

Sensores piezoeléctricos de fluoruro de polivinilideno modificado con nanopartículas de sílice para aplicaciones en MEMS

Concepción Arenas*, Domingo Rangel, Víctor M. Castaño

*Departamento de Ingeniería Molecular de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada,
Universidad Nacional Autónoma de México*

Boulevard Juriquilla, Santiago de Querétaro, Querétaro 76230, México

Erika Loa

*Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro
Centro Universitario s/n Col. Las Campanas Querétaro, Querétaro 76000, México*

Marina Vega

Departamento de Geoquímica, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México

Boulevard Juriquilla, Santiago de Querétaro, Querétaro 76230, México

(Recibido: 30 de septiembre de 2009; Aceptado: 13 de agosto de 2010)

Nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) de 200nm fueron usadas para modificar las propiedades piezoeléctricas del fluoruro de polivinilideno (PVDF). Películas de PVDF con espesores de micrómetros fueron preparadas disolviendo PVDF en polvo en una solución de N,N-Dimetilformamida (DMF), precalentada a 60°C y 110°C, para potenciar la fase β en el polímero. Los sensores piezoeléctricos fueron fabricados con películas de PVDF colocadas entre dos placas de cobre (Cu), las cuales funcionan como contactos eléctricos para coleccionar el potencial piezoeléctrico. Estos dispositivos fueron sometidos a cargas mecánicas en un intervalo de 50DN a 400DN. La influencia de las nanopartículas de SiO_2 sobre las propiedades piezoeléctricas del PVDF fue estudiada mediante rayos-X e infrarrojo. Se observaron cambios significativos en el potencial piezoeléctrico cambiando el porcentaje en masa de SiO_2 en las películas de PVDF. Los resultados muestran que dicho potencial se incrementa al agregar solo un 5wt% de nanopartículas de SiO_2 . En concentraciones mayores de 5wt% el potencial se reduce ligeramente debido a la distribución no homogénea de las nanopartículas de SiO_2 en la película de PVDF. La metodología empleada en este trabajo, para la fabricación de películas piezoeléctricas, es factible utilizarla para desarrollar sensores MEMS (micro-electro-mechanical system).

Palabras clave: Piezoelectricidad; Fluoruro de polivinilideno; Oxido de silicio

The piezoelectric properties of Poly(vinylidene) Fluoride (PVDF) were modified through silica nanoparticles (200nm). Micrometer thick films were prepared by dissolving PVDF powder in a N,N-Dimethylformamide solution, preheated at 60 °C and 110 °C, to produce the β phase of the polymer. Piezoelectric sensors were produced with the PVDF films placed between copper plates, as electrodes. These devices were subjected to 50DN through 400DN stresses, observing significant changes in the piezoelectric response as a function of the silica content. The maximum potential was found at 5wt% of silica content. At concentrations above 5wt.% the potential is slightly reduced, due to the inhomogeneous distribution of the nanoparticles. The method described could be employed to develop MEMS.

Keywords: Piezoelectricity; Poly(vinylidene) fluoride; Silica nanoparticles

1. Introducción

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) y sus derivados (trifluoroetileno y tetrafluoroetileno) son bien conocidos por sus propiedades piezoeléctricas [1]. El PVDF es un termoplástico semicristalino en el que predominan tres fases cristalinas (α , β y γ), las dos primeras en mayor grado. A temperatura ambiente, coexisten tanto la fase α como la β , siendo esta última, responsable de las características piezoeléctricas en el PVDF, debido a la orientación de los átomos en su estructura molecular, por lo que es importante crecer esta fase en el polímero. Algunos factores que influyen en el desarrollo de esta fase β son: el momento dipolar del solvente, la temperatura de la solución y la temperatura de secado [2,3]. Wenzhong y colaboradores utilizaron solventes tales como, dimetilformamida (DMF, $\mu=3.86\text{D}$), metiletilcetona

