em função da frequência, para uma amostra de $\beta$ -PVDF polarizada .....	68
<b>Figura 7.15:</b> Representação dos ciclos de histerese em função da orientação dos dipólos [55] .....	69
<b>Figura 7.16:</b> Comparação dos coeficientes piezoeléctricos $d_{33}$ do $\beta$ -PVDF polarizado, medidos por dois sistemas diferentes .....	71
<b>Figura 7.17:</b> Representação da morfologia das fases $\alpha$ e $\beta$ do PVDF através de SEM e AFM .....	73

<b>Figura 7.18:</b> Ilustração topográfica a diferentes escalas de ampliação de uma mesma amostra para diferentes fases do PVDF. ....	74
<b>Figura 7.19:</b> Relação entre as linhas de perfil, correspondentes às imagens da morfologia e da resposta piezoelétrica, para uma amostra de $\alpha$ -PVDF. ....	76
<b>Figura 7.20:</b> Linhas de perfil relativas às imagens da morfologia e da resposta piezoelétrica, respectivamente, numa amostra de $\beta$ -PVDF não polarizada. ....	77
<b>Figura 7.21:</b> Verificação da fidelidade da resposta piezoelétrica através da comparação das linhas de perfil às imagens da morfologia e do contraste de domínios, numa amostra de $\beta$ -PVDF polarizada. ....	78
<b>Figura 7.22:</b> Comparação entre o contraste de domínios existente em cada filme estudado. ....	79
<b>Figura 7.23:</b> Imagem topográfica 3D (esquerda), de deflexão (centro) e de contraste de domínios (direita), obtidas por um PFM, numa amostra de $\beta$ -PVDF não polarizado, para um varrimento feito na direcção perpendicular às cadeias do polímero. ....	80
<b>Figura 7.24:</b> Imagem topográfica 3D (esquerda), de deflexão (centro) e de contraste de domínios (direita), obtidas por um PFM, numa amostra de $\beta$ -PVDF polarizada, para um varrimento feito na direcção perpendicular às cadeias do polímero. ....	80
<b>Figura 7.25:</b> Distribuição de cores correspondente aos níveis de voltagem numa amostra de $\beta$ -PVDF polarizada. ....	81
<b>Figura 7.26:</b> Determinação das áreas claras (imagem do centro) e escuras (imagem da direita) relativamente à imagem de contraste de domínios (imagem da esquerda), numa amostra de $\beta$ -PVDF polarizada. ....	82
<b>Figura 7.27:</b> Ciclo de histerese piezoelétrico do $\beta$ -PVDF polarizado obtido para duas tensões aplicadas. ....	84

# Índice de Tabelas

---

<i>Tabela 1.1: Comparação dos valores da permissividade relativa de alguns materiais poliméricos [2]...</i>	2
<i>Tabela 3.1: Principais propriedades físicas de alguns materiais ferroelétricos [8].....</i>	15
<i>Tabela 7.1: Comparação da condutividade existente nas amostras de PVDF na fase <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> não polarizada e <math>\beta</math> polarizada, à temperatura ambiente, para diferentes frequências. ....</i>	56
<i>Tabela 7.2: Valores máximos da polarização obtidos através do ciclo de histerese de cada amostra..</i>	70
<i>Tabela 7.3: Valores máximos do deslocamento realizado pelo material para um determinado campo elétrico aplicado, através do ciclo de borboleta de cada amostra. ....</i>	70
<i>Tabela 7.4: Comparação entre valores médios do coeficiente piezoelétrico <math>d_{33}</math> obtido por cada um dos sistemas a uma frequência de 70 Hz.....</i>	72
<i>Tabela 7.5: Comparação entre a rugosidade média de cada amostra de PVDF, a diferentes escalas.</i>	75

# 1 Introdução

---

No início dos anos 80 os polímeros orgânicos emergiram como uma nova classe de materiais para diversas indústrias mas só recentemente, e em particular na área da electrónica, é que desafiaram as tecnologias baseadas em materiais inorgânicos. Os estudos relativos às propriedades electroactivas eram quase exclusivamente limitados aos materiais inorgânicos, tais como o titanato de bário, titanato de zircónio, titanato-zirconato de chumbo, quartzo, silício, sulfato de cádmio, entre outros [1]. A superioridade dos materiais poliméricos face a estes reside na sua versatilidade e na possibilidade de fabricar dispositivos com formas e talhes bastantes singulares dependendo da aplicação para o qual se destinam.

Os polímeros oferecem vantagens quando comparado com os materiais inorgânicos:

- São leves, flexíveis e robustos.
- São obtidos na forma de filmes finos ou ultra finos, fibras ou mesmo como cristais líquidos.
- São facilmente transformados na configuração desejada.
- As suas propriedades físicas podem ser controladas num amplo intervalo, através de apropriadas modificações químicas.
- Alguns são biocompatíveis.

Contudo os materiais poliméricos possuem algumas desvantagens como a baixa temperatura de fusão o que restringe algumas aplicações potenciais destes materiais [1].



Para além dos copolímeros de vinilideno (VDF) com trifluoretileno, TrFE, o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, destaca-se dos restantes materiais poliméricos pela elevada permitividade relativa que apresenta, por ser inerte quimicamente e por possuir propriedades mecânicas atraentes para determinadas aplicações. A tabela 1.1 apresenta o valor da permitividade relativa para alguns materiais poliméricos.

**Tabela 1.1:** Comparação dos valores da permitividade relativa de alguns materiais poliméricos [2].

<b>Polímero</b>	<b><math>\epsilon'_r</math></b> (1kHz)
Poli(fluoreto de vinilideno) – <b>PVDF</b>	8-13
Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) – <b>P(VDF-TrFE)</b>	15-20
Polipropileno – <b>PP</b>	2,2
Politereftalato de etileno – <b>PET</b>	3,5
Policarbonato – <b>PC</b>	2,9
Poliestireno – <b>PS</b>	2,8

O PVDF tem atraído cada vez mais a atenção devido às extraordinárias propriedades piezoelétricas e piroelétricas que apresenta, derivadas da sua polarização macroscópica. Tais propriedades permitiram diversas aplicações tecnológicas desde simples condensadores a sensores e actuadores.

O PVDF possui quatro fases cristalinas conhecidas por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  [3]. Devido a este polimorfismo pouco comum entre os materiais poliméricos o PVDF apresenta uma morfologia muito variada que depende fortemente das condições de processamento [4].

A fase apolar  $\alpha$  é a mais comum quando o material é obtido a partir do fundido. A partir desta é possível obter a fase  $\beta$  orientada efectuando um estiramento mecânico aos filmes de fase  $\alpha$  num intervalo de temperaturas compreendido entre os 70°C e os 100°C [3]. A fase  $\beta$  não orientada pode ser obtida por cristalização a partir de solução

de dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA), para temperaturas abaixo dos 70°C [4].

As propriedades electroactivas dos filmes de PVDF dependem fortemente do grau de cristalinidade (que pode variar entre os 40% a 55% de material cristalino [3]) e da morfologia, estando estes factores intimamente relacionados com as condições de processamento. A fase cristalina do PVDF mais interessante tecnologicamente é a fase  $\beta$ , pois esta apresenta as maiores propriedades ferro-, piro- e piezoelétricas.

Pelo disposto nos parágrafos anteriores, o principal objectivo deste trabalho baseia-se na relação entre a resposta piezoelétrica macroscópica e microscópica do PVDF, com especial ênfase à fase  $\beta$  uma vez que esta apresenta uma resposta electroactiva significativa. Com base na utilização de várias técnicas experimentais foi feita uma caracterização micro e macroestrutural do PVDF de forma a compreender o fenómeno resultante da manifestação da resposta piezoelétrica nestes materiais.

## **2 Estado da arte**

---

Neste capítulo serão descritas as características mais relevantes do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), focando as principais formas cristalinas e as propriedades físicas mais importantes deste polímero.

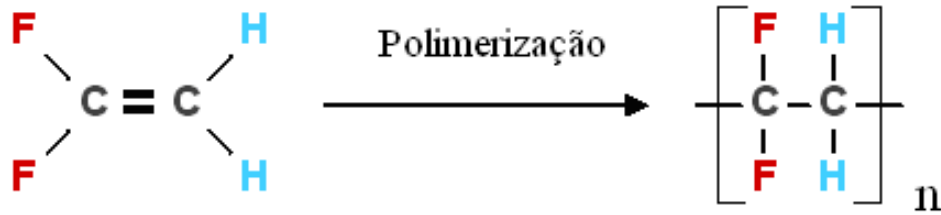
### **2.1 Nomenclatura**

Na literatura é possível encontrar três formatos para a nomenclatura das diferentes fases cristalinas apresentadas pelo PVDF [3]. A mais comum é a representação através das letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , e que será a utilizada em toda esta Dissertação.

### **2.2 Poli(fluoreto de vinilideno)**

O monómero fluoreto de vinilideno (VDF) é um gás presente em condições normais de pressão e de temperatura, sendo o seu ponto de ebulição de  $\approx -85^{\circ}\text{C}$ . O fluoreto de vinilideno é relativamente estável e não necessita de um inibidor químico para prevenir uma possível polimerização instantânea. Além disso possui uma baixa toxicidade.

A preparação do polímero PVDF envolve reacções de adição deste monómero a outras unidades monoméricas cuja polimerização inicia-se por um radical livre (substância formadora) que é adicionado de forma a obter uma cadeia de radicais livres crescente até se obter um alto peso molecular (figura 2.1).



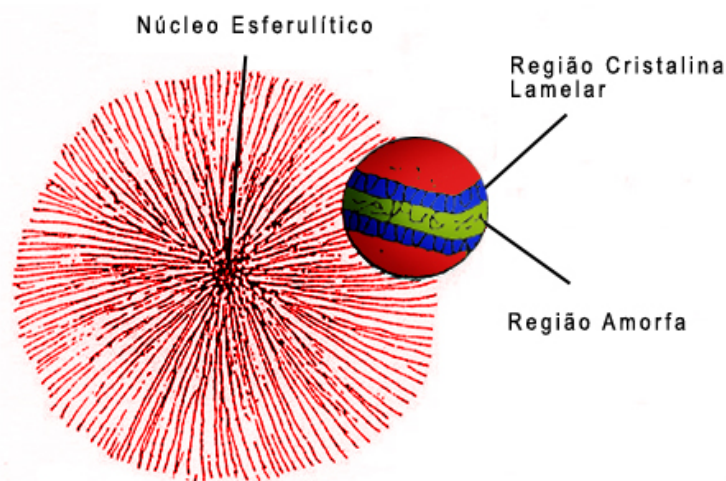
**Figura 2.1:** Esquemática do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF [5].

O PVDF apresenta um processo de relaxação mecânica e dielétrica que ocorre a uma temperatura por volta dos  $-34^{\circ}\text{C}$ , designada por temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Além disso apresenta uma transição de fase que surge a uma temperatura mais elevada, designada por temperatura de fusão,  $T_f$ , situada entre os  $160^{\circ}\text{C}$  e  $190^{\circ}\text{C}$ . Esta transição depende fortemente das condições de processamento e da fase cristalina presente no material [6].

### 2.2.1 Estrutura Molecular e Estrutura Cristalina

O PVDF é um polímero semicristalino que cristaliza geralmente numa estrutura esferulítica. As esferulites são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum [4].

Na figura 2.2 está esquematizado uma esferulite e no destaque estão representadas duas lamelas, que constituem a região cristalina, entre as quais localiza-se a região amorfa do material.



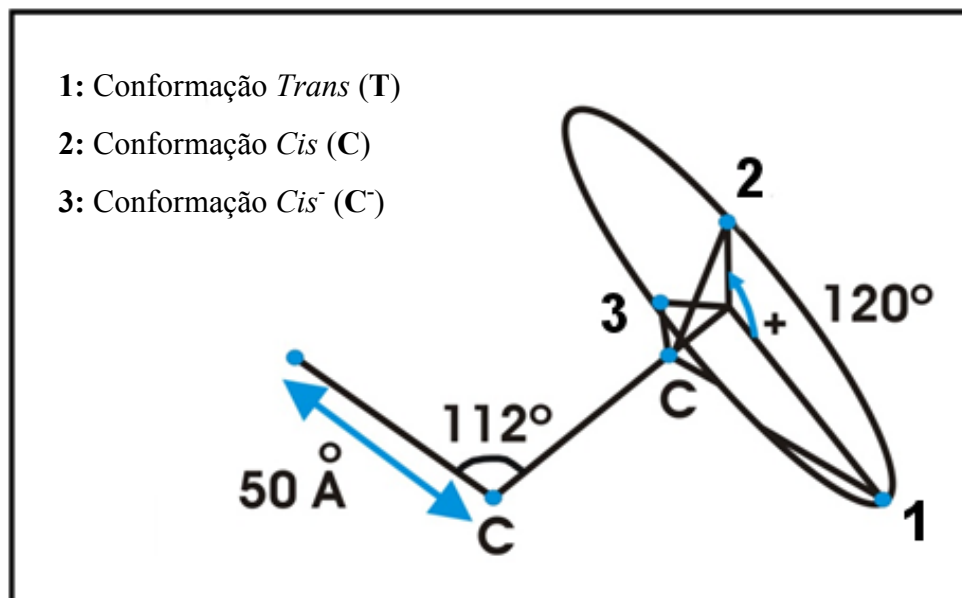
**Figura 2.2:** Estrutura esferulítica do  $\alpha$ -PVDF [7].

Quanto à polaridade, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipólos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das suas cadeias. Estes dipólos são formados por uma diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e de carbono.

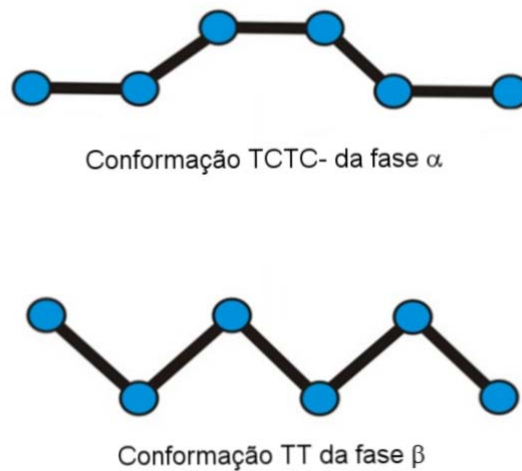
O pequeno raio atómico do flúor não impede a existência de rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e consequentemente diferentes estruturas cristalinas. Os cristais presentes no polímero são os grandes responsáveis pela estabilização dos dipólos eléctricos no processo de polarização [4].

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas referem-se ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia polimérica, os quais podem ser alterados por rotação das ligações químicas.

As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são a conformação *trans* (T), a conformação *cis*<sup>+</sup> (C) e a conformação *cis*<sup>-</sup> (C<sup>-</sup>), as quais são esquematizadas na figura 2.3. Na figura 2.4 estão representados os arranjos moleculares das conformações das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.



**Figura 2.3:** Representação dos tipos de conformações estáveis da ligação carbono-carbono [8].



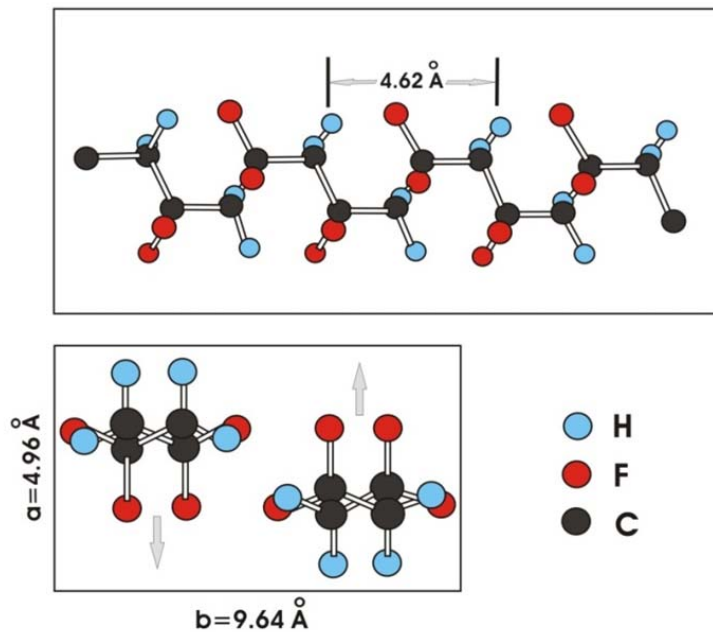
**Figura 2.4:** Conformações mais estáveis para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF [8].

Como já foi referido anteriormente, o PVDF possui quatro estruturas cristalinas sendo a fase  $\alpha$  a mais estável quando o material é preparado por cristalização através do fundido e a partir da qual se pode obter a fase  $\beta$ . Esta última fase possui uma maior resposta electroactiva, ideal para ser utilizada em sensores e actuadores. Desta forma, irão ser discutidas apenas estas duas fases.

### 2.2.2 Fase $\alpha$

O polimorfo mais comum do PVDF é a fase  $\alpha$  apolar obtida por arrefecimento, a partir do fundido, a velocidades moderadas ou até mesmo elevadas. É a fase termodinamicamente mais estável na cristalização quer a partir do fundido como por solução quando a temperatura de remoção do solvente é superior a 100°C [3, 4].

Nesta fase as cadeias organizam-se numa estrutura conformacional do tipo *trans-cis* (TCTC) onde as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal, permitindo assim um maior afastamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia [3]. Consequentemente, esta fase apresenta uma menor energia potencial em relação às outras fases cristalinas deste polímero [9]. A figura 2.5 ilustra a configuração das cadeias do PVDF, na fase  $\alpha$ , bem como a célula unitária desta mesma fase.



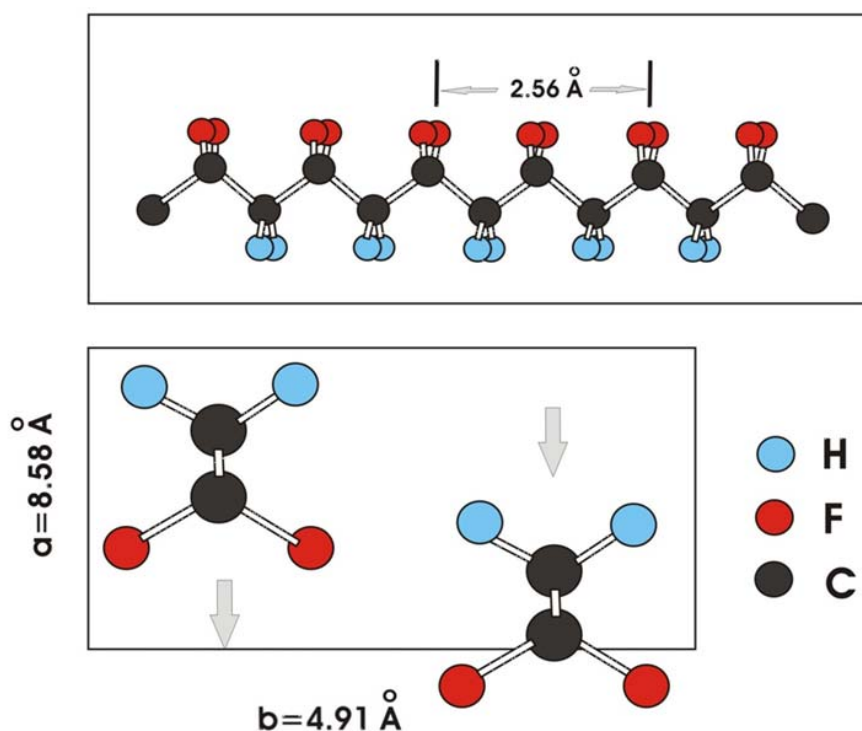
**Figura 2.5:** Representação esquemática das cadeias do  $\alpha$ -PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo) (H - hidrogénio, F – flúor e C – Carbono) [10].

O momento dipolar do monómero (representado pelas setas na figura 2.5) normal às cadeias poliméricas é de  $4,0 \times 10^{-28}$  Ccm, e ao longo das cadeias é de  $3,4 \times 10^{-28}$  Ccm. A célula unitária é constituída por duas macromoléculas e é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos em arranjos anti-paralelos. A célula unitária da fase  $\alpha$ , ilustrada na figura 2.5, possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, com dimensões  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$  e apresenta uma densidade de  $1,92 \text{ g.cm}^{-3}$  e um valor de entalpia de fusão,  $\Delta H_f$ , de  $93,07 \text{ J/g}$  [3].

### 2.2.3 Fase $\beta$

A fase  $\beta$  é o polimorfo que possui melhores propriedades electroactivas, sendo a mais desejável do ponto de vista tecnológico para diversas aplicações como sensores, actuadores e transdutores. Normalmente é obtida por estiramento mecânico da fase  $\alpha$ , a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , e com uma razão de estiramento (relação entre o comprimento final e o inicial da amostra) maior ou igual a 4 [1].

A configuração desta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor localizarem-se no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogénio no outro, como é ilustrado na figura 2.6. Esta estrutura é a chave para as propriedades piezo e piroelétricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar do monómero é bastante elevado ( $7.0 \times 10^{-28}$  Ccm) e é essencialmente normal à direcção das cadeias poliméricas [11].



**Figura 2.6:** Representação da conformação *trans planar* da fase  $\beta$  (em cima) e da respectiva célula unitária (em baixo) (H - hidrogénio, F – flúor e C – Carbono) [10].

Na fase  $\beta$  as cadeias possuem uma conformação *all-trans* planar do tipo *zig-zag* (TT), com um pequeno desvio na planaridade causado por uma deflexão de  $7^\circ$  entre as ligações carbono-flúor adjacentes.

A célula unitária desta fase é polar e é constituída por duas macromoléculas numa estrutura ortorrômbica com dimensões  $a=8,58\text{Å}$ ,  $b=4,91\text{Å}$  e  $c=2,56\text{Å}$ , ilustrado na figura 2.6 (imagem inferior), apresentando uma densidade de  $1,97\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e um valor de entalpia de fusão,  $\Delta H_f$ , de  $103,4\text{J/g}$  [3].



## **2.3 Processos de obtenção da fase $\beta$ do PVDF**

Uma vez que a fase  $\beta$  é aquela que apresenta melhores propriedades piezo-, piro- e ferroelétricas, convém saber quais os processos envolvidos para a obtenção desta fase. Os principais processos são a cristalização a partir da solução e a transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$  por estiramento mecânico.

### **2.3.1 Cristalização do PVDF a partir da solução**

No processo de cristalização de uma solução de PVDF com dimetilacetamida (DMA), qualquer uma das três fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , ou uma mistura destas, pode ser obtida, sendo o tempo e a temperatura de cristalização os factores determinantes para se obter uma dada fase [4].

A obtenção das fases  $\alpha$  e  $\beta$  foi observada utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente do PVDF. Se a cristalização ocorrer a temperaturas inferiores a 70°C a amostra será praticamente composta por  $\beta$ -PVDF [4]. Com o aumento da temperatura surge uma diminuição da fracção volumétrica da fase  $\beta$  e consequentemente um aumento da quantidade de fase  $\alpha$  presente no filme polimérico. A percentagem de cristalinidade total permanece sempre entre 45 e 60%.

O tipo de solvente utilizado, DMA ou DMF, não influencia o tipo de estrutura cristalina a obter durante o processo de cristalização sobre um substrato amorfo [4].

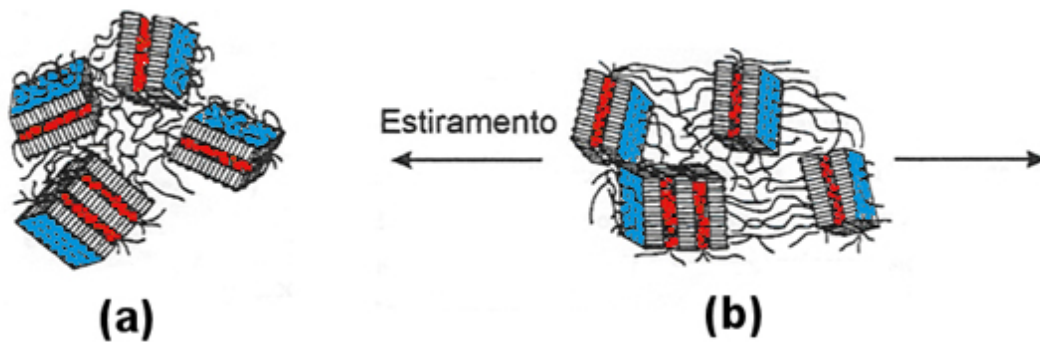
As amostras de fase  $\beta$  obtidas por solução possuem elevada percentagem de porosidade, sendo o tamanho dos poros directamente relacionado com a temperatura de cristalização [2].

### **2.3.2 Transformação de fase $\alpha$ em $\beta$ induzida por deformação mecânica**

A deformação uniaxial ou biaxial de filmes de PVDF provoca uma das mais importantes transições de fase deste polímero. Esta mudança de estrutura consiste na transformação da fase  $\alpha$  do PVDF, obtidos a partir da fusão, em filmes de fase  $\beta$ .

A cristalização do PVDF a partir do fundido, para temperaturas abaixo dos 160°C, resulta predominantemente em fase  $\alpha$  com uma estrutura esferulítica anelada (2.2) cujo tamanho está directamente relacionado com a temperatura de cristalização. Assim, o tamanho das esferulites diminui com o decréscimo da temperatura de cristalização [6].

Durante a deformação da amostra, as cristalites são reorientadas devido à tensão mecânica sofrida e simultaneamente produz-se uma destruição da conformação TCTC da fase  $\alpha$ , transformando-se numa conformação TT da fase  $\beta$  (figura 2.7). Estudos teóricos revelaram que a transformação da configuração das cadeias está associada um aumento de 37% do comprimento das mesmas [12].



**Figura 2.7:** Representação das cristalites de um polímero: a) antes de ser estirado e b) após o estiramento [2].

É importante salientar que as cadeias que se encontram na região amorfa do polímero também são orientadas, o que pode levar a um arranjo mais regular das cadeias, provocando assim um aumento da cristalinidade do material (fenómeno denominado por “cristalização induzida por orientação”) [9].

