



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE DISPOSITIVOS PIEZOELÉCTRICOS
DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO MODIFICADO CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO PARA
APLICACIONES EN TECNOLOGÍA MEMS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ERIKA LOA FERREGRINO

DIRIGIDA POR

Dra. MA CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2011.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE DISPOSITIVOS PIEZOELECTRICOS
DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO MODIFICADO CON
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO PARA
APLICACIONES EN TECNOLOGÍA MEMS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ERIKA LOA FERREGRINO

DIRIGIDA POR

Dra. MA CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

SINODALES

Dr. MA CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA _____
DIRECTOR EXTERNO

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ _____
DIRECTOR INTERNO

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNANDEZ _____
SINODAL

Q. M. ALEJANDRO ESQUIVEL ESTRADA _____
SINODAL

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de este trabajo, fue de suma importancia el apoyo de diversas personas sin las cuales no hubiese podido concluir el mismo, por lo cual no me queda más que agradecerles.

A mis padres, Celso Loa Trejo y Ma. Consuelo Feregrino Cuellar, a mis sobrinos y hermanos, por su apoyo, su confianza y por ser pieza clave en mi desarrollo como ser humano y motivación para salir adelante.

A mi asesora, Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena del CFATA-UNAM, por darme la oportunidad de trabajar con ella y brindarme sus conocimientos y su apoyo durante todo el proceso de construcción de este trabajo ayudándome a crecer de manera intelectual y como persona.

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses del CFATA-UNAM, por Co-dirigir este trabajo de tesis.

Al Dr. Domingo Rangel del CFATA-UNAM por el apoyo técnico durante la realización de las pruebas piezoeléctricas, y el diseño .

A la M. Carmen Vázquez y al Ing. Gerardo Fonseca del CFATA-UNAM, por el apoyo incondicional durante las pruebas mecánicas.

A la Dra. Genoveva Hernández, del CFATA-UNAM por la caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR).

A la Dra. Marina Vega (CGEO-UNAM), por la caracterización por difracción de rayos X.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, que me acogió durante mi formación profesional.

A la Dra., Patricia Altuzar del CIE-UNAM, por los termogramas obtenidos mediante Termogravimetría (TGA).

A Alicia del Real del CFATA-UNAM, por las imágenes de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

Al Proyecto PAPIIT-DGAPA IN115609 y IACOD-DGAPA (IA102611) por el financiamiento otorgado.

A mis amigos, por su apoyo y colaboración durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Efecto Piezoeléctrico	3
II.2. Materiales piezoeléctricos cerámicos	6
II.3. Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)	10
II.4. Sistemas Micro Electro Mecánicos (MEMS)	14
III. HIPÓTESIS	16
IV. OBJETIVOS	17
IV.1. General	17
IV.2. Específicos	17
V. METODOLOGÍA	18
V.1. Materiales	18
V.1.1. Material	18
V.1.2. Reactivos	18
V.2. Método	18
V.2.1. Preparación de membranas de PVDF	18
V.2.2. Preparación de membranas de PVDF con nanopartículas de SiO ₂	19
V.2.3. Preparación de membranas de PVDF/SiO ₂ /PANI	20
V.2.4. Caracterización por espectroscopia Infrarroja	21
V.2.5. Caracterización por difracción de Rayos X	22
V.2.6. Caracterización por Microscopía de Barrido Electrónico	24
V.2.7. Caracterización por Análisis Termogravimétrico	25
V.2.8. Elaboración de los dispositivos piezoeléctricos	26
V.2.9. Evaluación de la piezoelectricidad	26
V.2.10 Evaluación de la estabilidad térmica de los dispositivos piezoeléctricos	27

VI. RESULTADOS	29
VI.1. Determinación de la fase cristalina β en las membranas de PVDF por espectroscopia infrarrojo de rayos X	29
VI.2. Influencia de la concentración del SiO_2 en las propiedades físicas de las membranas de PVDF	35
VI.2.1. Determinación de la presencia de PANI, por espectroscopia infrarroja y Rayos X, en las membranas compuestas de PVDF/ SiO_2 /PANI	40
VI.3. Efecto del SiO_2 y de la Polianilina en las propiedades morfológicas, estructurales y térmicas de las membranas de PVDF	42
VI.3.1. Resultados de la evaluación piezoeléctrica de los dispositivos.	48
VI.4. Efecto de la temperatura en la piezoelectricidad de los dispositivos	55
VII. CONCLUSIONES	58
VIII. BIBLIOGRAFÍA	60

INDICE CUADROS

Cuadro		Página
1	Identificación de las muestras	20
2	Bandas Infrarrojo. Grupos funcionales y asignación de bandas de las fases cristalinas de PVDF reportadas en literatura	30
3	Espesor laminar L , y distancia interplanar d , de las membranas de PVDF/SiO ₂ correspondientes a las membranas con diferentes concentraciones de SiO ₂	39
4	Valores de L , d y de las bandas IR PANI/SiO ₂ /PANI.	42
5	Porcentaje en masa de los componentes de las membranas	47

INDICE FIGURAS

Figura		Página
1	Al aplicar una tensión mecánica cambia el centro de gravedad, produciendo un momento bipolar	3
2	Efecto piezoeléctrico en un cristal de cuarzo. Vista en el eje "z" (a); fuerza de compresión en el cristal (b); estiramiento del cristal a lo largo del eje "x" (c)	4
3	El sensor piezoeléctrico es formado por la colocación de electrodos en el material cristalino polarizado	5
4	Esquema de la celda de PZT (Titanato Circonato de Plomo) con simetría tetragonal asimétrica	7
5	Polarizado térmico de un material piezoeléctrico	9
6	Estructura del Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)	11
7	Fases cristalinas del PVDF: fase β (a), fase α , (b) fase γ , (c y d)	12
8	Representación esquemática de (a) compuesto híbrido PANI-BaTiO ₃ -PVDF; (b) circuito equivalente al mismo	14
9	Fotografía de una estructura MEMS (a); Fotografía de un circuito micro maquinado (b)	15
10	Proceso de obtención de la membrana. (a) molde (b) deposición del polímero por la técnica de goteo (c) secado del molde (d) membrana obtenida	19
11	Pasos para preparar las membranas de PVDF/SiO ₂	20
12	Técnica de Reflectancia Total Atenuada	22
13	Diagrama que muestra la evaluación piezoeléctrica de los dispositivos de PVDF/SiO ₂	26
14	Diagrama que muestra el aparato de evaluación de la estabilidad térmica de los dispositivos pezoeléctricos	27
15	Espectros IR del PVDF en polvo, y en película	32
16	Patrones de difracción de Rayos-X del PVDF en polvo y en película	34
17	Fotografías de membranas de PVDF con SiO ₂	35
18	Espectro IR de membranas de PVDF con SiO ₂	37

19	Patrones de difracción de membranas de PVDF con SiO ₂	38
20	Esquema de cristalización del PVDF	39
21	Espectro de Infrarrojo de PVDF/SiO ₂ /PANI	40
22	Patrones de difracción del PVDF/SiO ₂ /PANI	41
23	Micrografías SEM de la superficie de las membranas de PVDF y PVDF/SiO ₂ /PANI	44
24	Micrografía SEM de la sección transversal de las membranas de PVDF y PVDF/SiO ₂ /PANI	45
25	Termogramas de las membranas PVDF, PVDF/SiO ₂ /PANI	46
26	Curvas de potencial en función de la carga aplicada	49
27	Potencial de salida en función de la carga del PVDF con diferentes concentraciones de SiO ₂	50
28	Respuesta piezoeléctrica del dispositivo a diferentes concentraciones de SiO ₂	53
29	Fotos de las muestras después de aplicarles la carga en cierta región	54
30	Imagen de moléculas de PVDF antes y después de un proceso de polarización	54
31	Curvas de potencial de salida vs. Temperatura de una muestra dispositivo	56
32	Curvas de potencial de salida vs. Temperatura de 3 muestras por dispositivo	57

RESUMEN

Se prepararon membranas con espesores del orden de micras disolviendo cierta cantidad de Fluoruro de polivinilideno (PVDF) en polvo con una solución de N,N-Dimetilformamida (DMF) a 60 °C para asegurar la fase β en el polímero la cuál es la responsable de la propiedad de piezoelectricidad. Los dispositivos piezoeléctricos fueron preparados con membranas de PVDF puestas en dos placas de cobre metálico (Cu), como contactos eléctricos para colectar el potencial generado. Al incluir nanopartículas de dióxido de Silicio y un polímero semiconductor (Polianilina) en la membrana se modificaron las propiedades físicas y morfológicas de dicho polímero. Se encontró que la concentración óptima del dióxido de Silicio está entre 5% y 10% en masa, ya que a estos porcentajes se midieron los valores máximos de potencial de los dispositivos del orden de 20 mV.

I. INTRODUCCIÓN

Los Sistemas Micro Electro Mecánicos (MEMS por sus siglas en inglés), son estructuras electro mecánicas de dimensiones microscópicas que se integran en un solo componente capaces de generar y responder a señales tanto eléctricas como térmicas. Estos sistemas cuentan con partes móviles diseñadas y construidas con la tecnología de los circuitos integrados.

La fabricación de dispositivos basados en fluoruro de polivinilideno (PVDF), consiste en la obtención de estructuras tales como membranas piezoeléctricas que pueden ser utilizadas en los MEMS.

Se sabe que el PVDF junto con sus derivados (trifluoroetileno, TrFE, y tetrafluoroetileno, TFE) tienen buenas propiedades ferroeléctricas. El PVDF es un polímero semicristalino, con regiones amorfas, en el cual predominan 3 fases cristalinas (α , β y γ); las fases α y β predominan en mayor grado que la fase γ . A temperatura ambiente coexisten tanto la fase α como la fase β , siendo ésta última, polar y responsable de las características ferroeléctricas en el PVDF. Estudios realizados han demostrado que la orientación de la estructura del PVDF (tipo de fase cristalina) depende, entre otros factores, del tipo de solvente utilizado para su disolución. Al poner a prueba varios solventes con diferentes momentos dipolares, los resultados demuestran que cuando se disuelve el PVDF en un solvente con bajo momento dipolar, por ejemplo el Tetrahidrofurano (THF con $\mu=1.8$ D) conllevan a una combinación de las fases α , β , mientras que un solvente con alto momento dipolar, por ejemplo la Dimetilformamida (DMF $\mu=3.86$ D) favorece a la fase polar β , razón por la cual en el presente trabajo se utilizó dicho solvente.

Otra forma de obtener la fase β del polímero es mediante un estiramiento mecánico o a través de una coextrusión en estado sólido. Se encontró también que dicha fase puede predominar al someter el polímero a un tratamiento térmico entre 60 y 80°C. Si el tratamiento se lleva a cabo entre 90°C y 110°C se observa una combinación de las fases α y β y si las temperaturas son mayores a los 110°C, solo la fase α , que es amorfa, predomina.

Por otra parte, las principales aplicaciones tecnológicas de este polímero piezoeléctrico desde su descubrimiento en 1969, han sido como membrana para

sensores de presión y sensores táctiles en el campo de la medicina. Uno de los problemas durante el proceso de preparación de las membranas, es la formación de microcavidades (separación entre esferulitas) en la superficie de las membranas, lo cual afecta a las propiedades mecánicas y eléctricas de las mismas. Esto hace que las membranas presenten una apariencia opaca, dada la existencia de interfaces sólido/aire en la separación entre esferulitas, donde se refleja y refracta la luz visible. Además, esto hace que las muestras presenten alta porosidad dando como resultado membranas frágiles. Este problema se ha visto reducido al incluir otro polímero, como la polianilina, en el PVDF disuelto con diferentes solventes.

II. ANTECEDENTES

II.1. Efecto Piezoeléctrico

El efecto piezoeléctrico es la generación de una carga eléctrica por un material cristalino que es sujeto a un esfuerzo. Al aplicar una tensión mecánica Z , cambia la polarización eléctrica del material generándose un campo eléctrico (aparición de cargas en las superficies del material). Como se muestra en la Figura 1, la tensión mecánica cambia el centro de gravedad de cargas negativas y positivas produciendo un cambio en el momento dipolar (Meraz 2008). El efecto existe en cristales naturales como el cuarzo (SiO_2), y en cerámicos polarizados artificialmente y algunos polímeros, como el PVDF (Jassim y col., 2007; Sencadas y col., 2004). Los hermanos Curie descubrieron el efecto piezoeléctrico en el cuarzo en 1880, pero se le dio muy poco uso práctico hasta 1917 cuando el profesor francés P. Langevin uso laminas de cuarzo para generar y detectar ondas en agua.

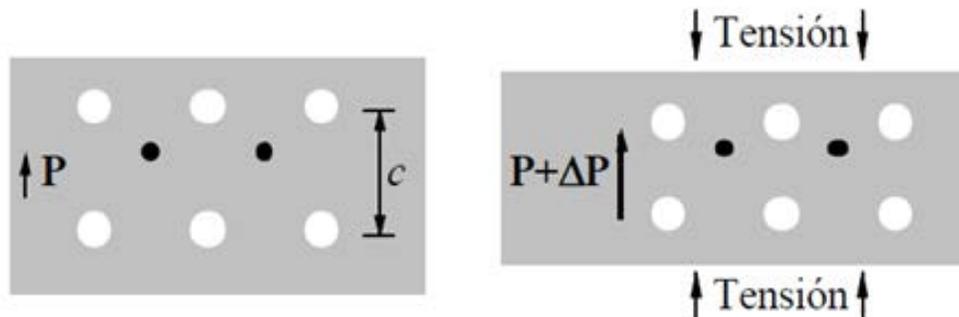


Figura 1. Al aplicar una tensión mecánica cambia el centro de gravedad, produciendo un momento bipolar (Meraz, 2008).

El efecto inverso también se da al aplicar un campo eléctrico al cristal, en donde aparece una deformación mecánica en el cristal. Todos los cristales ferroeléctricos son también piezoeléctricos. El cambio de momento dipolar al producir una deformación, pero no todos los piezoeléctricos son ferroeléctricos: un cristal puede ser piezoeléctrico sin ser ferroeléctrico (Meraz, 2008).

Un simplificado y aún explicativo modelo del efecto piezoeléctrico fue propuesto en 1927 por A. Meissner; un cristal de cuarzo modelado como una hélice con un

átomo de Silicio (Si) y 2 átomos de Oxígeno (O₂) alternando alrededor de la hélice (Mohammadi y col., 2007), se corta a través de su eje “x”, “y”, y “z”. La Figura 2(a) muestra la vista en el eje “z”. En una celda cristalina simple hay 3 átomos de silicio y 6 de oxígeno. El oxígeno se aglomera en pares. Cada átomo de Silicio tiene 4 cargas positivas y un par de átomos de oxígeno tiene 4 cargas negativas (2 por átomo). Por lo tanto una celda de cuarzo es eléctricamente neutra bajo condiciones no sujetas a esfuerzo. Cuando es aplicada una fuerza externa F_x a través del eje x, la cara hexagonal llega a ser deformada. La Figura 2(b) muestra una fuerza de compresión que mueve los átomos en un cristal de tal manera que se genera una carga positiva en el lugar del átomo de Silicio y la negativa en el lugar del par de Oxígeno. Así, el cristal desarrolla una carga eléctrica a lo largo del eje “y”. Si el cristal se estira a lo largo del eje “x”, Figura 2(c), una carga de polaridad opuesta se genera a lo largo del eje “y”, que es el resultado de una deformación diferente. Este sencillo modelo ilustra que un material cristalino puede desarrollar una carga eléctrica en su superficie en respuesta a una deformación mecánica.

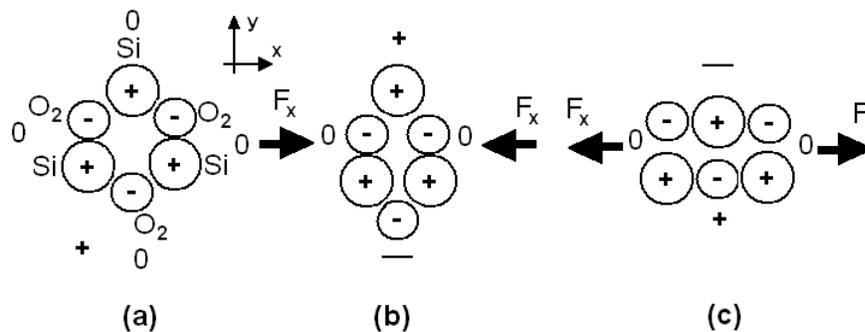


Figura 2. Efecto Piezoeléctrico en un cristal de cuarzo. Vista en el eje “z” (a); fuerza de compresión en el cristal (b); estiramiento del cristal a lo largo del eje “x” (c) (Fraden, 2004).

En un material piezoeléctrico, para obtener una carga eléctrica, se deben aplicar electrodos conductivos al cristal en el lado opuesto al corte (Figura 3). Como resultado, un sensor piezoeléctrico se convierte en un capacitor con un material dieléctrico, el cuál es el piezoeléctrico. El dieléctrico actúa como un generador de carga eléctrica, resultando en un voltaje V a través del capacitor. Aunque se forma una carga en el dieléctrico cristalino donde se localiza la fuerza actuante, los

electrodos metálicos ecualizan la carga a lo largo de la superficie haciendo el capacitor no selectivamente sensitivo. Sin embargo, si los electrodos son formados con un patrón complejo, es posible determinar la localización exacta de la fuerza aplicada mediante la medición de la respuesta de un electrodo seleccionado.

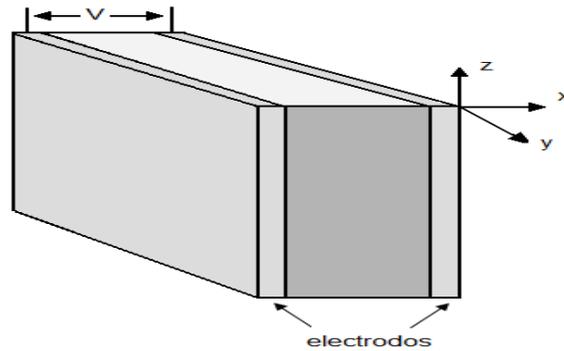


Figura 3. El sensor piezoeléctrico es formado por la colocación de electrodos en el material cristalino polarizado.

El efecto piezoeléctrico es un fenómeno físico reversible. Lo que significa que un voltaje aplicado a través del cristal produce un esfuerzo mecánico. Lo anterior es posible colocando varios electrodos en el cristal para usar un par de electrodos para aportar un voltaje al cristal y el otro par de electrodos para medir la carga producida del esfuerzo resultante. Este método es usado muy extensamente en varios transductores piezoeléctricos (Fraden, 2004).

Las ecuaciones que rigen la piezoelectricidad en una dimensión son:

$$P = Z d + \epsilon_0 \chi E; \quad \text{Ec. (1)}$$

$$d = \left(\frac{\delta P}{\delta z} \right)_E = \left(\frac{\delta e}{\delta E} \right)_z \quad \text{Ec. (2)}$$

$$d = \left(\frac{-\delta E}{\delta z} \right)_P = \left(\frac{\delta z}{\delta E} \right)_e \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

P: polarización (C/m²)

Z: tensión mecánica (N/m²)

d: coeficiente de deformación piezoeléctrica (m/V)

g: coeficiente de tensión piezoeléctrica (m²/C)

E: campo eléctrico (V/m)

c: susceptibilidad eléctrica

e: deformación elástica

s: coeficiente de elasticidad (m^2/N)

Estas ecuaciones describen la polarización eléctrica que aparece en el material al aplicar una tensión mecánica, y la aparición de una deformación elástica en el material al aplicar un campo eléctrico (Meraz, 2008).

II.2. Materiales piezoeléctricos cerámicos.