(MEK, $\mu=2.8\text{D}$) y tetrahidrofurano (THF, $\mu=1.8\text{D}$) y observaron que el de mayor momento dipolar favorece la fase β , mientras que con los de menor momento dipolar se intensifican tanto, la fase α como la β [2]. Recientemente, Masahiro y Wenzhong encontraron que la fase β predomina al someter al polímero a un tratamiento térmico entre 60°C y 80°C. Entre 90°C y 110°C se observa una combinación de la fase α y β y a temperaturas mayores a 110°C, solo se aprecia la fase α [2,3]. Bajo este contexto se tomarán estas consideraciones para asegurar la fase β en el PVDF, la cual le da la propiedad piezoeléctrica al polímero.

Por otro lado, las principales aplicaciones tecnológicas de este polímero piezoeléctrico han sido como películas para sensores de presión y sensores táctiles en el campo de la medicina [2,4]. Sin embargo, un problema importante en el proceso de preparación de las películas es la formación de microcavidades (separación entre las esferulitas generadas)

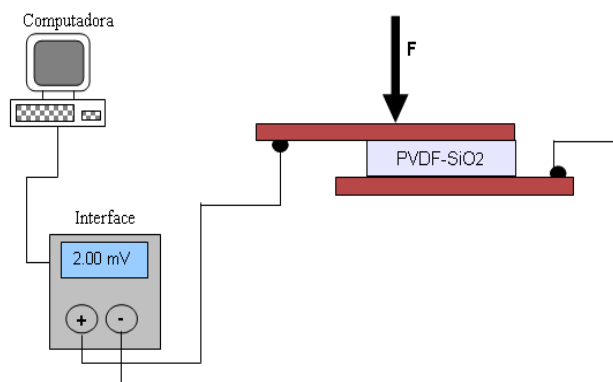


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de medición del potencial piezoeléctrico en los dispositivos PVDF-SiO₂.

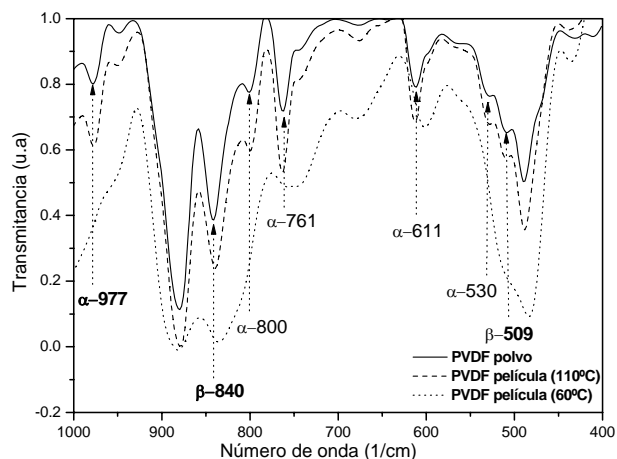


Figura 2. Espectros de FTIR a) PVDF en polvo y de las películas preparadas a b) 60°C y c) 110°C.

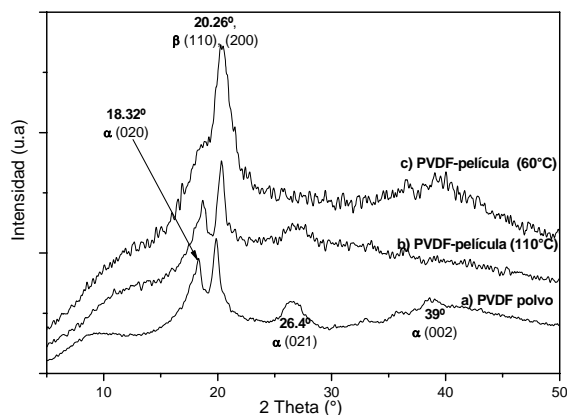


Figura 3. Patrones de difracción del a) PVDF en polvo y de las películas preparadas a b) 60°C y c) 110°C.

en su superficie, las cuales afectan sus propiedades mecánicas y eléctricas. Esto hace que las películas tengan una apariencia opaca, ya que la separación entre esferulitas producen interfaces solido/aire que reflejan y refractan la luz visible. Además de que las muestras presentan alta porosidad y son más propensas a la ruptura. No obstante, este problema se reduce al incluir otro polímero en el PVDF disuelto con diferentes solventes [2]. Por lo que en este trabajo se propone incorporar nanopartículas de sílice con la finalidad de mejorar las propiedades de las películas y las propiedades piezoeléctricas del PVDF para su posible aplicación en la tecnología MEMS.