As principais variáveis envolvidas no processo de deformação mecânica dos filmes de PVDF são a temperatura e a razão de estiramento ( $R$ ), e que é expressa pela relação

$$R = \frac{L}{L_0} \quad (2.1)$$

onde  $L$  é o comprimento do filme depois de ser estirado e  $L_0$  é o comprimento inicial do filme.

O estiramento de filmes de  $\alpha$ -PVDF, a temperaturas inferiores a 90 °C, leva a uma transformação de fase de  $\alpha$  em  $\beta$  quase completa, enquanto para temperaturas mais elevadas é obtido uma mistura de  $\alpha$  e  $\beta$  no filme estirado. Assim, quanto maior for a temperatura de estiramento menor é a quantidade de fase  $\beta$  presente no filme. Para temperaturas superiores a 120 °C obtém-se praticamente fase  $\alpha$  orientada, isto dentro do mesmo intervalo de razão de estiramento, enquanto para estiramentos realizados a temperaturas abaixo dos 100°C resultam sempre em transformação de fase  $\alpha$  em  $\beta$  [14].

Os mecanismos de transformação de fase  $\alpha$  em  $\beta$  não são totalmente conhecidos. Alguns autores [13] concluíram que a transformação ocorre no momento que se inicia o empescoamento, ou seja, quando ocorre a formação de microfibrilos na estrutura do polímero.

## 3 Propriedades electroactivas

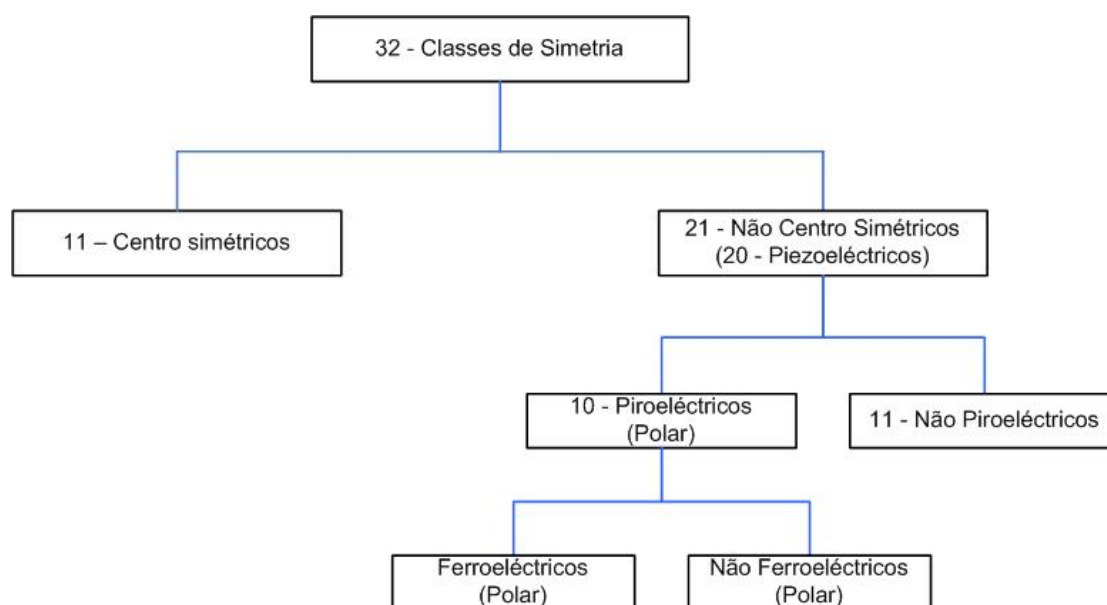
---

De uma forma geral, um material electroactivo é um material que apresenta pelo menos piezoelectricidade, piroelectricidade, ou ferroelectricidade. Desta forma, neste capítulo irão ser descritas as propriedades electroactivas do PVDF.

### 3.1 Introdução

As propriedades eléctricas tais como a piezo-, piro-, e ferroelectricidade estão intimamente associadas às estruturas cristalinas e químicas dos materiais [1].

A figura 3.1 relaciona a simetria com as propriedades electroactivas dos materiais.



**Figura 3.1:** Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais [1].

Dos 32 diferentes grupos de simetria, em que os materiais cristalinos foram classificados, onze possuem centro de simetria e são designados por centrossimétricos. Os vinte e um que não possuem centro de simetria são chamados de não centrossimétricos, dos quais vinte exibem piezoelectricidade e destes apenas dez permitem a existência de piroelectricidade.

Uma vez que eles possuem um único eixo polar, estes cristais polares são espontaneamente polarizados na direcção desse eixo. A magnitude da polarização espontânea e as variações eléctricas que ocorrem com a alteração da temperatura é designada por efeito piroeléctrico.

Nos piroeléctricos quando a aplicação de um campo eléctrico externo consegue reverter a direcção da polarização espontânea, são chamados de ferroeléctricos.

Assim, todos os ferroeléctricos são piroeléctricos e apenas alguns piezoeléctricos são ferroeléctricos [1].

### **3.1 Piezoelectricidade**

Um material piezoeléctrico gera uma diferença de potencial,  $V$ , quando sujeito a uma força mecânica. O aparecimento desta diferença de potencial, causada pela aplicação de uma força mecânica, é denominada de piezoelectricidade e ao material dieléctrico que exhibe este efeito é designado por piezoeléctrico. A descoberta deste efeito no poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi feita em 1969 por Heiji Kawai [14]. A polarização eléctrica é directamente proporcional à tensão aplicada [1].

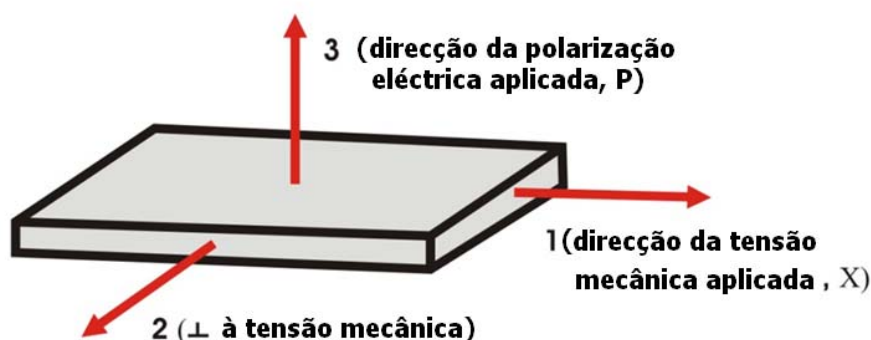
A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é designada de coeficiente piezoeléctrico,  $d$ , e é definido por:

$$d_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_{E,T} \quad i,j=1,2,3 \quad (3.1)$$

onde  $P$  representa a polarização,  $E$  o campo eléctrico induzido pela tensão mecânica,  $\sigma$ , e  $T$  a temperatura a que o material se encontra.

Os subscritos  $i$  e  $j$  na equação 3.2 são necessários porque a tensão mecânica,  $X$ , é um tensor e consequentemente o coeficiente  $d$  também terá que ser um tensor. Para

o caso do PVDF os coeficientes da matriz de  $d$ , que resultam diferentes de zero, são  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  e  $d_{33}$ . O primeiro subscrito define a direcção da polarização eléctrica aplicada ao material e o segundo a direcção da tensão mecânica [8]. A figura 3.2 mostra a convenção adoptada para os subscritos  $i, j = 1, 2, 3$ .



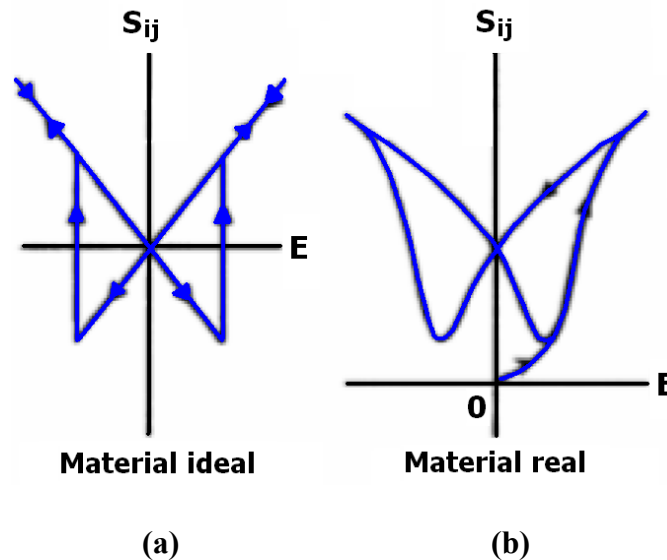
**Figura 3.2:** Convenção adoptada para os subscritos  $i$  e  $j$  presentes no índice do coeficiente piezoelétrico dos materiais [8].

A tabela 3.1 apresenta algumas das principais propriedades físicas de vários materiais comparativamente com os do PVDF (densidade ( $\rho$ ), permitividade relativa ( $\epsilon_r'$ ), coeficiente piezoelétrico ( $d_{31}$ ), coeficiente piroelétrico ( $p$ ) e coeficiente de acoplamento electromecânico ( $k$ )).

**Tabela 3.1:** Principais propriedades físicas de alguns materiais ferroelétricos [8].

Material	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\epsilon_r'$ (1kHz)	$d_{31}$ (pC.N <sup>-1</sup> )	$p$ (mC.m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	$k$ (%)
PVDF	1,76	8-13	20	40	6
P(VDF-TrFE)	1,9	15 – 20	15 – 30	30 - 40	20
Nylon 11	1,1	4	3	3	---
PZT-5	7,75	700	171	60-500	34
BaTiO <sub>3</sub>	5,7	1700	78	200	21
Quartzo	2,86	4,5	2	---	9

Uma outra forma de obter os coeficientes piezoelétricos é através da determinação do declive das curvas da deformação do material em função do campo eléctrico aplicado. Estas curvas são denominadas por ciclo de borboleta (figura 3.3). Estas curvas quantificam a deformação do material com o campo eléctrico induzido [15].



**Figura 3.3:** Representação do deslocamento em função do campo eléctrico aplicado para um material (a) ideal e (b) real [15].

## 3.2 Piroelectricidade

Um material que possua uma polarização que se altere com a variação da temperatura pertence então à classe dos piroelétricos [1].

Se os dipólos estiverem alinhados de tal forma que a auto-anulação não ocorra então o material exhibe polarização espontânea. À variação da polarização com a temperatura dá-se o nome de piroelectricidade. Foi descoberta pela primeira vez no PVDF por Bergman *et al* [16] e por Nakamura e Wada [17], dois anos mais tarde da piezoelectricidade ter sido descoberta neste mesmo material. A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é chamada de coeficiente piroelétrico,  $p$ , e é definido por:

$$p = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) \quad (3.2)$$

onde  $P$  representa a polarização e  $T$  a temperatura.

A polarização será maximizada pela aplicação de um campo eléctrico, mas é preciso ter em atenção que esta polarização não é a mesma que o material possui sem a aplicação do campo eléctrico.

Se a magnitude da polarização espontânea for dependente da temperatura então a sua variação depende de um efeito piroeléctrico primário e secundário [1]. No efeito primário a dimensão e a forma da amostra são mantidas constantes de forma a evitar a contracção ou a expansão térmica. No efeito secundário é permitido à amostra expandir ou contrair termicamente variando assim as suas dimensões. Deste modo o efeito secundário piroeléctrico é gerado por um efeito piezoeléctrico. O efeito piroeléctrico total observado não é mais do que a soma destes dois factores já que a separação destes dois efeitos é delicada [8]. No entanto esta separação é possível pelo menos de duas formas, o que torna possível a utilização destes materiais especialmente em sensores tácteis [18].

### **3.3 Ferroelectricidade**

Um ferroeléctrico é um material piroeléctrico cuja aplicação de um campo eléctrico pode inverter a direcção da polarização espontânea. As características mais importantes de um ferroeléctrico incluem:

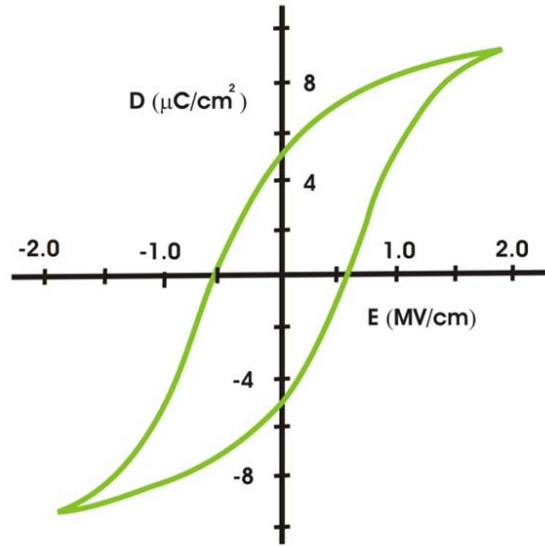
- Uma curva de histerese eléctrica,
- Uma constante dieléctrica geralmente elevada,
- A presença de uma polarização espontânea sem a presença de um campo eléctrico externo,
- Os parâmetros dieléctricos dependem da temperatura,
- Estruturas polares e por domínios.

As primeiras indicações da ferroelectricidade do  $\beta$ -PVDF foram descobertas por Bergman *et al* [16] e por Nakamura e Wada [17]. No entanto foi Buchman quem primeiro observou o fenómeno de reorientação dipolar no PVDF, medindo a corrente piroeléctrica em função do campo eléctrico aplicado,  $E$  [19]. A confirmação da



ferroelectricidade do PVDF foi realizada por Furukawa exibindo o ciclo de histerese do deslocamento elétrico,  $D$ , em função do campo elétrico,  $E$  [20].

A figura 3.4 ilustra a curva de histerese do deslocamento em função de  $E$  obtida para o  $\beta$ -PVDF por Wang *et al* [21].



**Figura 3.4:** Curva de histerese para o  $\beta$ -PVDF [21].

Esta figura mostra que o sentido de polarização é invertido (fenômeno de rotação) quando o  $E$  atinge o valor do campo coercivo,  $E_c$ . Furukawa *et al* observaram que  $E_c$  aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, sendo de 30 MV/m a 100°C e 180 MV/m a -100°C [22]. O tempo,  $\tau$ , de rotação dos dipólos depende também de  $E$ , sendo descrito por:

$$\tau = BE^{-n} \tag{3.3}$$

onde  $B$  e  $n$  são constantes e  $E$  o campo elétrico aplicado.

Experiências relacionadas com a rotação dos dipólos revelaram que  $\tau$  é da ordem de micro segundos para  $E$  da ordem de 100 MV/m.

O valor da polarização permanente,  $P$ , que o PVDF adquire depois de submetido a um processo de polarização varia entre 20 e os 200 mC/m<sup>2</sup> segundo a literatura [22].

### 3.4 Electrostricção

O efeito electrostrictivo é um efeito de acoplamento electromecânico presente nos materiais isoladores. A electrostricção num material corresponde à resposta mecânica originada por um estímulo eléctrico aplicado. A aplicação deste estímulo altera a distribuição de cargas presentes no material, que por sua vez está associada à deformação das dimensões do próprio material [23].

A maior parte dos polímeros isoladores apresenta uma electrostricção relativamente fraca [24]. O efeito electrostrictivo está relacionado com a dependência quadrática da deformação,  $S$ , ou da tensão, em função da polarização,  $P$ , existente no material:

$$S_i = Q_{ij}P_i^2 \quad (3.4)$$

onde  $Q_{ij}$  é o coeficiente electrostrictivo. Para polímeros isotrópicos,  $i = j$ , e a equação 3.4 pode ser reescrita por:

$$S_3 = Q_{33}P_3^2 \quad (3.5)$$

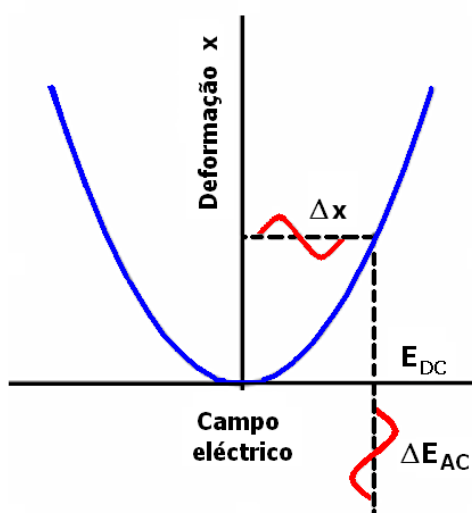
onde  $S_3$  representa a deformação ao longo da direcção da polarização. Esta polarização está relacionada com o campo eléctrico pela equação:

$$P_i = (\epsilon_{ij} - \epsilon_0)E_i \quad (3.6)$$

Reescrevendo a equação 3.4 temos

$$S_3 = M_{33}E_3^2 \quad (3.7)$$

onde  $M_{33}$  representa coeficiente electrostrictivo relacionado com o campo eléctrico. [24] (figura 3.5).



**Figura 3.5:** Ilustração esquemática da relação quadrática entre a deformação electrostrictiva e o campo eléctrico. A piezoelectricidade induzida pelo campo pode ser investigada medindo a deformação ( $\Delta x$ ) induzida pelo campo *ac* de baixa intensidade ( $\Delta E_{AC}$ ) sob um certo campo de referência *dc* ( $E_{DC}$ ) [25].

A electrostricção é então um resultado da polarização induzida pelo campo eléctrico aplicado, sendo a deformação electrostrictiva directamente proporcional ao quadrado da polarização.

Ao contrário do efeito piezoelétrico, a electrostricção pode ocorrer em todos os polímeros, quer estes possuam ou não polaridade. A sua resposta não é linear com o campo eléctrico, como é o caso da resposta piezoelétrica, e por outro lado não apresenta histerese. Desta forma, os materiais electrostrictivos puros (não piezoelétricos) são utilizados em dispositivos onde exista uma necessidade de ausência de histerese [26].

## **4 Polarização de materiais piezoelétricos**

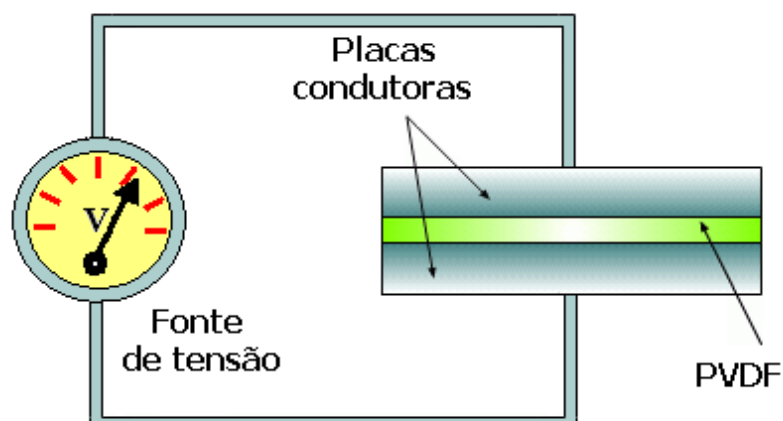
---

Um dos aspectos essenciais na resposta piezoelétrica do material é a sua activação, o que acontece após um processo de polarização do material. Para o caso de polímeros ferroelétricos semi-cristalinos é comum recorrer à aplicação de campos eléctricos elevados para efectuar a polarização do polímero. Refira-se, no entanto, que a polarização em alguns polímeros não-lineares, como é o caso do PVDF, apresenta um comportamento não linear em função do campo eléctrico aplicado. Desta forma, a activação/polarização do material piezoelétrico, utilizando campos eléctricos elevados não é um processo trivial e exige um controlo elevado sobre a técnica/método de polarização a utilizar.

Em seguida descrevem-se alguns dos processos utilizados na polarização e optimização de polarização dos materiais.

### **4.1 Polarização dos Filmes pelo Método de Placas Paralelas**

O Método de Placas Paralelas consiste na introdução do material a polarizar entre duas placas condutoras e aplicar uma tensão crítica,  $V_c$ , (dependente do material e da espessura deste) entre as duas placas (figura 4.1).



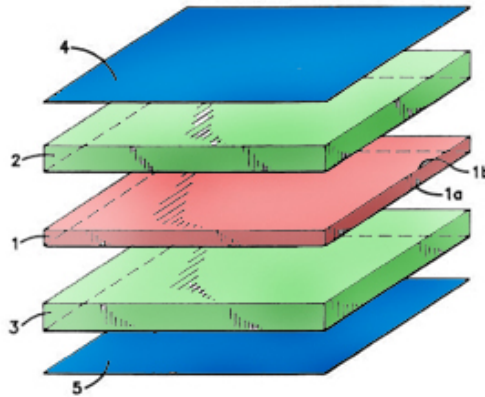
**Figura 4.1:** Esquema do método de polarização de placas paralelas.

A principal vantagem deste método é sem dúvida a sua simplicidade. Como desvantagens pode-se referir que é um método cuja eficácia é menor quando o material possui muitas impurezas ou defeitos. O processo é otimizado pela deposição de eléctrodos depositados sobre a área a polarizar.

## 4.2 Polarização dos filmes pelo Método de Bauer

O Método de Bauer é semelhante ao Método de Placas Paralelas com a introdução de algumas alterações que permitem obter uma polarização mais eficaz no que diz respeito a amostras com uma área superficial maior.

A figura 4.2 ilustra a representação esquemática deste método.



**Figura 4.2:** Método de Polarização de Bauer: 4 e 5 – Eléctrodos; 1 - Material a ser polarizado; 2 e 3 – Filmes de material ferroelétrico [27].

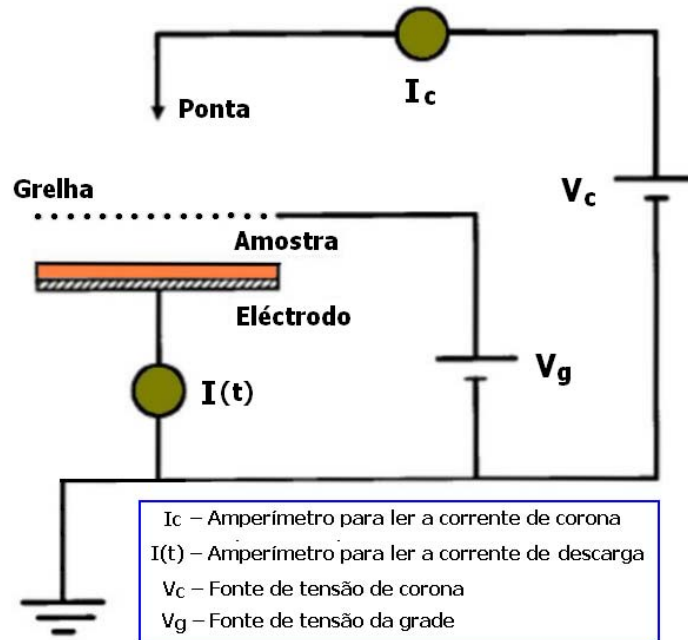
O primeiro passo neste processo de polarização consiste em colocar filmes de material ferroelétrico (2 e 3) entre as faces (1a e 1b) da folha de material a polarizar (1). Estes filmes ferroelétricos terão que ter uma espessura específica determinada pelos campos coercivos do material a ser polarizado. Por último são colocados os eléctrodos (4 e 5) por cima dos filmes ferroelétricos onde será aplicada uma tensão crítica  $V_c$  entre os eléctrodos.

Este método permite uma óptima uniformização da polarização no material além de permitir a polarização de uma grande quantidade de material, com a vantagem adicional que a desmultiplicação deste sistema permitirá a polarização de várias folhas de material em simultâneo. A principal desvantagem, à semelhança do Método de Placas Paralelas, é que a uniformidade da polarização poderá ser prejudicada pela presença de impurezas no material. Este método destina-se quase exclusivamente à polarização de material em forma de filme [27].

### 4.3 Polarização dos filmes pelo Método de Corona

O método de Corona consiste na aplicação de uma tensão elevada  $V_C$  numa ponta, que irá criar a ionização de moléculas de ar, sendo a tensão  $V_C$  controlada pela aplicação de uma outra tensão numa grelha  $V_g$  colocada sobre um porta-amostras, também ele um eléctrodo cuja corrente  $I(t)$  é controlada (figura 4.3). Quando ocorre

uma descarga na ponta, as moléculas de ar ionizadas colidem contra a superfície do material provocando uma transferência de carga para a superfície deste, permitindo o alinhamento dos dipólos, e conseqüente polarizando a amostra.



**Figura 4.3:** Esquema do sistema de polarização por Corona [28].

A grelha permitirá uma uniformização do campo de polarização imediatamente sobre a amostra após a descarga na ponta bem como o controlo sobre a tensão na amostra  $V(t)$  [28].

O método de Corona permite que se atinjam campos mais elevados do que nos métodos anteriormente referidos sem rompimento dielétrico da amostra ( $V_g$  pode assumir valores até 10kV e  $V_c$  até 30kV). Além disso permite a polarização de material com várias formas geométricas assim como amostras com defeitos e impurezas, isto porque o fenómeno destrutivo de ruptura eléctrica está limitado a pequenas áreas da amostra [29]. No entanto, este método apresenta algumas deficiências, em especial na uniformidade da polarização por toda a área do material, i.e., a zona da amostra imediatamente abaixo da ponta tende a ser mais fortemente polarizada que nas restantes zonas. Os tempos de polarização também são ligeiramente elevados, normalmente superiores a 5 minutos, dependendo do material.

## **5 Técnicas experimentais**

---

Neste capítulo será feita uma breve descrição das duas principais técnicas experimentais utilizadas na elaboração deste trabalho. Na primeira técnica foram realizados ensaios piezoelétricos, para o qual foi desenvolvido um interferómetro óptico e utilizado um sistema de medições electromecânicas, ambos para determinar os coeficientes piezoelétricos macroscópicos das amostras. Na segunda técnica utilizou-se a Microscopia de Força Atómica para estudar a morfologia, a distribuição de dipólos eléctricos, e a determinação da resposta piezoelétrica microscópica do PVDF. Outras técnicas complementares serão brevemente apresentadas no capítulo 6 – Procedimento experimental.