Aunque el fenómeno piezoeléctrico es cristalinamente anisótropo, una muestra policristalina (que en principio no tendría que presentar el fenómeno ya que sus momentos dipolares están orientados al azar) puede presentar piezoelectricidad si es sometida a un tratamiento adecuado. Este es el caso de los condensadores de PZT (Titanato Zirconato de Plomo) policristalino que se utilizan, por ejemplo, para la respuesta acústica en aparatos electrónicos (relojes, alarmas, ordenadores, teléfonos móviles etc).

Un posible proceso tecnológico para conseguir piezoelectricidad en cerámicas policristalinas puede consistir en aplicar un fuerte campo eléctrico, que oriente los dipolos de la muestra a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de Curie (T_c). Las cerámicas piezoeléctricas pueden presentar efectos piezoeléctricos más intensos que los materiales policristalinos (Von Hippel, 1995).

Uno de los materiales piezoeléctricos con más éxito desarrollado recientemente es el PZT con una polarización espontánea de $47 \text{ mC}/\text{cm}^2$, una temperatura de Curie (T_c) de $97 \text{ }^\circ\text{C}$ y un coeficiente d en torno a $10^{-10} \text{ C}/\text{N}$, cincuenta veces mayor que el cuarzo (Meraz, 2008).

Por debajo de T_c muestra una simetría tetragonal (ver Figura 4) asimétrica que provoca la piezoelectricidad. Presenta como desventaja la alta dependencia con la temperatura de sus coeficientes piezoeléctricos. El proceso de fabricación de esta cerámica sigue una ruta de metalurgia de polvos seguido de una aplicación de un campo eléctrico, $2 \times 10^4 \text{ V}/\text{cm}$, a alta temperatura para conseguir la polarización uniaxial tal y como se muestra en la Figura 4.

La fabricación de sensores cerámicos de PZT comienza con óxidos metálicos de alta pureza (óxido de plomo, óxido de zirconio, óxido de titanio, etc.) en polvo teniendo varios colores.

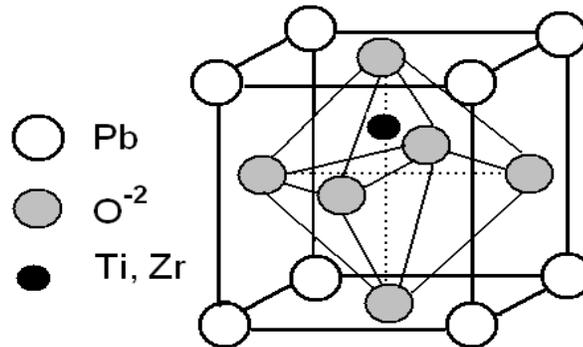


Figura 4. Esquema de la celda de PZT (Titanato Circonato de Plomo) con simetría tetragonal asimétrica.

Los polvos son molidos a diferente fineza, y mezclados a fondo en proporciones químicamente correctas. En un proceso llamado calcinación, las mezclas son expuestas después a una temperatura elevada, permitiendo a los ingredientes reaccionar para formar un polvo, tal que cada grano tenga una composición química cercana a la composición final deseada. En esta etapa, sin embargo, el grano no tiene aún la estructura cristalina deseada.

El siguiente paso es mezclar el polvo calcinado con un aglomerante orgánico ya sea sólido o líquido (el cual tiende a evaporarse durante el horneado) y crear mecánicamente una pasta de una forma aproximada a la forma final del elemento del sensor. Para dar la forma deseada a la pasta, se pueden usar varios métodos. Entre ellos están: por presión (bajo la fuerza de un pistón hidráulico), vaciado (fluyendo el líquido viscoso en moldes y dejando secar), extrusión (presionando la mezcla a través de un dado o un par de cilindros para formar una hoja delgada). Después de que se ha dado forma a la pasta, se coloca en un horno y es expuesto a un perfil de temperatura muy controlado. Una vez evaporados los aglomerantes orgánicos, el material se encoge alrededor de 15%. La pasta se calienta al rojo vivo y se mantiene en ese estado por algún tiempo, durante el cual ocurre la última reacción química. Se forma la estructura cristalina cuando el material es enfriado.

Cuando el material es enfriado, los electrodos de contacto son aplicados en la superficie. Esto puede hacerse por varios métodos. El más común de ellos, fundidos en plata, depósito en electrodos (deposición química en un baño especial), y sputtering (una exposición a vapor metálico en un vacío parcial).

Las celdas cristalinas en el material pueden considerarse como dipolos eléctricos. En algunos materiales, como el cuarzo, esas celdas están orientadas naturalmente a lo largo del eje del cristal, dando así la sensibilidad a la presión del material. En otros materiales, los dipolos son orientados al azar y el material requiere ser polarizado para obtener las propiedades piezoeléctricas. Para dar a un material cristalino propiedades piezoeléctricas, pueden usarse varias técnicas de polarización. El proceso de polarización más popular es un polarizado térmico, el que incluye los siguientes pasos:

- Un material cristalino (película cerámica o polimérica) el cual tiene dipolos orientados al azar como se presenta en la Figura 5 (a) es calentado a una temperatura un poco menor a su temperatura de Curie. La temperatura alta produce en fuertes agitaciones de los dipolos y permite orientarlos más fácilmente en una dirección deseada.
- El material se coloca en un fuerte campo eléctrico tal como se ve en la Figura 5 (b) donde los dipolos se alinean a lo largo de las líneas de campo.
- El material se enfria mientras el campo eléctrico se mantiene a través de su grosor.
- Se remueve el campo eléctrico y se completa el proceso. Tanto como el material polarizado se mantiene debajo de la temperatura de Curie, su polarización se hace permanente. Los dipolos permanecen “congelados” en la dirección dada mediante el campo eléctrico a temperatura elevada. Este método se utiliza para la fabricación de materiales cerámicos y plásticos.

Otro método llamado polarizado por descarga de corona, es también utilizado para producir membranas poliméricas piezo/piroeléctricas. La membrana se sujeta a una descarga de corona desde un electrodo a varios millones de volts por centímetro en el espesor de la membrana por 40 ó 50 segundos. La polarización de corona no es

complicada para preformas y puede ser utilizada fácilmente antes de que la distribución eléctrica ocurra, pudiéndose aplicar a temperatura ambiente.

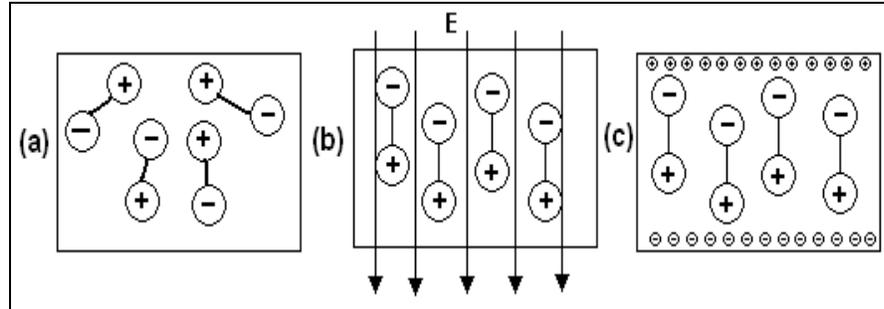


Figura 5. Polarizado térmico de un material piezoeléctrico.

La operación final en la preparación de elemento del sensor es el conformado y terminado. Esto incluye corte, mecanizado y maquinado. Después de que se prepara el piezomaterial, es instalado dentro de la caja del sensor, donde sus electrodos son conectados a unas terminales eléctricas y otros componentes electrónicos.

Después del polarizado, el cristal queda permanentemente polarizado, sin embargo, está eléctricamente cargado por un tiempo relativamente corto. Hay suficiente cantidad de portadores libres que se mueven en la configuración del campo eléctrico en el interior del material en volumen y hay muchos iones cargados en el aire alrededor.

Los portadores de carga se mueven hacia los dipolos polarizados y neutralizan sus cargas, Figura 5 (c). Por lo tanto, después de un tiempo, el material piezoeléctrico polarizado permanece descargado eléctricamente siempre y cuando se mantenga en condiciones de estado estacionario. Cuando se le aplica tensión, o sopla aire cerca de su superficie el estado balanceado es degradado y el material piezoeléctrico desarrolla una carga eléctrica. Si la tensión se mantiene durante un tiempo, la carga nuevamente será neutralizada por las fugas internas. Por tanto, un sensor piezoeléctrico es sensible sólo a una tensión cambiante en lugar de una a nivel constante. En otras palabras, un sensor piezoeléctrico es un dispositivo ac, en lugar de un dispositivo dc.

El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos que ha despertado mucho interés en los últimos años debido a sus aplicaciones interesantes, como sensor de gas, de radiación, luminiscencia, conductor transparente para celdas solares, piezoeléctrico, etcétera. Esto ha dado lugar a la aparición de múltiples técnicas de depósito desarrolladas en función de las propiedades específicas que se esperan del material. La técnica de depósito de rocío químico ultrasónico permite una obtención simple y a bajo costo de películas delgadas de buenas propiedades físicas con mayor control y calidad.

A las películas de ZnO obtenidas con esta técnica se les encontró el efecto piezoeléctrico. El propósito de estas películas es para su aplicación en la excitación y detección de micro trampolines (cantilevers) o diafragmas micromaquinados. Para la obtención de películas de óxido de zinc se ha utilizado acetato de zinc dehidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ como precursor y metanol como solvente. Se han depositado películas sobre sustratos de vidrio y silicio tipo N.

Los materiales de PZT tienen la mejor respuesta piezoeléctrica, sin embargo las películas de ZnO son más fáciles de depositar y son compatibles con técnicas de fabricación de dispositivos semiconductores y MEMS. Un ejemplo de aplicación muy importante es en dispositivos resonadores microbalanzas, su principio de transducción se basa en el cambio de frecuencia de resonancia que sufre un trampoline al cargar a su extremo libre con una masa adicional (Alcántara y col, 2008).

II.3. Fluoruro de polivinilideno (PVDF).

En 1969 H. Kawai descubrió una fuerte piezoelectricidad en el PVDF (fluoruro de polivinilideno) y en 1975 la compañía japonesa Pioneer, Ltd. Desarrolló el primer producto comercial con el PVDF como un altavoz piezoeléctrico y como auriculares. El PVDF es un polímero semicristalino con un grado de polarización aproximado del 50%. Como otros polímeros semicristalinos, el PVDF consiste en una estructura laminar combinada con regiones amorfas. La estructura química de éste contiene la unidad repetitiva de eteno doblemente fluorado CF_2CH_2 tal y como

se muestra en la Figura 6 (Xu y col., 2009). El peso molecular del PVDF es de alrededor 10^5 g/mol, el cual corresponde a cerca de 2000 unidades repetidas. La membrana es bastante transparente en la región visible e IR-cercano, y absorbe en la porción del IR-lejano del espectro electromagnético (Salimi y Yousefi, 2003). El polímero funde a casi 170°C . Su densidad es de 1780 kg/cm^3 . PVDF es un material durable mecánicamente y flexible. En aplicaciones piezoeléctricas, se estira usualmente de manera uniaxial o biaxial, varias veces su longitud (Bardaine y col 2008).

Las constantes elásticas, por ejemplo, módulo de Young, depende de su porción elástica en donde se obedece la ley de Hook (zona lineal del diagrama esfuerzo deformación). Así, si el PVDF sufre un esfuerzo de tensión a 140°C una razón de 4:1, el valor del módulo es 2.1GPa, mientras que para una razón de estiramiento de 6.8:1 el módulo fue de 4.1GPa. La resistividad de la membrana también depende de la razón de estiramiento. Para un bajo estiramiento tiene un valor cercano a $6.3 \times 10^{15}\ \Omega/\text{cm}$ mientras a una razón de estiramiento de 7:1 el valor es de $2 \times 10^{16}\ \Omega/\text{cm}$ (Jassim y col, 2007).

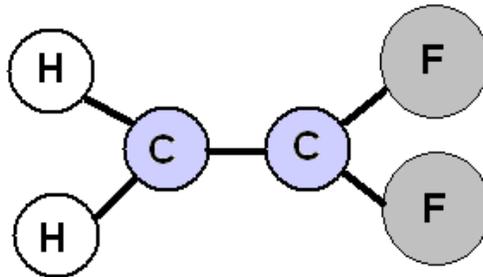


Figura 6. Estructura del Fluoruro de polivilideno (PVDF).

En las últimas décadas se ha investigado ampliamente el PVDF y su copolímero PVDF/TrFE debido a sus buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, mostrando aplicaciones valiosas como transductores electromecánicos poliméricos (Lu y col., 2006). Entre las cuatro fases cristalinas α , β , γ y δ en el PVDF, la fase β tiene una estructura ortorrómbica con una conformación molecular trans y una polarización espontánea alta (Tashiro y Kobayashi 1995), como se puede observar en la Figura 7. En el homopolímero PVDF y en el copolímero PVDF/HFP la fase α

es termodinámicamente más estable que la fase β (He y col., 2005; He y col., 2007).

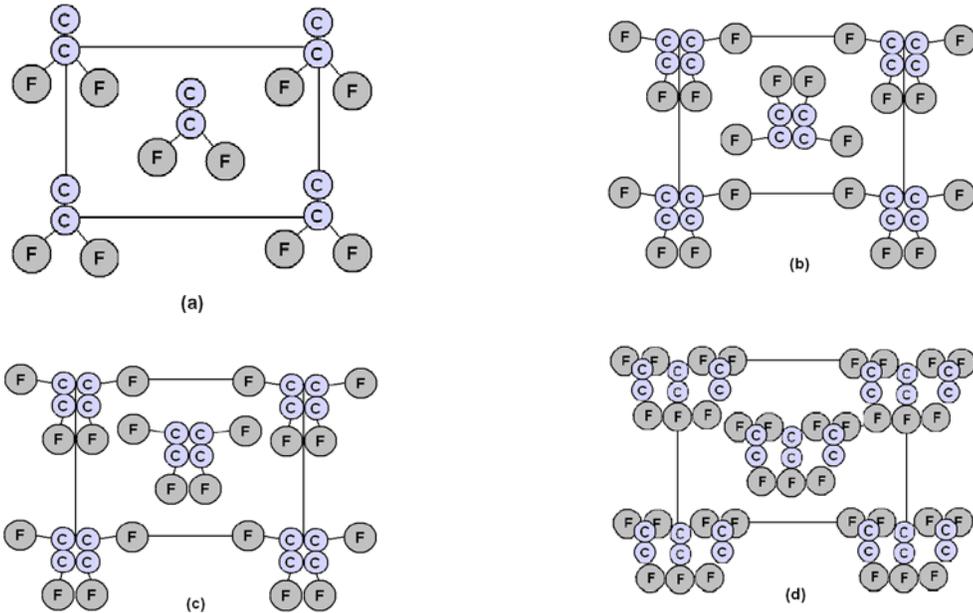


Figura 7. Fases cristalinas del PVDF: fase β (a), fase α (b), fase γ (c y d).

La fase β se obtiene usualmente estirando el polímero a alta temperatura. Sin embargo, dicho proceso de estiramiento mecánico no es compatible con el procesamiento de una película delgada en un sustrato. Por tanto, es difícil de aplicar el PVDF/HFP para sistemas microelectromecánicos (MEMS). (He y col., 2007; Shi y col., 2009). Sensores basados en membranas de PVDF son atractivos debido a su alta sensibilidad y bajo costo (Shirinov y Schomburg, 2007). Por ejemplo, sensores infrarrojos sin enfriamiento son usados para detectar cambios de temperatura de bajo nivel en radiación infrarroja incidente usando membranas delgadas de PVDF (Wang y col, 2008).

El PVDF puede generar voltajes 10 a 25 veces más grandes que los piezocerámicos para la misma presión aportada. Estos polímeros son muy estables porque pueden resistir la humedad, la mayoría de químicos, oxidantes, radiación ultravioleta y radiación nuclear (Ramos y col., 2005). Varios estudios han investigado las mejoras en el desempeño de las membranas de PVDF, como mezcla química, injerto químico, y modificaciones superficiales. Entre los distintos

métodos, la mezcla con polímeros tiene la ventaja de la fácil preparación (Jin y col., 2008).

Las membranas de PVDF han sido adoptadas recientemente debido a su resistencia a los oxidantes durante el tratamiento de agua purificada (Lee y col., 2004). La efectividad de la filtración de la membrana depende de la calidad del agua y las condiciones de operación. Por tanto, aún es necesario el estudio de las características de desempeño de las membranas bajo varias condiciones de operación (Chae y col., 2009).

Estudios recientes en la modificación del PVDF se han centrado en la mezcla de polímeros con materiales inorgánicos. (Ji-Xiang y col., 2008). La preparación de membranas formadas por partículas inorgánicas uniformemente dispersas en una matriz polimérica se ha realizado durante muchos años (Jiny col., 2008). Se han estudiado composites de PVDF y Titanato de Bario ($BaTiO_3$) pero aún se presenta el problema del alto voltaje de polarización y la alta resistividad eléctrica haciendo necesario circuitos de alta impedancia de salida para la detección de una señal. Para disminuir la resistencia de la muestra, se podría incorporar un polímero conductor tal como la Polianilina (PANI) en pequeña cantidad. En este contexto, la PANI siendo mucho más conductora que los otros componentes en el compuesto, provee un transporte de carga mientras los otros sirven de aislante y otro el efecto de almacenamiento de carga. Por lo tanto, el compuesto puede ser considerado como una red de conductores/resistores y capacitores como se muestra en la Figura 8 (Patil y col., 2007).

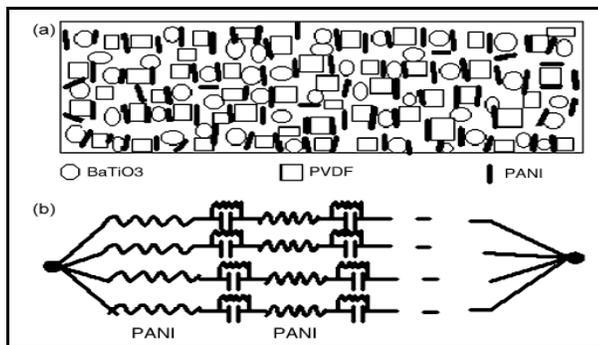


Figura 8. Representación esquemática de (a) compuesto híbrido PANI-BaTiO₃-PVDF; (b) circuito equivalente del mismo.

Patil y colaboradores publicaron que la incorporación de polianilina conductora en compuestos piezoeléctricos híbridos de PVDF con BaTiO₃, reduce hasta en cuatro órdenes de magnitud el campo eléctrico para polarizar el PVDF y el BaTiO₃ de manera individual, que está en el intervalo de 10⁴ a 10⁶ V/cm.

II.4. Sistemas Microelectromecánicos (MEMS)

Con el desarrollo de circuitos integrados, se redujo el tamaño de los componentes a dimensiones microscópicas, de tal forma que una de las primeras computadoras ocupaba un edificio de varios pisos y en la actualidad existe en el mercado una computadora que cabe en la palma de la mano (Soundararajan y col., 2007). Siguiendo con la tendencia de miniaturización, se están desarrollando máquinas de tamaño macroscópico a su contraparte microscópica, usando la tecnología empleada en la fabricación de circuitos integrados. A estos dispositivos se les llama MEMS, por sus siglas en inglés “Micro Electro Mechanical System”, o Sistemas Microelectromecánicos (Benedetto, (a) 2006).

Los Sistemas Micro Electro Mecánicos (MEMS) se refieren a la integración de elementos mecánicos, como sensores, actuadores, y electrónicos en un sustrato común de silicio mediante la microfabricación de tecnología, un ejemplo se muestra en la Figura 9 (Benedetto, (b) 2006).

Los micro generadores de energía basados en tecnología MEMS, están pensado para convertir las vibraciones presentes de manera ubicua en el medio ambiente o la energía producida por el cuerpo humano y por los movimientos de los seres vivos en energía eléctrica.

