

SEL
14/06/00



IWS'2000

Sexto Workshop IBERCHIP

16 a 18 de Março de 2000

LOCAIS:

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
Av. Paulista 1.439, 6º andar, São Paulo-SP, Brasil

ParkPlaza Hotel
Al. Lorena 360, São Paulo-SP, Brasil

ORGANIZAÇÃO LOCAL:

Fundação Centro Tecnológico para Informática - CTI, Campinas, Brasil

ORGANISMOS FINANCIADORES:

Proyecto IBERCHIP (INCO-UE), DGIII, Industry (Unión Europea),
Subprograma IX: Microelectrónica del CYTED.

APOIO:

HITECH



P26	"LCD drivers y controladores".....	533
	Guillermo Burenits CITEVINTI - Argentina	
P27	"Estudo da condutividade elétrica do álcool polivinílico".....	534
	Marcos R. Costa*, Ruy A. C. Altafim, Alaida P. Mammana, Marcos A. Schreiner e Maria H. Comerlato Departamento de Engenharia Elétrica da USP, Fundação CTI - Brasil	
P28	"Estudio comparativo de la implementación de un sistema de control de un edificio inteligente basado en microcontroladores y en el uso del lenguaje VHDL".....	543
	Henry Yalan P. , Juan Tisza Contreras, Ismael A. Ochoa Jimenez, Luis A. Díaz Arbaiza Grupo de Microelectronica de la Universidad Nacional de Ingeniería - Perú	
P29	"Implementações de filtros adaptativos para cancelamento de eco".....	551
	Gaspar Stëmmer, Luciano Agostini, Tatiane Campos, Altamiro Suzim, Luigi Carro Departamento de Engenharia Elétrica, UFRGS – Brasil.	
P30	"Análisis, control y modelaje de LCDs fabricación brasilera tecnología de LCDs latinoamericana".....	560
	Antonio Garcia Rozo, Juan Carlos Bonórquez, Carlos Eduardo Sánchez Universidad de Los Andes - Colômbia	
P31	"Estudo de Cores a Partir da arquitetura parte operativa 2901".....	563
	Altamiro Susin, Luigi Carro, Debora Bertasi, Flávio Zimmermann, Luciano Agostini, Roberto Pacheco UFRGS - Brasil	
P32	"Adecuación de un ambiente autónomo para una persona con limitaciones físicas".....	573
	Fredy Segura, Guillermo Barreiro, Jorge Bohórquez CMUA – Bogotá, Colômbia	
P33	"Autocorrelacionador digital de 64 Canales".....	585
	Eugenio Duque Pérez Universidad de Antioquia - Colômbia	
P34	"Sistema de seguridad basado en una FPGA".....	591
	Rubén Darío Echavarría Cifuentes, José Fernando Bolívar Noreña, Isabel Cristina Acevedo Zapata, Javier Higuita López Universidad de Antioquia – Medellín, Colômbia	
P35	"Urna eletrônica reconfigurável".....	599
	Fábio Teixeira Trindade , Ricardo Pazzuol Jacobi TSE e UNB – Brasília, Brasil	
P36	"Unidad Aritmético- Lógica de Cuatro Bits Autoverificable".....	608
	Carlos Cajas Marqués, Gabriela Marcelo Peretti, Eduardo Romero U. Nacional de Córdoba, U. Tecnológica Nacional – Argentina	
P37	"Programador horário digital".....	614
	Cristiane Garcia Langner, João Adalberto Pereira PUC-PR LACTEC - Brasil	
P38	"Efeito da competição de ancoramento sobre a orientação dos cristais líquidos nemáticos termotrópicos".....	623
	J. J. Bonvent IU. de Mogi das Cruzes	

Estudo da Condutividade Elétrica do Álcool Polivinílico

Marcos R. Costa*, Ruy A. C. Altafim,

C837e

Departamento de Engenharia Elétrica – Escola de Engenharia de S. Carlos – USP
marcosrc@flash.sel.eesc.sc.usp.br

Alaide P. Mammana, Marcos A. Schreiner e Maria H. Comerlato

Instituto de Microeletrônica – Centro Tecnológico para Informática

Resumo

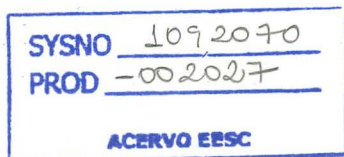
Estudou-se a condutividade elétrica complexa $\sigma^*(\omega, T)$ do álcool polivinílico (PVA Pró-Análise da Carlo Erba) em células especialmente confeccionadas, na faixa de frequências de 1 Hz a 10^5 Hz e temperaturas entre 10°C e 50°C.

A condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ mostrou-se fortemente dependente da frequência, obedecendo a relação " $\sigma^*(\omega) \propto \omega^s$ ", com o expoente "s" situando-se próximo de 0.95, na temperatura de 25°C. Observou-se também que a condutividade em baixas frequências σ'_{∞} cresce com a temperatura, enquanto que a condutividade em frequências altas σ'_{3c} torna-se menos dependente da temperatura conforme aumenta a frequência.

Por sua vez, a frequência do pico de perdas dielétricas (f_p) cresce com a elevação da temperatura, tendo-se determinado que a energia de ativação para este processo é da ordem de 0.93eV.

Pela análise, atribui-se que a condutividade observada tem origem na movimentação de partículas carregadas e ativadas termicamente por "hopping", estabelecendo-se uma equação que prevê uma dependência universal da condutividade com a frequência.

* Bolsista de doutorado da FAPESP



1. Introdução

Em mostradores de informação a cristais líquidos nemáticos empregam-se camadas especialmente tratadas para propiciar o ancoramento das moléculas do cristal segundo direções bem determinadas. Essas camadas são geralmente compostas por polímeros sendo os mais utilizados as poliimidas e o álcool polivinílico (PVA). Como essas camadas poliméricas compõem a célula do mostrador, estando em contato direto com o cristal líquido, suas propriedades dielétricas têm influência no comportamento elétrico e ótico do dispositivo. Particularmente a condutividade elétrica é a propriedade mais importante a se conhecer, uma vez que, em níveis elevados, pode produzir instabilidades eletro-ópticas e mesmo processos degenerativos que podem comprometer a qualidade dos dispositivos ao longo do tempo [1,2,3,4,5].

Os displays de cristal líquido confeccionados no IM/CTI empregam álcool polivinílico como material para o ancoramento molecular. O PVA é um polímero amorfo quando não estirado. Quando cristalino, seu grau de cristalinidade depende fortemente da estrutura e da história prévia do material. Suas propriedades dependem de sua massa molecular e de seu conteúdo residual de grupos acetil (grau de hidrólise), razão porque seus processos de produção são otimizados visando um controle preciso dessas duas características.

Neste trabalho estudou-se o comportamento da condutividade elétrica complexa do álcool polivinílico (PVA Pró-Análise da Carlo Erba) em células especialmente confeccionadas para as medidas, na faixa de frequências de 1 Hz a 10^5 Hz e temperaturas entre 10°C e 50 °C, propondo-se um modelo para explicar o comportamento observado.

2. Técnicas Experimentais

O estudo do álcool polivinílico (PVA) foi realizado em células especialmente confeccionadas com substratos de vidro sódio cálcico de 1 mm, recobertos com eletrodos circulares de cobre (Cu) de $0,78\text{cm}^2$ de área e preenchidas com uma camada de PVA de 200µm de espessura. Os eletrodos de cobre foram depositados

pela técnica de pulverização catódica, aplicando-se contatos externos para a medida da capacitância.

A condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ foi obtida através da medida da impedância das células, na faixa de frequências de 1Hz a 100kHz a 25°C, utilizando-se uma ponte Solartron SI1260. A correção dos efeitos de borda nos capacitores das células foi feita através de um método empírico que apresenta erros residuais menores que 1,1% [6]. A tensão utilizada foi de 50mV_{rms}.

Uma análise térmica entre 20 a 50±1°C foi realizada e neste caso as medidas foram efetuadas com uma ponte HP 4284A.

3. Resultados e discussão

3.1 Análise em frequências

A figura 1 mostra o comportamento da condutividade complexa ($\sigma'(\omega)-j\sigma''(\omega)$) do PVA, em que a parte real da condutividade $\sigma'(\omega)$ é dada por:

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e $\epsilon''(\omega)$ é o fator de perdas dielétricas do material. As medidas foram efetuadas com a ponte de impedância Solartron-SI1260, na faixa de frequências entre 1 e 100 kHz.