### **5.1 Ensaios piezoelétricos**

Foram utilizados dois tipos de sistemas para medir os coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  das amostras, o primeiro por interferometria óptica e o segundo por medidas electromecânicas. O motivo pelo qual se utilizou estes dois sistemas foi pelo facto de o sistema interferométrico ter sido construído de origem e desta forma poder comparar os resultados obtidos com os do sistema electromecânico, verificando assim a fiabilidade e coerência dos resultados interferométricos. Uma outra razão pela utilização do sistema electromecânico foi o de permitir a medição dos ciclos de histerese (P vs E) e de borboleta (S vs E), bem como os coeficientes electrostrictivos (S vs P).

Uma vez que o sistema interferométrico foi idealizado e desenvolvido de raiz, será feito então uma descrição mais extensiva deste sistema.



### **5.1.1 Características gerais**

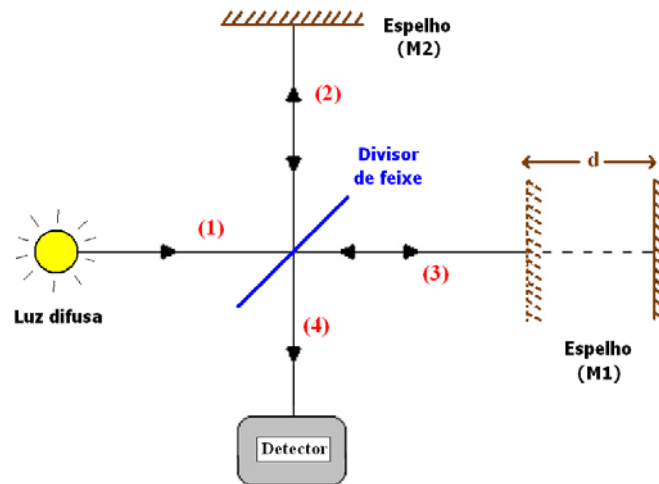
Nos últimos anos, a importância do estudo das propriedades piezoelétricas e electrostrictivas em materiais ferroelétricos têm vindo a aumentar devido ao acréscimo do número de aplicações em sistemas micromecânicos nos últimos anos [30], e que envolve a detecção da deformação induzida por forças externas [31]. Vários métodos têm sido desenvolvidos para medir o deslocamento destes materiais quando induzidos por um campo eléctrico. O método mais sensível é sem dúvida a interferometria por laser e tem sido usada com bastante sucesso na grande maioria dos materiais ferroelétricos, quer sejam eles finos ou espessos [32]. O método mais simples é o interferómetro de feixe único, pelo que o interferómetro de Michelson se enquadra perfeitamente.

### **5.1.2 Sistema Interferométrico**

#### **5.1.2.1 Interferómetro de Michelson**

Um interferómetro óptico é um instrumento que examina a interferência da luz e o padrão de franjas resultantes da diferença entre caminhos ópticos. O interferómetro de Michelson, introduzido por Albert Michelson em 1881, tem tido um papel importante no desenvolvimento da Física Moderna. Este instrumento foi utilizado, por exemplo, para estabelecer evidências experimentais sobre a validação da teoria da relatividade, na detecção e medição de estruturas hiperfinas do espectro linear, na medição do efeito das marés causadas pela força atractiva entre a lua e a Terra, assim como na obtenção de um novo padrão para o metro em termos de comprimento da luz [33].

Um esquema do interferómetro de Michelson é ilustrado na figura 5.1.

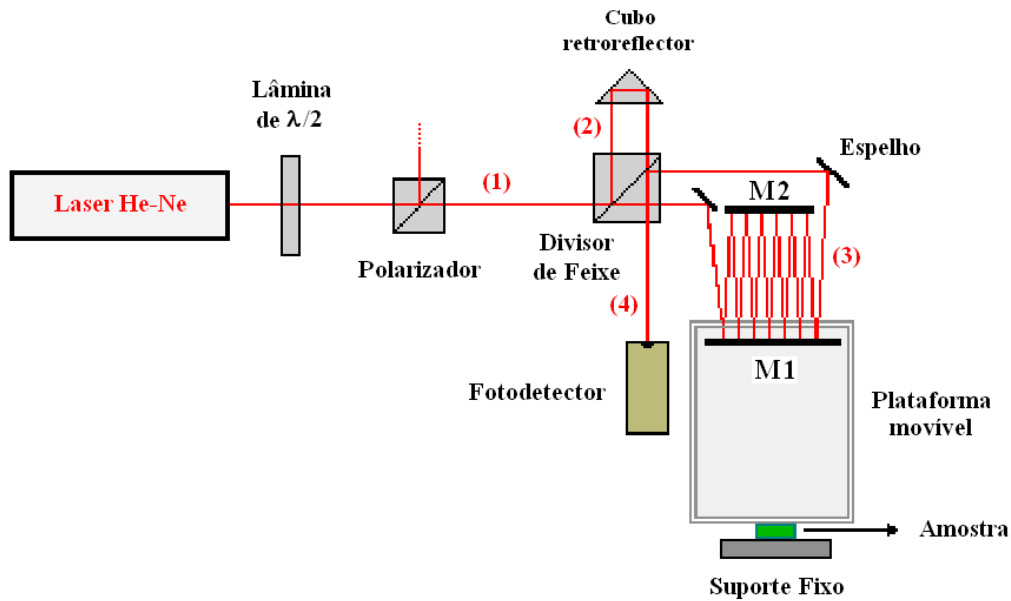


**Figura 5.1:** Esquema de um interferómetro de Michelson.

A partir de uma fonte de luz difusa, um feixe de luz (1) é dividido por um divisor de feixe, constituído por uma fina superfície metálica semitransparente ou filme dielétrico depositado na superfície de um vidro. Os feixes reflectido (2) e transmitido (3), de amplitudes aproximadamente iguais, continuam a se propagarem até serem reflectidos nos espelhos M2 e M1, respectivamente, onde as suas direcções são invertidas. No regresso, em direcção ao divisor de feixe, o feixe (2) é agora transmitido e o feixe (3) é reflectido de forma que quando saem juntos formam o feixe (4). Assim o feixe (4) inclui raios que viajaram diferentes caminhos ópticos e que irão demonstrar interferência. No entanto é imprescindível que a superfície de M1 seja perpendicular à de M2, assim como um igual comprimento dos feixes (2) e (3) [33].

### 5.1.2.2 Interferómetro de Michelson modificado

Na maior parte dos interferómetros existentes é fundamental que o deslocamento efectuado num dos braços do interferómetro seja da ordem, ou superior, ao comprimento de onda utilizado. Grande parte deste trabalho foi dedicada à idealização e ao desenvolvido um interferómetro de Michelson que fosse capaz de medir a resposta piezoelétrica do PVDF, e para isso foram introduzidas muitas variações neste interferómetro, de forma a permitir a medição de deslocamentos na ordem dos 15nm (figura 5.2). Foi Este aumento de sensibilidade deve-se às múltiplas reflexões existentes entre os espelhos M1 e M2.



**Figura 5.2:** Interferómetro utilizado para medir os coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$ . M1 e M2 representam os espelhos utilizados para aumentar a sensibilidade do sistema. (1), (2), (3) e (4) representam os feixes de incidência, de referência, de detecção e de interferência, respectivamente.

O aparato experimental foi construído partindo de um interferómetro de Michelson, usando uma fonte de luz laser de Hélio-Néon (He-Ne). Uma vez que o laser utilizado possui dois modos longitudinais, foi introduzido um polarizador de forma a separar estes dois modos, permitindo assim uma diferença de caminhos ópticos considerável (de alguns metros) entre os feixes percorridos em cada um dos braços do interferómetro (2) e (3). Um divisor de feixe 50/50, para um comprimento de onda de 632,82 nm foi utilizado para garantir 50% da intensidade inicial em cada um dos braços, permitindo assim um maior contraste no padrão de franjas. Após ambos os feixes serem reflectidos pelos vários espelhos do interferómetro, o feixe de detecção (3) e o feixe de referência (2) sobrepõem-se ao passarem novamente pelo divisor de feixe em direcção ao fotodetector, formando um padrão de interferência resultante da adição e destruição das ondas proveniente dos dois feixes.

Quando uma tensão eléctrica,  $V$ , é aplicada a uma material piezoelétrico, depois de este ter sido colocado no local a ser medido, indicado na figura 5.2, as suas dimensões físicas,  $\Delta x$ , são alteradas e podem ser descritas pela seguinte equação

$$\Delta x = d_{33}V \quad (5.1)$$

onde  $d_{33}$  representa o coeficiente piezoelétrico do material.

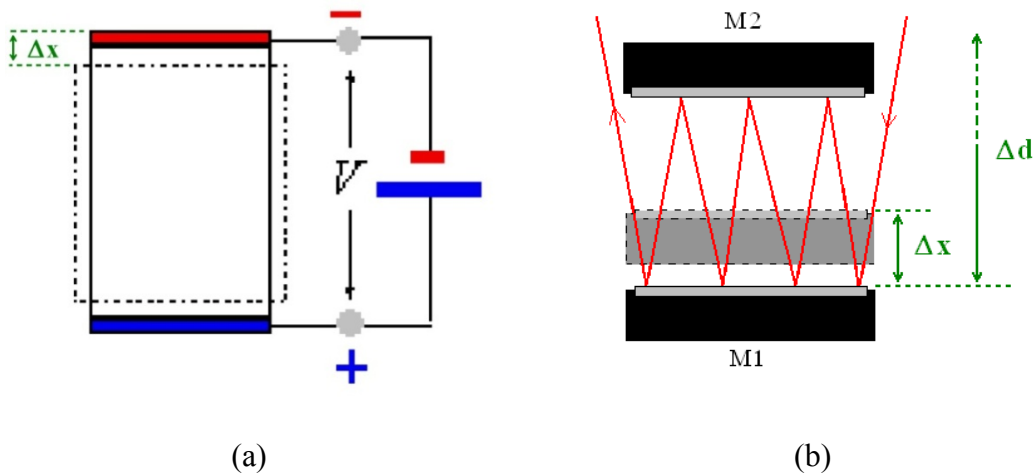
Esta deformação do material piezoelétrico é traduzida num deslocamento do espelho M1 por uma distância  $\Delta d$ , provocando o deslocamento de  $m$  franjas, claras e escuras. Desta forma, o número de franjas,  $m$ , que passam num ponto P do detector é dado pela expressão

$$m = \frac{\Delta d}{\lambda} \quad (5.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\Delta d$  é a diferença de caminhos ópticos que é dada por

$$\Delta d = 2N\Delta x \quad (5.3)$$

onde  $N$  é o número de reflexões entre os espelhos M1 e M2 (figura 5.3).



**Figura 5.3:** Ilustração da (a) deformação,  $\Delta x$ , existente no material piezoelétrico quando uma tensão eléctrica é aplicada [34] e (b) diferença entre caminhos ópticos,  $\Delta d$ , causado pela deformação do material piezoelétrico.

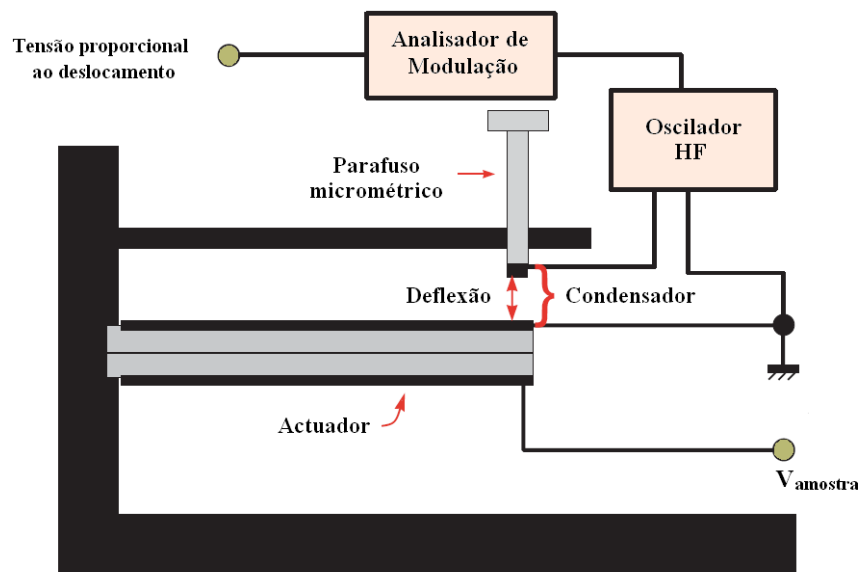
A partir da equação 5.1 obtém-se o valor do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$ , dado pela seguinte expressão

$$d_{33} = \frac{m\lambda}{2NV} \quad (5.4)$$

Para verificar a fiabilidade do interferómetro, e proceder a possíveis aperfeiçoamentos, foram medidos diferentes tipos de materiais para além do PVDF, nomeadamente PMN-PT, PZN-PT, BaTiO<sub>3</sub> e PVDF-TrFE. Foi um processo que envolveu muito tempo de dedicação, pois trata-se de um sistema bastante sensível a diversos tipo de variação e que exige certos cuidados na sua medição.

### 5.1.3 Sistema Electromecânico

Medições electromecânicas foram realizadas utilizando um sistema de medição de deslocamentos micrométrico (figura 5.4). Este sistema é constituído por um actuador fixo numa das suas extremidades e na outra adquire o papel de sensor de posição capacitivo. O princípio deste método baseia-se na medição da variação da capacidade do condensador.



**Figura 5.4:** Esquema do sistema de medição de deslocamentos micrométrico [35].

A superfície superior do actuador (placa inferior do condensador) regista a variação da capacidade enquanto a placa superior do condensador define a distância entre estas através de um parafuso micrométrico.

Quando ocorre uma deflexão do actuador, devido à aplicação de uma tensão na amostra a ser medida, a distância entre as placas do condensador varia e

consequentemente ocorre uma variação na capacidade e na frequência do oscilador HF. Esta variação da frequência é convertida num sinal eléctrico através de um analisador de modulação e que é amplificado e reinjectado por um amplificador Lock-in dando origem a um sinal proporcional à deflexão. Para efeitos de calibração, um motor de passos montado na placa superior do condensador define a distância entre as placas e que se traduz numa alteração na tensão. A sensibilidade do sensor capacitivo permite medições com um erro de 5%. Desta forma, o condensador foi construído de forma a medir única e exclusivamente a deflexão exercida à temperatura ambiente. De forma a proteger o oscilador HF de possíveis curto-circuitos entre a amostra e a placa superior do condensador foi estipulada uma tensão máxima de 500 V nesta placa.

Para obter os coeficientes piezoelétricos foi necessário calibrar o sistema de medição de deslocamentos micrométrico utilizando um método de compensação entre a amostra a ser medida e a amostra de referência de quartzo; idealmente esta compensação é zero. Desta forma, sabendo que o coeficiente piezoelétrico da amostra de quartzo ( $d_{\text{quartzo}}$ ) é 2,89 pm/V, então o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  da amostra a ser determinada é dado por:

$$d_{33}(\text{amostra}) = \frac{S_3(\text{amostra})}{E_3(\text{amostra})} = \frac{V_{\text{quartzo}}}{V_{\text{amostra}}} d_{\text{quartzo}} \quad (5.5)$$

onde S é a deformação, E o campo eléctrico aplicado e V a tensão aplicada [35].

## 5.2 Microscopia por Varrimento de Sensor

As propriedades de um material a diferentes escalas podem diferir substancialmente das suas propriedades *bulk*. Os Microscópios por Varrimento de Sensor (*Scanning Probe Microscopes - SPM*) são uma família de microscópios ideais para se observar localmente diversas propriedades da superfície de uma amostra, graças à sua elevada resolução de imagem.

O princípio básico de funcionamento dos SPMs consiste na detecção da interacção de uma ponta de prova com a superfície de uma amostra. Este possui vários modos de operação e tem sido largamente utilizado em diversos tipos de materiais

ferroelétricos a várias escalas. Os modos utilizados na caracterização de filmes ferroelétricos são a Microscopia de Força Atómica no modo de Não-Contacto (*Non-Contact Force Microscopy* - NCFM), a Microscopia de Força Lateral (*Lateral Force Microscopy* - LFM) e a Microscopia de Força Piezoelétrica (*Piezoelectric Force Microscopy* - PFM), sendo este último modo, a principal técnica do SPM para a caracterização de amostras piezoelétricas [36].

### 5.2.1 Microscopia de Força Atómica

De toda a família dos SPM, o Microscópio de Efeito Túnel (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) e o Microscópio de Força Atómica (*Atomic Force Microscope* - AFM) são sem dúvida os mais utilizados [36], sendo este último o tipo de microscopia utilizada durante este trabalho.

O Microscópio de Força Atómica foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, em 1986, após observarem que a ponta de um Microscópio de Efeito Túnel exercia forças sobre a superfície de uma amostra com a mesma ordem de grandeza que as forças interatómicas, ou seja, verificaram que o AFM utilizava a interação das forças entre o sensor e a amostra para delinear um mapa de sua superfície [37].

A figura 5.5 ilustra o funcionamento de um AFM. Este é constituído basicamente por um

- (1) Sistema de varrimento da amostra, geralmente por meio de um elemento piezoelétrico,
- (2) Sensor, constituído por uma ponta aguçada, colocada na ponta de uma viga (*cantilever*) com 100  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento; a altura da ponta é de alguns micrómetros e tem um diâmetro nominal na ponta de menos de 100  $\text{\AA}$ ,
- (3) Sistema de detecção óptico incorporado numa malha de realimentação para o controlo fino da aproximação da amostra ao sensor,
- (4) Computador de controlo que actua sobre o sistema de varrimento, e que recolhe os dados do sistema de detecção e converte-os em imagem.

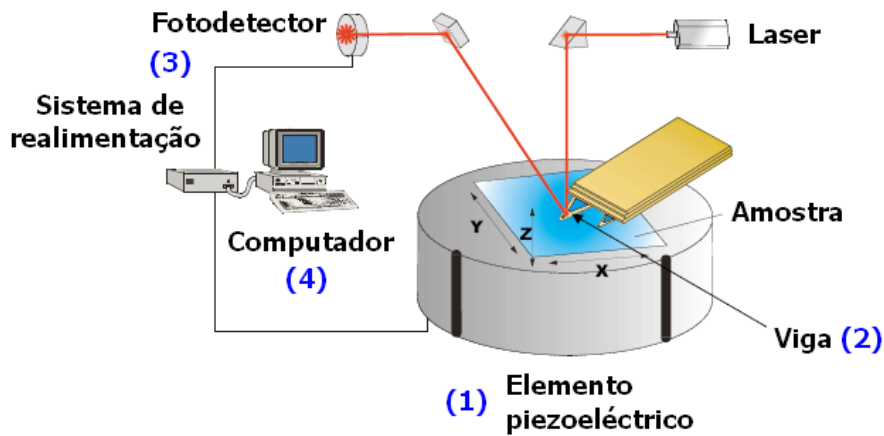


Figura 5.5: Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica [38].

O sinal que é recolhido pela ponta resulta do encurvamento da viga (figura 5.6), o qual é medido pela deflexão de um feixe laser, ou em alguns casos, pela variação do valor de uma piezo-resistência incorporada na própria viga [39].

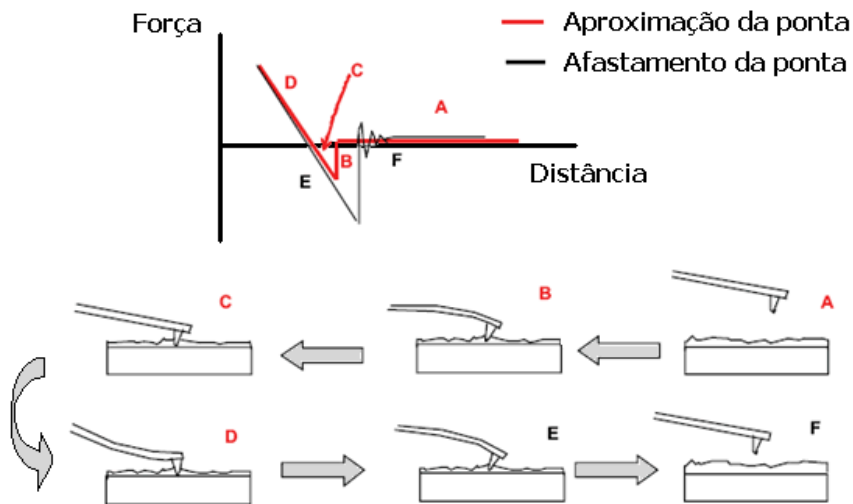
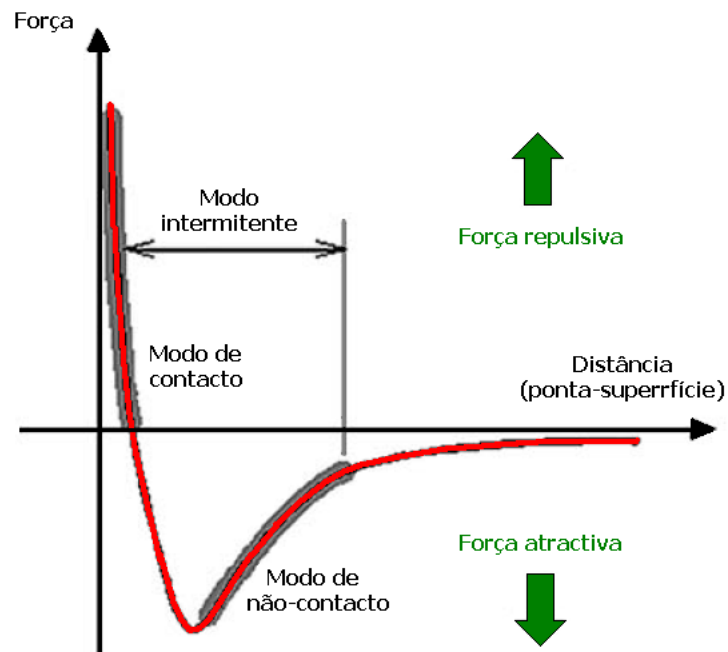


Figura 5.6: Encurvamento da viga durante o varrimento desta na superfície da amostra [40].

A deflexão da viga resulta das forças interatómicas, essencialmente forças de Van der Waals, entre a ponta e a amostra, figura 5.7, as quais se podem apresentar repulsivas ou atractivas, consoante a distância entre os átomos [39].





**Figura 5.7:** Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa [41].

### 5.2.1.1 Modo de contacto

Quando a ponta é posta em contacto físico com a amostra as forças predominantes são repulsivas e a viga curva-se originando um sinal no detector.

O varrimento da amostra origina uma variação na curvatura da viga, enquanto a ponta não perder o contacto com a amostra. Temos assim um primeiro modo de representar a superfície da amostra, que consiste em caracterizar o valor da curvatura para cada ponto da superfície.

Este método não produz uma verdadeira representação topográfica da amostra, mas se permitirmos que a malha de realimentação mova a amostra, de forma a manter a curvatura da viga constante, o movimento vertical pode ser usado para representação da topografia.

As forças de repulsão em jogo podem ir desde zero até um valor típico de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  N [39].

### 5.2.1.2 Modo de Não-Contacto

Em modo não-contacto as forças são atractivas mas de baixo valor, cerca de  $10^{-12}$  N; este baixo valor é importante para não deformar amostras delicadas mas a força atractiva torna o sistema instável, uma vez que a aproximação à amostra corresponde a um aumento do valor da força.

Neste modo trabalha-se com vigas mais rígidas e, para dar estabilidade ao sistema, a ponta e a viga vibram próximo da frequência natural de oscilação. A distância entre a ponta e a amostra afecta a frequência de ressonância, pelo que a variação dessa distância vai alterar a amplitude da oscilação e também a sua frequência; se o arranjo for tal que a uma aproximação corresponda uma diminuição de amplitude, o sistema tornou-se estável. O sinal recolhido pode ser retirado da amplitude ou da frequência da oscilação; naturalmente pode operar-se em amplitude ou frequência variáveis, mantendo constante a altura da amostra, ou em amplitude ou frequência fixas, sendo a malha de realimentação responsável pelo movimento vertical da amostra e permitindo uma representação topográfica [39].

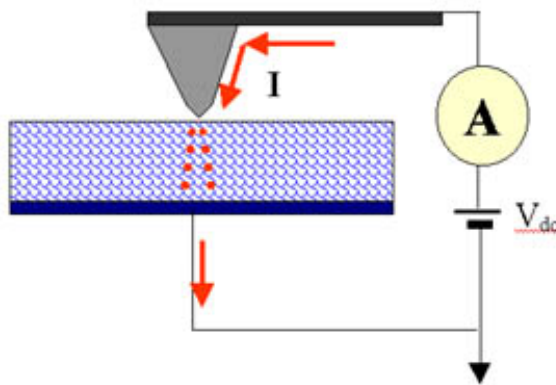
### 5.2.1.3 Modo Intermitente (*Tapping*)

Trata-se de uma variação do modo de não-contacto em que se permite que a ponta chegue a tocar ligeiramente na superfície da amostra. As forças em jogo têm que ser suficientes para que a agulha volte a soltar-se da superfície, mas evitam-se as forças laterais existentes no modo de contacto e que resultam do atrito da ponta sobre a superfície. Para além disso, este modo provoca muito menos danos às amostras que no modo de contacto e de facto, em relação ao modo de não contacto, o modo intermitente é mais eficaz para imagens em que sejam necessários grandes varrimentos, o que traduz-se em grandes variações na topografia da amostra. Este modo tornou-se numa técnica de AFM bastante importante uma vez que transpõe algumas das limitações presentes nos outros dois modos [39].

## 5.2.2 Microscopia de Força Piezoelétrica

O Microscópio de Força Piezoelétrica, PFM, é uma das técnicas mais convencionais para se observar e modificar localmente domínios de estruturas ferroelétricas, a um nível submicrométrico. Uma vez que ambas as interações electrostáticas e electromecânicas contribuem, de uma forma complexa, na zona de contacto entre a ponta e a superfície da amostra, tem existido alguma controvérsia no que respeita à interpretação do PFM [32].

O Microscópio de Força Piezoelétrica utiliza o efeito piezoelétrico inverso. Uma viga condutora conduz um sinal *ac* em direcção ao eléctrodo inferior, que se encontra ligado à terra (figura 5.8). As oscilações piezoelétricas locais induzidas pelo campo eléctrico alternado causam uma variação nas dimensões do filme e que é detectado pela viga. A imagem do sinal *ac* permite que a fase e o sinal (positivo ou negativo) das oscilações piezoelétricas sejam registados.