2 Fase experimental

2.1 Preparación de películas de PVDF con nanopartículas de SiO₂

Para la preparación de las películas se pesaron 90mg de Fluoruro de Polivinilideno en polvo (PVDF) y fueron disueltos en un mililitro de N, N Dimetilformamida (DMF). La solución se dejó en agitación magnética aproximadamente 30 minutos a 60°C y 110°C con la finalidad de corroborar las fases presentes en el PVDF. Una vez disuelto el PVDF, se agregaron nanopartículas de óxido de silicio (SiO₂) de 200nm en los siguientes porcentajes en masa 5wt%, 10wt%, 20wt%, 25wt% y 30wt%. Se mezclaron con agitación magnética hasta que el SiO₂ estuviera completamente incorporado con el PVDF. La solución obtenida de consistencia viscosa se deposita en un vidrio Corning controlando su geometría y espesor. Posteriormente, el sustrato de vidrio con la mezcla de PVDF-SiO₂ fue cubierto con una caja petri y se dejó secar sobre una parrilla eléctrica a 50°C durante 24 horas. Se prepararon 4 películas de PVDF-SiO₂ en cada uno de los porcentajes en masa de SiO₂ y 4 de PVDF puro como referencia. Las películas obtenidas fueron retiradas del sustrato para su posterior caracterización.

2.2 Caracterización

La caracterización por infrarrojo de las películas de PVDF y PVDF-SiO₂, se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum GX en la región de 1000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. También fueron caracterizadas por rayos-X usando un difractor Miniflex Rigaku Cu K_α(λ=1.5406Å) en el rango de 2θ de 5° a 50° con una velocidad 2° min⁻¹.

Para medir el potencial piezoeléctrico, las películas PVDF y PVDF-SiO₂ fueron puestas entre dos placas de circuito impreso hecho de fibra de vidrio (de 1mm de espesor) cubierto con una capa delgada de cobre (de 100µm), con la finalidad de obtener dispositivos con interfaces Cu/PVDF/Cu y Cu/PVDF-SiO₂/Cu. A estos dispositivos se les aplicaron fuerzas de 1 hasta 400DN en un área efectiva de 25 mm², utilizando un equipo de pruebas mecánicas Adamel Lhomargy modelo DY.22, que tiene una resolución máxima de 0.1 N. Los datos del