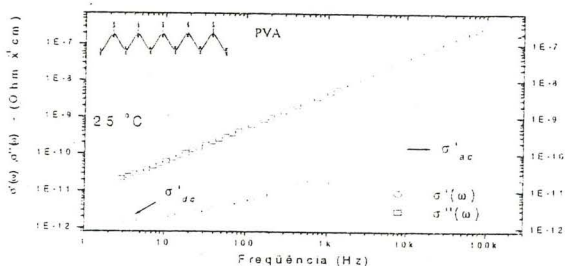


Figura 1. Condutividade complexa ($\sigma^* = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega)$) do PVA em função da frequência. A estrutura química do PVA é ilustrada no alto à esquerda.

Observa-se que a parte real da condutividade $\sigma'(\omega)$ tende a um comportamento independente da frequência na região de baixas frequências, σ'_{dc} , enquanto que na região de altas frequências $\sigma'(\omega)$ apresenta um crescimento exponencial com a frequência (σ'_{ac}),

O comportamento observado parece indicar que na região de baixas frequências o campo elétrico externo força o deslocamento dos portadores de cargas por longas distâncias "r" no material, comparativamente às separações entre os sítios vizinhos " ξ " da rede. Estes grandes deslocamentos dos portadores de cargas levam a um aumento nas perdas dielétricas $\epsilon''(\omega)$ no material, inversamente proporcional à frequência aplicada (ω^{-1}); isto é, quanto menor a frequência, maiores as distâncias percorridas e maiores as perdas dielétricas no interior do material. Este aumento das perdas com (ω^{-1}) implica na condutividade elétrica independente da frequência aplicada, ou seja, numa condutividade dc, σ'_{dc} .

Quando a frequência é aumentada, a distância percorrida pelos portadores de cargas "r" se tornará cada vez menor e, conseqüentemente, as perdas dielétricas no material serão gradativamente reduzidas. Quando o deslocamento dos portadores de cargas "r" tornar-se bem menor que a distância entre os sítios vizinhos da rede " ξ ", ou seja, quando a condição " $r \ll \xi$ " for satisfeita, as perdas dielétricas serão praticamente independentes da frequência aplicada e a parte real da condutividade $\sigma'(\omega)$ tornar-se-á dependente da frequência aplicada, seguindo uma lei de potência $\sigma'(\omega) \propto \omega^3$.

Esse comportamento parece condizente com um mecanismo em que partículas carregadas movimentam-se ativadas termicamente, por "hopping".

O comportamento de "hopping" foi primeiramente observado por Pollak and Geballe em 1961 [7] e tem sido encontrado em uma ampla variedade de sólidos desordenados não metálicos. As classes de sólidos investigadas incluem semicondutores amorfos [8 -10], vidros de condutividade iônica [11-14], polímeros de condutividade iônica e eletrônica [15] e semicondutores orgânicos [16]. Mesmo líquidos altamente viscosos têm uma condutividade iônica ac considerada como típica de sólidos desordenados [17].

Para o mecanismo de "hopping", o expoente 's' é normalmente próximo de 0.8 [18], mas valores entre 0.5 e 1.0 têm sido reportados [7,8]. O aumento da condutividade é observado até a frequência de fónons da rede (tipicamente 10^{12} Hz).

A condutividade de "hopping" típica de sólidos desordenados pode ser representado pela equação na forma complexa [17]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \frac{j\omega\tau}{\ln(1 + j\omega\tau)} \right] \quad (2)$$

onde σ_{dc} é a condutividade dc e τ , a constante de tempo.

Separando a parte real e a imaginária da equação 2, tem-se:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \frac{\arctan(\omega\tau)\omega\tau}{\{\ln[1 + (\omega\tau)^2]\}^2 + [\arctan(\omega\tau)]^2} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{dc} \left[\frac{\ln[1 + (\omega\tau)^2]^{-1} \omega\tau}{\{\ln[1 + (\omega\tau)^2]\}^2 + [\arctan(\omega\tau)]^2} \right] \dots\dots\dots(4)$$

Este modelo prediz uma dependência universal da condutividade com a frequência, fundamentalmente independente da composição química e da temperatura [19]. Um ajuste das equações 3 e 4 com o gráfico da figura 1, é apresentado na figura 2.