**Figura 5.8:** Representação gráfica do fluxo de corrente induzido por de um PFM através de uma amostra [41].

Uma das vantagens do PFM reside de este não ser afectado pelas interações de Van der Waals e pelas rugosidades presentes nas amostras, como acontece no AFM. De facto, este microscópio é o único modo de operação do AFM que permite estudar em tempo real a dinâmica dos domínios. Em contrapartida, a magnitude da resposta piezoelétrica depende da deformação total do filme e da sua fase de polarização. Para respostas piezoelétricas de filmes finos (filmes com espessura inferior a 1

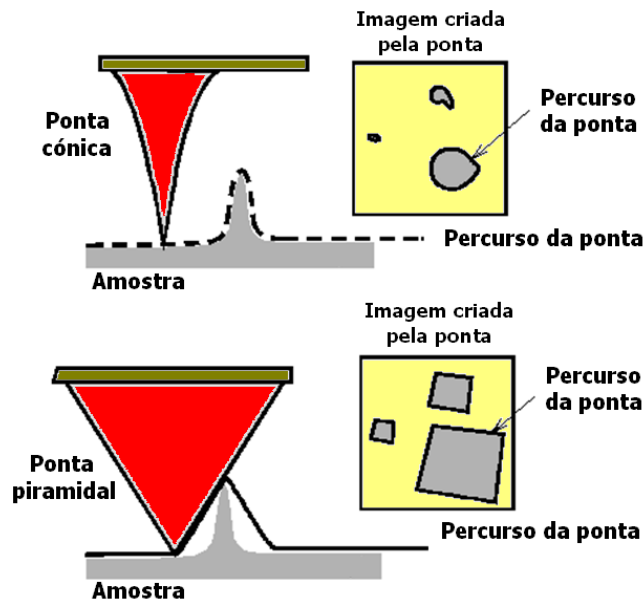
micrómetro), a fixação imposta pelo substrato ao filme também afecta a magnitude da sua resposta.

Sabendo que as oscilações fora do plano causam deflexões verticais na viga, e as dentro do plano causam deflexões laterais, um material ferroelétrico com um coeficiente piezoelétrico de 100 pm/V terá um deslocamento médio de 1 nm para 10V, tornando-se bastante difícil obter uma imagem de domínios em modo topográfico. Gruverman *et al* [43] reportaram que a resolução vertical do PFM, para 10V *ac*, é de 5pm.

A maioria dos PFMs utiliza técnicas de *Lock-in*, onde um amplificador *Lock-in* produz um sinal de referência e que é subtraído à resposta da viga. A frequência fundamental  $w$ , obtida à saída do *Lock-in*, é considerada como sendo o sinal da resposta piezoelétrica e que é proporcional à resposta piezoelétrica e à polarização. A primeira harmónica  $2w$  é proporcional à electrostricção e à constante dielétrica do filme (Franke *et al* [44] e Gruverman *et al* [43]). A amplitude das oscilações fora do plano estão relacionadas com o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  do material e a fase está relacionada com a orientação da polarização, enquanto as oscilações piezoelétricas dentro do plano são proporcionais ao coeficiente  $d_{31}$ . O cálculo dos coeficientes piezoelétricos pode ser então determinado directamente a partir do deslocamento da amostra em função da tensão.

Os valores da topografia e da resposta piezoelétrica são obtidos simultaneamente quando a imagem é formada pelo PFM. Uma vez que as características topográficas causam uma resposta estática, os amplificadores *Lock-in* são utilizados para separar os valores da topografia e da piezoelectricidade à sua saída.

A resolução da imagem depende do raio da ponta e do volume que é interagido (figura 5.9), sendo a área de contacto o factor mais limitativo, pois é uma característica da força de contacto e do raio da ponta.

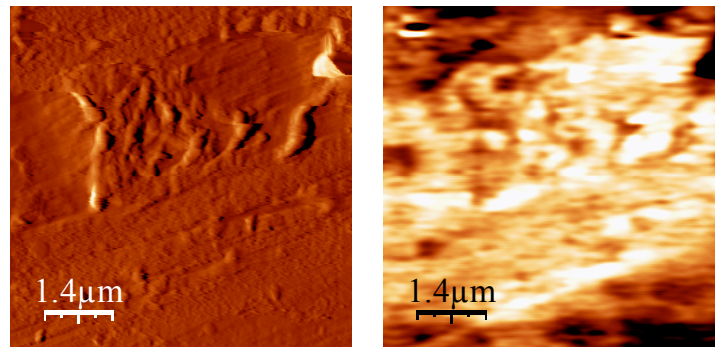


**Figura 5.9:** Comparação entre uma imagem real de uma amostra (em cima) e a imagem obtida por uma ponta de um AFM (em baixo) [41].

Os limites de resolução do PFM estão compreendidos aproximadamente entre 8 a 10 nm em secção transversal [45] uma vez que vigas revestidas com material condutor têm geralmente uma curvatura superior àquelas não revestidas. O volume de interacção refere-se ao volume do filme que é excitado pela ponta da viga, e que é dependente da permitividade e da microestrutura do filme [36].

### 5.2.2.1 Contraste e Imagem da resposta piezoelétrica

O contraste de uma imagem piezoelétrica depende da amplitude e da fase das suas oscilações. Como já foi dito anteriormente, o sinal de referência é subtraído ao sinal detectado pela viga à saída do *Lock-in*. Pelo princípio de sobreposição, os sinais desfasados de 180°, em relação ao sinal de referência, têm a sua amplitude duplicada e os sinais em fase com a frequência de referência cancelam-se, sendo sua amplitude igual a zero. Os sinais desfasados podem ser representados por um contraste escuro enquanto os sinais em fase por um contraste claro. Uma resposta piezoelétrica com um valor nulo será representada por um contraste intermédio (cinzento) (figura 5.10).



**Figura 5.10:** Exemplo de uma imagem obtida por um PFM numa amostra de  $\beta$ -PVDF polarizado. À esquerda a imagem topográfica e à direita a respectiva resposta piezoelétrica.

Guverman *et al* [46] apresentaram as possíveis explicações para o contraste cinzento nas imagens piezoelétricas observadas:

1. Considerando a resposta piezoelétrica dos domínios orientados paralelamente à superfície do filme, na direção  $a$ , o coeficiente  $d_{31}$  relaciona a resposta piezoelétrica do plano com a magnitude do vector do campo eléctrico, ortogonal ao plano do filme. Os domínios que se desviam da ortogonalidade para o plano do filme irão exibir áreas com menor contraste.
2. A resposta piezoelétrica é integrada ao longo de toda a espessura do filme. Se o filme for suficientemente espesso de forma que os domínios orientados aleatoriamente sejam empilhados verticalmente, então a resposta piezoelétrica dos grãos individuais irão cancelar-se uns com os outros, conduzindo a uma rede de polarização zero.
3. Presença de uma fase amorfa e não-ferroelétrica.
4. A polarização inversa pode ocorrer à mesma frequência que o sinal  $ac$  da imagem se a tensão de imagem for próxima do campo coercivo,  $V_c$ . Isto resulta num decréscimo da amplitude da resposta piezoelétrica fundamental e do sinal da polarização  $e$ , consequentemente, num aumento da componente da primeira harmónica. Isto pode ser verificado por aquisições simultâneas da componente de primeira harmónica (requer um segundo amplificador *Lock-in*) ou por comparação de várias imagens subsequentes.

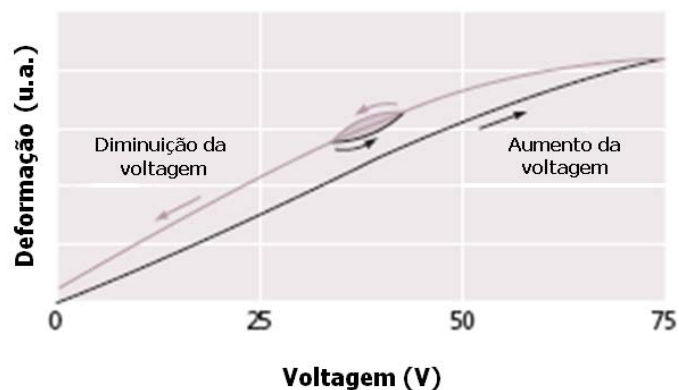
Os filmes ferroelétricos poderão ter domínios orientados em vários eixos (e.g.  $x$  e  $z$ ) mas somente os domínios do eixo  $z$  exibem uma resposta piezoelétrica vertical num campo aplicado. No entanto não pode ser assumido que o contraste cinzento

existente seja equivalente a ter uma resposta piezoelétrica nula quando a resposta piezoelétrica fora do plano é medida. A resposta piezoelétrica dentro do plano tem sido medida utilizando técnicas de PFM e que não são mais do que uma combinação (resposta fora de plano) do PFM e do LFM convencional. M. Abplanalp *et al* [47] no estudo de imagens de domínios ferroelétricos utilizou-se uma técnica de PFM que permitia visualizar, em simultâneo, todas as três componentes da polarização espontânea. Uma técnica similar para obter imagens tridimensionais da polarização foi demonstrada por Roelofs *et al* [48]. Para visualizar a resposta piezoelétrica dentro e fora do plano, uma combinação do PFM e do LFM é utilizada para medir as componentes da polarização dentro e fora de plano. A polarização dentro do plano é calculada à medida que o material sofre uma deformação angular local quando responde a um campo eléctrico aplicado. A viga que varre a superfície da amostra detecta esta deformação angular vertical e horizontal causada pela resposta piezoelétrica dentro e fora do plano. A resposta piezoelétrica normal ao plano (eixo  $z$ ) e paralela ao eixo  $x$  podem ser separadas, usando para isso dois amplificadores *Lock-in* para demodular os sinais horizontal e vertical. A separação dos eixos  $y$  (paralelo ao longo do eixo da viga) e  $z$ , da resposta piezoelétrica, é crítica uma vez que ambas as respostas causam uma deflexão vertical no sinal do laser. Diferentes fases da tensão *ac* são utilizadas para distinguir os sinais devido às deflexões dos eixos  $z$  e  $y$ . As oscilações originadas pela deflexão vertical são ocasionadas unicamente pelas forças normais; as forças laterais terão um deslocamento de fase dependente da velocidade de varrimento. Para baixas velocidades de varrimento não existem deslocamentos de fase entre as forças lateral e normal enquanto para altas velocidades de varrimento o deslocamento de fase é de  $-180^\circ$  devido à inércia da viga. O deslocamento de fase ideal, para separação dos sinais, é de  $90^\circ$  a partir do qual a velocidade de varrimento é determinada. Isto requer obter deslocamentos de fase para diferentes velocidades de varrimento [36].

### 5.2.2.2 Medições piezoelétricas com o PFM

Os coeficientes piezoelétricos apresentam efeitos de histerese similares aos ciclos de histerese de polarização. Estes podem ser calculados directamente a partir do deslocamento da amostra em função da tensão aplicada. A obtenção destes ciclos é

semelhante à obtida para a polarização, ou seja, uma tensão *dc* polariza o filme e esta é depois reduzida a zero, permitindo assim medir a resposta piezoelétrica remanescente [36] (figura 5.11).



**Figura 5.11:** Curva típica de histerese piezoelétrica para (1) um ciclo de 7,5V *dc* e (2) um ciclo de 75V *dc*. A dimensão do ciclo de histerese depende da tensão aplicada até que atinja a saturação [49].

As medições dos coeficientes piezoelétricos à escala submicrométrica, efectuadas em vários sistemas, têm resultados por vezes em valores um pouco altos ou baixos relativamente aos coeficientes macroscópicos, não existindo ainda uma teoria ou modelo explicativo geral destes factos [50, 51]. Em qualquer caso parece que a fixação da matriz ao substrato é um dos parâmetros que mais influências a resposta.



## 6 Procedimento experimental

---

Neste capítulo serão descritos os diferentes procedimentos experimentais utilizados na preparação e medição das amostras com as diferentes técnicas experimentais.

### 6.1 Evaporação Térmica

Para vários tipos de medições, e.g. dielétricas e piezoelétrica, é necessário depositar eléctrodos metálicos para serem utilizados como contactos nas amostras. Desta forma utilizou-se a técnica de evaporação térmica para depositar os eléctrodos nas suas superfícies.

O equipamento utilizado para depositar os eléctrodos de alumínio na superfície das amostras foi um evaporador térmico Metal Lux MLP 18 (figura 6.1).

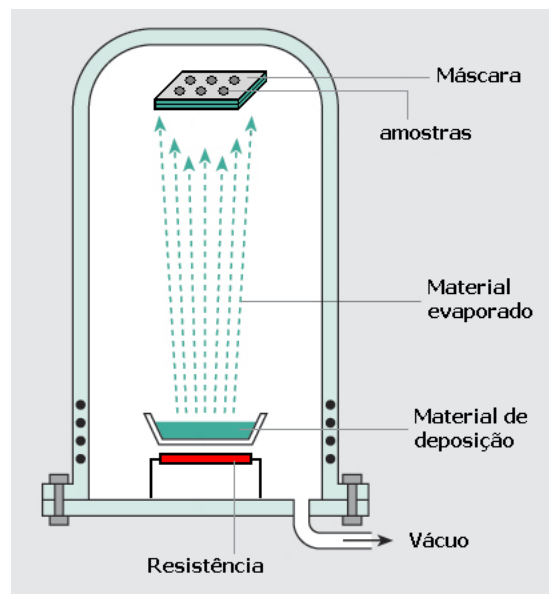


**Figura 6.1:** Evaporador térmico utilizado para depositar eléctrodos metálicos na superfície dos filmes de PVDF.

Todas as amostras de PVDF foram colocadas no interior de uma máscara, com furos de diâmetros de 5 mm e de 10 mm, de forma a definir as dimensões dos eléctrodos.

Para efectuar a deposição colocou-se a máscara no interior da câmara de Evaporação Térmica assim como o material a ser depositado na superfície das amostras (alumínio) num recipiente próprio. No interior desta câmara contém uma campânula onde foi criado um vácuo de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Uma resistência existente nesta campânula foi aquecida, por efeito de Joule, de forma a aquecer o material de deposição (figura 6.2). O tempo de deposição do alumínio nas amostras foi de 1 minuto obtendo desta forma eléctrodos com uma espessura cerca de 200 nm, medidos por um medidor de espessuras (Sycon Instruments, modelo STM-100MF), com uma taxa de resolução de 0,1 Å/Seg.

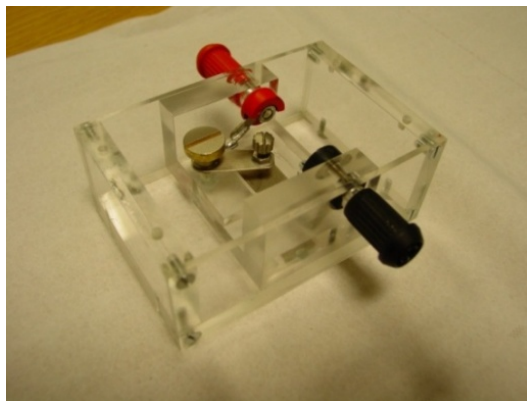
Todo este processo foi repetido mas desta vez na face oposta da máscara, de forma a obter-se eléctrodos com a mesma dimensão e posição relativa em ambas as faces das amostras de PVDF.



**Figura 6.2:** Representação esquemática de uma campânula de uma câmara de evaporação térmica [52].

## 6.2 Polarização de amostras pelo Método de Placas Paralelas

Para polarizar as amostras de  $\beta$ -PVDF foi construído um porta-amostras (figura 6.3) tendo em conta a construção de um pequeno recipiente na zona onde a amostra é polarizada de forma a poder imergi-la em óleo, evitando a formação de arcos eléctricos.

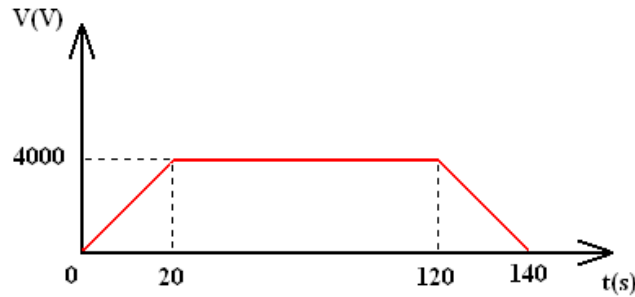


**Figura 6.3:** Porta-amostras para polarização de amostras.

Uma fonte de alta tensão (Leybold 521 70) de 10 kV, foi conectada a este porta-amostras que permitiu definir a tensão desejada para polarizar as amostras.

O único cuidado a ter com as amostras nesta técnica consistia em colocar a ponta metálica superior do sistema de polarização em contacto com o centro do eléctrodo de forma a garantir uma distribuição de carga eléctrica uniforme por toda a área do eléctrodo.

Todas as amostras foram polarizadas, com a ajuda de um porta-amostras e uma fonte de alta tensão, aplicando inicialmente uma tensão crescente em rampa ao longo de 20 segundos até atingir um valor de 4000 V (equivalente a 140 kV/mm a uma amostra de PVDF com 28  $\mu\text{m}$  de espessura). Manteve-se esta tensão durante 100 segundos, de forma a garantir permanentemente o alinhamento dos dipólos do material na direcção do campo eléctrico aplicado, diminuindo por fim, ao longo de outros 20 segundos, a tensão até 0 V. A figura 6.4 ilustra este procedimento.



**Figura 6.4:** Representação da tensão em função do tempo de polarização aplicadas às amostras.

### 6.3 Ensaio Dielétricos

Quando se aplica um campo eléctrico a um material isolador (dielétrico) este fica polarizado separando as cargas positivas e negativas. A manifestação macroscópica desta separação de cargas é representada pela carga superficial, descrita pela polarização eléctrica e que é dada pela equação (3.6). A densidade de carga superficial total que é induzida no material pelo campo eléctrico aplicado é chamada de deslocamento dielétrico dado por

$$D = \epsilon E \quad (6.1)$$

onde  $E$  é o campo eléctrico e  $\epsilon$  é a permitividade dielétrica do material, sendo esta constituída por uma parte real e imaginária, dada por  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ .

Para determinar a constante dielétrica de cada amostra, foi necessário medir a capacidade e o factor de perdas. Para um condensador de placas paralelas, a constante dielétrica  $\epsilon'$  está relacionada com a capacidade  $C$  por

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d} \quad (6.2)$$

onde  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$  é a permitividade do vazio,  $A$  representa a área das placas e  $d$  a distância entre elas [28]. Normalmente, um valor elevado da constante dielétrica está associado a um aumento do factor de perdas,  $\text{tg } \delta$ , [27] e é expresso por

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.3)$$

onde  $\varepsilon''$  representa a parte imaginária e  $\varepsilon'$  a parte real da constante dielétrica.

Assim, com o auxílio de um medidor de impedâncias (Fluke RCL meter PM6304) (figura 6.5), mediu-se estas duas grandezas cuja precisão é de 0,1%. Sendo fundamental o conhecimento da espessura e da área dos eléctrodos de cada uma das amostras, utilizou-se um micrómetro digital Mitutoyo MDC-25L e um paquímetro digital Mitutoyo CD67-15PP, cuja precisão é de 0,01 e 0,001 mm, respectivamente, para determinar os seus valores.

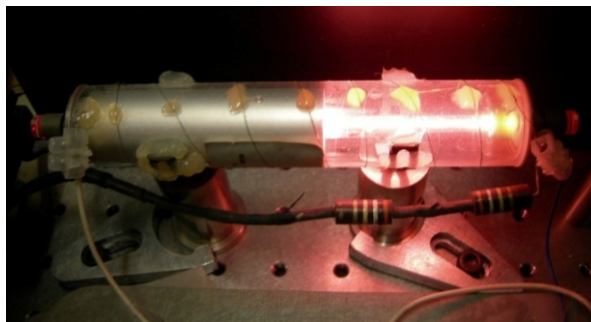


**Figura 6.5:** Medidor de impedâncias RCL utilizado para determinar a capacidade e o factor de perdas das amostras.

Para efectuar a medição, ligou-se os cabos provenientes do medidor de impedâncias aos contactos do porta-amostras. Em seguida colocou-se a amostra entre os contactos do porta-amostras e procedeu-se à medição e registo dos valores obtidos, mais precisamente da capacidade e do factor de perdas, à temperatura ambiente. O sinal aplicado foi de 1 V para uma gama de frequências de 50 Hz até 10 MHz.

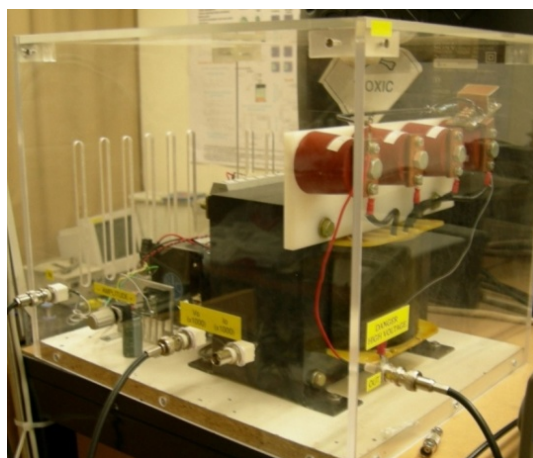
## 6.4 Ensaios Interferométricos

Para além dos componentes ópticos utilizados no interferómetro, e que estão indicados na figura 5.2, foi utilizado um laser de He-Ne como fonte de luz (figura 6.6) alimentado por uma fonte de tensão, ambos construídos no Departamento de Física da Universidade do Minho.



**Figura 6.6:** Laser He-Ne utilizado no interferómetro óptico para medir os coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  das amostras.

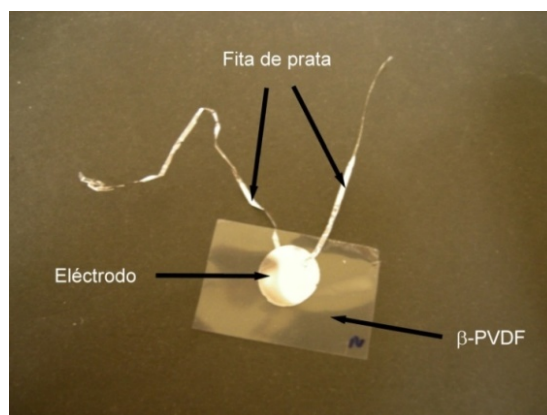
O sinal eléctrico foi produzido por um gerador de sinais (Hewlett Packard 33120A), sendo este amplificado por um amplificador de alta tensão (figura 6.7), com um ganho de 1000, também construído no mesmo Departamento.



**Figura 6.7:** Amplificador de alta tensão utilizado para amplificar o sinal aplicado ao PVDF.

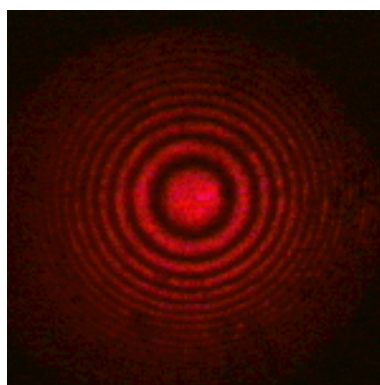
Um fotodetector (Thorlabs Inc 201/579-7227) foi utilizado para detectar a interferência dos feixes ópticos provenientes do interferómetro, utilizando por fim um osciloscópio (Agilent 54621A) para registar tanto o sinal eléctrico amplificado como o sinal proveniente do fotodetector.

Para que fosse possível medir os coeficientes piezoelétricos, foi necessário colar dois fios condutores com tinta de prata, um em cada face dos eléctrodos (figura 6.8), para que pudesse ser aplicada uma diferença de potencial à amostra, originando assim uma deformação nas suas dimensões físicas que posteriormente seriam determinadas.



**Figura 6.8:** Amostra de  $\beta$ -PVDF com eléctrodos e fios condutores.

Após ligar o laser e deixá-lo aquecer durante algum tempo, de forma a garantir a estabilização dos seus modos, colocou-se a amostra entre o suporte fixo e a plataforma móvel (ver figura 5.2), ligando o cabo da saída do amplificador de alta tensão aos fios condutores colados na amostra. Em seguida alinou-se os dois feixes do laser, provenientes do divisor de feixe do interferómetro, de forma a observar-se um padrão de franjas (figura 6.9), colocando posteriormente o fotodetector à sua frente de forma a medir o deslocamento das respectivas franjas.



**Figura 6.9:** Padrão de franjas criado pela interferência de dois feixes laser.

Com o auxílio do osciloscópio mediu-se o valor da tensão correspondente ao número de franjas deslocado, e aplicando um ajuste aos valores da resolução do sistema em função da tensão medida calculou-se os coeficientes piezoelétricos das amostras, fazendo um varrimento de frequências a uma tensão de constante.

## 6.5 Ensaios Electromecânicos

As medições electromecânicas foram realizadas por um sistema de medição de deslocamentos micrométrico, por um circuito de Sawyer-Tower e por um integrador.

Tanto o quartzo como a amostra a serem medidos foram sujeitos a uma tensão proveniente de dois geradores de ondas (Hewlett Packard) e respectivos amplificadores. O sinal resultante da variação da capacidade entre as placas do condensador ( $C_0$ ) traduz-se numa variação da frequência detectado por um oscilador de altas frequências (HF) e convertido num sinal eléctrico por um analisador de modulação (Hewlett Packard 8901A). Este sinal foi amplificado e reinjectado no sistema por um amplificador Lock-in (SR-830, Stanford research systems), com uma resolução de fase de 0,01 graus, sendo todos estes valores visualizados num osciloscópio (Agilent) e registados num computador. A figura 6.10 ilustra este sistema.