El método de transducción más utilizado es el piezoeléctrico debido a que convierte dicha energía mecánica en energía eléctrica, sin la adición de una fuente de poder externa, además de que presenta mayor conversión de energía. El modelo de un micro generador piezoeléctrico consiste en un sistema masa-resorte-amortiguador piezoeléctrico en conjunto con un dispositivo almacenador de energía (Rincón, 2010).

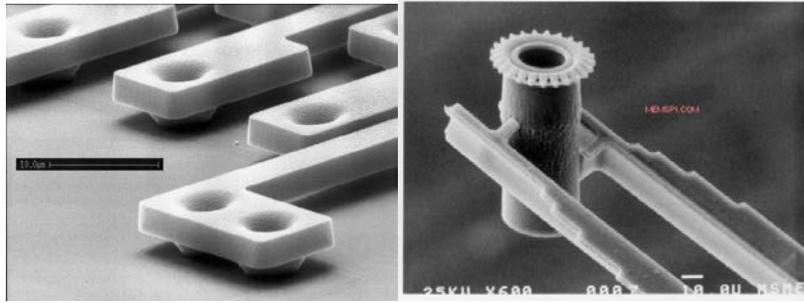


Figura 9. Fotografía de una estructura MEMS (a); Fotografía de un circuito micromaquinado (b).

III. HIPÓTESIS

Al adicionar nanopartículas de dióxido de silicio en la matriz polimérica de PVDF, las propiedades piezoeléctricas y mecánicas de las membranas se verán modificadas estimando la disminución de interfaces sólido/aire (porosidad).

IV. OBJETIVOS

IV.1. General

Preparar, caracterizar y evaluar las propiedades piezoeléctricas de membranas de PVDF con nanopartículas de dióxido de silicio a un nivel milimétrico, utilizando la técnica de goteo (drop castin), para su posible aplicación en Sistemas microelectromecánicos (MEMS).

IV.2. Específicos

- Obtener membranas de PVDF con buenas propiedades piezoeléctricas.
- Incrementar la respuesta piezoeléctrica usando tratamiento térmico en las membranas de PVDF.
- Incorporar nanopartículas de dióxido de silicio en las membranas para mejorar las propiedades físicas (porosidad) y/o piezoeléctricas.
- Fabricar dispositivos de PVDF-SiO₂ usando contactos metálicos de cobre.
- Evaluar la respuesta eléctrica de los dispositivos de PVDF variando la concentración de SiO₂.
- Incorporar un polímero conductor (polianilina) en las membranas PVDF/SiO₂ para disminuir la resistencia eléctrica.
- Obtener dispositivos piezoeléctricos de Cu/PVDF/SiO₂/Cu a un nivel milimétrico.

V. METODOLOGÍA

V.1. Materiales

V.1.1. Material

- Vasos de precipitado de 20 y 50 mL.
- Pipetas graduadas de 1 y 5 mL
- Micro-agitadores
- Micro-espátula

V.1.2. Reactivos

Reactivo	Descripción
Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)	Sigma Aldrich
Dimetil formamida (DMF)	Sigma Aldrich, para HPLC, 99.9 % de pureza
Óxido de Silicio nanoparticulado (SiO ₂)	Nanopartículas ~200 nm
Polianilina (PANI)	Sintetizada en medio orgánico (Sánchez 2010)

V.2. Método

V.2.1. Preparación de membranas de PVDF

Se pesan 200mg de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en polvo y se colocan en un vial de 10mL perfectamente limpio y seco, se le agregan 2mL de N,N-Dimetilformamida (DMF) y se cierra herméticamente. La mezcla se pone en agitación magnética a temperaturas de 65 °C a 70 °C en una parrilla eléctrica durante 20 minutos. Posteriormente, la solución se pone en agitación ultrasónica a la misma temperatura (65 °C) durante 20 minutos más. Después de este proceso se obtiene una solución transparente y de consistencia viscosa, con la cual se prepararán las membranas.

Se preparó un molde con un sustrato de vidrio Corning y con la ayuda de una cinta aislante se controló la geometría y el espesor (2 cm de largo, 1.2 cm de ancho, y

5mm de altura, para obtener un espesor aproximado de 200 micras en las membranas), cabe mencionar que por cada sustrato de vidrio se prepararon 2 moldes para cada muestra. La solución se depositó por goteo en el molde, de tal manera que la solución supere la superficie del molde por el menisco. Una vez terminado el depósito, el molde se expuso a una temperatura de entre 60 °C y 70 °C en un horno, por un tiempo no menor de 24 h con la finalidad de evaporar todo el solvente (Figura 10).

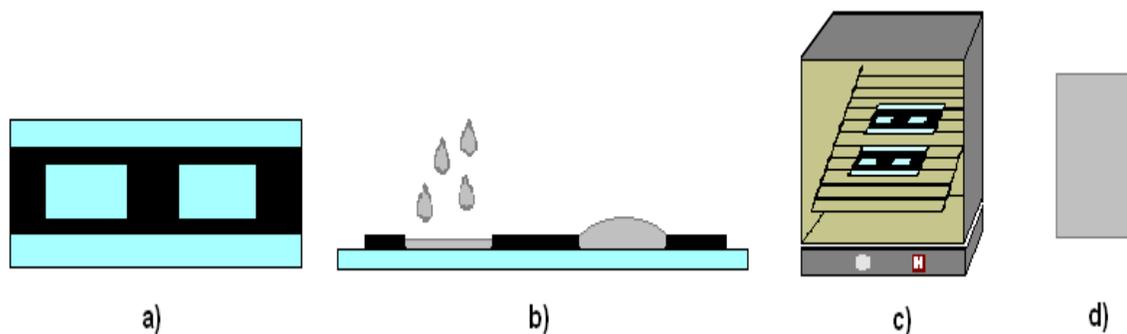


Figura 10. Proceso de obtención de la membrana. (a) molde (b) deposición del polímero por la técnica de goteo (c) secado del molde (d) membrana obtenida.

Una vez transcurridas las 24 h, el molde fue retirado del horno y se procedió a cortar con un cutter la membrana formada en el molde y de esa manera se obtuvieron las membranas con las siguientes dimensiones: 1.5 cm de largo, 0.8 cm de ancho y espesor del orden de las 200 μm .

V.2.2. Preparación de membranas de PVDF con nanopartículas de SiO_2 .

Se pesaron las siguientes cantidades de nanopartículas de dióxido de Silicio (SiO_2); 10 mg, 20 mg, 40 mg, 50 mg y 60 mg, que equivalen al 5%, 10%, 20%, 25% y 30% en peso respecto a la cantidad de PVDF. Posteriormente fueron incorporadas en la solución de PVDF previamente disuelto en DMF como se muestra en la Figura 11 (ver procedimiento de la sección V.2.1.). Nuevamente la solución fue puesta en agitación magnética (20 minutos) y ultrasónica (20 minutos) a una temperatura de entre 65 °C y 70 °C.

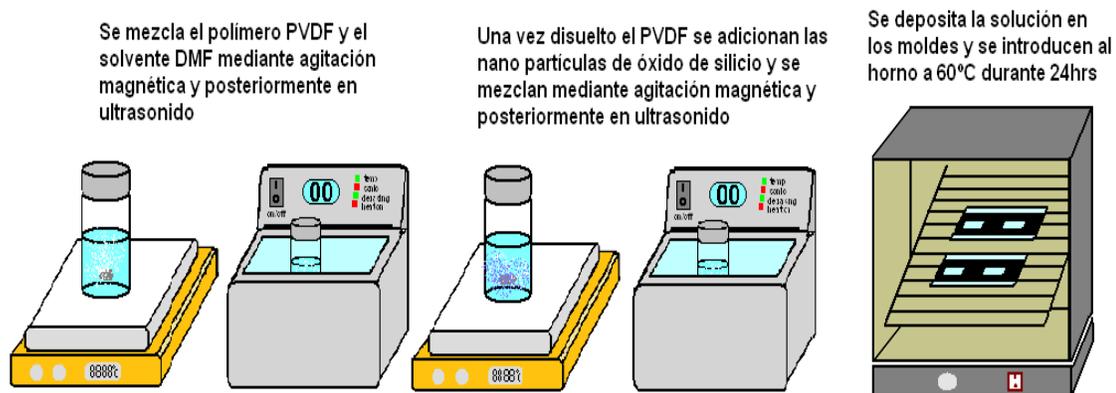


Figura 11. Pasos para preparar las membranas de PVDF/SiO₂

Para la identificación de las muestras, se etiquetaron como se muestra en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Identificación de las muestras

Muestra	PVDF/mg	DMF/mL	SiO ₂ /mg
M1	200	2	0
M2	200	2	10
M3	200	2	20
M4	200	2.5	40
M5	200	2.5	50
M6	200	2.5	60

V.2.3. Preparación de membranas de PVDF/SiO₂/PANI.

La PANI se incorpora junto con el PVDF en polvo (200 mg) con 2 mL de solución (1 mL de DMF y 1 mL de PANI en solución de DMF). La concentración en miligramos de PANI en 1 mL de solución fue de 9.2 mg lo cual equivale al 4.6% en

masa de PANI en función del PVDF. Posteriormente se continúa con el proceso mencionado en las secciones V.2.1. y V.2.2.

Una vez secas las membranas fueron cortadas y retiradas del sustrato para su caracterización con diferentes técnicas, las cuales se mencionan a continuación.

V.2.4. Caracterización por espectroscopia Infrarroja.

La espectroscopia IR es una técnica ampliamente reconocida para la obtención de información estructural de moléculas.

Con esta técnica se puede medir transmitancia óptica, Reflectancia especular/difusa y reflectancia total atenuada (ATR) de las muestras.

Para este trabajo se utilizó el método conocido como Reflectancia total atenuada (ATR), ya que este método ofrece la ventaja de que la muestra puede medirse directamente en cualquier presentación (polvo, líquido, sólido regular o irregular, membrana) y puede ingresarse al equipo sin necesidad de un tratamiento previo.

El componente principal en los aparatos de ATR es el componente de reflectancia interna, que es generalmente un prisma o un material que transmita en el infrarrojo con un alto índice de refracción (Figura 12). La luz se focaliza en una de las caras del prisma y penetra el material. La luz llega con un ángulo tal que impide la reflexión de la luz, de modo que llega a la interface con un ángulo predeterminado (q_i). La relación del índice de refracción de la muestra y del medio, esta dada por el ángulo crítico q_c :

$$q_c = \text{sen}^{-1}(n_2/n_1) \text{ de dónde } n_1 > n_2 \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

n_2 = índice de refracción del medio, por ejemplo, diamante.

n_1 = índice de refracción del material (muestra).

Cuando $q_c < q_i$ la reflexión interna ocurre de forma completa y se puede decir que la luz está atrapada en el interior del prisma; después de un número de reflexiones la

luz deja el prisma. Aunque en alguna de estas reflexiones internas algo de luz puede salir del prisma al medio e interactuar con éste, de manera que se produce una atenuación de la luz reflejada cuando ocurre la absorción. Este es el mecanismo por el cual el ATR se utiliza para genera un espectro infrarrojo.

La longitud de paso efectiva para la celda de ATR depende de la profundidad de penetración de cada reflexión (l) y del número de dichas reflexiones. La última es determinada por el ángulo q_i y las dimensiones del prisma.

Vemos que hay una dependencia de la longitud de penetración con los índices de refracción lo que da lugar a diferencias entre el método de ATR y los espectros de transmisión.

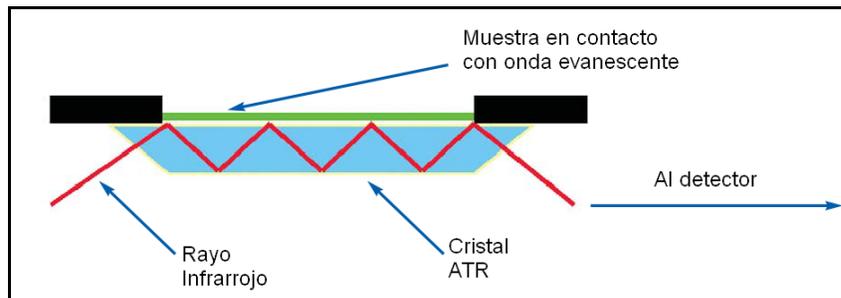


Figura 12. Técnica de Reflectancia Total Atenuada.

Los espectros infrarrojos de las membranas se obtuvieron con la ayuda de un espectrofotómetro de mediano y cercano infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Bruker Vector 33, con accesorios de Reflectancia Difusa y Reflectancia Total Atenuada. El intervalo de medición de número de onda ($1/\lambda$) fue de 4000cm^{-1} a 600cm^{-1} . Las muestras fueron puestas directamente en el accesorio de ATR del equipo sin ningún tratamiento previo.

V.2.5. Caracterización por difracción de Rayos X.

Los rayos X, son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre los 0.02Å a 100Å y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en su estructura

electrónica. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada en la tercera capa y así hasta un n número de capas. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de los rayos X son: que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

W. L. Bragg Determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales.

La ecuación establecida por Bragg, es la siguiente:

$$\square \quad n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. (5)}$$

donde:

n = es un número entero que representa el orden de reflexión

λ = es la longitud de onda de los rayos X (constante del tubo de Rayos X utilizado)

d = es la distancia interplanar del cristal

θ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia (Variado continuamente durante el análisis)

Toda sustancia cristalina dispersa rayos X en su propio patrón de difracción, produciendo una “huella” de su estructura atómica y molecular. La difracción de rayos X presenta una característica única con la cual los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción.

El equipo de difracción de rayos X básicamente se compone por un generador que alimenta el tubo de rayos X con un voltaje y corriente preseleccionados, un tubo de rayos X compuesto por la fuente de electrones acelerados (cátodo) y fuente de

rayos X (anticátodo de Cu), un goniómetro de tipo vertical controlado automáticamente sobre un rango angular, un monocromador, un detector, un procesador, un sistema de enfriamiento de tubo de rayos X y una computadora.

El cátodo del tubo de rayos X produce electrones los cuales son fuertemente acelerados hacia el ánodo del tubo. El choque ocasionado produce la emisión de rayos X. Los rayos producidos, pasan a través de una ranura o rejilla que orienta el haz, haciéndolo incidir sobre la muestra. Se produce la reflexión de haz de rayos X al incidir en un plano de la red cristalina del material irradiado. Los rayos X son difractados y filtrados por un cristal analizador (monocromador), el cual absorbe todas las radiaciones que van en una dirección distinta dada experimentalmente por un goniómetro o aquellas que tienen distinta longitud de onda. Estas radiaciones filtradas son detectadas por el detector cuya función es ampliar las radiaciones que sobre él inciden. Las radiaciones amplificadas son registradas en un graficador, obteniendo un difractograma. Éste consiste de una gráfica donde se encuentran una serie de picos representando cada uno de ellos la distancia interplanar de un cristal, la altura del pico depende de la intensidad de las reflexiones que lo causaron en un determinado ángulo. Las proporciones relativas de las diferentes substancias cristalinas en la muestra, pueden calcularse por la intensidad de sus picos.

V.2.6. Caracterización por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

Para las mediciones se usó el microscopio electrónico de barrido JSM- 6060LV el cual consta de una columna, paneles de control, 2 bombas mecánicas de vacío, bomba de difusión y está conectado a una fuente de corriente eléctrica propia sostenida y regulada (UPS). Cuenta con sistema de enfriamiento por aire. (Water Chiller, Air Cooled 950W) que proporciona las condiciones de temperatura interna del equipo.

Con la finalidad de determinar la morfología y homogeneidad de las membranas se procedió a la caracterización SEM de la sección transversal y la superficie de las membranas. Para la caracterización de la sección transversal, las membranas

fueron fracturadas en nitrógeno líquido, puestas verticalmente en la ranura de un portamuestras de cobre, y pegadas con pintura de plata. Posteriormente fueron cubiertas con oro mediante erosión catódica, para mejorar la conducción de electrones. Previo a la colocación de las membranas, los portamuestras fueron lavados mediante el siguiente procedimiento: se limpian con una cera desengrasante hasta quedar perfectamente pulidas, para después ser colocadas en un vaso con alcohol etílico y agitarlas por medio de un ultrasonido durante 10 minutos. Se desecha el alcohol etílico y nuevamente se agrega otra cantidad limpia para volverlos a sonicar otros 10 minutos. Una vez limpios, se colocan en un vaso con acetona y se cubre con para film hasta que los portamuestras son utilizados.

Para la caracterización de la superficie de la membrana, se cortó una zona de la membrana de 5mm X 5mm con la ayuda de una navaja y se fijó al portamuestras con la ayuda de una cinta conductora. De igual manera, fueron cubiertas con oro para asegurar la conducción de electrones.

V.2.7. Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en donde se analiza la variación de la masa de una muestra en función del tiempo o la temperatura. Entre la información que se puede obtener de un análisis termogravimétrico está la temperatura de descomposición, la estabilidad térmica, la composición química. El TGA es comúnmente utilizado para determinar el porcentaje de contenido de relleno de muchos termoplásticos.

Para este análisis se utilizó un analizador termogravimétrico TA instrument, modelo Q5000, con un rango de 20 a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min.

Para esta técnica se tomó una sección de 5mm X 5mm de la membrana y se introdujo directamente al equipo. La muestra es pesada y monitoreada micro analíticamente con el tiempo y temperatura en ambiente de nitrógeno.

V.2.8. Elaboración de los dispositivos piezoeléctricos.

Los dispositivos se preparan de la siguiente manera: una vez obtenidas las membranas, éstas se colocan entre dos placas de circuito impreso hechas de fibra de vidrio (de 1mm de espesor) cubierto con una capa delgada de cobre (de 100µm). Los dispositivos obtenidos fueron: Cu/PVDF/Cu, Cu/PVDF-SiO₂/Cu y Cu/PVDF-SiO₂-PANI/Cu. El área efectiva del dispositivo fue de 25mm². Se prepararon mínimo 10 dispositivos de cada muestra, con la finalidad de reproducir el efecto.

V.2.9. Evaluación de la piezoelectricidad.

Para la evaluación piezoeléctrica se utilizaron los dispositivos mencionados en la sección V.2.8. Para esto se utilizó una máquina de pruebas mecánicas Adamel Lhomargy modelo DY.22 con una capacidad de 500 DaN. El dispositivo se colocó entre los 2 platos del equipo de pruebas mecánicas y los electrodos de cobre del dispositivo fueron conectados a un multímetro mediante el uso de cables con caimán (ver Figura 13).

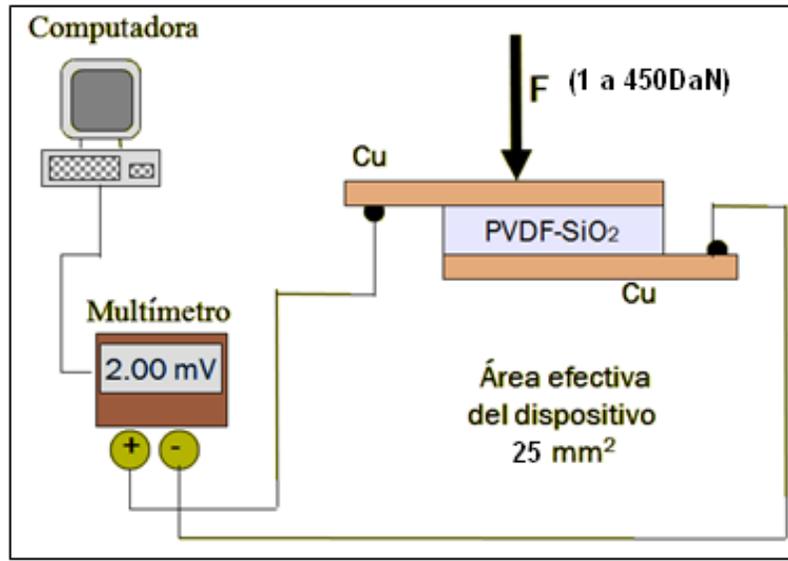


Figura 13. Diagrama que muestra la evaluación de la piezoelectricidad de los dispositivos de PVDF-SiO₂.