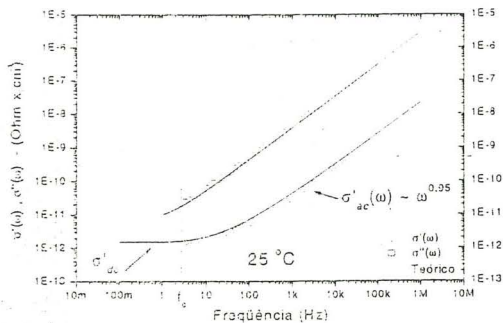


Figura 2. Ajuste da condutividade complexa ($\sigma^*(\omega)$) para o PVA adotando-se o modelo de "hopping" (equações. 2 e 3).

O gráfico da figura 2 confirma que o comportamento da condutividade complexa da camada de PVA é típico de "hopping" descrito pela equação 2. O aumento da condutividade σ'_{ac} ocorre segundo um expoente 's' de 0.95 a 25°C. O impulso da condutividade σ'_{ac} , para a condutividade σ'_{ac} em baixas frequências acontece em torno da frequência do pico de perdas (f_p), que é a menor frequência de salto efetiva do sistema, correspondendo ao menor tempo de espera para um sítio da rede.

A relação entre a condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ e a permissividade complexa $\epsilon^*(\omega)$ é dada de forma geral pela equação:

$$\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega)}{j\omega} \quad (5)$$

A figura 3 mostra o gráfico da permissividade complexa experimental do PVA e do ajuste através das equações 2 e 5.

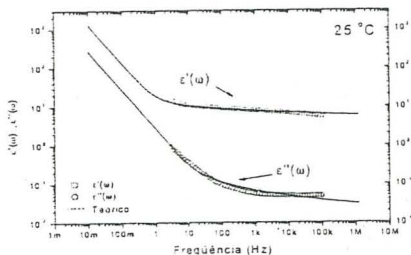


Figura 3. Ajuste da permissividade complexa ($\epsilon^*(\omega)$) para o PVA pelo modelo de "hopping"

3.2 Análise térmica

O experimento acima ainda não é conclusivo para se identificar o mecanismo de hopping no PVA, isto porque outros mecanismos podem apresentar um comportamento similar com respeito as suas propriedades AC. Porém, mecanismos de "hopping" possuem uma condutividade real não somente dependente da frequência, como também da temperatura $\sigma'(\omega, T)$.

Na condução de "hopping" a parte real da condutividade σ'_{dc} apresenta uma forte dependência com a temperatura (normalmente Arrhenius), enquanto que σ'_{ac} depende bem menos da temperatura. Apesar de estudado há anos para uma grande quantidade de sólidos diferentes [7,11], este comportamento uniforme de $\sigma(\omega, T)$ ainda não é totalmente reconhecido [17]. O fato dos sólidos com condutividade iônica e eletrônica apresentarem comportamento similar é bastante surpreendente. Isto porque a condutividade iônica é um clássico processo de ativação térmica, enquanto que a condutividade de "hopping" eletrônica envolve o processo de tunelamento quântico.

A explicação é que a variação aleatória da energia de ativação para o salto dos ions produzirá exatamente a mesma distribuição com a frequência que no caso da condutividade eletrônica, e conseqüentemente, a mesma condutividade $\sigma(\omega)$ [17].

A dependência da condutividade real do PVA com a temperatura é apresentada na figura 4.

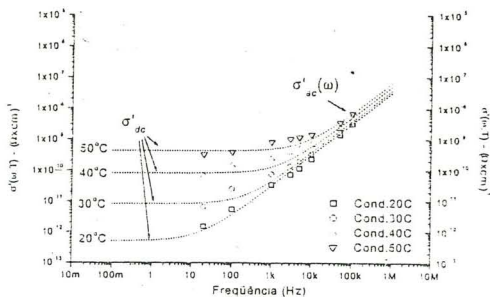


Figura 4. Dependência e ajuste da condutividade $\sigma(\omega)$ com as equações (3) e (4) para temperaturas entre 20°C e 50°C.

A análise térmica da figura 4 é um forte indicativo de que o PVA tem um comportamento típico de um sólido desordenado, seguindo o mecanismo de condução de "hopping", em que a condutividade DC cresce com a elevação da temperatura e a condutividade AC se torna tanto menos dependente da temperatura quanto maior é a frequência aplicada. A frequência característica na qual ocorre o impulso da condutividade DC para a AC, ou seja, a frequência do pico de perdas dielétricas (f_p), aumenta com a elevação da temperatura. O aumento da f_p com a temperatura pode ser expresso por $f_p \sim e^{-E_a/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em $^{\circ}K$, e E_a é a energia de ativação. O gráfico da figura 5 apresenta a variação da f_p com a temperatura, bem como uma estimativa da energia de ativação.