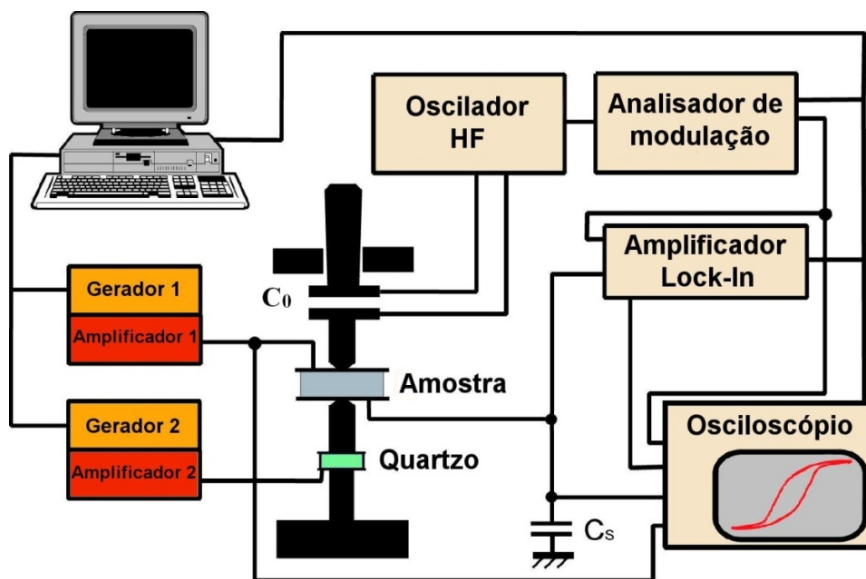


Figura 6.10: Esquema do sistema electromecânico para medição de deslocamentos [35].

As amostras foram preparadas da mesma forma que nos ensaios interferométricos, ou seja, foi necessário colar dois fios condutores em cada face dos eléctrodos para que se pudesse aplicar uma diferença de potencial à amostra e medir a sua deformação.

Para realizar os ensaios as amostras foram colocadas livremente entre duas pontas móveis em todos os eixos. Após verificar o posicionamento destas pontas no centro



dos eléctrodos da amostra, aproximou-se as pontas com a superfície da amostra e procedeu-se à calibração do sistema capacitivo utilizando para isso uma amostra de quartzo, cujo valor de  $d_{33}$  é conhecido.

Depois de aplicar um sinal a ambas amostras, utilizou-se um osciloscópio para visualizar tanto o sinal emitido à amostra a ser determinada, como o sinal resultante da deformação transmitida pela amostra ao condensador de prova. Este sinal alternado aplicado às amostras é representado no eixo horizontal do osciloscópio enquanto o sinal visualizado no eixo vertical do osciloscópio corresponde à tensão proveniente do condensador linear,  $C_0$ , e que é proporcional à polarização da amostra a ser determinada.

Por fim, todos estes valores foram registados num computador através de um software próprio, desenvolvido pelo Departamento de Física da Universidade de Martin Luther Halle-Wittenberg, o qual determina os valores dos coeficientes piezoelétricos e da constante dielétrica do PVDF. Com este programa também foi possível obter ciclos de polarização e de deformação em função do campo eléctrico assim como da polarização em função da deformação.

## **6.6 Ensaio de AFM/PFM**

Um microscópio de força atómica multimodo (Nanoscope IIIA, Digital Ins. Santa Barbara, CA, USA) foi utilizado para analisar a morfologia dos filmes de PVDF. Para obter o sinal piezoelétrico das amostras, utilizou-se um amplificador Lock-in (SR-830, Stanford research systems) juntamente com o AFM no modo de resposta piezoelétrica. Uma ponta condutora de Platina (NSG01/Pt, NT-MDT Co.), com uma constante de força de cerca de 6 N/m, foi acoplada a uma viga revestida com Silício (Nano world Innovative Tec.), possuindo uma constante elástica de mola de 14 N/m, uma resistividade de 0,01-0,02 Wcm e uma frequência de ressonância de 110-150 kHz, que serviu como eléctrodo superior para detecção da vibração dos dipólos.

Para preparar as amostras depositou-se uma fina camada de ouro num dos lados da cada amostra, depois de limpá-las cuidadosamente, servindo este revestimento de eléctrodo inferior. De seguida, cada amostra foi colada num disco metálico com tinta de

prata. Depois de seca, a amostra encontrava-se pronta para ser analisada pelo AFM/PFM.

Uma vez preparadas as amostras, colocou-se as mesmas no porta-amostras do microscópio de força atómica de forma a serem analisadas. Antes de montar a ponta do AFM no suporte da viga (em modo de contacto), inspeccionou-se esta ponta de forma a verificar qualquer imperfeição na mesma evitando assim resultados falseados. Depois de inserido o suporte da viga na cabeça do microscópio procedeu-se ao alinhamento da amostra, ajustando por fim o feixe do laser em direcção ao espelho existente na ponta da viga de forma a ser reflectido em direcção ao fotodetector.

Para análise da microscopia de força piezoelétrica, os filmes de PVDF foram excitados por uma tensão externa *ac* de 5 V a 50 kHz e a uma taxa de varrimento de 0.5 Hz, aplicada entre a ponta do PFM e o eléctrodo inferior. O sinal deflectido pela viga foi detectado por um amplificador *Lock-in* sendo a imagem topográfica da superfície do filme obtida em simultâneo com a imagem de contraste de domínios. A direcção da componente de fora de plano da polarização é diferenciada pela fase entre a tensão aplicada e o deslocamento medido, enquanto a amplitude da vibração é proporcional ao coeficiente piezoelétrico local (figura 6.11).

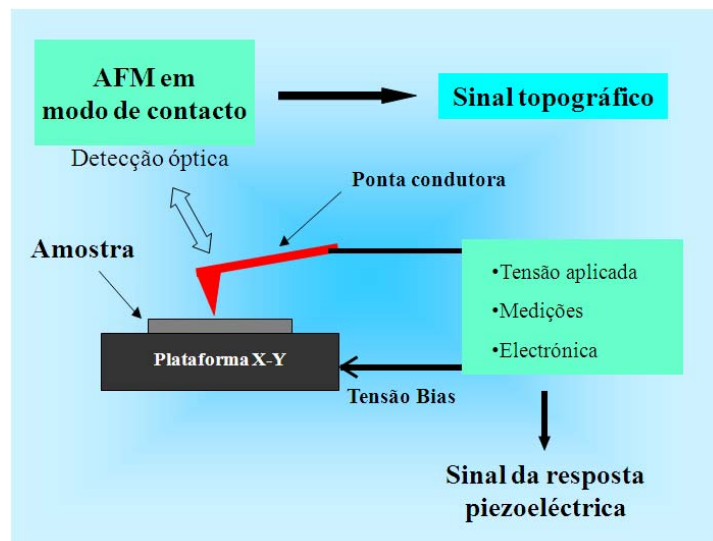


Figura 6.11: Ilustração esquemática do sistema de medição da resposta piezoelétrica.

## **7 Análise e discussão dos resultados**

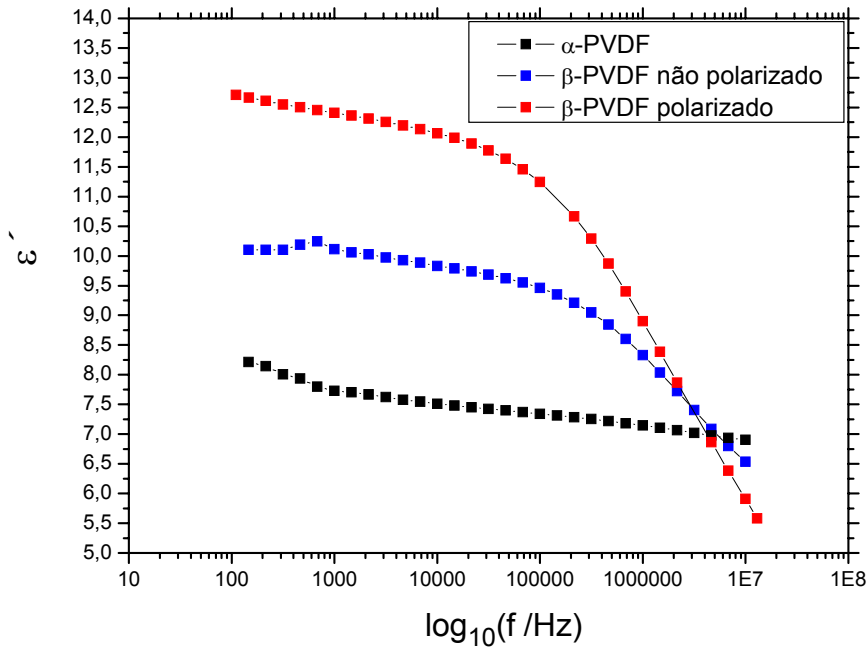
---

### **7.1 Ensaios Dielétricos**

O estudo da constante dielétrica e do factor de perdas são parâmetros importantes que proporcionam uma quantidade de informação considerável na compreensão dos mecanismos inerentes à polarização eléctrica dos materiais ferroelétricos [53].

#### **7.1.1. Constante Dielétrica**

A parte real da constante dielétrica,  $\epsilon'$ , foi medida à temperatura ambiente em função da frequência. A figura 7.1 ilustra o comportamento da constante dielétrica em função da frequência para todas as amostras medidas.

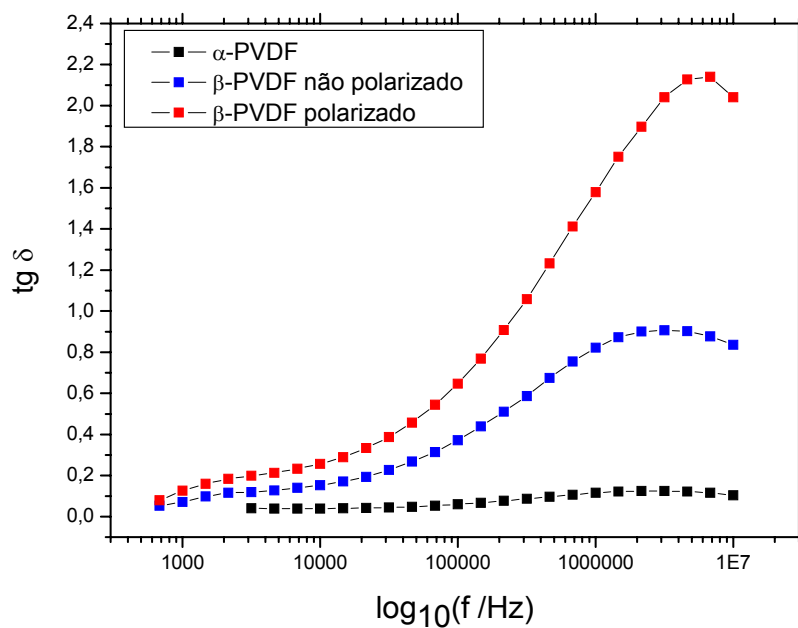


**Figura 7.1:** Representação da constante dielétrica em função do logaritmo da frequência, para as amostras de PVDF na fase  $\alpha$ ,  $\beta$  não polarizada e  $\beta$  polarizada, à temperatura ambiente.

Como já foi referido, a constante dielétrica fornece informação macroscópica acerca do fenómeno da polarização a nível microscópico. Através da figura 7.1, verifica-se que a constante dielétrica do  $\alpha$ -PVDF é praticamente constante ao longo da gama de frequências havendo apenas um ligeiro decréscimo ao longo da frequência. As amostras de  $\beta$ -PVDF não polarizado apresentam um aumento da constante dielétrica relativamente às amostras de fase  $\alpha$  devido à transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$  realizado por estiramento mecânico. Uma diminuição mais pronunciada da parte real da constante dielétrica para estas amostras surge a partir dos 500 kHz. No caso do  $\beta$ -PVDF polarizado surge novamente um aumento da constante dielétrica desta vez atribuído ao alinhamento preferencial dos dipólos presentes na fase  $\beta$  do material, surgindo uma diminuição mais distinta da constante dielétrica a partir dos 100 kHz, verificando-se em todos os casos uma relaxação dielétrica.

### 7.1.2. Factor de Perdas

Uma vez que as perdas dielétricas estão relacionadas com a constante dielétrica do material, e são indispensável para critério de utilidade de um dielétrico como um material isolante, determinou-se o seu valor nas mesmas condições referidas anteriormente. A figura 7.2 faz uma comparação entre as perdas dielétricas ocorridas nas amostras  $\alpha$ ,  $\beta$  não polarizada e  $\beta$  polarizada, à temperatura ambiente.



**Figura 7.2:** Representação do factor de perdas em função do logaritmo da frequência, relativamente às amostras de PVDF na fase  $\alpha$ ,  $\beta$  não polarizada e  $\beta$  polarizada, à temperatura ambiente.

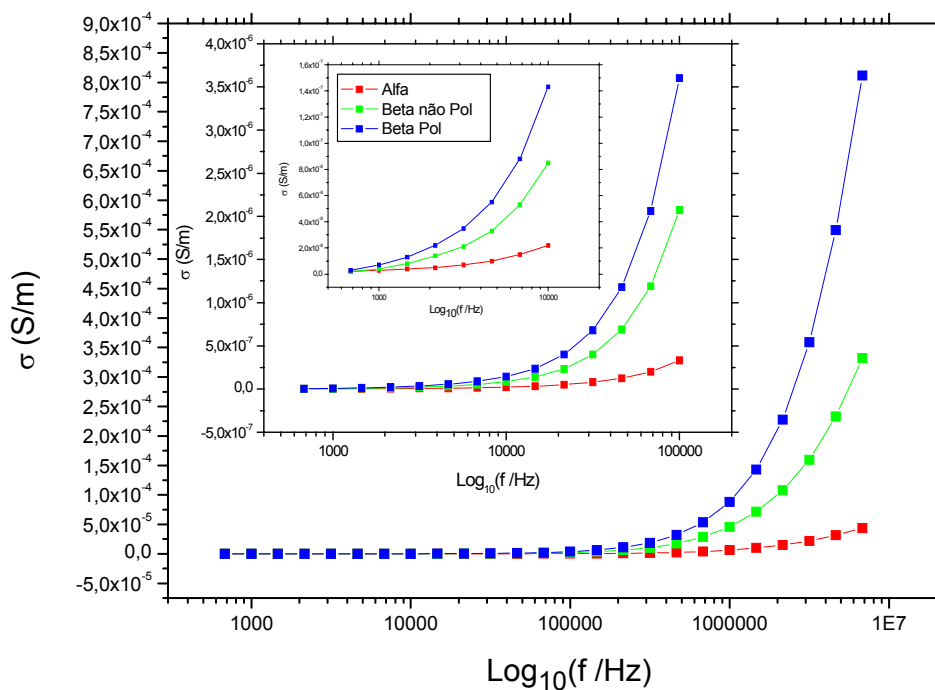
Uma permitividade elevada normalmente está associada a um aumento das perdas dielétricas do material [54]. As medições ao factor de perdas do PVDF confirmaram este comportamento ao observar-se um acréscimo das perdas dielétricas com o aumento da frequência. Mais uma vez a fase  $\alpha$  não manifesta grande variação ao longo da frequência. Como seria de esperar, o  $\beta$ -PVDF polarizado é a fase que possui uma perda dielétrica maior, pois à medida que a frequência aumenta os dipólos deixam de conseguir acompanhar o movimento imposto pelo campo eléctrico originando assim

uma perda de energia. Este aumento torna-se mais acentuado para 50 kHz no caso do  $\beta$ -PVDF polarizado e 100 kHz para o  $\beta$ -PVDF não polarizado.

Este aumento do factor de perdas está presente em todos os materiais dielétricos uma vez que estes não são perfeitos e apresentam uma certa condutividade. Está também relacionado com as perdas de energia associadas ao choque das moléculas do material no condensador, quando submetido a um campo eléctrico, sendo esta energia transformada em calor. Estas perdas são proporcionais à frequência e ao quadrado do campo eléctrico aplicado a um dado volume.

### 7.1.3. Condutividade

Estando a condutividade um material relacionada com as perdas dielétricas determinou-se a condutividade do PVDF de forma a determinar a gama de frequências a partir do qual este material deixa de ser um bom dielétrico. O gráfico 7.3 ilustra a condutividade de todas as amostras de PVDF obtida à temperatura ambiente.



**Figura 7.3:** Variação da condutividade em função do logaritmo da frequência, relativamente às amostras de PVDF na fase  $\alpha$ ,  $\beta$  não polarizada e  $\beta$  polarizada, à temperatura ambiente.

A condutividade do PVDF tem um comportamento constante quase ao longo de toda a gama de frequências utilizadas surgindo no entanto uma variação acentuada no final desta gama, consoante as diferentes fases presentes bem como o estado de orientação dos seus dipólos. É possível observar um comportamento semelhante da condutividade para diferentes escalas de ampliação.

A tabela 7.1 compara a condutividade obtida para  $T=25^{\circ}\text{C}$  em todas as amostras de PVDF a diferentes frequências.

Tabela 7.1: Comparação da condutividade existente nas amostras de PVDF na fase  $\alpha$ ,  $\beta$  não polarizada e  $\beta$  polarizada, à temperatura ambiente, para diferentes frequências.

Frequência (kHz)	$\alpha$ -PVDF, $\sigma$ (S/m)	$\beta$ -PVDF não polarizado, $\sigma$ (S/m)	$\beta$ -PVDF polarizado, $\sigma$ (S/m)
1	3,00152E-9	4,00203E-9	7,00355E-9
10	2,20112E-8	8,50431E-8	1,43073E-7
100	3,32168E-7	2,07105E-6	3,60183E-6
1000	6,45327E-6	4,57232E-5	8,78445E-5

Observa-se que a polarização induz, em geral, um aumento da condutividade do material, ou seja, é provável que exista uma injeção de cargas nas amostras de fase  $\beta$  durante o processo de polarização e que levam a este aumento da condutividade. Nas amostras de fase  $\alpha$  o que poderá existir é um aumento de carga iónica associada ao estiramento mecânico quando surge a transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$ , daí a existência de um aumento da condutividade entre as amostras de  $\alpha$ - e  $\beta$ -PVDF não polarizado.

## 7.2 Resposta Piezoelétrica

### 7.2.1 Medidas Interferométricas

Utilizando o interferómetro óptico descrito nas secções 5.1.2.2 e 6.4 procedeu-se à medição dos coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  das diferentes fases do PVDF.

#### 7.2.1.1 Filmes de fase $\alpha$

Para as amostras de  $\alpha$ -PVDF não se obteve qualquer valor para os coeficientes piezoelétricos, mesmo para diferentes frequências e voltagens, já que nesta fase o PVDF não apresenta qualquer tipo de electroactividade.

#### 7.2.1.2 Filmes de fase $\beta$ não polarizados

Embora nesta fase o PVDF já possua cadeias polares, os coeficientes piezoelétricos continuam a ser praticamente nulos pois os seus dipólos ainda não estão alinhados de forma a permitir uma resposta piezoelétrica macroscópica significativa, daí não se ter obtido qualquer valor para estas amostras.

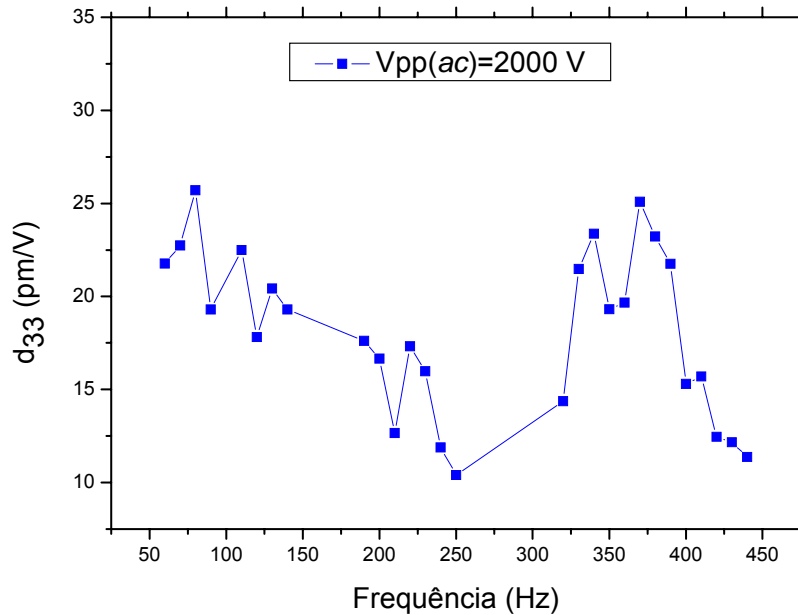
#### 7.2.1.3 Filmes de fase $\beta$ polarizados

Embora o método de contagem de franjas tenha sido o escolhido, quer se utilize este ou o método da variação de intensidade de franjas, este interferómetro já por si só apresenta várias vantagens relativamente a outras técnicas interferométricas existentes sobretudo pela alta resolução que possui.

A sensibilidade deste interferómetro é baseada no número máximo de reflexões do feixe laser obtido entre os espelhos M1 e M2 (consultar figura 5.2), reflexões estas que estão limitadas pelas dimensões dos próprios espelhos. Conseguiu-se obter 22 reflexões entre estes espelhos, o que corresponde a uma resolução máxima do interferómetro de aproximadamente 14nm.



Mediu-se o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  do  $\beta$ -PVDF polarizado em função da frequência, aplicando uma tensão de 2000V a esta amostra, e que são representados na figura 7.4.



**Figura 7.4:** Representação da resposta piezoelétrica do  $\beta$ -PVDF polarizado em função da frequência para uma tensão  $ac$  de 2kV pico-a-pico.

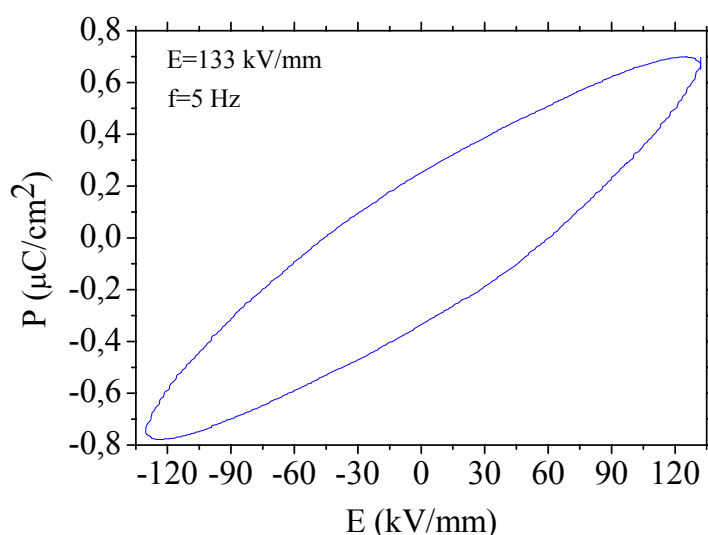
Através da figura 7.4 verifica-se a ocorrência de um ligeiro decréscimo nos valores do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  em função da frequência, cujo erro experimental é de 3 pm. Apesar deste decréscimo flutuante e tendo em conta o erro associado, o valor de  $d_{33}$  é cerca de 22 pm/V para uma gama de frequências até 200 Hz. A partir deste valor evidencia-se alguma ressonância mecânica criada pela plataforma móvel e a partir dos 450 Hz o sinal deixa de ser observado pelo facto de que os deslocamentos serem demasiados pequenos para poderem criar uma franja completa. Esta flutuação dos coeficientes piezoelétricos está relacionada com a inexistente estabilização térmica do laser que origina uma variação da sua potência e do comprimento de onda, provocando assim a uma pequena variação dos resultados obtidos.

## 7.2.2 Medidas Electromecânicas

As medidas electromecânicas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Martin-Luther, Halle-Wittenberg, na Alemanha. Foram medidos os coeficientes piezoelétricos assim como os ciclos de histerese, os ciclos de borboleta e os coeficientes electrostrictivos das amostras.

### 7.2.2.1 Filmes de fase $\alpha$

Começou-se por sujeitar uma amostra de  $\alpha$ -PVDF, com uma espessura de 30  $\mu\text{m}$ , a um campo eléctrico máximo de 4000 V gerado por uma fonte de alta tensão, correspondente a uma tensão aplicada na amostra de 133 kV/mm, e a uma frequência constante de 5 Hz, medindo-se a sua dependência relativamente à polarização, como é ilustrado na figura 7.5.

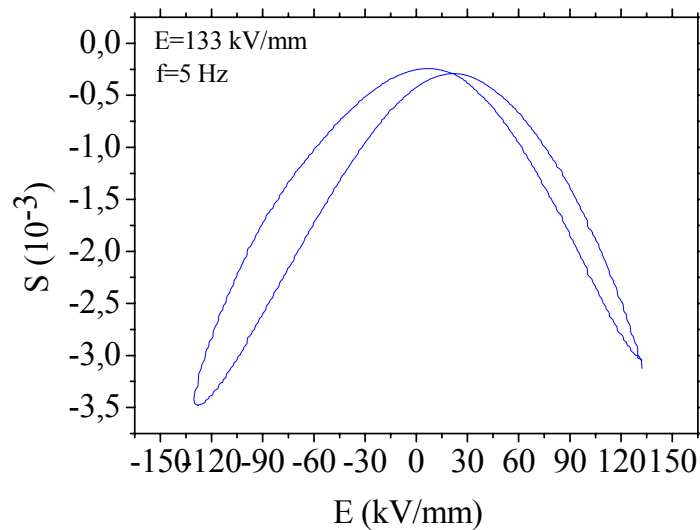


**Figura 7.5:** Dependência da polarização com o campo eléctrico aplicado, a uma frequência de 5 Hz, a uma amostra de  $\alpha$ -PVDF.

A curva da polarização em função do campo eléctrico, também denominada por ciclo de histerese, apresenta uma ligeira assimetria no eixo das ordenadas face ao eixo das abcissas, com uma polarização da ordem de 0,7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Uma vez que a curva não

exibe qualquer tipo de saturação, para o campo eléctrico aplicado, significa que a orientação dos dipólos na direcção do campo eléctrico não foi efectuada na sua totalidade.