Sobre la muestra se aplicó una carga perpendicularmente a razón de 0.5 mm/min desde 1 DaN a 450 DaN. Una vez aplicada la carga de 450DaN el sistema se mantuvo en reposo durante un 1 minuto para después, liberar la carga con la misma velocidad. Los datos del potencial piezoeléctrico generado fueron adquiridos automáticamente mediante una interfaz digital Tektronix TX3 True RMS, con conexión RS-232 óptica, y registrados en una computadora personal, simultáneamente al estar aplicando la carga mecánica al dispositivo.

V.2.10. Evaluación de la estabilidad térmica de los dispositivos piezoeléctricos.

Para la evaluación de la estabilidad térmica, se requirió una cámara de control de temperatura como se muestra en la Figura 14. Esta cámara consiste en una cabina cerrada que con ayuda de resistencias eléctricas, controla la temperatura monitoreada mediante un termopar. Dentro de la cabina, se posiciona el dispositivo y se comienza a aplicar la carga que va desde 1 DaN hasta la carga en la que se obtiene el potencial máximo, la cual varía de acuerdo a la muestra.

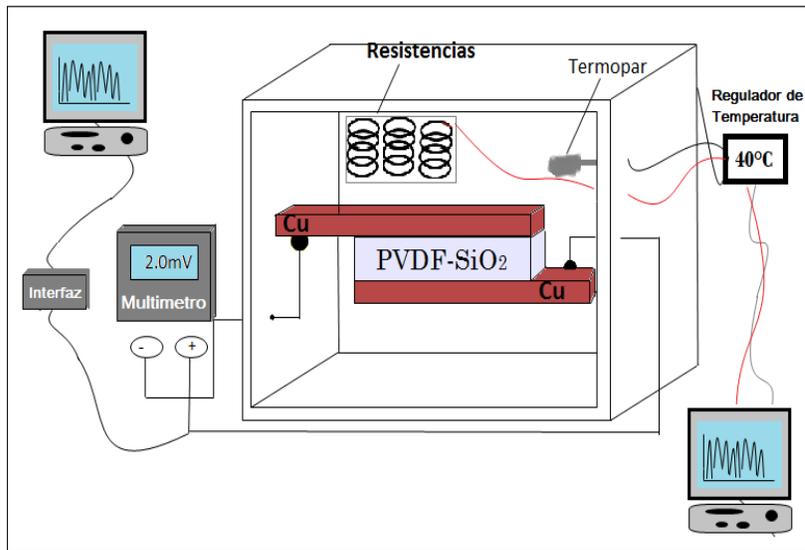


Figura 14. Diagrama que muestra el aparato de evaluación de la estabilidad térmica de los dispositivos piezoeléctricos.

Una vez encontrado el potencial máximo se mantiene la carga, y se comienza a aumentar la temperatura hasta llegar a 50 °C. Durante este proceso, se registra el progreso de la temperatura y la variación del potencial con ayuda de una interfaz (Ver Figura 14).

VI. RESULTADOS

El PVDF comercial utilizado en este trabajo de investigación es un polvo fino, el cual presenta tres fases cristalinas (α , β , γ). Por lo que, en la primera sección de este capítulo se iniciará con la presentación de los resultados de espectroscopia infrarroja y de difracción de rayos-X del polímero sometido a tratamientos térmicos, con la finalidad de obtener la fase indicada (fase β) para generar piezoelectricidad. Una vez identificada la fase deseada, se mostrará cómo afecta la adición de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) y de un polímero semiconductor (polianilina emeraldina sal, PANI) en las propiedades estructurales y morfológicas de las membranas de PVDF. Posteriormente, se presentarán los resultados de piezoelectricidad de los dispositivos Cu/PVDF/Cu, con SiO_2 y PANI, así como, la evaluación térmica de los dispositivos piezoeléctricos.

VI.1. Determinación de la fase cristalina β en las membranas de PVDF por espectroscopia infrarrojo y rayos-X.

Para obtener la fase β , el polímero puede ser sometido a una deformación mecánica, coextrucción en estado sólido, polarización eléctrica a potenciales altos o tratamientos térmicos entre 60 °C y 110 °C (Masahiro y col, 2007). En este trabajo se optó por el tratamiento térmico ya que se manejan temperaturas menores a 150 °C, lo cual facilita el proceso de obtención de la fase β al no usar altos potenciales o equipos sofisticados. Para esto se preparó una solución de PVDF en polvo disuelto en DMF y se precalentó a dos temperaturas (60 °C y 110 °C), para determinar su efecto en la cristalinidad de las membranas de PVDF. Posteriormente las membranas fueron preparadas con el procedimiento descrito en la sección V.2.1. Los espectros de infrarrojo de las membranas de PVDF preparadas a 60 °C y 110 °C se presentan en la Figura 15. Estos espectros son comparados con el espectro de referencia del PVDF en polvo sin ningún tratamiento térmico. En el Cuadro 2 se presentan las bandas características de tres fases cristalinas del PVDF reportadas en la literatura con sus respectivos modos de vibración molecular (Salimi y col, 2003; Rinaldo, 2006; Masahiro y col, 2007; Wenzhong y col, 2008).

Cuadro 2. Bandas de Infrarrojo. Grupos funcionales y asignación de bandas de las fases cristalinas del PVDF reportadas en la literatura (Bormashenko y col, 2004; Rinaldo, 2006; Masahiro, 2007, Wenzhong y col, 2007; Wenzhong y col, 2008).

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo de vibración molecular	Fase cristalina
408			α
431, 432			Exclusivo de la fase γ
445			Exclusivo de la fase β
510-512	C-F	De flexión (bending) en CF ₂	β, γ
530, 532	C-F	de flexión (bending) en CF ₂	α
614, 615	C-F	de flexión (bending) en CF ₂	α
764- 766	C-F	de flexión (bending) en CF ₂	α

776, 778	C-H	de balanceo (Rocking) en CH ₂	Exclusivo de la fase γ
795, 796	C-H	de balanceo (Rocking) en CH ₂	α
812, 813	C-H	de meneo fuera del plano (out of plane Wag) en CH ₂	Exclusivo de la fase γ
833, 834			Exclusivo de la fase γ
840	C-H	de balanceo (Rocking) en CH ₂	β, γ
855	C-H	de deformación fuera del plano (out of plane deformation) en CH ₂	α
976	C-H	de deformación fuera del plano (out of plane deformation) en CH ₂	α

En los espectros se presentan diferentes bandas de absorción asociadas a las fases α y β . El espectro del PVDF en polvo muestra bandas de absorción a 509 cm⁻¹, 530 cm⁻¹, 611 cm⁻¹, 761 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ y 977 cm⁻¹. De acuerdo con Salimi y Wenzhong, las bandas que se observan en 530 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ y 977 cm⁻¹ están asociadas a la fase α y las bandas que aparecen en 840 cm⁻¹ y 509 cm⁻¹ son características de la fase β (Salimi y Yousefi, 2003; Wenzhong y col, 2008). Estas dos últimas bandas (512 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹) también están asociadas a la fase γ (Rinaldo, 2006; Wenzhong y col, 2008). Sin embargo, hay otras bandas características exclusivamente de la fase γ en 431-432 cm⁻¹, 776 cm⁻¹, 812-813 cm⁻¹, 833 cm⁻¹ que no aparecen en los espectros presentados en la Figura 15 por lo que el polvo no contiene la fase γ .

El espectro de la membrana preparada a 110 °C es similar al del PVDF en polvo, solo con una pequeña diferencia en la intensidad de los picos. Esta intensidad se modifica cuando la membrana de PVDF es preparada a 60 °C en donde las bandas relacionadas con la fase β (509 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹) son más intensas, mientras que las bandas de la fase α a 530 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ y 977 cm⁻¹ desaparecen casi por

completo. Además, en el espectro aparece una nueva banda a 435 cm^{-1} , la cual se podría relacionar con la banda perteneciente a la fase β a 445 cm^{-1} . De acuerdo a los resultados, una mezcla de las fases α y β están presentes en la muestra de PVDF en polvo y en la membrana tratada a $110\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que esta temperatura no es favorable para obtener la fase β . Por otro lado, en la muestra preparada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ las bandas características de la fase β predominan con una intensidad mayor. Se sabe de la literatura que la presencia o predominio de las bandas de absorción de las diferentes fases en el PVDF (α , β , γ) depende del solvente utilizado y de la mezcla de solventes de polaridad diferente (Wenzhong, 2008). Por ejemplo; Wenzhong encontró que al disolver el compuesto PVDF/PMMA en DMF solo presenta las fases β y γ . En este trabajo se utilizó DMF como disolvente, por tanto los resultados obtenidos por Wenzhong son contrarios a los que se presentan en la Figura 15, donde se observan solo las fases α , β , lo cual indica que la presencia del PMMA podría estar influyendo en la cristalinidad del PVDF reportado. También se ha encontrado que pueden estar presentes la tres fases cristalinas (α , β , γ) en el polímero al mezclar Tetrahidrofurano (THF) y DMF con una mayor relación en masa de THF en DMF (9:1 o 8:2), reduciéndose la habilidad para la formación de la conformación *trans* en la molécula $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (Wenzhong y col, 2008). Esta conformación planar *trans* en zigzag (TTT), correspondiente a fase cristalina β permite que los dipolos sobre las cadenas del polímero estén completamente alienadas a la dirección de la carga o esfuerzo aplicados.

Tomando como referencia la intensidad de las bandas de la fase β a 509 cm^{-1} y de la fase α a 611 cm^{-1} se puede estimar la intensidad relativa β/α , la cual varía de la siguiente manera: 1.66 para PVDF sin tratamiento, 1.36 para la membrana preparada a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y 2.34 para la muestra preparada a $60\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo a los valores obtenidos, la membrana preparada a $110\text{ }^\circ\text{C}$ presenta mayor cantidad de fase α , mientras que la prepara a $60\text{ }^\circ\text{C}$ contiene más fase β .

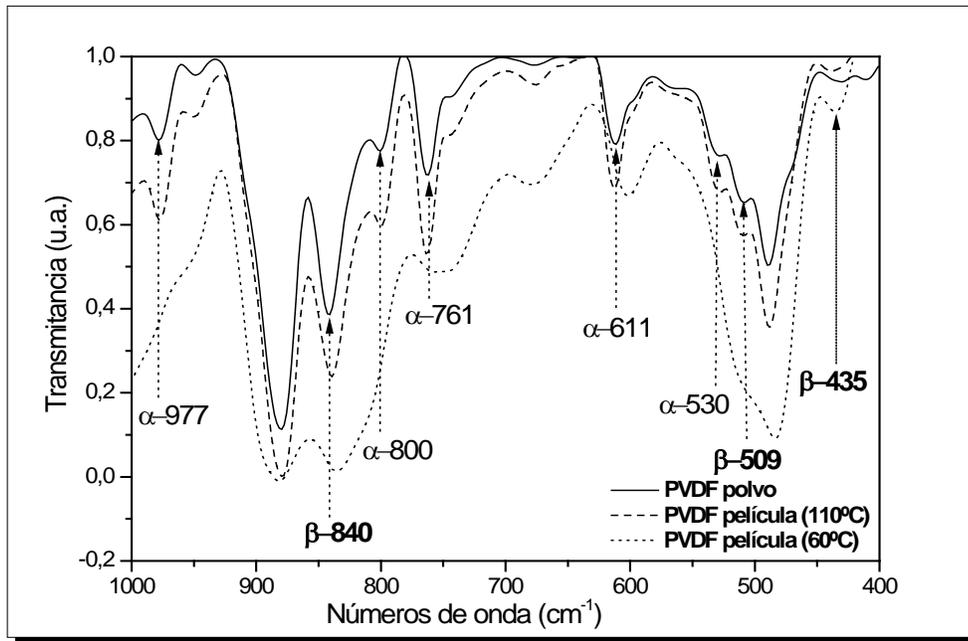


Figura 15: Espectros de IR del PVDF en polvo y en membrana. Espectros de IR de muestras de PVDF en polvo sin tratamiento térmico y en membrana preparada a 60 °C y 110 °C.

En la literatura se ha utilizado otra relación matemática para determinar la cantidad de fase β en el PVDF (Salami, 2003):

$$F(\beta) = \frac{A_b}{1.26 A_a + A_b} \quad \text{Ec. (6)}$$

(6)

donde A_a es la intensidad de absorbancia del pico a 530 cm^{-1} de la fase α y A_b del pico a 840 cm^{-1} de la fase β .

Utilizando la relación anterior se encontró que el contenido de la fase en las membranas es: 0.257 para el PVDF en polvo, 0.275 para la membrana tratada a 110 °C y 0.306 para la membrana tratada a 60 °C, confirmando una mayor cantidad de fase β en esta última muestra.

En la Figura 16 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las muestras mencionadas arriba. El difractograma del PVDF en polvo, sin disolver y sin ningún

tratamiento, presenta cuatro picos de difracción en el eje de 2θ : 18° , 20° , 26° y 39° . Los picos anteriores en $2\theta = 18^\circ$, 26° y 39° corresponden a la fase amorfa α en los planos (020), (021) y (002), respectivamente, mientras que, el pico de mayor intensidad difractado en $2\theta = 20.7^\circ$, está asociado con la fase semicristalina β en los planos (110) y (200) (Masahiro y col, 2007; Rathod y col, 2010). Al igual que en los resultados de IR, la muestra preparada a 110°C , presenta un difractograma muy similar al PVDF en polvo sin tratamiento, indicativo de que ambas muestras presentan las fases α y β . Por otro lado, en el espectro de la membrana preparada a 60°C , predomina un solo pico en 2θ ~~51.1~~ ^{51.1} ~~en $2\theta = 20.7^\circ$~~ ^{en $2\theta = 20.7^\circ$} ~~mientras que~~ ^{mientras que} ~~el pico asociado con la fase α desaparece casi por completo.~~ ^{el pico asociado con la fase α desaparece casi por completo.} ~~Estos resultados son coherentes con la literatura (Wenzhong y col, 2008).~~ ^{Estos resultados son coherentes con la literatura (Wenzhong y col, 2008).} Masahiro y colaboradores encontraron que la intensidad del pico de la fase β en membranas con $52\ \mu\text{m}$ de espesor, es susceptible a pre-tratamientos térmicos arriba de 60°C , reduciendo su intensidad hasta un 50% al pre-calentar las membranas a 150°C , pero sin modificar la orientación de los cristales es decir, manteniéndose la cristalinidad de la fase β en el polímero (Masahiro y col, 2007). De acuerdo con Masahiro la orientación de los cristales se modifica arriba de la temperatura de fusión del PVDF (P.F aprox. 168°C), es decir; en el intervalo de temperatura de 180°C a 200°C . Sin embargo, en este caso se observa que las membranas preparadas con una solución precalentada a 110°C se modifica la fase cristalina del PVDF (ver Figura 16). Esto significa que el polímero es más susceptible a un cambio de fase al disolverlo en una solución precalentada a 110°C para preparar membranas, que someterlo a un tratamiento térmico una vez obtenida la membrana.

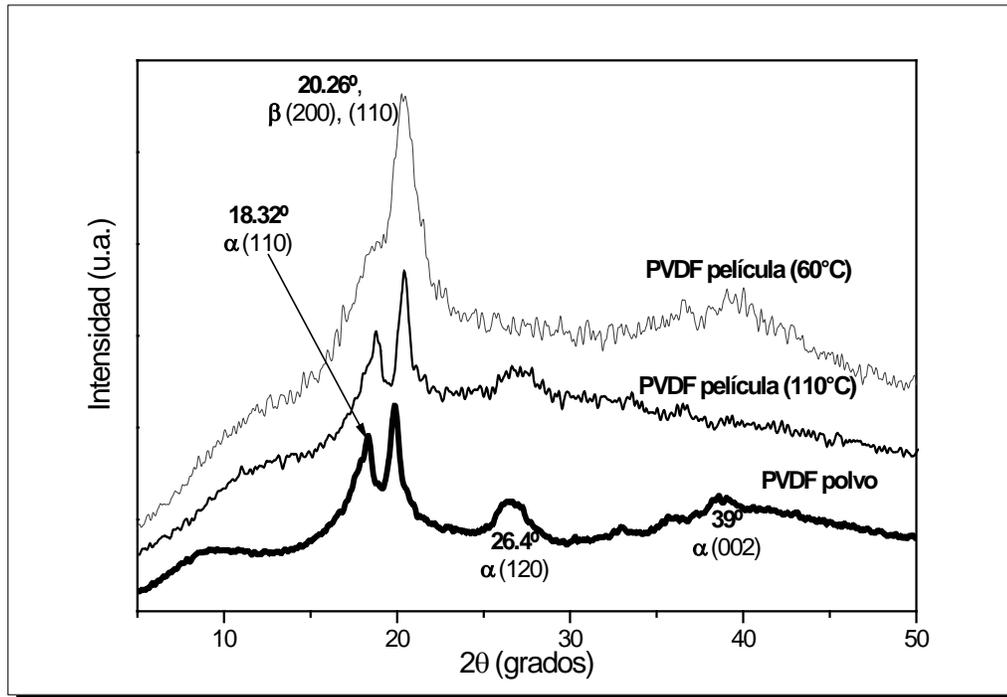


Figura 16. Patrones de difracción de Rayos-X del PVDF en polvo y en membrana. Los difractogramas corresponden al PVDF en polvo sin tratamiento térmico y de membranas de PVDF preparadas a 60 °C y 110 °C.

Tomando en cuenta la intensidad de los picos principales de difracción de las fases α a $2\theta = 18^\circ$ y β a $2\theta = 20^\circ$, podemos determinar la relación α/β con la finalidad de estimar el porcentaje de la fase β en las membranas utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ fase } \beta = [\alpha/\beta_{\text{(PVDF polvo)}} - \alpha/\beta_{\text{(PVDF 60 }^\circ\text{C o 110 }^\circ\text{C)}}] \times 100 \quad \text{Ec. (7)}$$

Los valores de la relación de intensidad de los picos α/β en las muestras fueron: 0.75 para el PVDF en polvo; 0.29 para la membrana obtenida a 60 °C y 0.5 para la muestra preparada a 110 °C. Utilizando la ecuación (7) podemos encontrar que los porcentajes de fase β en las membranas tratadas a 60 °C y 110 °C son 46% y 25%, respectivamente. Por lo que la membrana preparada con una disolución precalentada a 60 °C presenta mayor porcentaje de fase β , esto es consistente con los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja. Por consiguiente, los

resultados que se presentan a continuación corresponden a las membranas preparadas con una disolución de DMF precalentada a 60 °C.

VI.2. Influencia de la concentración del SiO₂ en las propiedades físicas de las membranas de PVDF.

Una vez identificada la fase indicada para que el polímero presente piezoelectricidad, se procedió a incorporar nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) con el objetivo de reducir la porosidad en las membranas de PVDF y de ser posiblemente aumentar su efecto piezoeléctrico. Para esto se incorporaron las siguientes concentraciones de SiO₂: 5%, 10%, 20%, 25%, 30%.