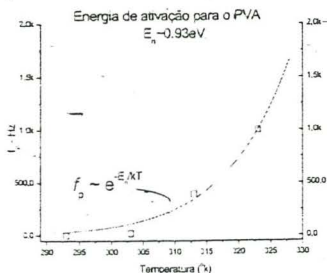


Figura 5. Transição da condutividade σ_{dc} para a condutividade σ_{ac} do PVA e estimativa da energia de ativação (E_a).

4. Conclusão

O álcool polivinílico (PVA- Carlo Erba Ltda), utilizado no ancoramento molecular em mostradores de cristais líquidos nemáticos, foi estudado analisando-se o comportamento de sua condutividade complexa $\sigma^*(\omega, T)$ na faixa de frequências de 1 Hz a 10^5 Hz e de temperaturas entre $10^{\circ}C$ e $50^{\circ}C$, podendo-se verificar que apresenta um comportamento típico de sólido desordenado em que o mecanismo de condução é do tipo "hopping".

A condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ mostrou-se fortemente dependente da frequência seguindo uma lei de potência dada por $\sigma^*(\omega) \propto \omega^s$, onde o expoente "s" foi determinado como sendo de 0.95 a 25°C.

A condutividade σ'_{ac} aumenta com a elevação da temperatura enquanto que a condutividade σ''_{ac} mostrou se menos dependente da temperatura quanto maior a frequência aplicada.

A energia de ativação para o processo da condução de "hopping" σ'_{ac} foi determinada como sendo de 0.93 eV.

6. Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) por permitir realizar as medidas com a ponte Solartron e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

7. Referências

1. MURAKAMI, S. and NAITO, H.; *Jon. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 2222, 1997
2. COFFEY, W.T.; CROTHERS, D.S.F.; KALMYKOV, YU. P. and WALDRON, J.T.; *Physica A*, vol. 213, pp. 551, 1995
3. MADA, H. and NISHIKAWA, A.; *Jon. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. L1009, 1993
4. JACOB, T.; KLEMENT, D.; SCHULER, B.; TARUMI, K. and SAWADA, A.; *Displays and Vacuum Electronics*, ITG Conference, Germany, April-29-30, 1998
5. JADZYN J. and CZECHOWSKI, G.; *Liquid Crystals*, vol. 36, pp. 453, 1999
6. MOTT N. F. and DAVIS E. A.; *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1979.
7. POLLAK M. and GEBALLE T.H.; *Phys. Stat. Rev.*, vol. 122, pp. 1742, n.6, 1961.
8. JONSCHER, A. K.; "The universal dielectric response", *Nature* 287, pp. 673, 1977
9. LONG, A. R.; *Adv. Phys.*, vol. 31, n.5, pp. 553-637, 1982.
10. ELLIOTT S. R.; *Adv. Phys.*, vol. 36, pp. 135-218, 1987.
11. OWEN, A.E.; in *Progress in Ceramic Science*, edited by J. E. Burke, Macmillan, New York, vol. 3, pp. 77, 1963.
12. RAVAINÉ D. and SOUQUET J. L.; in *Solid Electrolytes*, edited by P. Hagenmuller and W. Van Gool, New York, pp. 277, 1978.
13. TOMOZAWA M.; in *Treatise on Materials Science*, edited by P. M. Tomozawa, New York, vol. 12, pp. 283, 1977.
14. INGRAM M. D.; *Phys. Chem. Glasses*, vol. 28, pp. 215, 1987.
15. VINCENT C. A.; *Prog. Solid State Chem.*, vol. 17, pp. 145, 1987.
16. CAREEM M. A. and JONSCHER A.; *Philos.* 1489, 1977.
17. DYRE, J. C.; *J. Appl. Phys.*, vol. 64 (5), pp. 2456, 1988.
18. ANDERSON, J.C.; "Dielectriques" DUNOD, Paris, 1966.
19. DYRE, J.C.; vol. 47, n.14, pp. 9128, 1993.