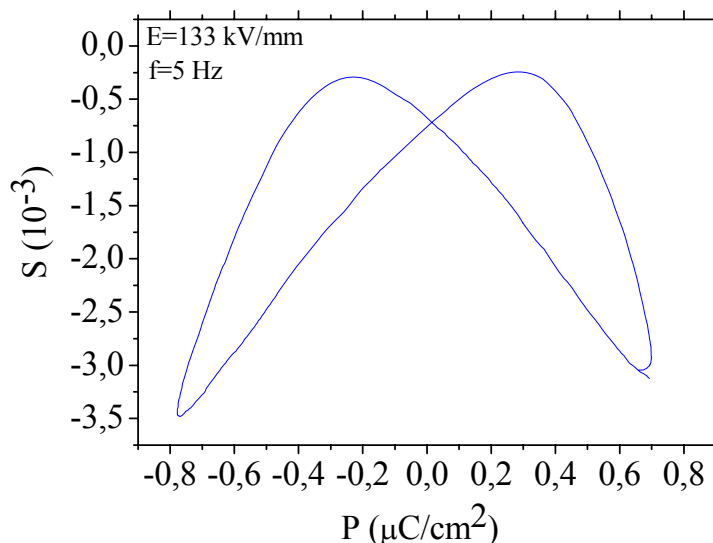
Utilizando o mesmo sinal que anteriormente representou-se a deformação da amostra em função do campo eléctrico (figura 7.6).



**Figura 7.6:** Representação da deformação em função do campo eléctrico, para uma frequência de 5 Hz, a uma amostra de  $\alpha$ -PVDF.

A curva da deformação em função do campo eléctrico, denominada por ciclo de borboleta e que é representada na figura 7.6, é também assimétrica indicando que um dos lados da superfície do material deforma-se mais que o outro lado. Assim sendo, a deformação desta amostra toma um valor máximo negativo de  $-3.5 \times 10^{-3}$ .

Para estudar o efeito electrostrictivo da fase  $\alpha$  foi necessário traçar uma curva da deformação em função da polarização e que é representada na figura 7.7.



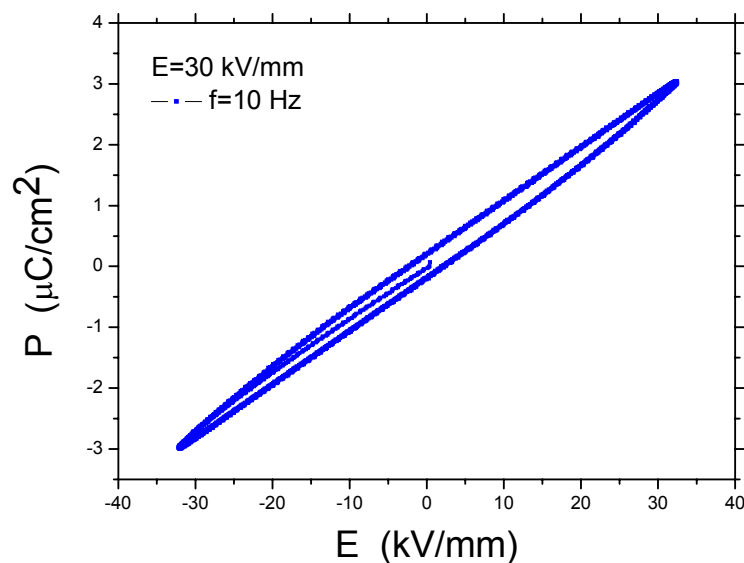
**Figura 7.7:** Curva deformação vs polarização para um campo elétrico aplicado de 133kV/mm, a uma frequência de 5 Hz, numa amostra de  $\alpha$ -PVDF.

A curva  $S$  vs  $P$ , mais uma vez, é assimétrica e não parabólica, como deveria ser idealmente. Assim sendo, não é possível obter o valor do coeficiente electrostrictivo,  $Q_{33}$ , usando a equação 3.5.

Os coeficientes piezoelétricos não foram obtidos devido ao empacotamento existente das cadeias da fase  $\alpha$  que resulta em momentos dipolares dispostos em arranjos anti-paralelos não sendo possível assim obter piezoelectricidade.

#### 7.2.2.2 Filmes de fase $\beta$ não polarizados

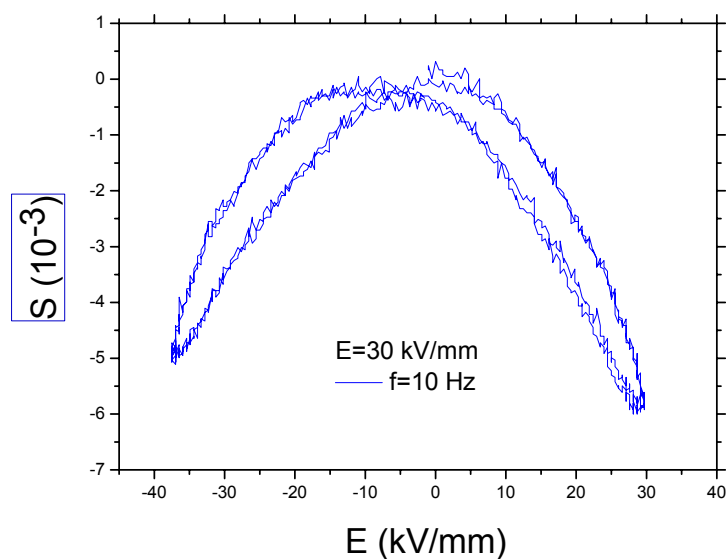
Aplicou-se um campo elétrico de 900 V a uma amostra de fase  $\beta$  de PVDF não polarizada, com uma espessura de 28  $\mu\text{m}$ , correspondente a uma tensão aplicada à amostra de 30 kV/mm, w a uma frequência constante de 10 Hz. De seguida mediu-se o ciclo de histerese desta amostra representando o mesmo na figura 7.8.



**Figura 7.8:** Dependência da polarização com o campo elétrico aplicado, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizado.

A curva da polarização em função do campo elétrico do  $\beta$ -PVDF não polarizado é simétrica sendo a sua área bastante reduzida indicando a fraca contribuição da orientação dos dipólos. O valor de polarização obtido para os ciclos de histerese desta amostra foi da ordem de  $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . É notável o aumento significativo da polarização relativamente à fase  $\alpha$ , após a transformação desta em fase  $\beta$  através de estiramento mecânico, mesmo para uma baixa tensão aplicada. Mais uma vez verifica-se que está longe de ocorrer a orientação de todos os dipólos na direcção do campo elétrico aplicado, pois não sucede a saturação do ciclo de histerese.

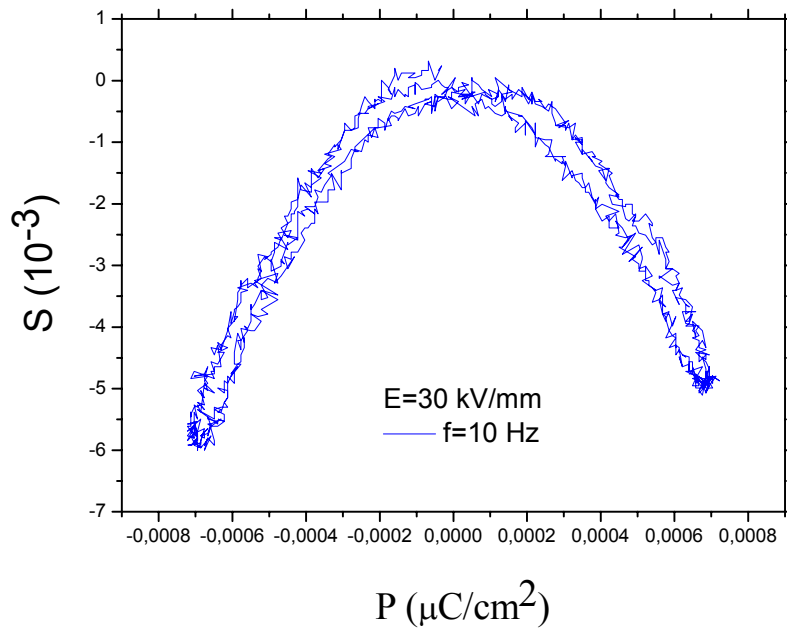
Representou-se também a deformação da amostra em função do campo elétrico induzido à mesma (figura 7.9).



**Figura 7.9:** Representação da deformação em função do campo elétrico, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizado.

O ciclo de borboleta, representado na figura anterior, é no entanto assimétrico e a sua deformação toma um valor máximo negativo de  $-6 \times 10^{-5}$ . Esta deformação negativa indica que o material contrai-se em vez de se expandir. A partir destes ciclos é possível determinar o valor do coeficiente piezoelétrico bastando para isso calcular o valor do declive desta curva e com origem no zero.

De seguida mediu-se a deformação da amostra em função da sua polarização, traçando-se a respectiva curva e que é representada na figura 7.10.



**Figura 7.10:** Curva deformação em função da polarização para um campo eléctrico aplicado de 133kV/mm, a uma frequência de 10 Hz, a uma amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizado.

A curva  $S$  vs  $P$  mostra mais uma vez que esta é assimétrica e não parabólica. Assim sendo, não é possível obter o valor do coeficiente electrostrictivo,  $Q_{33}$ , usando a equação 3.5.

Os coeficientes piezoelétricos do  $\beta$ -PVDF não polarizado não foram determinados pelo simples facto de esta amostra não manifestar resposta piezoelétrica apesar de possuir uma configuração polar, ou seja, todos os átomos de flúor localizam-se num mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogénio no outro.

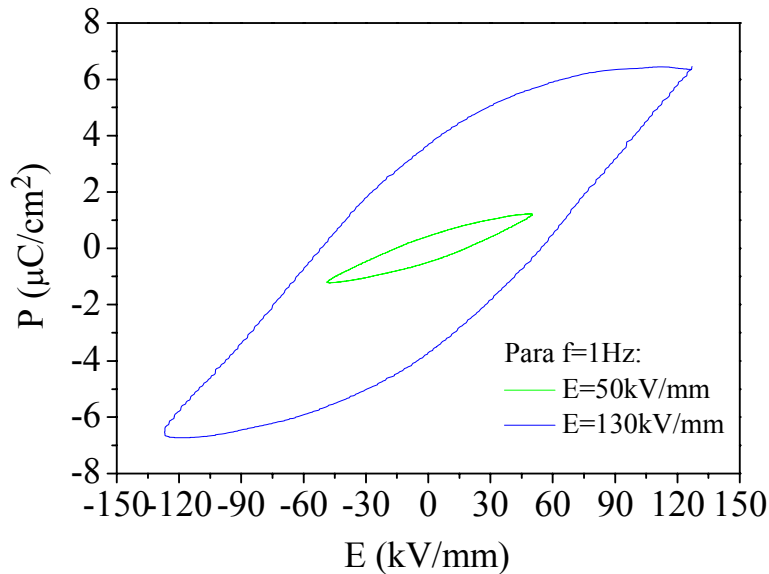
### 7.2.2.3 Filmes de fase $\beta$ polarizados

Os resultados apresentados nas figuras seguintes são relativos ao  $\beta$ -PVDF obtido a partir do estiramento da fase  $\alpha$ , com uma taxa de estiramento de 400%, a uma temperatura de 80°C.

As curvas da figura 7.11 mostram o comportamento da polarização em função de dois diferentes campos eléctricos aplicados, para uma frequência de 1Hz. A

dependência da frequência para um mesmo campo aplicado é praticamente nula, daí só se ter utilizado uma frequência para representar as diferentes curvas.

Inicialmente esta amostra foi polarizada com um campo elétrico de 50kV/mm (representada a verde), e posteriormente com um campo de 130 kV/mm (representada a azul), ambos durante 30 minutos, à temperatura ambiente.

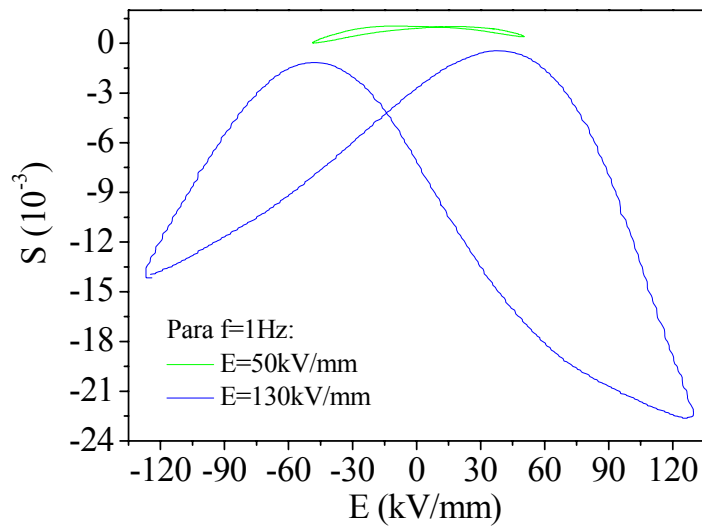


**Figura 7.11:** Representação da polarização em função do campo elétrico (ciclo de histerese), para uma amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.

É notória a diferença existente entre ambas as curvas após a aplicação do campo elétrico, onde se obtém um valor máximo de polarização de  $1,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para o campo elétrico de menor intensidade e uma polarização de  $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para o de maior intensidade. Note-se que para este último campo a saturação não é atingida pela limitação física da fonte de alimentação utilizada ( $V_{\text{máx}}=4\text{ kV}$ ). No entanto, a polarização remanescente (quando  $E=0$ ) obtida é cerca de  $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e o campo coersivo (quando  $P=0$ ) de  $7,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Procedeu-se também à representação da deformação em função do campo elétrico, para a mesma amostra, nas mesmas condições (figura 7.12).

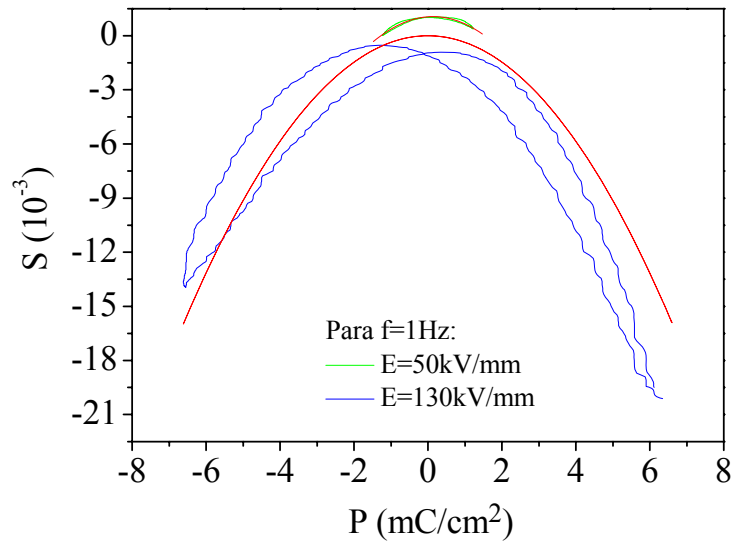




**Figura 7.12:** Dependência da deformação com o campo elétrico (ciclo de borboleta), para uma amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.

Quando o campo aplicado é de  $50\text{kV/mm}$  a deformação é quase nula, no entanto, quando se aumenta o campo elétrico para  $130\text{ kV/mm}$  obtém-se uma curva assimétrica, onde se obtém uma deformação de  $-23 \times 10^{-3}$  para um campo positivo e de  $-14 \times 10^{-3}$  para um campo negativo. Esta assimetria poderá estar associada à dificuldade dos domínios inverterem-se quando o campo aplicado é negativo. Como no caso anterior, não se atingiu a saturação pelos mesmos motivos referidos, mas se fosse possível teríamos, provavelmente, um ciclo de borboleta simétrico.

Para se obter o valor dos coeficientes electrostritivos, representou-se a deformação em função da polarização, para os mesmos campos elétricos aplicados anteriormente e à temperatura ambiente (figura 7.13).

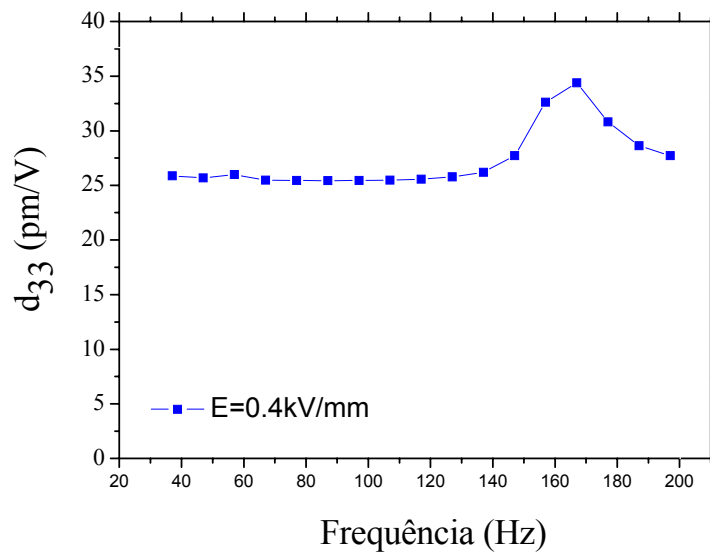


**Figura 7.13:** Dependência da deformação com a polarização (efeito de electrostricção) para uma amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.

Mais uma vez, a deformação da amostra para um campo de 50 kV/mm é praticamente nula, enquanto para um campo eléctrico de 130 kV/mm a deformação já é perceptível e o seu comportamento é, também, assimétrico.

O ajuste (linha vermelha) realizado à curva obtida para o campo aplicado mais elevado não se aproxima muito da mesma, no entanto obteve-se um coeficiente electrostrictivo de  $0,53 \text{ cm}^4/\mu\text{C}^2$ , correspondente ao campo aplicado mais pequeno, e  $-0,36 \text{ cm}^4/\mu\text{C}^2$  para o campo eléctrico de 130 kV/mm.

Os coeficientes piezoelétricos para o  $\beta$ -PVDF polarizado foram medidos para uma gama de frequências compreendidas entre 37 Hz e 137 Hz (Figura 7.14).



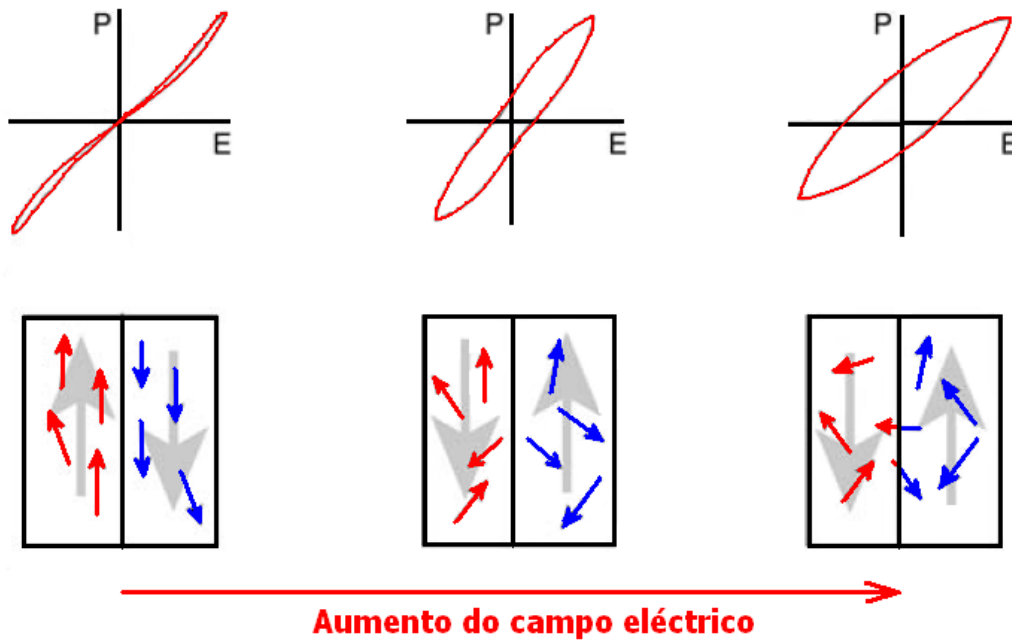
**Figura 7.14:** Representação dos coeficientes piezoelétricos em função da frequência, para uma amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.

Quando a fase  $\beta$  do PVDF é polarizada apresenta uma resposta piezoelétrica graças ao alinhamento do momento dipolar que se encontrava aleatoriamente distribuído no material. Desta forma, o valor dos coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  foi obtido aplicando um campo elétrico de 0,4 kV/mm verificando-se um valor constante de aproximadamente 25 pm/V até a uma frequência de 137 Hz, pois para frequências superiores começa a surgir ruído.

#### 7.2.2.4 Comparação entre filmes

- Polarização vs Campo elétrico:

A figura 7.15 representa claramente o comportamento dos ciclos de histerese observado em todas as amostras.



**Figura 7.15:** Representação dos ciclos de histerese em função da orientação dos dipólos [55].

À medida que o campo eléctrico aplicado é incrementado, a área dos ciclos de histerese também aumenta, até que por fim se atinja a saturação dos ciclos ou então um rompimento eléctrico das amostras. Este aumento de área está relacionado com a quantidade de dipólos orientados na direcção do campo eléctrico aplicado. No caso das amostras medidas verificou-se o mesmo comportamento, isto é, um aumento da área dos ciclos de histerese para os filmes de fase  $\beta$ .

Verificou-se que as amostras de fase  $\alpha$  possuem um ciclo de histerese muito pouco pronunciado (imagem da esquerda), pois têm uma estrutura bastante desordenada o que torna difícil a orientação dos dipólos quando sujeitos a um campo eléctrico. Para as amostras de fase  $\beta$ , que possuem uma configuração polar e consequentemente um momento dipolar maior, a maioria dos dipólos foram orientados na direcção do campo eléctrico (imagem da direita) à medida que este ia aumentando até atingirem a saturação.

Através destes ciclos, também é possível determinar a constante dielétrica calculando o declive das suas curvas, a partir da origem. A tabela 7.2 ilustra os valores máximos da polarização obtidos pelos ciclos de histerese correspondente a cada amostra.

**Tabela 7.2:** Valores máximos da polarização obtidos através do ciclo de histerese de cada amostra.

<b>Amostras</b>	<b>Polarização máxima (<math>\mu\text{C}/\text{cm}^2</math>)</b>
$\alpha$ -PVDF	0,7
$\beta$ -PVDF não polarizado	3
$\beta$ -PVDF polarizado	7

- Deformação vs Campo eléctrico:

As curvas obtidas por estas grandezas dá-nos a informação da deformação gerada pelo material quando sujeito a um campo eléctrico. Desta forma é possível obter o coeficiente piezoelétrico através do declive destes ciclos.

A tabela 7.3 apresenta a deformação criada pelo PVDF nas suas diferentes fases.

**Tabela 7.3:** Valores máximos da deformação realizada pelo material para um determinado campo eléctrico aplicado, através do ciclo de borboleta de cada amostra.

<b>Amostras</b>	<b>Deformação máxima</b>
$\alpha$ -PVDF	$-3,5 \times 10^{-3}$
$\beta$ -PVDF não polarizado	$-6,0 \times 10^{-3}$
$\beta$ -PVDF polarizado	$-23 \times 10^{-3}$

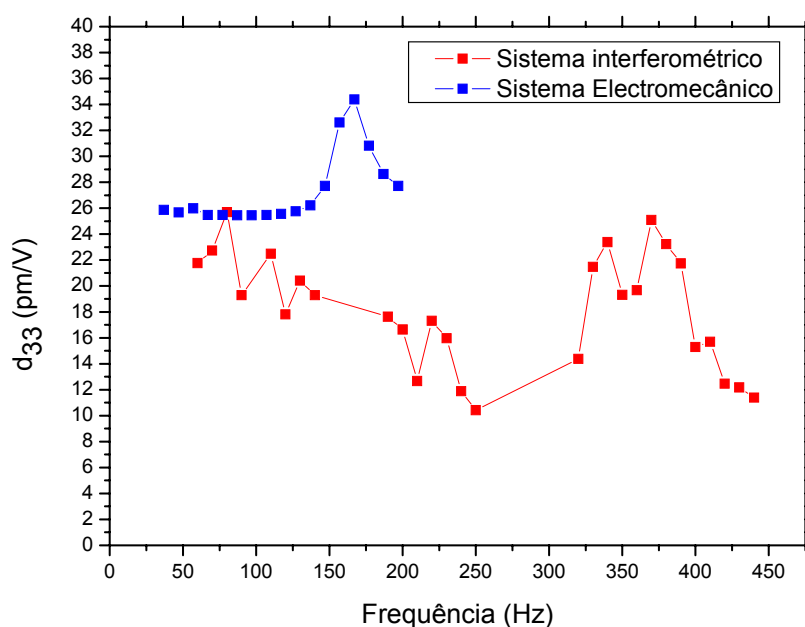
É interessante notar que para além da deformação ser negativa, o que se traduz numa compressão e não numa expansão do material, ela aumenta significativamente quando se obtém  $\beta$ -PVDF polarizado.

- Deformação vs Polarização:

Estes ciclos são úteis em fornecer-nos uma informação sobre a deformação do material em função da sua polarização, para além de nos dar os coeficientes de electrostrictivos.

### 7.2.3 Comparação entre os dois sistemas de medição da resposta piezoelétrica

Como já foi referido, o sistema electromecânico foi também utilizado para comparar os seus resultados com os obtidos na interferometria óptica e verificar a fiabilidade do interferómetro. Na figura 7.16 são representados os valores dos coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  obtidos por ambos os sistemas, para um intervalo de frequências compreendido entre 37 e 440 Hz.



**Figura 7.16:** Comparação dos coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  do  $\beta$ -PVDF polarizado, medidos por dois sistemas diferentes.

Como se pode ver através da figura 7.16, os valores obtidos pelo interferómetro sofrem uma oscilação mais acentuada que no sistema electromecânico, embora ambos os sistemas comecem a manifestar alguma instabilidade por volta dos 150 Hz. Esta oscilação presente no sistema interferométrico deve-se ao facto de o laser utilizado não possuir uma estabilização térmica, bem como alguma movimentação de ar presente no momento do registo dos valores, originando assim uma degradação do sinal de medição e, consequentemente, a instabilidade do sistema laser.

A tabela 7.4 apresenta os valores dos coeficientes  $d_{33}$  adquiridos em cada sistema para uma frequência de 70 Hz.

**Tabela 7.4:** Comparação entre valores médios do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  obtido por cada um dos sistemas a uma frequência de 70 Hz.