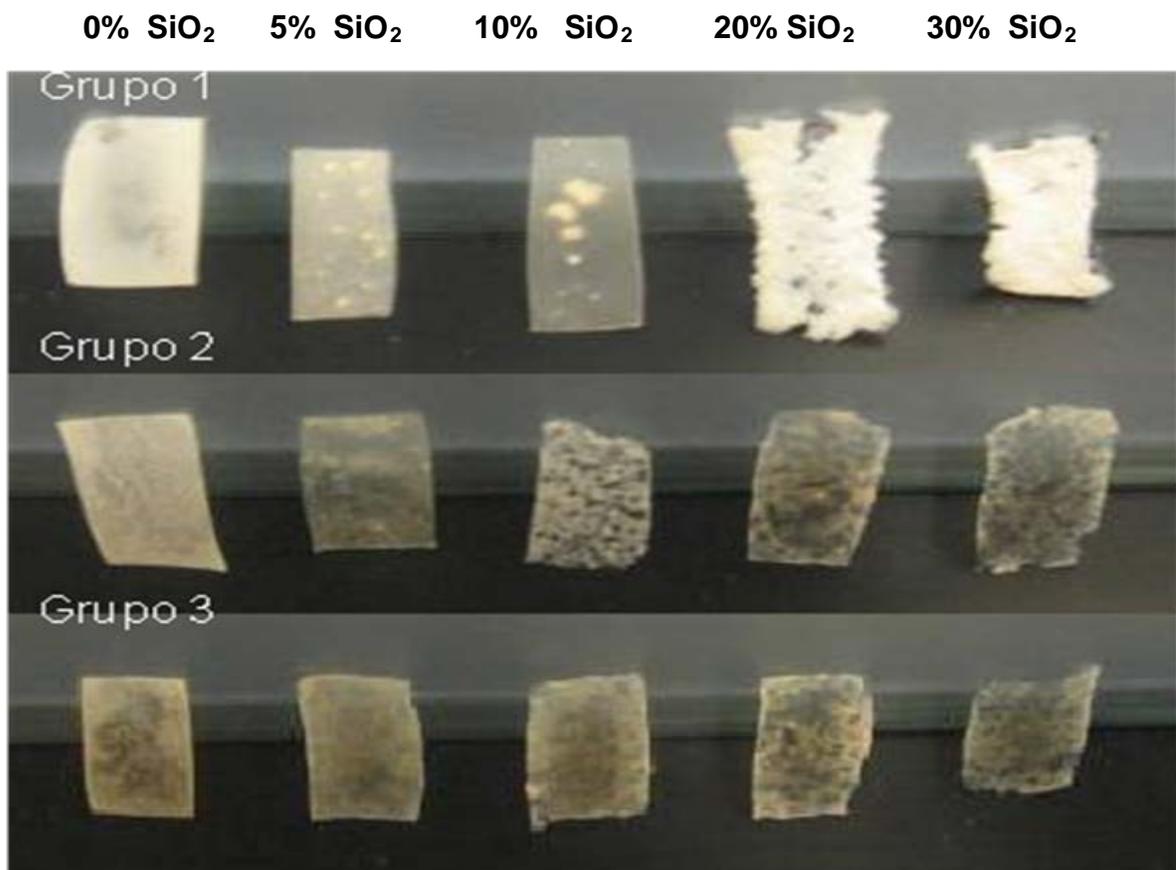


Figura 17. Fotografías de membranas de PVDF con SiO₂. Membranas de PVDF con 0%, 5%, 10%, 20% y 30% en masa de SiO₂.

Cabe mencionar que no se utilizaron concentraciones mayores al 30% porque ya no se lograba manipular la disolución para preparar las muestras, debido a que la viscosidad aumentaba. Además, la disolución del SiO₂ no era completa y las

membranas obtenidas a altas concentraciones de SiO₂ eran más quebradizas y se rompían fácilmente, lo cual no era conveniente para lograr el objetivo de este trabajo de investigación. En la Figura 17 se muestran las fotografías de tres grupos de membranas de PVDF con diferentes concentraciones de SiO₂. Las imágenes muestran que en apariencia las membranas de una misma concentración varía de un grupo a otro, lo cual repercutirá en la piezoelectricidad de los dispositivos, como se verá más adelante.

En la Figura 18 se presentan los espectros de infrarrojo de membranas de PVDF con diferentes concentraciones de SiO₂ y se observa que el pico característico de la fase β a 840 cm⁻¹ en el polímero PVDF está presente en todos los espectros. Las bandas características del SiO₂ se localizan 1050 cm⁻¹, 1056 cm⁻¹ - 1160 cm⁻¹ y 827 cm⁻¹ - 832 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones, respectivamente, de estiramiento y de flexión del grupo funcional S-O en el O-Si-O (Arenas, 2007). En los espectros se observan dos bandas entre 1000 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹.

La intensidad de estas bandas incrementa con la cantidad de nanopartículas de SiO₂, por lo que pueden asociarse con las vibraciones moleculares del SiO₂. En los espectros, las bandas asignadas a las vibraciones de flexión (827 cm⁻¹ - 832 cm⁻¹) del SiO₂ no alcanzan apreciarse debido a que están muy cercanas a una de las bandas principales del PVDF (840 cm⁻¹). En los espectros de las membranas de 5%, 10%, 25% y 30%, se observa que la intensidad de las bandas de SiO₂ va aumentando en función de su concentración. Sin embargo, la muestra que contiene un 20% de SiO₂, se sale de la tendencia posiblemente debido a la poca homogeneidad del SiO₂ en la membrana.

Los patrones de difracción de rayos-X de las membranas de PVDF con diferentes concentraciones de SiO₂ sólo presentan un pico a $2\theta = 20.7^\circ$, lo cual corrobora que solo la fase β está presente (Figura 19), por lo que las muestras deberían presentar piezoelectricidad.

En general no hay ningún cambio significativo en los difractogramas, sólo se observa que al aumentar la concentración de nanopartículas de SiO₂, hay una pequeña variación en la intensidad y anchura del pico principal, posiblemente por la presencia de SiO₂ amorfo, pero sin afectar la cristalinidad del polímero.

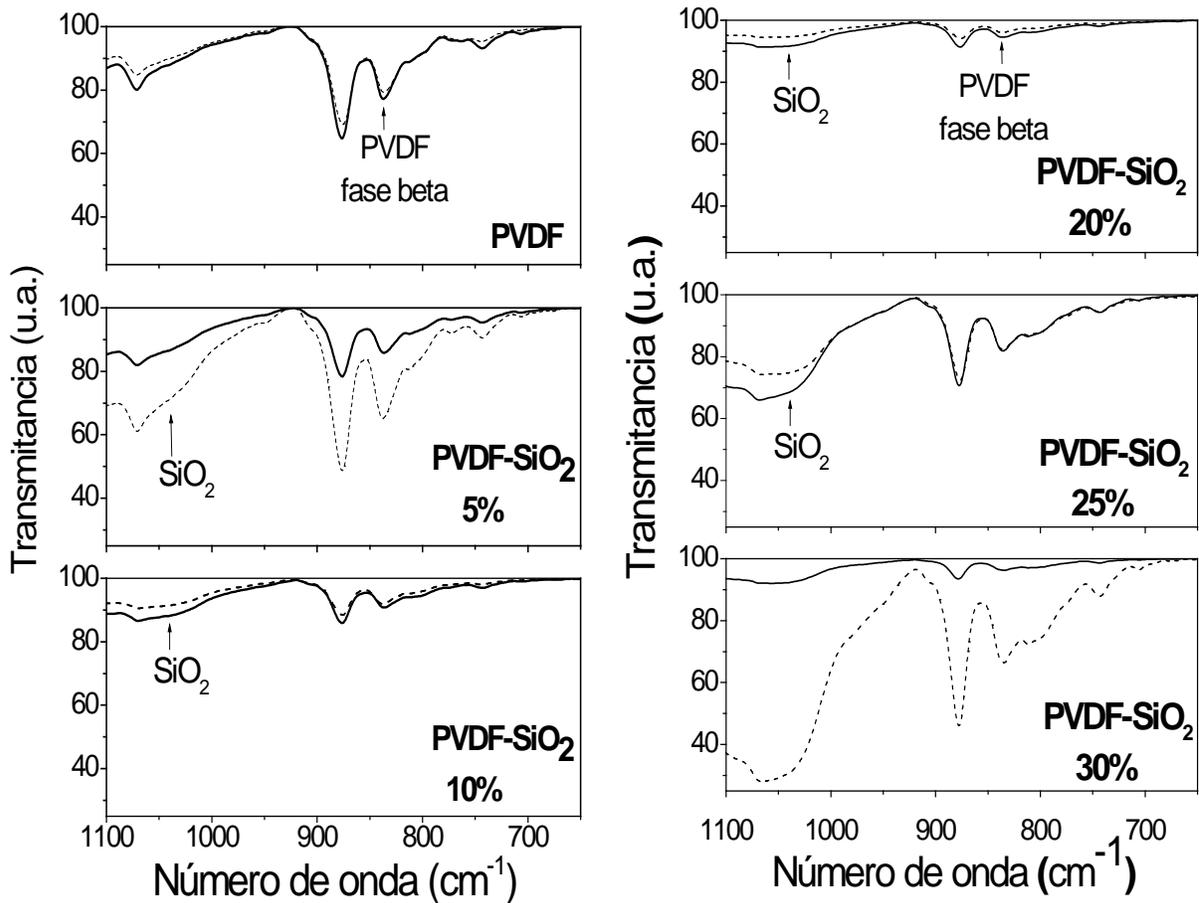


Figura 18. Espectros de IR de membranas de PVDF con SiO₂. Los espectros corresponden a membranas de PVDF preparadas con 0%, 5%, 10%, 20% y 30% en masa de SiO₂.

Wenzhong determinó la distancia interplanar (Ec. 8) y espesor laminar (Ec. 9) en la dirección perpendicular al plano cristalino en el compuesto de PVDF/PMMA, usando la ecuación de Bragg y la ecuación de Scherrer, respectivamente (Wenzhong, 2008):

$$d_{hkl} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ec. (8)}$$

Ec. (8)

donde $\lambda = 0.15406$ nm para radiación Cu K α , y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

$$L = (0.9 \lambda) / B \cos \theta \quad \text{Ec. (9)}$$

(9)

donde B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la altura máxima del pico en radianes.

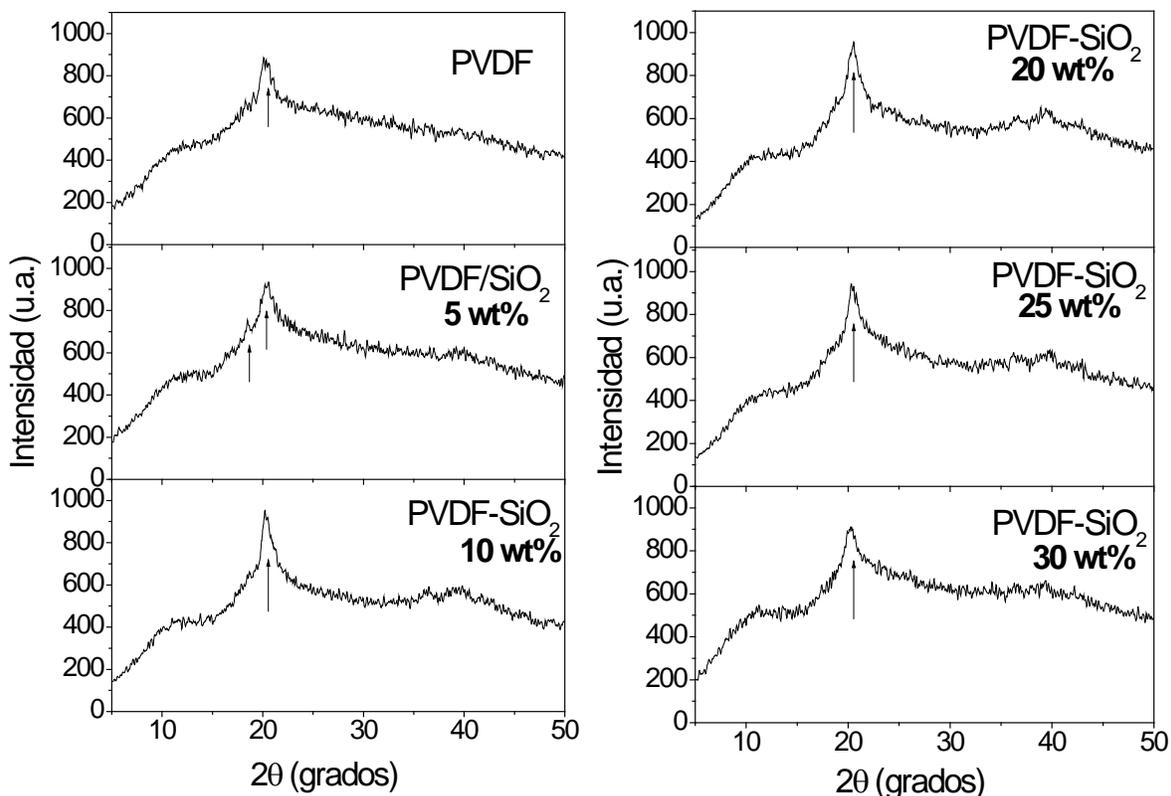


Figura 19. Patrones de difracción de membranas de PVDF con SiO_2 . Los difractogramas corresponden a membranas de PVDF preparadas con 0%, 5%, 10%, 20% y 30% en masa de SiO_2 .

Aplicando las ecuaciones anteriores para las membranas de PVDF con dióxido de silicio se obtuvieron los siguientes resultados (ver Cuadro 3). Los valores de la distancia interplanar son muy similares a los calculados para los compuestos de PVDF/PMMA (Wenzhong y col, 2007). Se observa que el valor no varía con la concentración del SiO_2 , por lo que no influye significativamente. Por otro lado, el espesor laminar es dos veces menor al de la literatura, lo que indica que las láminas de PVDF/ SiO_2 son más delgadas.

El proceso de cristalización de los polímeros cristalinos, a partir de una fusión del polímero, para formar cadenas finas dobladas, o laminillas incluye 2 pasos: la formación del núcleo y el continuo crecimiento del mismo.

Cuadro 3. Espesor laminar L , y distancia interplanar d , de las membranas PVDF/SiO₂ correspondientes a las membranas con diferentes concentraciones de SiO₂.

Concentración de SiO ₂ en el PVDF (%)	Espesor laminar L (Å)	Distancia interplanar d (Å)
0	27.3	4.414
5	30.1	4.312
10	29.4	4.388
20	29.3	4.316
25	1.44	4.316
30	2.33	4.410

Los cristales comienzan a crecer desde un sólo núcleo y forman laminillas en forma de cinta (fibrillas). El crecimiento continuo de las laminillas las puede torcer, doblar o dividir teniendo como resultado la formación de esferulitas, tal como se muestra en la Figura 20.

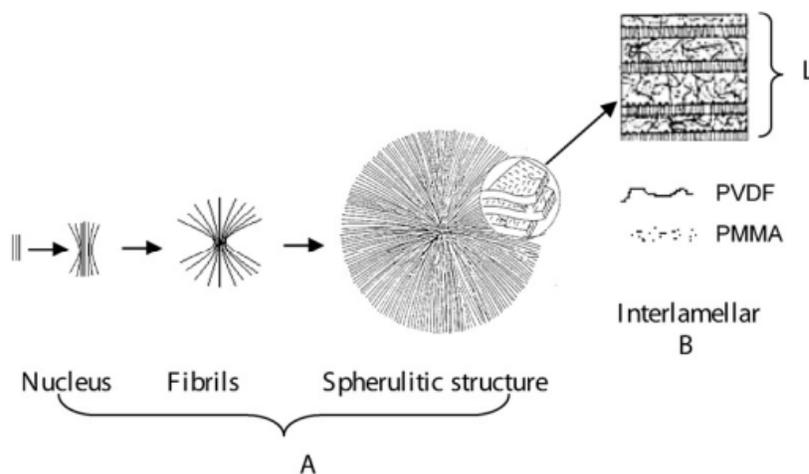


Figura 20. Esquema de cristalización del PVDF (Whenzhong 2007).

En mezclas poliméricas, la cristalización del polímero varía de acuerdo al segundo componente (en nuestro caso PANI y/o SiO₂), por lo que se pueden obtener laminillas cristalinas, fibras, esferulitas o una combinación de ambos (Wezhong, 2007), como lo veremos más adelante.

Por otro lado, la cristalinidad (X_c) de las muestras también puede estimarse a partir de la entalpía de fusión del cristal perfecto de PVDF ($\Delta H^*_f = 104.5$ J/g) y la entalpía

de fusión (ΔH_f) obtenida a partir de resultados por calorimetría diferencial de barrido mediante la siguiente relación (Wenzhong, 2008):

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100 \quad \text{Ec. (10)}$$

Sin embargo, en este trabajo no fue posible estimar la cristalinidad por este método porque no se contaba con el equipo de medición de DSC, pero se considero importante mencionarlo como referencia de trabajos futuros.

VI.2.1. Determinación de la presencia de PANI, por espectroscopia infrarroja y Rayos X, en las membranas compuestas de PVDF/SiO₂/PANI.

En la Figura 21 se presenta el espectro infrarrojo de las membranas PVDF/SiO₂ que contienen un componente semiconductor (polianilina emeraldina sal).

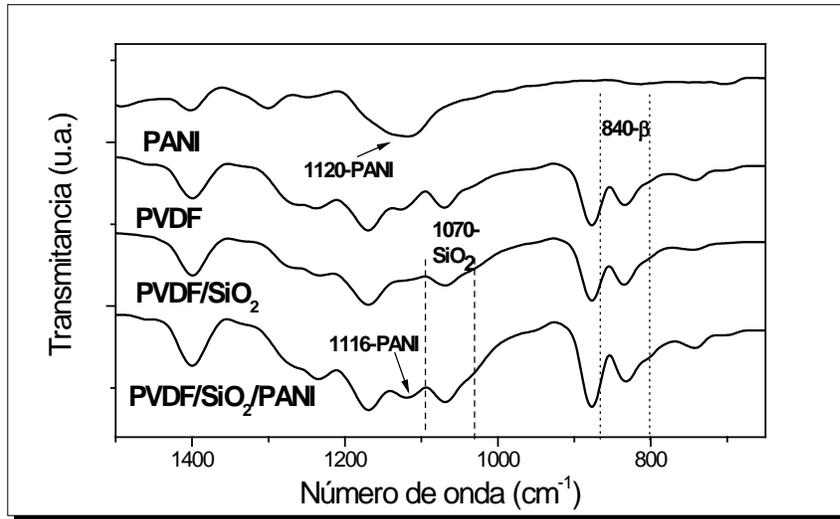


Figura 21. Espectro de infrarrojo de PVDF/SiO₂/PANI. En la Figura se presentan los espectros de las membranas de PVDF, PANI y PVDF/SiO₂ con y sin PANI.

La finalidad de incorporar este componente es reducir la resistencia eléctrica en la membrana de PVDF/SiO₂ y a su vez, mejorar la homogeneidad de las membranas. En la Figura 19 también se presentan los espectros de las membranas de PVDF,

PANI y de PVDF/SiO₂, para modos de comparación. Las bandas características de la PANI aparecen aproximadamente en 1280 cm⁻¹-1305 cm⁻¹, 1436 cm⁻¹, 1538 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones de estiramiento del C-N y de estiramiento asimétrico del C-H en las unidades bencenoide y quinoide, respectivamente (Sánchez, 2010). En el espectro de PVDF/PANI/SiO₂ se alcanzan apreciar bandas características de los tres componentes; a 1125 cm⁻¹ la banda característica de la PANI, a 1070 cm⁻¹ la correspondiente al SiO₂ y a 840 cm⁻¹ la representativa de la fase β en el PVDF.

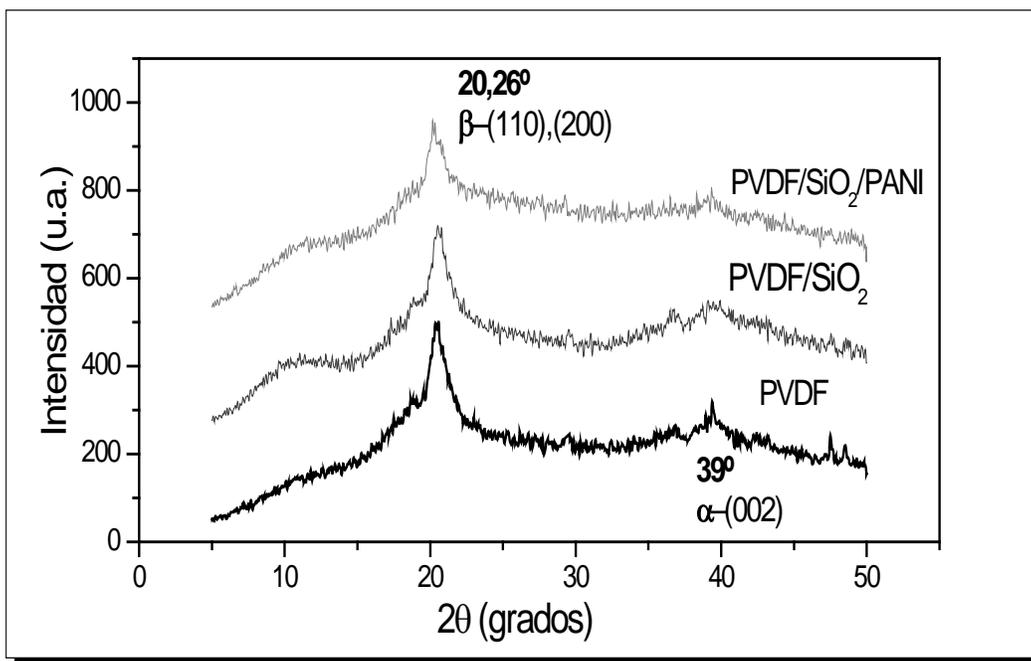


Figura 22. Patrones de difracción del PVDF/SiO₂/PANI. En la figura se presentan los difractogramas de las membranas de PVDF y PVDF/SiO₂ con y sin PANI.

En la Figura 22 se presentan los patrones de difracción de rayos-X para las membranas de PVDF, PVDF/SiO₂ y PVDF/PANI/SiO₂. En ellos se observa que todas las membranas presentan la fase β localizada a $2\theta = 20.26^\circ$.

Este pico representativo de la fase β se observa menos intenso en los patrones de difracción de las membranas de PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI en comparación con la membrana de PVDF, esto se atribuye a que tanto el SiO₂ como la PANI son amorfos y tiende aparecer una banda ancha entre $2\theta = 10$ y $2\theta = 30^\circ$ por lo que, la

intensidad del pico principal de la fase β del polímero PVDF se ve afectado en esa zona, pero no la cristalinidad del PVDF.

En Cuadro 4, se resumen los valores de d y L de las muestras. Se puede observar que la distancia interplanar no se ve fuertemente modificada por adición de los compuestos a la matriz polimérica de PVDF, mientras que el espesor laminar si se ve modificado. Los valores de L de las muestras de PVDF y PVDF/SiO₂ son mayores a los presentados en el Cuadro 2, lo que indica que también hay variación entre un grupo y otro.

Cuadro 4. Valores de L y d y de las bandas IR del PVDF/SiO₂/PANI. En la tabla se resumen los valores de la distancia interplanar y del espesor laminar del PVDF/SiO₂/PANI. También se resumen sus bandas principales de IR.

Muestra	Espesor laminar L (Å)	Distancia interplanar d (Å)	Picos de Absorción IR (cm ⁻¹)
PVDF	44.80	4.40	840
PVDF/SiO ₂	49.80	4.30	840, 1070
PVDF/SiO ₂ /PANI	57.60	4.40	840, 1116, 1070

Esto posiblemente se deba a las condiciones de preparación y homogeneidad del SiO₂ en la matriz polimérica de PVDF. En la membrana de PVDF/SiO₂/PANJI el valor de L es mayor, esto puede deberse a la presencia de PANI en las membranas.

VI.3. Efecto del SiO₂ y de la PANI en las propiedades morfológicas estructurales y térmicas de las membranas de PVDF.

En la Figura 23 se presentan las micrografías SEM de la superficie de las membranas de PVDF y PVDF/SiO₂/PANI a ampliaciones de 30x, 250x y 1000x. En las imágenes del PVDF (Figura 23 a, c y e) se observa que se tienden a formar aglomerados un tanto esféricos de aproximadamente 26 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ llamados esferulitas. Estas esferulitas se agrupan dejando huecos (poros) entre ellas de

hasta 40 μm aproximadamente. La separación de estas esferulitas hace que la membrana sea altamente porosa, por lo que podría repercutir de manera significativa en sus propiedades eléctricas, mecánicas y piezoeléctricas, debido a que la homogeneidad de la membrana se ve afectada. Rinaldo y colaboradores encontraron que el diámetro de las esferulitas incrementa al aumentar la temperatura de preparación cercana a la temperatura de fusión (168 $^{\circ}\text{C}$), lo cual conlleva a disminuir la porosidad en las membranas, sin embargo, el contenido de la fase β puede disminuir al predominar otras fases cristalinas α y γ (Rinaldo, 2005). En nuestro caso, las membranas de PVDF presentan sólo la fase β y forman esferulitas cuatro veces más grandes que las encontradas por Wenzhong de 5 μm . Como se mencionó anteriormente, la porosidad es mayor al incrementar la separación entre esferulitas, por lo que las membranas se observan opacas y son más frágiles, lo cual puede afectar sus propiedades mecánicas y eléctricas (constante dieléctrica baja), sin embargo, no se podrían polarizar las membranas. La adición de un 30% de polimetilmetacrilato en una solución de PVDF a reducido esta separación entre esferulitas y se mejora el carácter hidrofílico, pero la cristalinidad del polímero se ve disminuida (Wenzhong, 2007).

En este trabajo la disminución de porosidad se logró al adicionar nanopartículas de dióxido de silicio de 200 nm y polianilina en la membrana de PVDF (ver Figura 23b, d y f). En la Figura 23 f se alcanzan a observar esferulitas de 4 μm , por lo que el tamaño de los aglomerados o esferulitas se reduce más del 50% comparado con las del PVDF. También se observa que la separación entre esferulitas se ve reducida a 5 μm , de tal manera que la porosidad también disminuye. En la imagen 23 b, se aprecia que la superficie de la membrana PVDF/PANI/SiO₂ es más irregular que en la membrana PVDF, lo cual podría repercutir en la respuesta piezoeléctrica.

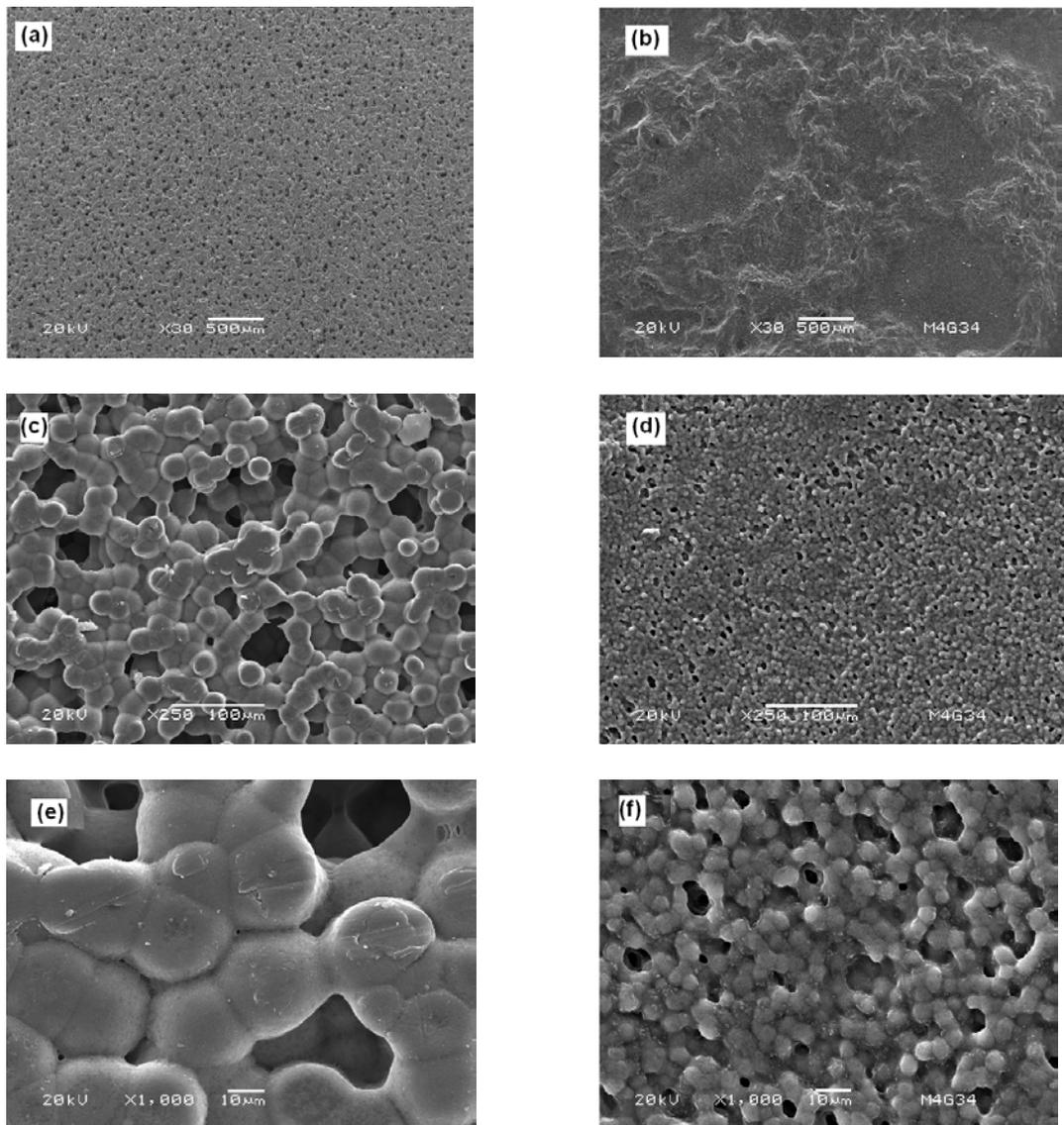


Figura 23. Micrografía SEM de la superficie de las membranas de PVDF y PVDF/SiO₂/PANI. En la Figura se muestran las imágenes de PVDF (a, c y e) y de PVDF/SiO₂/PANI (b, d y f) a ampliaciones de 30x, 250x y 1000x, respectivamente.

En la Figura 24, se presentan las imágenes SEM de la sección transversal de las membranas de PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI a diferentes ampliaciones. La membrana de PVDF no fue posible fracturarla debido a su alta plasticidad y temperatura vítrea ($T_g = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$) es por eso que no se presenta. En las imágenes (a) y (b) se observa que las membranas son compactas con espesores en el intervalo de 80 μm a 200 μm .

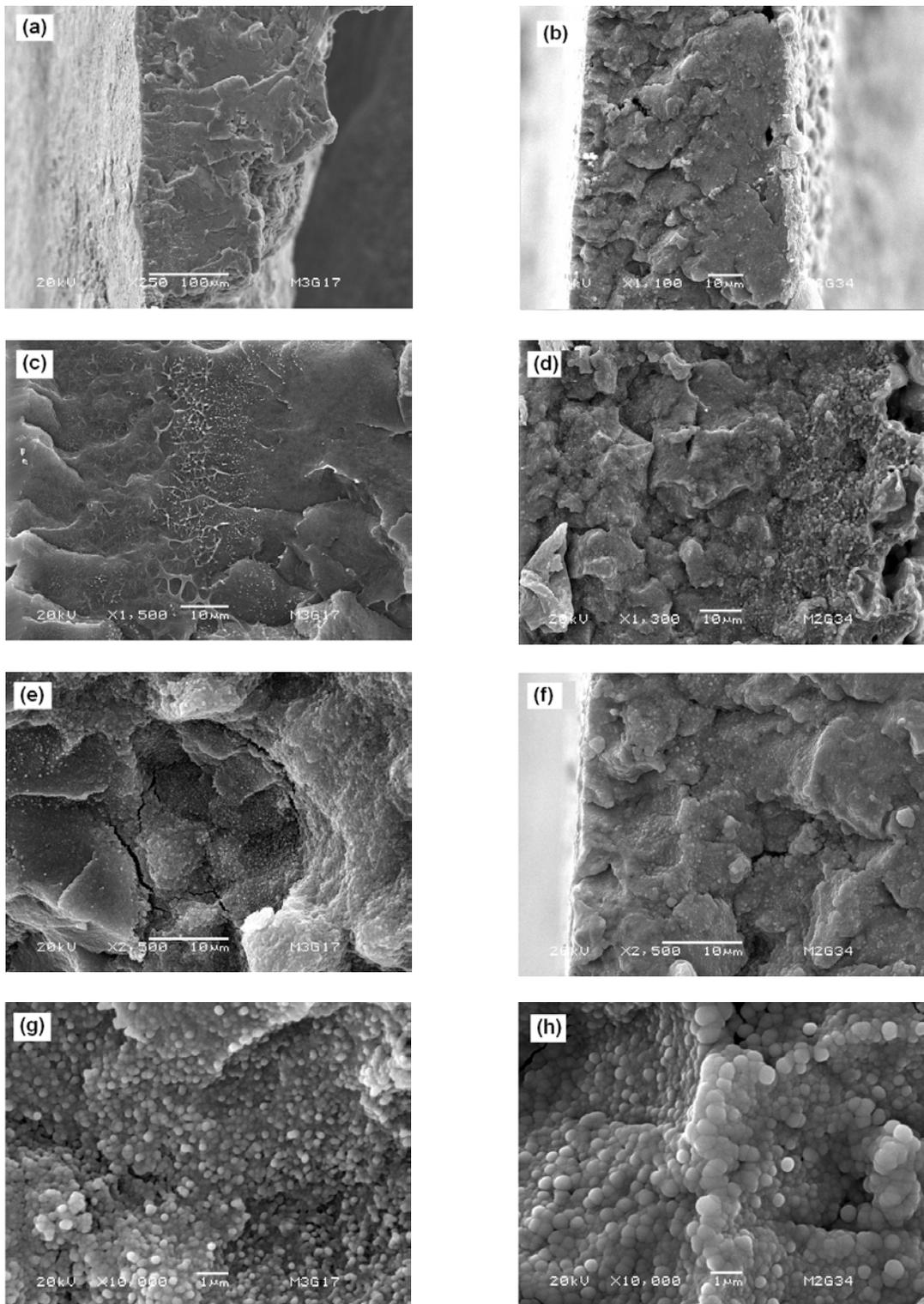


Figura 24. Micrografía SEM de la sección transversal de las membranas de PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI. En la Figura se muestran las imágenes de PVDF/SiO₂ (a, c, e y g) y del PVDF/SiO₂/PANI (b, d, f y h) a ampliaciones de 250x y 1500x, 2,500x y 10,000x respectivamente.

En las imágenes (c), (e) y (g), correspondientes a las membranas de PVDF que contienen solo dióxido de silicio, se observa que las membranas están compuestas por partículas, las cuales no están distribuidas homogéneamente (Ver Figura 24 c y d), con un diámetro promedio de $300 \text{ nm} \pm 42 \text{ nm}$ (ver Figura 24 g). Este diámetro corresponde al tamaño de las nanopartículas de SiO_2 (200 nm) utilizadas en este trabajo. Se puede observar que algunas partículas son de mayor tamaño debido a la agregación de nanopartículas de SiO_2 .

En las imágenes (d), (f) y (h), correspondientes a las membranas PVDF/ SiO_2 /PANI, se observa también un contenido de partículas con diámetro promedio de aproximadamente 531 nm con una desviación estándar de 240 nm, 1.7 veces más grandes que las partículas observadas en las membranas PVDF/ SiO_2 . El incremento de tamaño puede deberse a que existe una mayor agregación entre las nanopartículas y los demás componentes.

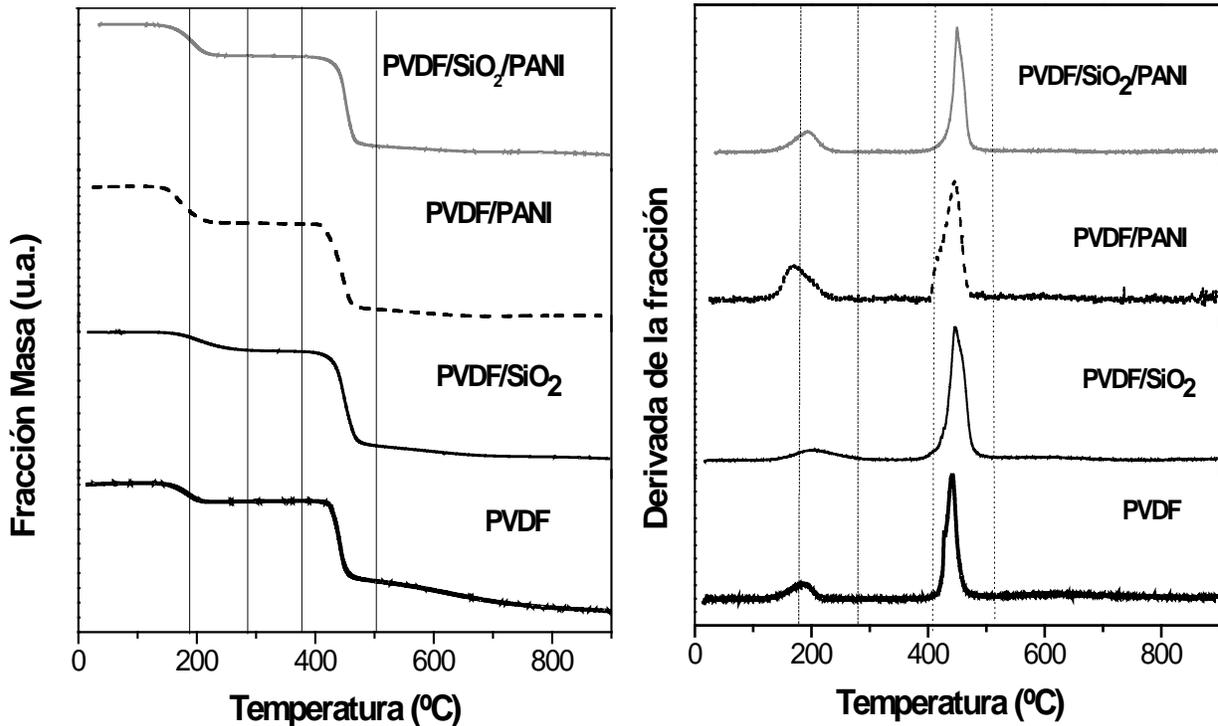


Figura 25. Termogramas de las membranas PVDF, PVDF/ SiO_2 , PVDF/PANI y PVDF/ SiO_2 /PANI. En la Figura se muestran los gráficos de la fracción de masa y de la derivada de la fracción de las membranas.

La estabilidad térmica de las membranas y la composición de las mismas se determinó mediante un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en el intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C.

En la Figura 25 se muestran los termogramas de la pérdida de masa en función de la temperatura del PVDF, PVDF/PANI, PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI. Se puede observar que todos los termogramas presentan dos pendientes atribuidas a la pérdida de masa de los componentes de las membranas. Por ejemplo, la curva correspondiente al PVDF se observa una pérdida de masa del 12% en una región cercana a los 200 °C, lo cual se podría atribuir a la evaporación del solvente de DMF (temperatura de sublimación 153 °C). La siguiente caída de masa se registra a una temperatura cercana a los 450 °C atribuida a la degradación del polímero.