Sistema	Coefficiente piezoelétrico $d_{33}$ (pm/V)
Interferométrico	23
Electromecânico	25

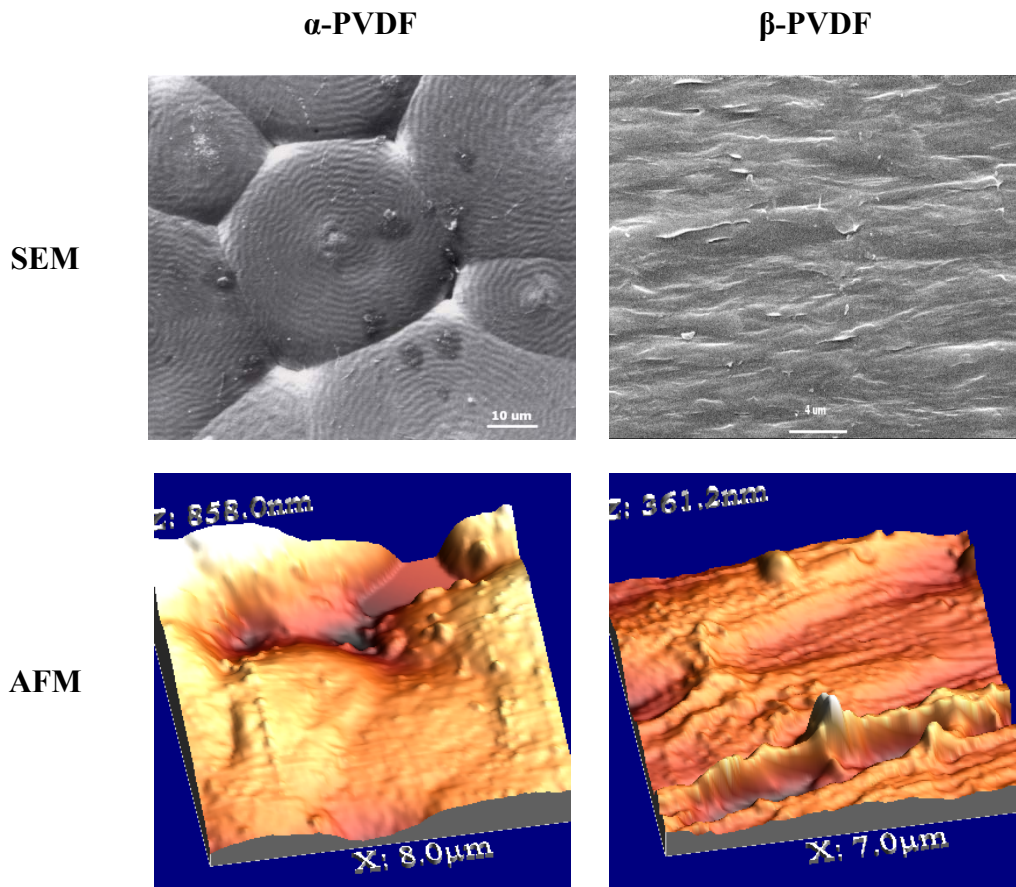
### 7.3 Microscopia de Varrimento de Sensor

Com esta técnica estudou-se a morfologia e o contraste de domínios das diferentes fases do PVDF assim como o coeficiente piezoelétrico local de amostras polarizadas. As imagens de contraste de domínios foram obtidas no modo PFM com uma tensão de activação *ac* de 5V a 50kHz e a uma velocidade de varrimento de 0.5Hz.

Foi utilizado um software gratuito (WSxM 4.0) [56], o qual permitiu fazer o tratamento e análise dos dados obtidos pelo SPM.

#### 7.3.1 Estudo da morfologia

A figura 7.17 apresenta a morfologia das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, obtidas por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) [57] e por Microscopia de Força Atómica.



**Figura 7.17:** Representação da morfologia das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF através de SEM e AFM.

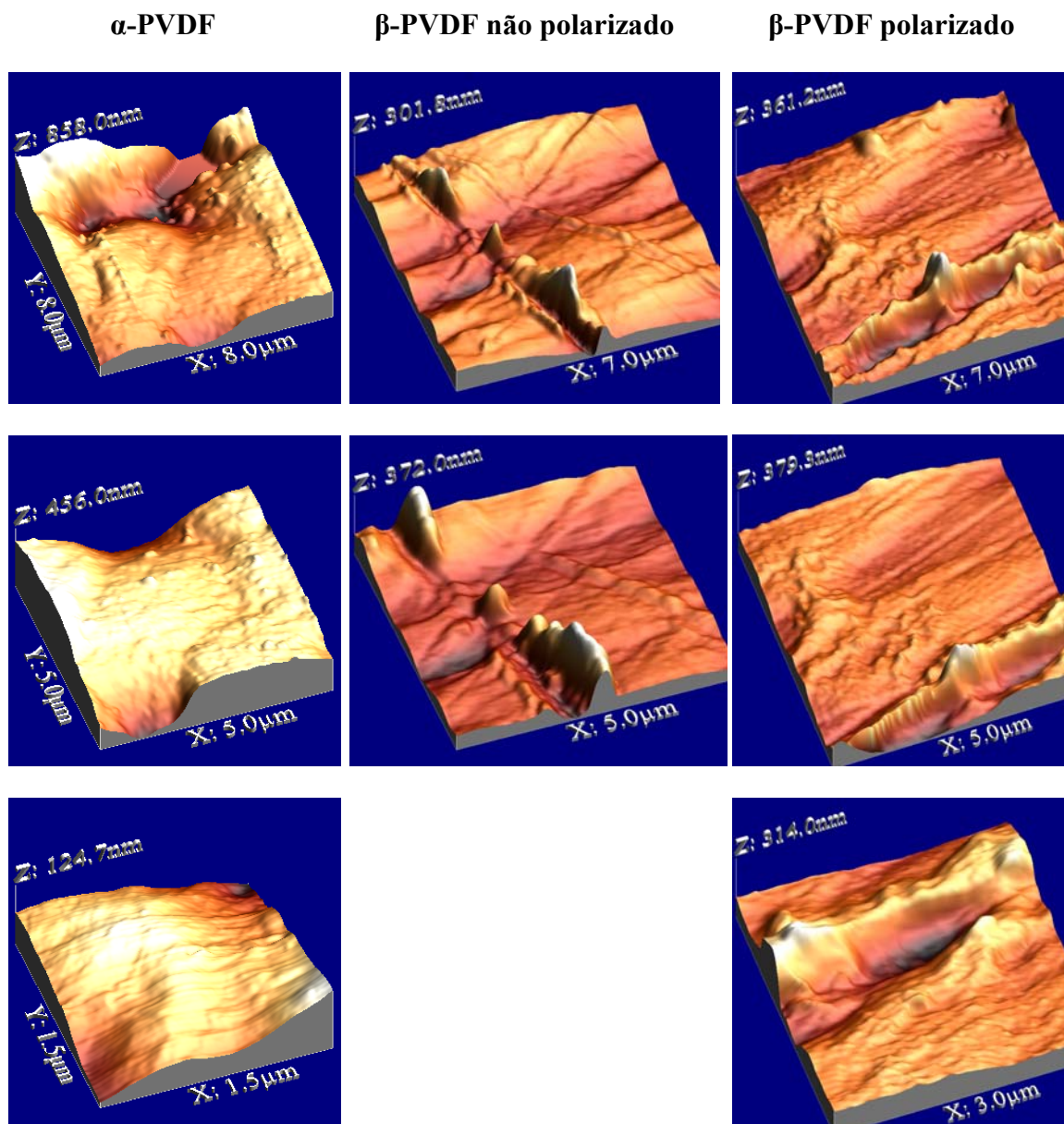
A partir desta última figura são notórias as diferenças existentes entre a morfologia de cada fase do PVDF. Na fase  $\alpha$  o material apresenta uma morfologia esferulítica enquanto na fase  $\beta$  este apresenta uma morfologia fibrilar causada pelo estiramento aplicado.

Apesar das escalas das imagens do SEM (10  $\mu$ m para  $\alpha$  e 4  $\mu$ m para  $\beta$ ) serem diferente das do AFM (1,6  $\mu$ m para  $\alpha$  e 1,4  $\mu$ m para  $\beta$ ) consegue-se identificar a semelhança existente entre ambas. No caso da amostra de fase  $\alpha$  consegue-se distinguir perfeitamente a fronteira de uma esferulite onde é representada por um vale acentuado na imagem de AFM. Em relação à amostra de fase  $\beta$  é visível o alinhamento fibrilar presente em ambas as imagens desta fase.

Procedeu-se a um estudo mais aprofundado da morfologia do PVDF de forma a obter mais informação associada a cada uma das fases. Desta forma obteve-se uma



imagem topográfica, a diferentes escalas, para cada uma das amostras estudadas e que são ilustradas na figura 7.18.



**Figura 7.18:** Ilustração topográfica a diferentes escalas de ampliação de uma mesma amostra para diferentes fases do PVDF.

A figura anterior apresenta três diferentes escalas da mesma zona de uma amostra de PVDF onde é possível visualizar as diferentes características topográficas, desde uma superfície com rugosidades mais acentuadas até a uma menos pronunciada.

### 7.3.2 Estudo da rugosidade

Utilizando o software WSxM determinou-se a rugosidade média para cada uma destas três diferentes imagens, em cima indicadas, e que é apresentada na tabela 7.5.

**Tabela 7.5:** Comparação entre a rugosidade média de cada amostra de PVDF, a diferentes escalas.

Rugosidades	$\alpha$ -PVDF (nm)	$\beta$ -PVDF não polarizado (nm)	$\beta$ -PVDF polarizado (nm)
1,6 $\mu\text{m}$	145,74	-	-
1 $\mu\text{m}$	68,55	48,90	36,22
300 nm	19,575	-	-

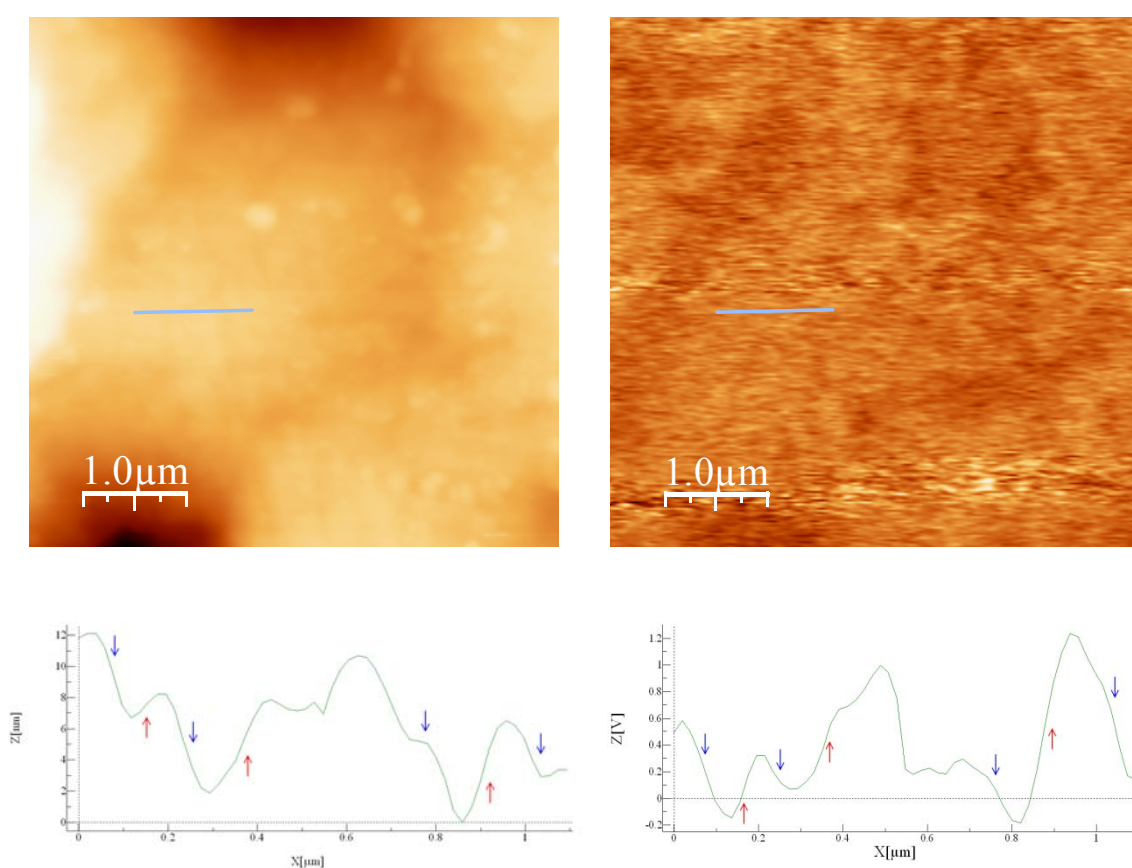
Analisando a rugosidade feita às amostras relativas à escala de 1 $\mu\text{m}$ , verifica-se uma diminuição da rugosidade à medida que a amostra é estirada e polarizada. Assim pode-se averiguar que há de facto uma diminuição da rugosidade, desde a fase  $\alpha$  até à fase  $\beta$  polarizada, medida em amostras com áreas desde 2,35 $\mu\text{m}^2$  (para a escala de 300nm) até 64 $\mu\text{m}^2$  (para a escala de 1,6 $\mu\text{m}$ ).

### 7.3.3 Distribuição de domínios

Para poder visualizar as diferentes distribuições de domínios piezoelétricamente activos em cada uma das fases, recorreu-se à obtenção de imagens da resposta piezoelétrica que fornece um contraste dos domínios presente na amostra a ser analisada.

Nas amostras de  $\alpha$ -PVDF não se verificou qualquer contraste de domínios, o ligeiro contraste existente nas imagens está associado à variação de altura da morfologia e ao efeito electrostático. Esta conclusão foi adquirida traçando uma linha de perfil às imagens da morfologia e do contraste de domínios verificando se existia, ou não, uma semelhança entre os dois perfis relativamente ao aumento (setas vermelhas) e

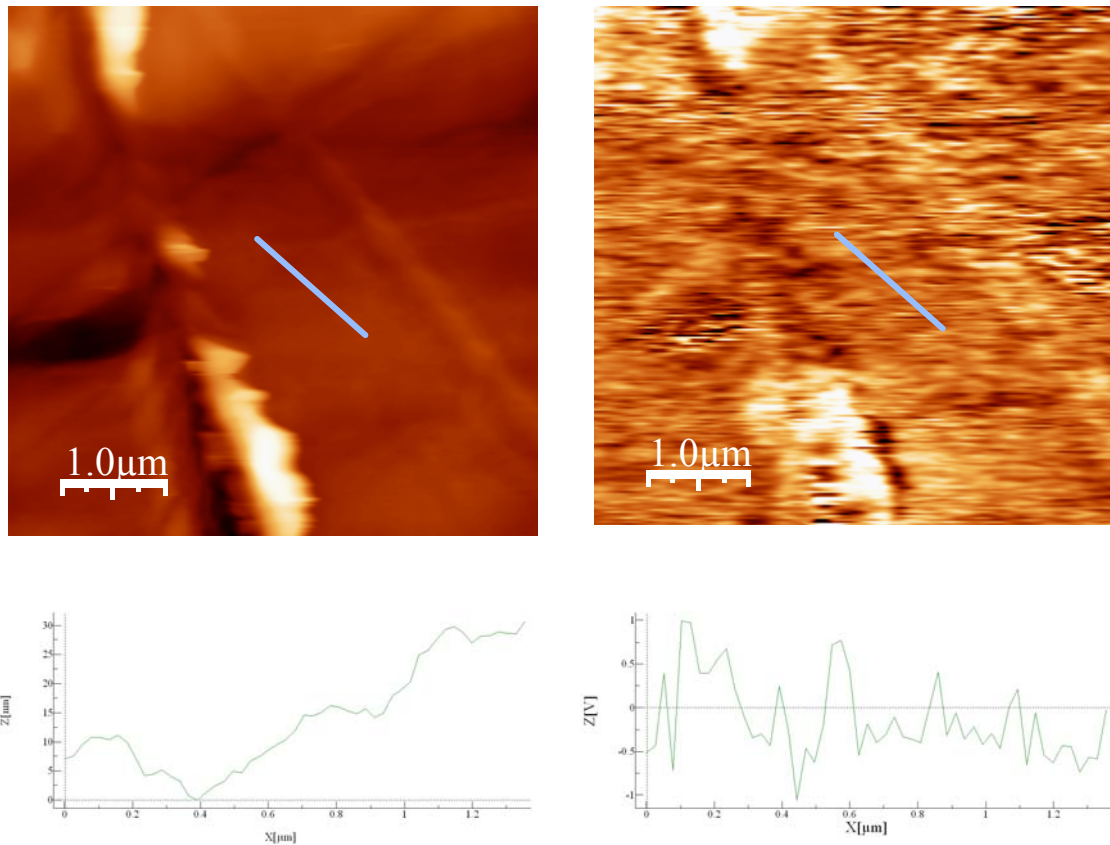
diminuição (setas azuis) dos sinais (figura 7.19). O facto de ambos os perfis acompanharem quase sempre a mesma variação, indica que a resposta piezoelétrica obtida está associada à variação da topografia e ao efeito electrostático criado entre a ponta e a amostra, como foi descrito anteriormente. Este aspecto é visível em ambas as linhas de perfil, onde há um aumento comum dos sinais, situado aproximadamente entre as zonas [0,1-0,2]  $\mu\text{m}$ , [0,3-0,45]  $\mu\text{m}$  e [0,85-0,95]  $\mu\text{m}$ , e uma diminuição de ambos os sinais entre as zonas [0-0,1]  $\mu\text{m}$ , [0,2-0,3]  $\mu\text{m}$ , [0,7-0,85]  $\mu\text{m}$  e [0,95-1,1]  $\mu\text{m}$ , no eixo dos  $x$ .



**Figura 7.19:** Relação entre as linhas de perfil, correspondentes às imagens da morfologia e da resposta piezoelétrica, para uma amostra de  $\alpha$ -PVDF.

No caso da amostra  $\beta$ -PVDF não polarizada, as imagens da resposta piezoelétrica apresentam um grande contraste distribuído aleatoriamente, sendo as zonas escuras correspondentes ao sinal negativo do eléctrodo, ou seja, a zonas de polarização positiva nas amostras.

De forma a verificar se o contraste presente nesta última imagem corresponde realmente às propriedades piezoelétricas da amostra e não ao efeito electrostático ou à variação de altura da morfologia do filme torna-se imprescindível traçar uma linha de perfil numa zona da amostra onde não hajam grandes protuberâncias de forma a evitar quaisquer artefactos na medição de ambos os perfis (figura 7.20).



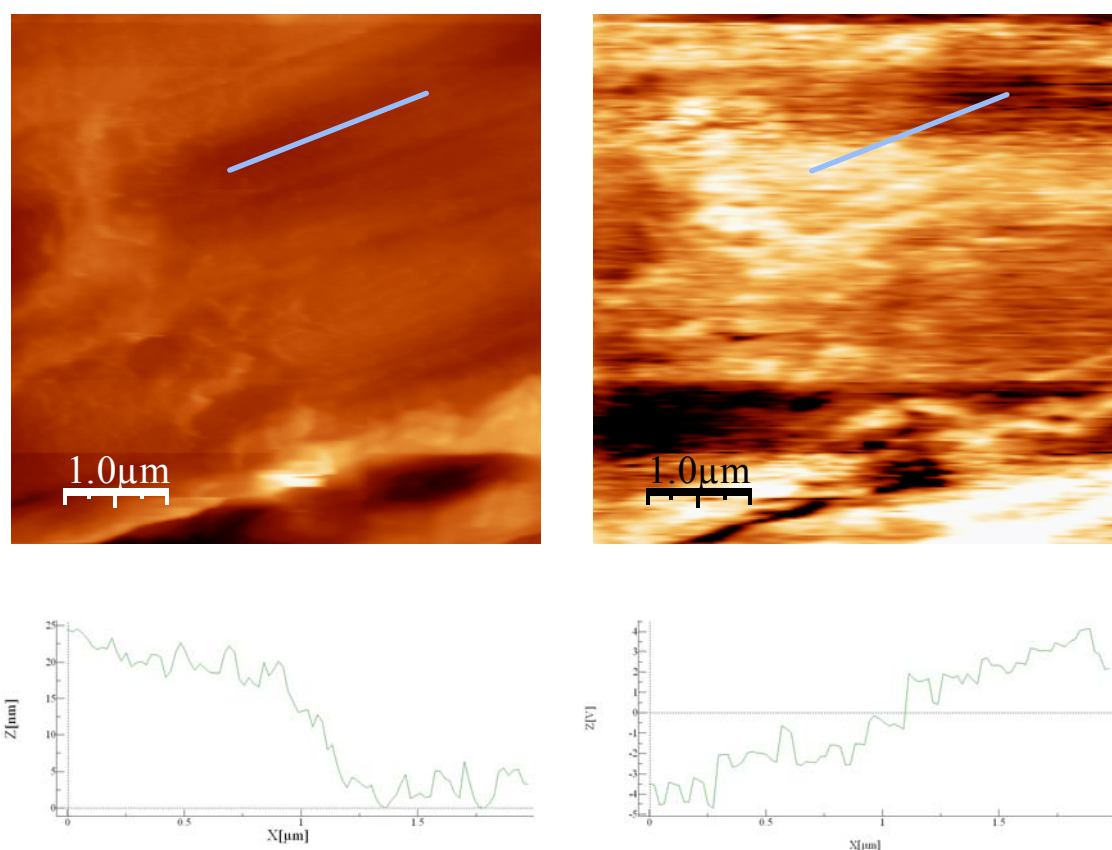
**Figura 7.20:** Linhas de perfil relativas às imagens da morfologia e da resposta piezoelétrica, respectivamente, numa amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizada.

Analisando as linhas de perfil da figura anterior verifica-se que a do contraste dos domínios não acompanha a do perfil topográfico, indicando assim que este contraste deve-se essencialmente às propriedades piezoelétricas presentes no polímero.

Esta origem da piezoelectricidade deve-se à orientação dos momentos dipolares nas cadeias poliméricas e ao empacotamento da estrutura cristalina devido à transformação de fase resultante do estiramento [58].

Em relação ao sinal da resposta piezoelétrica do  $\beta$ -PVDF polarizado nota-se uma maior aglomeração de zonas claras indicando assim a formação de domínios. Os polímeros, ao contrário dos monocristais ou cerâmicos, não possuem domínios pois apresentam uma estrutura muito mais complexa – amostra semicristalina - o que dificulta a orientação dos dipólos quando sujeitos a um campo elétrico, e por sua vez, a obtenção de uma elevada resposta piezoelétrica. Por esta razão, algumas das zonas escuras poderão ser responsáveis pelo efeito electrostático existente nas amostras ou eventualmente devido à topografia.

De forma a verificar a veracidade da resposta piezoelétrica comparou-se ambas as linhas de perfil das imagens da morfologia com a de contraste de domínios, verificando qualquer semelhança entre ambos os perfis (figura 7.21).

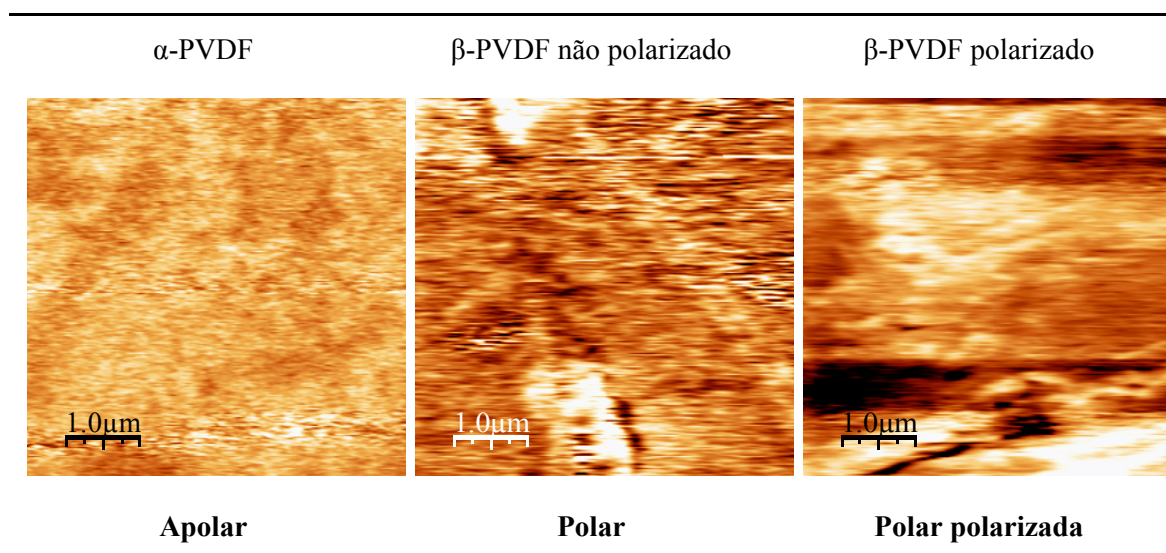


**Figura 7.21:** Verificação da fidelidade da resposta piezoelétrica através da comparação das linhas de perfil às imagens da morfologia e do contraste de domínios, numa amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.



Verificou-se que a resposta piezoelétrica é intrínseca pois, como no caso das amostras não polarizadas, não acompanha o perfil topográfico.

A figura 7.22 ilustra a diferença existente entre o contraste de domínios para as diferentes fases do PVDF.

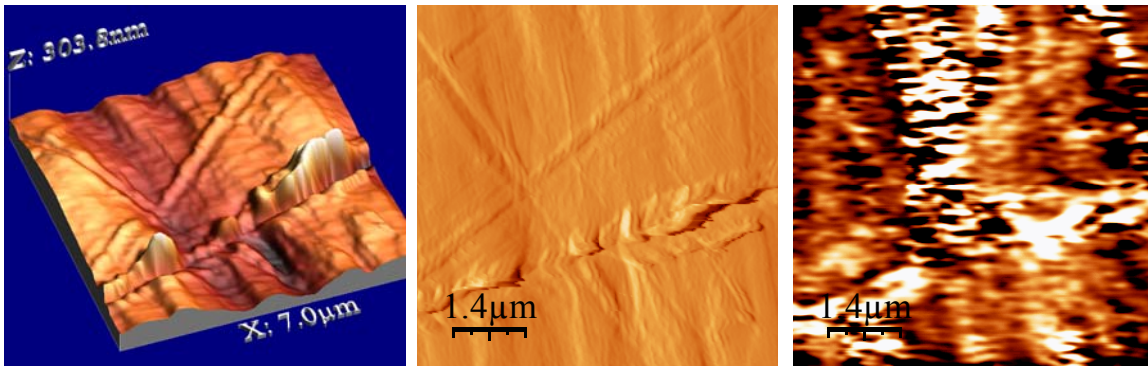


**Figura 7.22:** Comparação entre o contraste de domínios existente em cada filme estudado.

Comprova-se então que as únicas amostras a possuírem uma resposta piezoelétrica microscópica são as de fase  $\beta$ , sendo as amostras polarizadas aquelas que exibem uma maior homogeneidade de domínios.