El porcentaje de pérdida de masa corresponde a un 88% del total de la membrana, como se observa en el Cuadro 5. En el termograma de la membrana de PVDF/SiO₂ se observa de igual manera estas dos caídas representativas, pero la pérdida del solvente se presenta a una temperatura ligeramente mayor a los 200 °C, indicando que la evaporación del solvente DMF se retrasa unos cuantos grados centígrados. De igual manera pasa con la degradación del polímero, la cual se da a una temperatura ligeramente mayor a los 450 °C que en la membrana PVDF solo.

Cuadro 5. Porcentaje en masa de los componentes de las membranas. En la Tabla se muestran los porcentajes de pérdida de masa de PVDF, PANI y SiO₂, obtenidos de los termogramas.

Muestra	% solvente	% PVDF	% SiO ₂	Temperatura de degradación °C		
				DMF	PVDF	PANI
PVDF	12	88	-	202	442	-
PVDF/SiO ₂	11	65	24	235	449	-
PVDF/PANI	20	80	-	221	445	290
PVDF/PANI/SiO ₂	10	55	25	231	450	286

En los termogramas de PVDF con SiO₂, no se observa pérdida alguna debida al SiO₂, lo que indica que la temperatura de degradación está fuera del intervalo de

medición. En esta misma muestra, se observa un ligero corrimiento de los picos (ver gráfico de la derivada de la fracción), lo cual puede deberse a la presencia del SiO_2 en el PVDF, donde los porcentajes de pérdida de masa son: 11% debido al solvente, 65% del polímero y por tanto, el 24% restante debería ser del SiO_2 . Sin embargo, la cantidad en masa de SiO_2 utilizada en estas membranas fue del 10 % peso, por lo tanto, el 14% podría corresponder a residuos. Por otra parte, la PANI utilizada en este trabajo tiene una temperatura de descomposición en $294\text{ }^\circ\text{C}$ (Sánchez, 2010), pero en el termograma de la derivada de la pérdida de masa, correspondiente a la membrana de PVDF/PANI, sólo se observan dos picos sin pérdida de masa significativa en el intervalo de la temperatura de degradación de la PANI ($250\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$). El pico observado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a un 20% de pérdida de masa del solvente y presenta un ensanchamiento y un ligero corrimiento hacia temperaturas más bajas.

El porcentaje de pérdida es 8% más que en las membranas de PVDF y PVDF/ SiO_2 , por lo que este porcentaje puede ser atribuido a la PANI. El pico correspondiente a la degradación del polímero ($450\text{ }^\circ\text{C}$) también es más ancho, lo cual puede deberse a la presencia de la PANI. En el termograma de la membrana de PVDF/ SiO_2 /PANI, también se tienen dos caídas, la primera debido a la evaporación del solvente y a la pérdida de la PANI en un porcentaje del 19%, y la segunda; a la degradación del polímero PVDF en un 55% quedando un residuo correspondiente del 26% (10% de SiO_2 y 16% de residuos). El porcentaje de PANI utilizado en las membranas fue del 5%, sin embargo, de acuerdo a los termogramas, las membranas contienen entre 7% y 8% en masa.

VI.3.1. Resultados de la evaluación piezoeléctrica de los dispositivos.

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación piezoeléctrica de los dispositivos desarrollados (Cu/PVDF/Cu , $\text{Cu/PVDF/SiO}_2/\text{Cu}$, $\text{Cu/PVDF/SiO}_2/\text{PANI/Cu}$). El comportamiento piezoeléctrico del PVDF solo y en compuesto (PVDF/ SiO_2 , PVDF/ SiO_2 /PANI) se determinó registrando el potencial de salida en función de la carga aplicada, utilizando la técnica de pruebas mecánicas.

Para esto, las muestras en forma de membranas fueron colocadas entre dos metales de Cu y posteriormente se pusieron en el equipo de pruebas mecánicas como lo describe la sección experimental V.2.9. Una vez colocado el dispositivo, se le aplicó progresivamente, una carga (fuerza) perpendicular a la muestra en el intervalo de 1 a 400 DaN (ver Figura 13). Simultáneamente, se registró el potencial generado en el dispositivo mediante el uso de un multímetro digital. En la Figura 26 se presentan los gráficos de potencial de salida en función de la carga aplicada, característicos del PVDF, PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI.

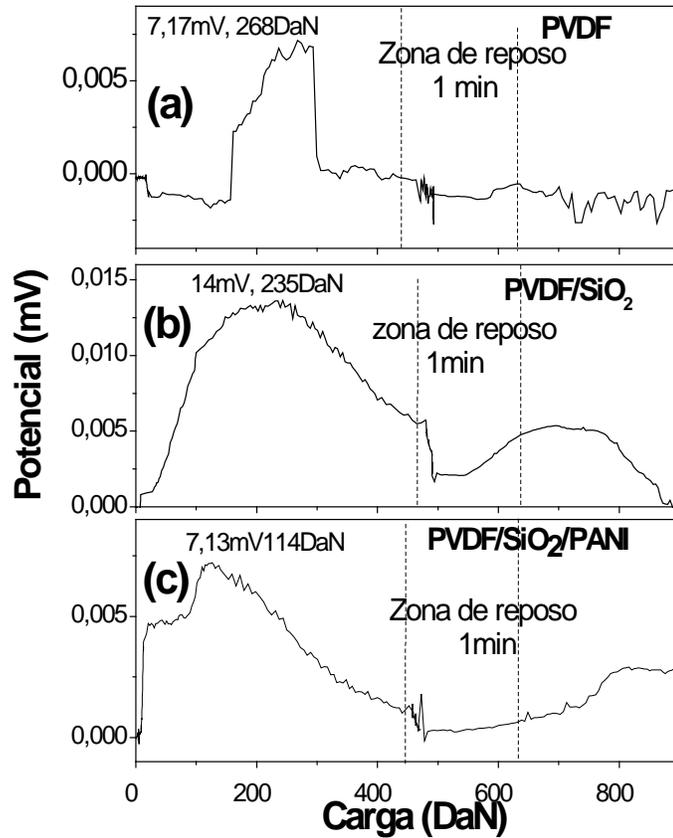


Figura 26. Curvas de potencial en función de la carga aplicada. Los gráficos representan las curvas de potencial de salida registrados durante la aplicación de una carga. Las curvas corresponden a los dispositivos (a) Cu/PVDF/Cu, (b) Cu/PVDF/SiO₂/Cu y (c) Cu/PVDF/SiO₂/PANI/Cu.

Para el caso del PVDF solo, el potencial de salida incrementa gradualmente conforme aumenta la carga aplicada hasta que se alcanza un máximo de potencial

de aproximadamente 7 mV DC a una carga aplicada de 280 DaN (Figura 26a). Arriba de esta carga, el potencial va disminuyendo al aplicar la carga máxima de 400 DaN, observándose un pico angosto e irregular. Una vez aplicada toda la carga, el sistema se dejó un minuto en reposo para observar el comportamiento del potencial. Pasado el minuto no se observó variación significativa del valor del potencial y al liberar/quitar la carga gradualmente, tampoco se observó una variación significativa. En la Figura 26b se presenta el gráfico correspondiente al PVDF/SiO₂ con una concentración dada de dióxido de silicio (10 % peso).

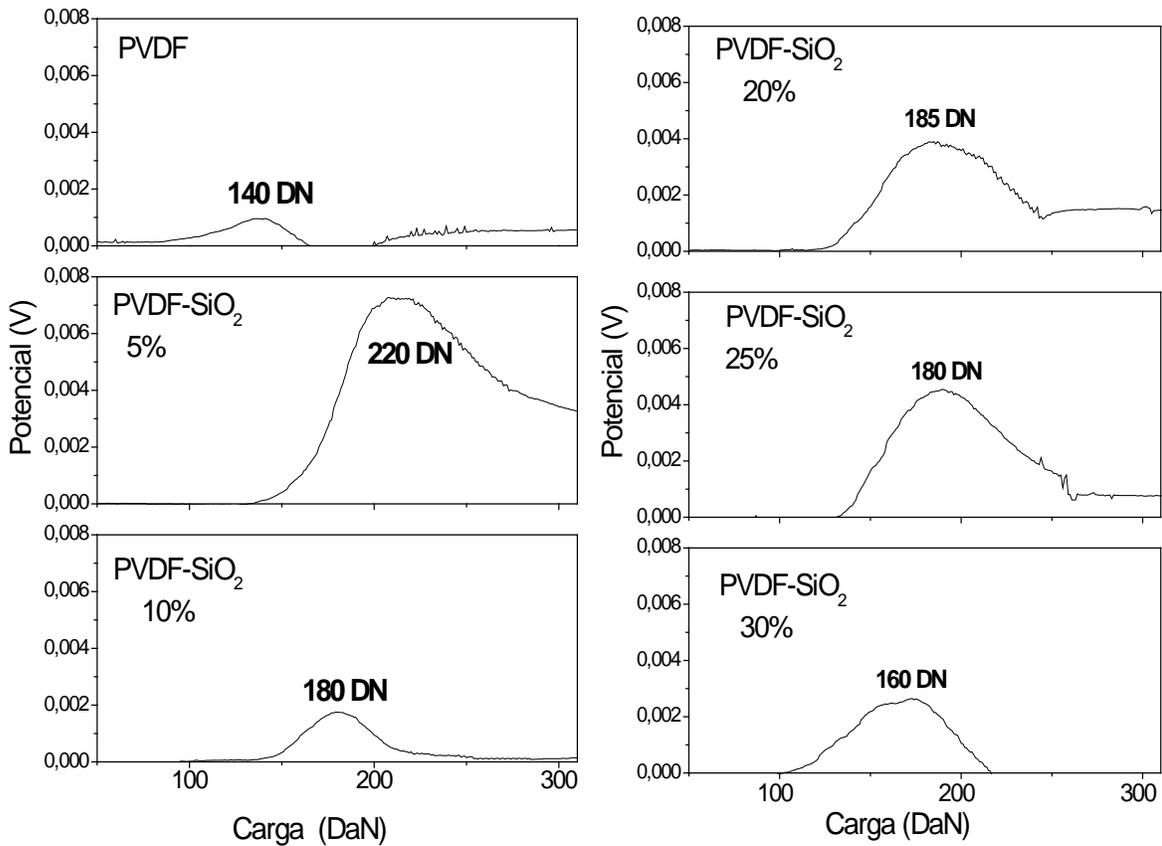


Figura 27. Potencial de salida en función de la carga del PVDF con diferentes concentraciones de SiO₂. Los porcentajes en masa de dióxido de silicio utilizados en las membranas de PVDF fueron: 0%, 10%, 25% y 30%.

En la gráfica se observa el mismo comportamiento que en el PVDF, pero el pico es más ancho y más definido observándose el máximo potencial de 14 mV a 235

DaN. También se puede observar un pico ancho después de liberar la carga, pero éste es menos intenso que el primero, posiblemente por el reordenamiento de las cargas. Efecto parecido ocurre en el PVDF/SiO₂/PANI, pero los picos son más irregulares y los valores de potencial y fuerza son diferentes.

En la Figura 27 se muestra la influencia de la concentración del dióxido de silicio en el potencial de salida del PVDF. Cabe mencionar que los resultados presentados en esta sección corresponden a un grupo de muestras diferente a los presentados arriba. Se observa que el potencial generado por el dispositivo de PVDF con 0 % peso de SiO₂, muestra un comportamiento Gaussiano en el intervalo de 70DaN a 170DaN presentando un pico máximo a 140DaN, el cual corresponde a un potencial máximo de 1 mV DC. Entre 170DaN y 190DaN el potencial generado es negativo y arriba de 190DaN, el dispositivo genera un potencial de 0.5 mV, el cual se mantiene constante al incrementar la carga aplicada.

Estudios de simulación molecular demuestran que cuando el PVDF se somete a la acción de un potencial eléctrico constante, el polímero está sujeto a un estiramiento o contracción mecánica que depende de la orientación de los dipolos y de la polaridad del voltaje aplicado (Zhu y col, 2008). Por lo tanto, en la acción inversa, en el que el polímero es sometido a una fuerza de compresión, la polaridad del voltaje de salida depende también de la orientación de los dipolos. Por lo que el cambio de signo del voltaje de salida en los dispositivos que contienen sólo PVDF se podría explicar como sigue: el espesor de la membrana se reduce considerablemente debido a la acción de compresión que afecta a la polaridad invirtiendo la orientación de los dipolos y por tanto, el signo del voltaje de salida.

Es importante mencionar que este efecto de cambio de polaridad no se observó en todas las membranas de PVDF, lo cual podría atribuirse a la diferencia de espesores entre una muestra y otra. Es decir, en muestras más gruesas no se presentó este efecto. Este cambio de signo del potencial de salida no se observa en los dispositivos con SiO₂, independientemente de la concentración utilizada, tal como se describe a continuación. Por ejemplo, en los dispositivos con 5% peso de SiO₂, el potencial generado presenta el mismo comportamiento Gaussiano entre 140DaN y 300DaN con un pico máximo a 220 DaN. Se observa que el potencial

máximo de salida es de 7 mV DC; siete veces mayor al obtenido en el dispositivo sin SiO₂, pero con 18% más de carga aplicada. Los dispositivos que contienen de 10% peso a 25% peso de SiO₂ presentan un máximo entre 180DaN y 185DaN y el potencial máximo de salida está entre 2 mV y 5 mV. Estos valores de potencial máximo son ligeramente mayores a los obtenidos con oligómeros de VDF y copolímeros, los cuales generan 5 mV y 2 mV, respectivamente (Takashima y col, 2008). Al incrementar el porcentaje en masa de SiO₂ a un 30 % peso, la fuerza requerida para generar el potencial en los dispositivos es menor a 180 DaN y el máximo potencial generado es 2.6 mV.

La variación en los valores de potencial de salida se puede atribuir a la no homogeneidad del SiO₂ en la matriz polimérica de PVDF, tal como lo mostraron las imágenes SEM (Figura 24 c y d). Es importante mencionar que el potencial de salida de los sensores piezoeléctricos puede ser afectado por la fricción entre las placas de cobre y la membrana de PVDF (Sokhanvar y col, 2008) o bien, por la humedad del ambiente (Shirinov y Schomburg, 2007). También, el valor puede disminuir hasta un 33% (de 12.5pC/N a 8pC/N) cuando las membranas de PVDF son sometidas a un pre-tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 130 °C (Wenzhong y col, 2008). Es importante mencionar que estos factores no fueron considerados en este trabajo.

Los potenciales máximos de los dispositivos mostrados en la Figura anterior se presentan en la Figura 28a. También se presentan los valores de potencial máximo promedio de por lo menos 4 muestras por dispositivo (Figura 28b). En general, en los gráficos de la Figura 28b se observa que el potencial de salida de los dispositivos incrementa al incorporar nanopartículas de SiO₂.

Se puede ver que el mayor potencial obtenido corresponde al dispositivo con 10 % peso de SiO₂, probablemente porque la homogeneidad de las nanopartículas es mayor a este porcentaje.

Después de aplicarle la carga mecánica al dispositivo, la membrana de PVDF es más transparente a simple vista comparada con las que contienen mayor cantidad de SiO₂, las cuales son más opacas (ver Figura 29). En la Figura 28b se presenta el promedio de potencial máximo de por lo menos 4 dispositivos para cada

concentración de SiO_2 . En el gráfico se puede observar que la concentración óptima de SiO_2 es de 10 % peso con un promedio de potencia máximo de 20 mV con una desviación estándar de 9.68.

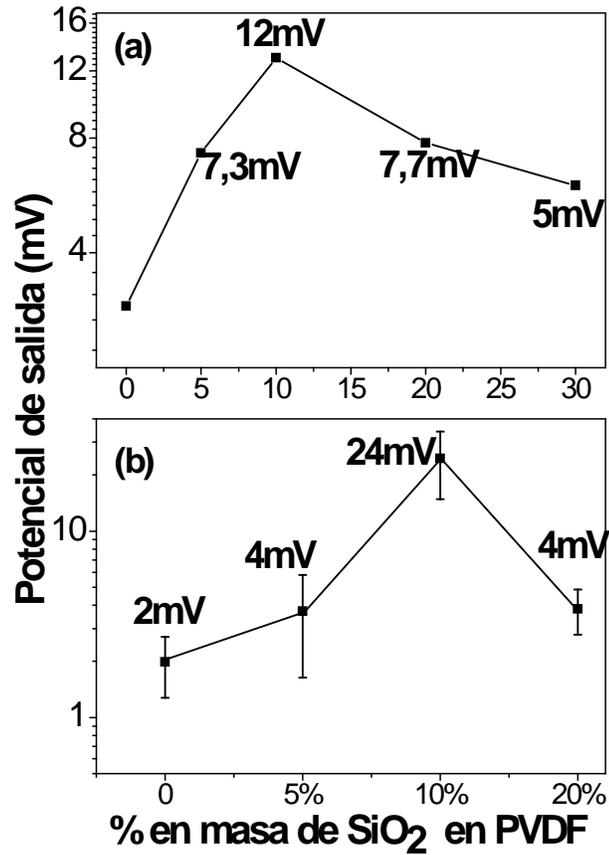


Figura 28. Respuesta piezoeléctrica del dispositivo a diferentes concentraciones de SiO_2 ; (a) datos representativos de una sola muestra y (b) de un mínimo de 4 muestras por dispositivo.

De acuerdo a los dos gráficos se puede concluir que el porcentaje óptimo de SiO_2 en las membranas de PVDF está entre el 5 % peso y 10 % peso, ya que arriba de estas concentraciones el potencial disminuye considerablemente en ambas curvas. Se ha observado que la piezoelectricidad del PVDF se podría mejorar mediante un proceso de polarización en la muestras (Sencadas y col, 2004), ya que con este proceso las moléculas en fase cristalina β que están orientadas aleatoriamente (Figura 30 a) se ordenan de tal manera que los momentos dipolares estén completamente orientados en una sola dirección preferencial (Figura 30b).

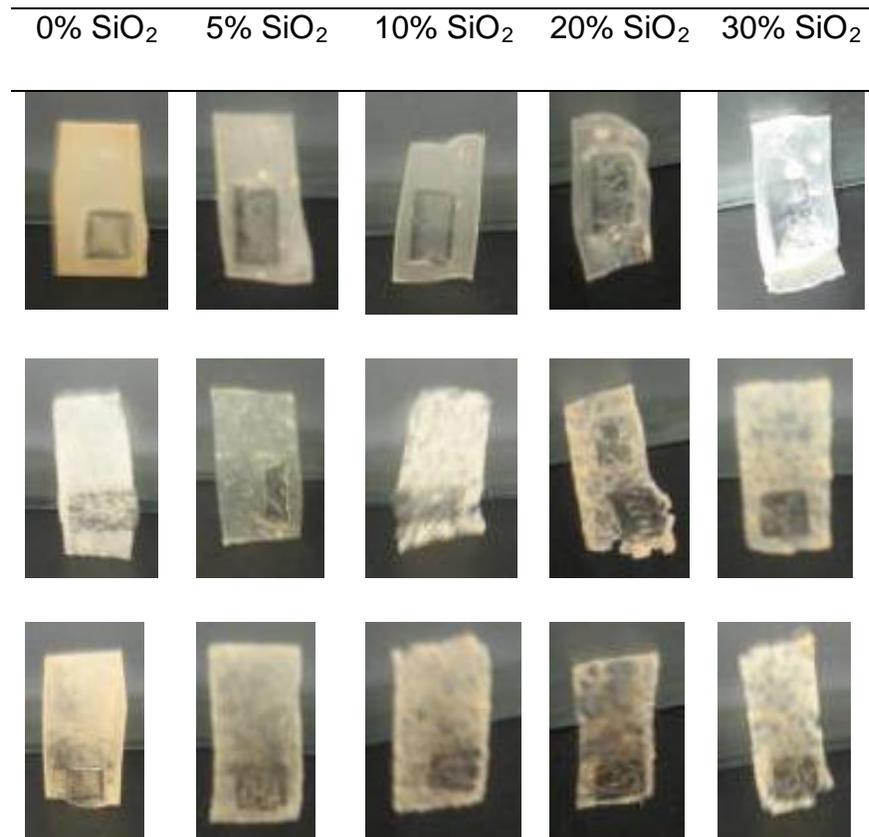


Figura 29. Fotografías de las membranas después de aplicar carga. En las imágenes se muestra la zona la cuál fue presionada con una carga de 0 a 400 DaN.