### 7.3.4 Influência da direcção do varrimento da ponta

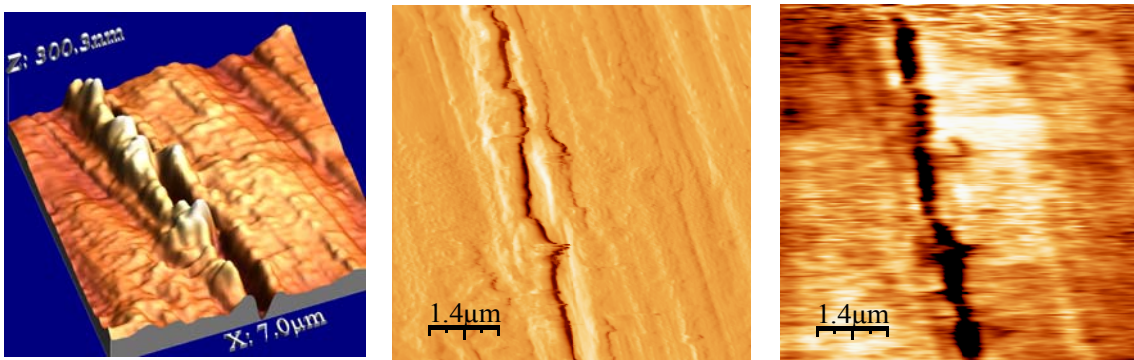
Outro tipo de medição realizado foi o de verificar eventuais diferenças nos resultados obtidos entre o varrimento feito ao longo da direcção das cadeias do polímero e perpendicular a este, registando-se a topografia e a resposta piezoelétrica de uma amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizada indicada na figura 7.18 à escala de  $1,4\mu\text{m}$ , mas sujeita a uma rotação de  $90^\circ$  relativamente a esta (figura 7.23).



**Figura 7.23:** Imagem topográfica 3D (esquerda), de deflexão (centro) e de contraste de domínios (direita), obtidas por um PFM, numa amostra de  $\beta$ -PVDF não polarizado, para um varrimento feito na direcção perpendicular às cadeias do polímero.

Os resultados obtidos para a direcção perpendicular às cadeias do PVDF mostraram que não houve qualquer diferença com os obtidos para um varrimento realizado paralelamente a estas, quer no estudo da determinação de domínios como nos valores calculados para a rugosidade.

Mediu-se também a influência da direcção do varrimento para o  $\beta$ -PVDF polarizado, registando-se a topografia e o contraste da resposta piezoelétrica da amostra da figura 7.18 à escala de 1µm, mas desta vez na direcção perpendicular às cadeias do polímero (figura 7.24).



**Figura 7.24:** Imagem topográfica 3D (esquerda), de deflexão (centro) e de contraste de domínios (direita), obtidas por um PFM, numa amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada, para um varrimento feito na direcção perpendicular às cadeias do polímero.

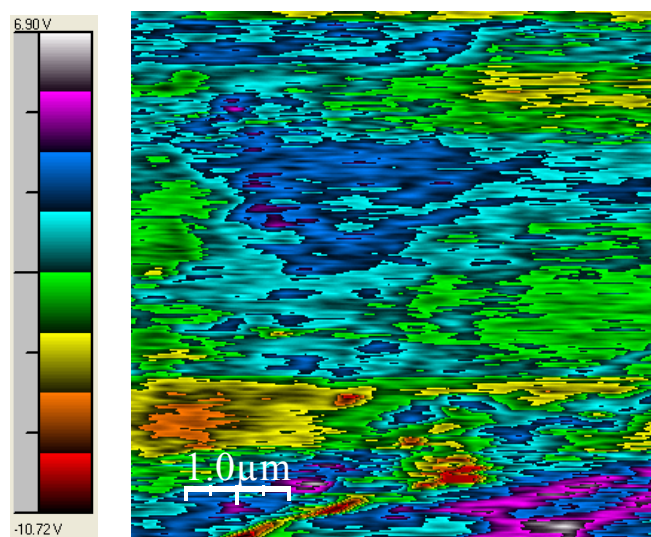
Não se observou qualquer alteração dos resultados obtidos, face à direcção paralela das cadeias do PVDF, registando-se apenas uma rotação de 90° em relação à imagem inicial.

### 7.3.5 Influência da constante de força das vigas

Neste trabalho foram utilizadas duas vigas com diferentes constantes de força, nomeadamente de 15 N/m e 5 N/m, de forma a averiguar a influência da força das vigas na superfície das amostras. Este estudo foi feito porque estava em causa o facto de as pontas danificarem a morfologia das amostras. Um polímero é um material bastante complicado de medir num AFM, pois exige um cuidado redobrado uma vez que estes são bastante sensíveis, principalmente quando sujeitos a uma ponta afiada de um AFM. Após alguns varrimentos realizados à topografia dos filmes de PVDF, verificou-se que estas duas pontas, com diferentes valores de constante de força, não influenciaram de forma alguma os valores obtidos concluindo-se assim não haver qualquer dependência destas pontas com resultados adquiridos.

### 7.3.6 Distribuição de zonas cristalinas e amorfas

Igualmente estudada foi a distribuição de zonas cristalinas e amorfas das amostras de fase  $\beta$  polarizado, pois antes de estas serem polarizadas não é possível determinar estas zonas uma vez que os seus dipólos não se encontram alinhados. Para isso procedeu-se a uma representação da distribuição da voltagem na superfície dos filmes utilizando uma escala de cores (figura 7.25).



**Figura 7.25:** Distribuição de cores correspondente aos níveis de voltagem numa amostra de  $\beta$ -PVDF polarizada.





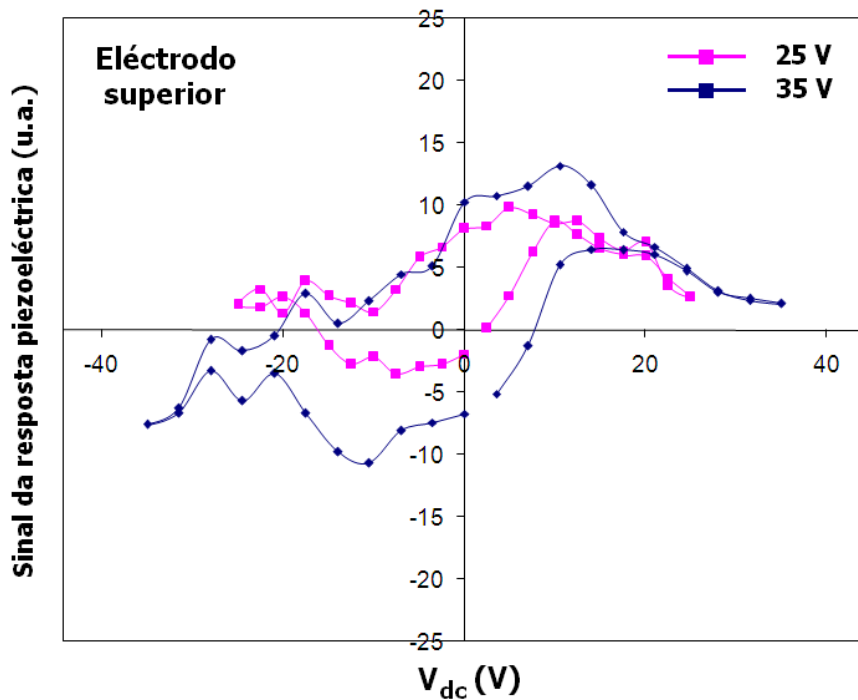
considerável, permitindo apenas verificar se ocorreu um aumento ou uma diminuição relativa das partes cristalinas e amorfas entre amostras.

Como já foi referido, este método de determinação das áreas cristalinas e amorfas não é o mais indicado para quantificá-las, pois há certos factores que influenciam fortemente na sua determinação, como é o caso dos domínios orientados paralelamente à superfície do filme que deixam de ter uma contribuição para esta determinação, ou mesmo que estejam orientados perpendicularmente poderão ser cancelados pelo empilhamento vertical de outros domínios. A presença de uma fase amorfa e não-ferroelétrica ou até mesmo uma polarização inversa que pode ocorrer são outros factores críticos que impedem que este método seja bem sucedido.

No entanto parece ser suficiente para observar a distribuição dos seus domínios bem como determinar qualitativamente as áreas cristalinas e amorfas nestas regiões, pois foi obtido 33% de parte cristalina por este método face aos 40% pelo WAXD.

### **7.3.7 Ciclos de Histerese Piezoelétrico**

Utilizando o PFM procedeu-se à obtenção do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  local do  $\beta$ -PVDF polarizado. Este valor só é possível ser obtido apenas na superfície superior da amostra uma vez que a inferior está colada a uma placa metálica com tinta de prata. Aplicou-se um sinal de 25 e 35 V entre a ponta do PFM e a amostra obtendo-se dois ciclos de histerese piezoelétricos, e que são representados na figura 7.27.



**Figura 7.27:** Ciclo de histerese piezoelétrica do  $\beta$ -PVDF polarizado obtido para duas tensões aplicadas.

Verifica-se que o ciclo de histerese piezoelétrica vai crescendo com o aumento da tensão aplicada. A forma deste ciclo manteve-se inalterada para medições realizadas tanto na região escura como na região clara das imagens de contraste de domínios.

Infelizmente, com este PFM, não é possível determinar os valores da resposta piezoelétrica uma vez que o aparelho não fornece valores reais, apenas a uma escala arbitrária, caso contrário seria muito interessante comparar este valor com os medidos macroscopicamente.

### 7.3.8 Comparação entre a resposta piezoelétrica macro- e microscópica

Após ter medido os coeficientes  $d_{33}$  da resposta piezoelétrica macroscópica de várias amostras conclui-se que não é suficiente possuir apenas uma fase  $\beta$  para que o efeito piezoelétrico macroscópico seja evidenciado, também é necessário que haja uma orientação dos momentos dipolares na direcção do campo eléctrico aplicado.

No entanto observou-se tonalidades escuras e claras nas amostras de fase  $\beta$ , polarizado e não polarizado, correspondentes a uma resposta piezoelétrica microscópica intrínseca do polímero, sendo estas zonas possíveis de serem localmente polarizadas, positiva ou negativamente, com a aplicação de uma ponta de um PFM, aplicando um campo elétrico numa zona escura ou clara da amostra até que ocorra uma rotação dos dipólos.

Os métodos actuais de polarização não permitem uma polarização absoluta do material, por isso resta agora encontrar um método prático e eficaz de fazê-lo em áreas bem maiores, permitindo assim uma maior quantidade de dipólos orientados de forma a obter materiais com respostas piezoelétricas mais elevadas e conseqüentemente, dispositivos mais sensíveis e mais precisos.

## 8 Conclusões

---

As principais conclusões deste trabalho estão sumariadas relativamente às técnicas utilizadas neste trabalho.

Resposta dielétrica:

- O processo de polarização influencia ligeiramente a resposta dielétrica, havendo um aumento do valor da constante dielétrica, devido ao alinhamento preferencial da contribuição dipolar, e uma ligeira diminuição do factor de perdas, devido ao aumento organizacional da estrutura amorfa.
- A polarização induz a um aumento geral da condutividade do material, ou seja, deverá existir uma injeção de cargas durante a polarização.

Resposta piezoelétrica:

- O processo de polarização influencia a resposta piezoelétrica macroscópica do material na fase  $\beta$ .
- Obtiveram-se ciclos de histerese quase saturados para o  $\beta$ -PVDF polarizado indicando uma orientação máxima dos dipólos face ao campo eléctrico aplicado. Foi comprovado por AFM que esta reorientação não é completa: existe parte amorfa que não polariza e eventualmente dipólos na parte cristalina não reversíveis num campo eléctrico.

Microscopia de Varrimento de Sensor:

- Duas pontas de AFM foram utilizadas, com forças constantes de 5N/m e 15N/m, verificando-se a independência destas com os resultados obtidos.
- As amostras apresentam diferentes valores de rugosidade consoante a escala seleccionada.
- Nenhum contraste de domínios é visualizado em filmes de  $\alpha$ -PVDF. O ligeiro contraste observado na imagem da resposta piezoelétrica está associado às diferentes alturas da morfologia e ao efeito electrostático existente na amostra.
- A análise do PFM, em amostras de  $\beta$ -PVDF não polarizadas, mostra claramente um sinal piezoelétrico obtido através de uma tensão de activação *ac* de 5V a 50kHz. Domínios com diferentes orientações encontram-se distribuídos numa matriz polimérica, cujo perfil não está relacionado com o da morfologia da amostra.
- O resultado obtido para um varrimento realizado na direcção das cadeias é idêntico ao realizado na direcção perpendicular a estas.
- Depois de as amostras terem sido polarizadas, a orientação dos momentos dipolares alterou significativamente a distribuição dos seus domínios.
- A resposta piezoelétrica microscópica do polímero permite inferir com determinados supostos a distribuição das zonas amorfas e cristalinas do material através da determinação da área das zonas escuras (polarizado positivamente) e claras (polarizado negativamente) bem como das zonas cinzentas.

## 8.1 Objectivos realizados

Para o estudo da relação entre a resposta piezoelétrica macro- e microscópica do PVDF investigou-se a variação da morfologia topográfica e a resposta dos domínios piezoelétricos do  $\beta$ -PVDF através da utilização da microscopia de força atómica no modo de resposta piezoelétrica. O efeito da polarização nestas amostras foi estudado, e em particular a distribuição dos domínios electroactivos e a sua actividade piezoelétrica local. As diferenças na morfologia topográfica e de domínios foram relacionadas com a variação que ocorreu nas respostas dieléctricas e piezoelétricas macroscópicas do material.

## 8.2 Limitações & trabalho futuro

Esta dissertação de mestrado é um trabalho que visa o estudo e a caracterização das propriedades piezoelétricas do PVDF. No decorrer deste trabalho ficou por investigar e desenvolver vários aspectos, relacionados com cada uma das técnicas utilizadas, e que serão interessantes estudá-los para obter uma melhor compreensão das propriedades destes materiais.

Resposta piezoelétrica:

- Montagem de um novo sistema interferométrico capaz de medir os coeficientes piezoelétricos  $d_{33}$  numa gama de frequências mais abrangente (de alguns Hz até aos MHz) utilizando para isso um amplificador *Lock-in*, e substituir as partes mecânicas envolvidas neste sistema, bem como outras eventuais modificações que sejam necessárias fazer.
- Isolar o interferómetro de forma a evitar a passagem de fluxos de ar no sistema e desenvolver um modo de estabilização térmica para o laser.
- Criar um processo de automatização para a medição e representação dos ciclos de histerese, de borboleta e dos coeficientes de electrostricção.

#### Microscopia de Varrimento de Sensor:

- Estudar a influência das zonas amorfas na resposta piezoelétrica, analisar o interior das esferulites bem como as zonas de interface nas fases cristalinas e amorfas, que segundo I. L. Guy e Z. Zheng [60], poderão também contribuir com uma boa parte para a resposta piezoelétrica do material. Este estudo teve já início um pouco antes de esta Tese ter sido acabada, pelo que ainda falta analisar os resultados e obter conclusões.
- Utilização de outros modos do SPM de forma a facilitar a correlação entre os dados obtidos e a resposta piezoelétrica do polímero, tais como a Microscopia de Força Lateral (*Lateral Force Microscopy* – LFM) que permite obter uma imagem de contraste dada pela fricção originada entre a ponta e os diferentes tipos de materiais existentes na amostra, a Nanoindentação que permite determinar os módulo de Young bem como os níveis de adesão do material, ou até mesmo a obtenção de imagens de fase que proporcionam maior detalhe em certos aspectos da imagem. Estas últimas são obtidas através do modo intermitente.

### 8.3 Apreciação final

O desenvolvimento deste trabalho foi bastante enriquecedor, particularmente a nível científico, pois a partir da pesquisa e análise realizada nesta dissertação originou a escrita de três artigos científicos, intitulados “*Relationship between the microstructure and the microscopic piezoelectric response of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of poly(vinylidene fluoride)*”, “*Microscopic piezoelectric response of  $\beta$ -PVDF*” e “*Photodegradation studies of poly(vinylidene fluoride)*”, bem como várias apresentações orais e em poster realizadas em diferentes Conferências.



## 9 Bibliografia

---

- [1]. H. S. Nalwa, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. Vol. C13 nº 4 (1991), p. 341.
- [2]. E. M. Ueno, R. Jr. Gregório. *Journal of Materials Science*. Vol. 34 (1999), p. 4489.
- [3]. J. Lovinger. *Developments in Crystalline Polymers*. D. C. Basset, London, 1982.
- [4]. M. Cestari, R. Jr. Gregório, *Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 32 (1994), p. 859.
- [5]. Zeus (2008) *Chemical Resistance of Fluoropolymers* [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: [http://www.zeusinc.com/newsletter/chemical\\_resistance.asp](http://www.zeusinc.com/newsletter/chemical_resistance.asp)).
- [6]. R. C. Capitão, R. Jr. Gregório, *Journal of Materials Science*. Vol. 35 (2000), p. 299.
- [7]. G. T. Davies, M. G. Broadhurst, J. E. Mckinney, R. E. Collins, *Journal of Applied Physics*. Vol. 49 nº 10 (1978), p. 4992.
- [8]. J. C. C. SINÉZIO. Tese de Doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1990.
- [9]. L. H. Sperling, *Introduction to Polymer Science*. John Wiley & Sons, 1986.
- [10]. X. Huang, L. Tyan, X. Z. Tang, *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 92 (2004), p. 3839.
- [11]. K. Gupta, *Ferroelectrics*. Vol. 3 (1981), p. 75.
- [12]. H. M. G. Correia, M. M. D. Ramos, S. Lanceros-Mendéz, *Computational Materials Science*. Vol. 33 (2005), p. 230.
- [13]. K Nagata, K. Matsushige, S. Imada, T. Takemura, *Polymer*. Vol. 21 (1980), p. 1391.
- [14]. H. Kawai, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 8, Issue 7, (1969),

pp. 975.

- [15]. Standards Committee of the IEEE Ultrasonics, ferroelectrics, and frequency Control Society (2002). *IEEE standard Definitions of terms Associated with Ferroelectrics and Related Materials*. New York.
- [16]. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee and G. R. Crane: *Appl. Phys. Lett.* 18, (1971), 203-205.
- [17]. K. Nakamura and Y. Wada: *J. Polym. Sci. A-2*, 9, (1971), 161.
- [18]. H. F. Castro, S. Lanceros-Mendez, and J. G. Rocha. *Materials Science Forum*, Vols. 514-516 (2006), p.202-206.
- [19]. P. Buchman, *Ferroelectrics*. 5, (1973), 39-43.
- [20]. T. Furukawa, “Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers”, *Phase Transition* 18, (1989), 143-211.
- [21]. Wang, T.T., J.M. Herbert and A.M. Glass, (Ed.), *The Applications of Ferroelectric Polymers*, Chapman and Hall, New York (1988).
- [22]. T. Furukawa, M. Date and G. E. Johnson. *J. Appl. Phys.* 54, (1983), 1540.
- [23]. D.J. Jones, S.E. Prasad and J.B. Wallace. Switzerland: *Trans tech Publications*. Vol.122-124 (1996), pp 71-144.
- [24]. Q. Zhang, C. Huang and F. Xia. *Electric EAP*. NASA Langley Research Center, Chapter 4.
- [25]. W. Ma and L. Cross. *Journal of physics: Condensed matter*. Institute of Physics publishing. Vol. 17 (2005), p. 1011-1018.
- [26]. N.Setter. *Piezoelectric Materials in Devices*. Lausanne, Switzerland: Swiss federal Institute of Technology, 2002.
- [27]. Bauer, US Patent Office – Method of Polarizing at Least One Large Area of Ferroelectric Material – Patent number 5.700.359, (1997).
- [28]. S. Fedosov, J. A. Giacometti, M. M. Costa, *Brazilian Journal of Physics* Vol. 22 n° 2 (1999), p. 269.
- [29]. J. Giacometti, S. Fedosov, M. Costa. *Brazilian Journal of Physics*. Vol. 29 n°2 (1999).
- [30]. P. V. Nikolai, P. M. Brioso, J. P. Cruz, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 76 (2005), 085101.
- [31]. Q. M. Zhang, W. Y. Pan, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* Vol. 63 n°8 (1988), p. 2492.

- [32]. C. M. Lueng, H. L. W. Chan, C. Surya, W. K. Fong, C. L. Choy, P. Chow, and M. Rosamond, *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 254 (1999), p. 123.
- [33]. F. L. Pedrotti, S. J. Pedrotti. *Introduction to Optics* - second edition, Prentice-Hall International Editions, 1996.
- [34]. S. Lanceros-Méndez (2008). *Piezo and Pyroelectric Materials - Introdução* [Online] Consultado a 20 de Março de 2008, (url: <http://www.arauto.uminho.pt/pessoas/lanceros/ProjectoPiezo/piezop.html>).
- [35]. Kuvatov (2005). *Polungs- und Biegeverhalten von Ba(Ti,Sn)O<sub>3</sub>-Keramiken mit einem Funktionsgradienten*. Halle: PhD dissertation. [Online] Consultado a 21 de Março de 2008 (url: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/05/05H077/prom.pdf>).
- [36]. National Physical Laboratory (2007). J. Marshall and S. Dunn, PFM – An overview [Online] Consultado em 26 de Fevereiro de 2007 (url: [http://www.oldsite.npl.co.uk/materials/functional/pdf/pfm\\_overview.pdf](http://www.oldsite.npl.co.uk/materials/functional/pdf/pfm_overview.pdf)).
- [37]. UNICAMP – DSIF (2006). [Online] Consultado a 27 de Setembro de 2007 (url: [http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM\\_AFM.pdf](http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf)).
- [38]. UWEB – Atomic Force (2008). [Online] Consultado em 20 de Março de 2008 (url: <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/SPM.pdf>).
- [39]. Universidade do Minho – Arauto – José Borges de Almeida (2008). [Online] Consultado a 10 de Outubro de 2007 (url: <http://www.arauto.uminho.pt/pessoas/bda/publications/spm.pdf>).
- [40]. Pacific Nanotechnology – An introduction to Atomic Force Microscopy Modes (2007). [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: [http://www.pacificnano.com/afm-modes\\_single.html](http://www.pacificnano.com/afm-modes_single.html)).
- [41]. CALTECH (2008). A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: <http://www.mechmat.caltech.edu/~kaushik/park/contents.htm>).
- [42]. S. V. Kalinin and D. A. Bonnell. *J. Mater. Res.* Vol. 17, No. 5, (2002), p. 936-939.
- [43]. A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumato. *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 19, (1998), p. 49-83.

- [44]. K. Franke, H. Hülz, M. Weihnacht, W. Hassler, J. Besold. Nanocale investigations of polarization in thin ferroelectric films by means of scanning force microscopy. *Ferroelectrics*: (1995): Vol. 172 pages 397-404
- [45]. S. Dunn, C. P. Shaw, Z. Huang and R. W. Whatmore. *Nanotechnology*, 13, (2002), p. 456-459.
- [46]. A. Gruverman, O. Auciello, R. Ramesh and H. Tokumoto. *Nanotechnology*, Issue 8, (1997), p. 38-43.
- [47]. M. Abplanalp and P. Gunter. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, (1998), p. 423-426.
- [48]. A. Roelofs, U. Boettger, R. Waser, F. Schlapof, S. Trogisch and L. M. Eng. *Applied Physics Letters*, Vol. 77, Issue 21, (2000), p. 3444- 3446.
- [49]. Mellesgriot (2008) *Piezoelectric Drives* [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: [http://www.mellesgriot.com/pdf/CatalogX/X\\_26\\_13-16.pdf](http://www.mellesgriot.com/pdf/CatalogX/X_26_13-16.pdf)).
- [50]. G. Zavala, J. H. Fendler and S. Trolier-McKinstry. *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, Issue 11, (1997), p. 7480-7491.
- [51]. V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello and R. Ramesh. *Nature Materials*, Vol. 2, (2003), p. 43-47.
- [52]. OpenLearn (2008) *Physical Vapour Deposition*. [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: <http://openlearn.open.ac.uk>).
- [53]. Y. Xu (1991). *Ferroelectrics Materials and Their Applications*. North-Holland: Elsevier Science Publishers.
- [54]. N. Setter (2002). *Piezoelectric Materials in Devices*. Lausanne, Switzerland: Swiss federal Institute of Technology.
- [55]. I. Mayergoyz and G. Bertotti (Eds.), *The Science of Hysteresis*, Volume 3; Chapter. 4, Elsevier (2005)
- [56]. Nanotec (2008) *WSxM Program*. [Online] Consultado a 20 de Março de 2008 (url: [http://www.nanotec.es/wsxm\\_download.html](http://www.nanotec.es/wsxm_download.html)).
- [57]. V. Sencadas, S. Lanceros-Mendéz, A. S. Pouzada and R. Gregório Jr. *Materials Science Forum*, Vols 514-516 (2006), p. 872-876.

- [58]. V. Sencadas, V. M. Moreira, S. Lanceros-Mendéz, A. S. Pouzada and R. G. Gregório.  *$\alpha$  - to -  $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch.* (2005).
- [59]. M. C. Branciforti, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendéz, R. Gregório., Jr., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, (2007), 2793–2801.
- [60]. L. Guy e Z. Zheng. “*Piezoelectric Proprieties in Sub-micron Ferroelectric Polymer Films*” (2002).