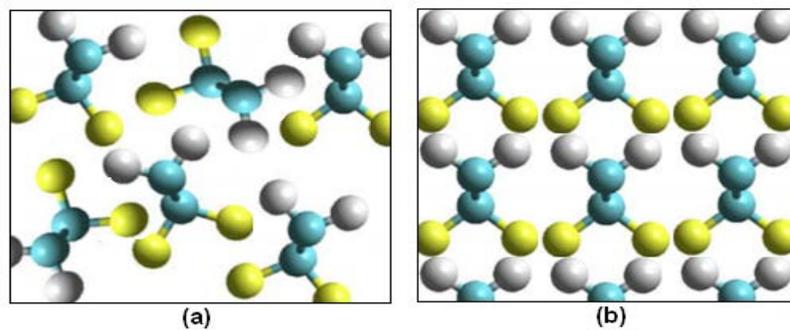


Figura 30. Imagen de moléculas de PVDF antes y después de un proceso de polarización. En las imágenes se representan moléculas de PVDF a) antes de una polarización y b) después de un proceso de polarización.

En este trabajo de investigación el PVDF presenta la fase β , sin embargo, las muestras no se sometieron a un proceso de polarización, por lo tanto es posible que se aumente el valor del potencial de los dispositivos presentados, con dicho proceso. Esto se tomará en cuenta para futuros trabajos.

VI.4. Efecto de la temperatura en la piezoelectricidad de los dispositivos.

Una vez caracterizada la piezoelectricidad de los dispositivos, se determinó su estabilidad térmica (Figura 31 y 32). Para esto se prepararon nuevos dispositivos (mínimo tres muestras por cada dispositivo). Posteriormente se procedió a realizarles las pruebas de piezoelectricidad con el fin de encontrar el máximo potencial generado en el dispositivo. Una vez obtenido el potencial máximo, se mantuvo la carga aplicada y se inició el calentamiento de la cámara para aumentar la temperatura en el intervalo de 20 °C a 70 °C (ver Figura 14 de la sección V.2.10). En los gráficos de las Figuras 31 se presenta el potencial de salida en función de la temperatura de los dispositivos Cu/PVDF/Cu, Cu/PVDF/SiO₂/Cu, Cu/PVDF/SiO₂/PANI/Cu de un solo grupo de muestras. En los tres dispositivos se puede observar que el potencial disminuye linealmente al aumentar la temperatura. La pendiente de las líneas de ajuste son $m_1=0.016$, $m_2=0.0017$, $m_3=0.0018$, para los dispositivos de PVDF, PVDF/SiO₂ y PVDF/SiO₂/PANI, respectivamente. Esto indica que los dispositivos que contienen SiO₂ y PANI son los más estables térmicamente, ya que el potencial no varía significativamente. En la Figura 32 se presentan los gráficos de potencial vs. Temperatura de 3 muestras por dispositivo. En la Figura se observa que las muestras presentan un comportamiento polinomial, en donde el potencial disminuye gradualmente entre 20 °C y 40 °C.

Arriba de esta temperatura, el potencial nuevamente vuelve a incrementar su valor, pero siempre a un valor menor del potencial inicial.

Esto concuerda con lo observado en la Figura 31, sin embargo, el comportamiento del potencial es muy diferente. Por lo tanto, es necesario realizar más dispositivos para evaluación térmica para corroborar los resultados. La variación de potencial está entre 17% y el 66% en las muestras de PVDF, mientras que en las muestras

de PVDF que contienen SiO_2 y PANI varía de un 12% a un 36%, lo cual indica que estos últimos dispositivos son estables en este intervalo de temperatura.

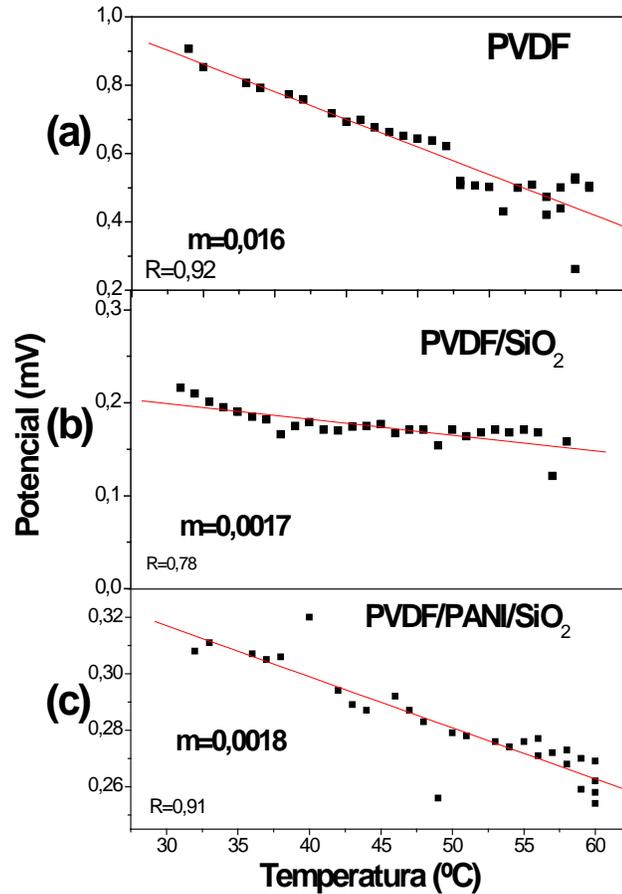


Figura 31. Curvas de Potencial de salida vs. Temperatura de una muestra dispositivo. Los gráficos corresponden a los dispositivos de (a) Cu/PVDF/Cu, (b) Cu/PVDF/ SiO_2 /Cu y (c) Cu/PVDF/ SiO_2 /PANI/Cu de una sola muestra por dispositivo.

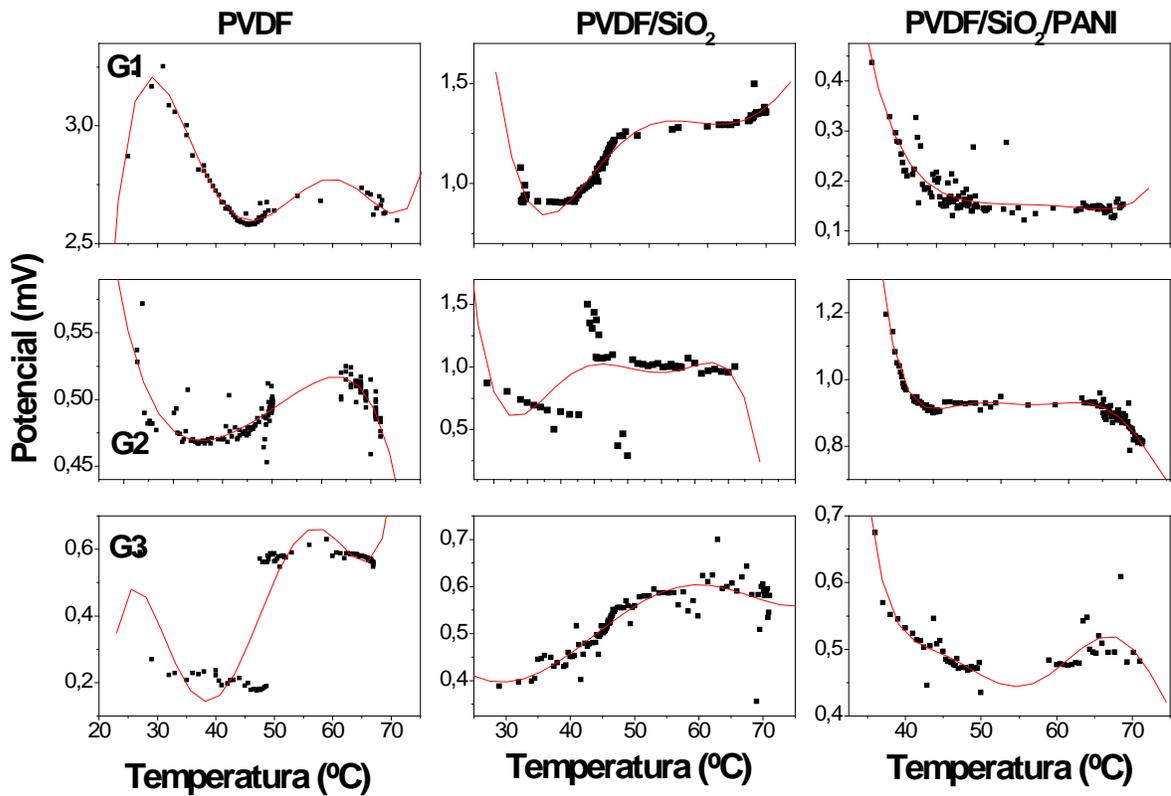


Figura 32. Curvas de Potencial de salida vs. Temperatura de 3 muestras por dispositivo. Los gráficos corresponden a los dispositivos de Cu/PVDF/Cu, Cu/PVDF/SiO₂/Cu, Cu/PVDF/SiO₂/PANI/Cu de 3 muestras por dispositivo.

VII. CONCLUSIONES

Este trabajo de tesis se enfocó en el desarrollo y caracterización de dispositivos piezoeléctricos basados en Fluoruro de polivinilideno (PVDF) y dióxido de silicio (SiO_2), para su aplicación en Sistemas Micro-Electromecánicos (MEMS). A continuación se mencionan las conclusiones a las que se llegaron desde la obtención de la fase cristalina para generar piezoelectricidad en el polímero, hasta la evaluación de los dispositivos:

Se obtuvieron membranas de PVDF con buenas propiedades piezoeléctricas en la fase cristalina β , a una temperatura de solución óptima de 60 °C.

Se incrementó el contenido de la fase β en un 46%, de acuerdo a los resultados de difracción de Rayos X, con un tratamiento térmico de 60 °C durante 24 h por lo que la respuesta piezoeléctrica de 0 mV a 2 mV.

El tamaño de los poros se redujo en un 87.5% con la incorporación de un 10% nanopartículas de SiO_2 y un 5% de PANI.

El potencial de salida se incrementó de 10 a 12 veces el valor con una concentración óptima de dióxido de silicio de entre 5% y 10% en masa.

El máximo potencial de salida obtenido en los dispositivos fue de 20 mV con una desviación estándar de 9.68 al agregar un 10 % en masa de SiO_2 .

Los dispositivos basados en PVDF con dióxido de silicio y la polinailina presentaron mayor estabilidad térmica de la respuesta piezoeléctrica en el intervalo de 30 °C a 60 °C.

Se obtuvieron dispositivos de tamaño milimétrico con dimensiones de 5 mm².

De acuerdo a lo anterior, se propone el trabajo futuro:

Determinar las propiedades mecánicas del PVDF en función de la concentración de SiO_2 .

Determinar el contenido de fase β del PVDF utilizando su entalpía de fusión experimental medida por DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Polarizar el PVDF para orientar los dipolos y a su vez, mejorar la propiedad piezoeléctrica.

Incorporar un material cerámico piezoeléctrico como el Niobato tantalato antimonio de potasio, Sodio y Litio (KNN), para incrementar el potencial de salida de los dispositivos de PVDF.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, Z., Prasad. 2009.** A comparative approach to predicting effective dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PVDF composites. *Physica* 404: 3637-3644.
- Alcántara, I., Soto, Cabañas 2008** Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por Spray Pirolisis US. *Superficies y vacío* 21:6-8.
- Arenas, M.C. 2007.** Heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Temixco Morelos. Centro de Investigación en Energía. Tesis para obtener el título de Doctor en Ingeniería: 18,19.
- Bardaine, A., Boy., Belleville., Acher., Levassort. 2008.** Improvement of composite sol-gel process for manufacturing 40 μm piezoelectric thick films. *Ecera* 28:1649-1655.
- Benedetto, V. (a) 2006.** More than Moore: Micro-Machined products enable new Applications and open new markets. *St Journal of Research* 358:3-4, 2006.
- Benedetto, V. (b) 2006.** MEMS: the secret revolution. *St Journal of Research* 351:5-7.
- Bormashenko Y., Pogreb R., Stanevsky O., Bormashenko Ed. 2004.** Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polymer Testing* 23: 791–796.
- Chae, S., Yamamura., Choi., Watanabe. 2009.** Fouling characteristics of pressurized and submerged PVDF microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system under low and high turbidity conditions. *Desalination* 244:215-220.
- Fraden, J. 2004.** Handbook of Modern Sensors, Physics, Designs, and Applications 3rd Edición. American Institute of Physics. New York, NY Capítulo 3: 82-89.
- He, X. j., Yao., Keen., Gan. 2007.** Ferroelectric polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene thin films on silicon substrates. *Sensors and Actuators* 139:158-161.

- He**, X. J., Yao., Keen., Gan. **2005**. Phase transition and properties of a ferroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer. *Physica* 97:97-101.
- Jassim**, S., Kim., Lee., **2007**. Piezoelectric polymer with some optical characteristics. *Polimer testing* 21:519-522.
- Javad** Dargahi, Ramin Sedaghati, H. Singh, Siamak Najarian, **2007**. *Mechatronics* 17: 462-467.
- Jin**, S., Kim., Lee., **2008**. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement. *Journal of Membrane Science* 345:13-20.
- Ji-Xiang**, Y., Wen-xin., Shui-li. **2008**. Influence of DOC on fouling of a PVDF ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina. *Delamination* 239:29-37.
- Lee**, S., Jang., Watanabe. **2004**. Effect of residual ozone on membrane fouling reduction in ozone resisting microfiltration membrane system. *Water Sci. Technol* 50:287-292.
- Lu**, X., Schirokauer. Scheinbeim. **2006**. Giant electrstrictive response in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymers. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectric and Frequency Control* 47:1291-1295.
- Masahiro** Inoue, Yasunori Tada, Katsuaki Suganuma, Hiroshi Ishiguro. **2007**. *Polymer Degradation and Stability* 92: 1833 -1840.
- Meraz**, J.H. **2008**. Evaluación de la respuesta de un transductor piezolétrico de acuerdo a la temperatura de trabajo. Santiago de Querétaro. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesina para obtener el título de Ingeniero Químico Metalúrgico. 4, 5.
- Mohammadi**, B., Yousefi., Bellah. **2007**. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polymer testing* 26:42-50.
- Patil**, R., Ashwin., Radjakrishnan. **2007**. Novel polyaniline/PVDF/BaTiO₃ hybrid composites with high piezo-sensitivity. *Sensors and Actuators* 138:361-366.
- Ramos**, M., Correja., Lanceros-Mendez., **2005**. Atomistic modeling of processes involved in poling of PVDF. *Compound Materials Sci.*33: 230-236.

- Rathod**, V.T. Mahapatra, Jain, Gayathri. **2010**. Characterization of a Large Area PVDF Thin Film for Electro-Mechanical and Ultrasonic Sensing Applications, *Sensors and Actuators A: Physical*. 163:167-168
- Rinaldo** Gregorio Jr, **2006**. Determination of the α , β , and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions *Journal of Applied Polymer Science* 100: 3272–3279.
- Rincón**, R.I. **2010**. 30 International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Playa Paraíso, Q. Roo, México. 27 September. 180.
- Salimi**, A., Yousefi. **2003**. FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polimer testing* 22:699-704.
- Sánchez**, G. **2010**. Síntesis química y caracterización de polianilina nanoestructurada utilizando agentes dopantes binarios. Santiago de Querétaro. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico en Materiales 48-53, 66.
- Sencadas**, V., Lanceros-Méndez., Manjo. **2004**. Characterization of poled and non-poled -PVDF films using thermal analysis techniques. *Thermochimica acta* 424:201-206.
- Shi**, L., Wang., Cao. **2009**. Effect of the rheology of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF–HFP) dope solutions on the formation of microporous hollow fibers used as membrane contactors. *Journal of Membrane Science* 344: 111-116.
- Shirinov**, A.V., Schomburg. **2007**. Pressure sensor from a PVDF film. *Sensors and Actuators* 142:48-55.
- Sokhanvar** S., Dargahi J., Packirisamy M. **2008**. Influence of friction on piezoelectric sensors. *Sensors and Actuators A* 141:120-128.
- Soundararajan**, G., Rouhanizadeh., Yu., DeMaio., Hsiai. **2005**. MEMS shear stress sensors for microcirculation. *Sensors and Actuators* 118: 25-32.
- Takashima** K., Horie S, Mukai T., Kenji Ishida, Matsushige K., **2008**. Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications. *Sensors and Actuators A* 144: 90-96.

Tashiro, K., Kobayashi. **1995**. FTIR study on molecular orientation and ferroelectric phase transition in vacuum-evaporated and solution-cast thin films of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: Effects of heat treatment and high-voltage poling. *Spectrochimica Acta* 50:1573-1588.

Vinogradov, A., Schmidt., Tuthill., Bohannan. **2005**. Damping and electromechanical energy losses in the piezoelectric polymer PVDF. *Mechanics of Materials* 37:1007-1016.

Von Hippel, A. **1995** Dielectric Materials and Applications. Primera Edición. Artech House. Norwood, Ma USA Capítulo 3:179-189

Wang, F., Tanaka., Chonan. **2008**. Development of a PVDF piezopolymer sensor for unconstrained in-sleep cardiorepiratoru monitorin. *J Intelligent Material Syst* 95:185-190.

Wenzhong Ma, Jun Zhang, Xiaolin Wang, Shengmin Wang. **2007**. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions *Applied Surface Science* 253: 8377–8388.

Wenzhong Ma, Jun Zhang, Shuangjun Chen, Xiaolin Wang, **2008**. β -Phase of poly(vinylidene fluoride) formation in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend from solutions, *Applied Surface Science* 254: 5635–5642.

Xu, J., Dapino., Gallego-Perez., Hansford. **2009**. Microphone based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes. *Sensors and Actuators A*153:24-31.

Zhang, S., Xia., Lebrun., Anderson., Shrout. **2005**. Piezoelectric materials for high power, high temperatura applications. *Materials Letters* 59:3471-3475.

Zhu G.D., Zeng Z.G., Zhang Li, Yan Y.X. **2008**. Piezoelectricity in b-phase PVDF crystals: A molecular simulation study, *Computational Materials Science* 44: 224-229

ANEXOS

Con este proyecto de investigación se publicó un artículo en una revista arbitrada y se presentaron dos trabajos en congresos internacionales.

Concepción Arenas, Domingo Rangel, Víctor M. Castaño, **Erika Loa**, Marina Vega, “Sensores piezoeléctricos de fluoruro de polivinilideno modificado con nanopartículas de sílice para aplicaciones en MEMS”, *Revista Superficies y Vacío* 23 (3) (2010) 20-25. ISSN 16653521

“International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2010”, del 27 de septiembre al 01 de octubre de 2010 en Playa Paraíso, Q. R., **Erika Loa Feregrino**, Ma. Concepción Arenas Arrocena, Domingo Rangel Miranda, Víctor Manuel Castaño Meneses, “Propiedades piezoresistivas de compositos poliméricos fluoruro de polivinilideno/ óxido de silicio/ polianilina”. Modalidad: Oral

“XXIX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2009” del 21 al 25 de Septiembre del 2009 en San Luis Potosi, SLP, México, Concepción Arenas, **Erika Loa**, Domingo Rangel, Víctor M. Castaño. “Sensores piezoeléctricos de fluoruro de polivinilideno modificado con nanopartículas de sílice para aplicaciones en MEMS”. Modalidad: Oral