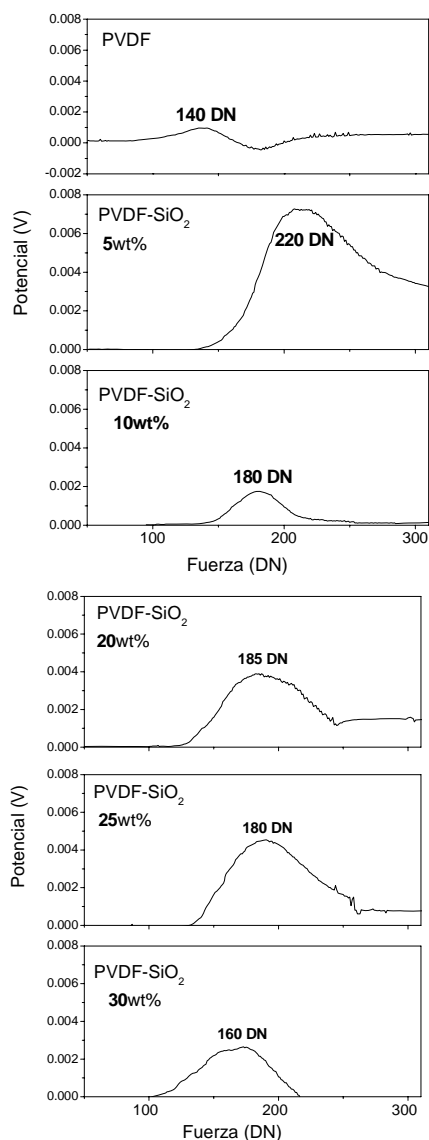


Figura 4. Potencial generado en los dispositivos de a) Cu/PVDF/Cu y Cu/PVDF-SiO₂/Cu a diferentes porcentajes en masa de SiO₂ b) 5wt%, c) 10wt%, d) 20wt%, e) 25wt%, f) 30wt%.

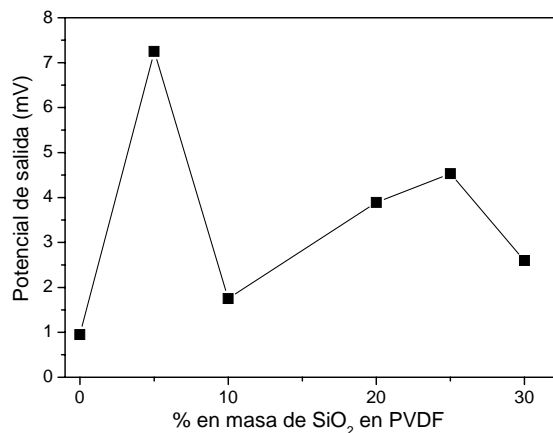


Figura 5. Potencial máximo de salida en los dispositivos de PVDF a diferentes porcentajes en masa de SiO₂.

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 (ver Figura 1).

3. Resultados y discusiones

3.1 Efecto de la temperatura de la solución de DMF en la estructura cristalina del PVDF

En la Figura 2 se muestran los espectros de infrarrojo de las películas de PVDF preparadas a 60°C y 110°C en el intervalo de 1000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ y de la muestra de referencia de PVDF en polvo sin ningún tratamiento térmico. 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. Las bandas encontradas a 509 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹ corresponden a la fase β mientras que el resto pertenecen a la fase α [1,2, 5]. El espectro de la película preparada a 110°C muestra las mismas bandas del PVDF en polvo con la misma intensidad relativa de las bandas β/α. Esta intensidad se modifica cuando la película de PVDF es preparada a 60°C. Además, las bandas a 530 cm⁻¹, 800cm⁻¹ y 977 cm⁻¹ de la fase α desaparecen casi por completo. Por el contrario, las bandas relacionadas con la fase β (509 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹) son más intensas.

La Figura 3 presenta los patrones de difracción de las muestras de la Figura 2. El difractograma del PVDF en polvo presenta cuatro picos de difracción en el eje de 2θ (18°, 20°, 26° y 39°). Los picos difractados a 18°, 26° y 39° corresponden a la fase α en los planos (0 2 0), (0 2 1) y (0 0 2), respectivamente. El pico de difracción a 2θ=20° es asignado a los planos (110) y (200) de la fase β [2]. Wenzhong y colaboradores observaron que la orientación preferencial de las fases α, β depende de la polaridad del solvente utilizado en la preparación de películas de PVDF. Ellos encontraron que las películas preparadas con el solvente polar DMF presentan exclusivamente la fase β a diferencia de las películas preparadas con solventes de menor polaridad (MEK y THF), las cuales presentan la fase amorfa α y algunos cristales con la fase β. Por otro lado, Rinaldo Gregorio realizó un estudio de infrarrojo de películas de PVDF preparadas a 60°C (temperatura de solución) y posteriormente, tratadas térmicamente arriba de 110°C, en el cual se concluyó que la fase β está presente cuando la solución es precalentada a temperaturas menores de 70°C sin importar el tipo de solvente, y que la fase α predomina cuando las películas son tratadas térmicamente arriba de 110°C [5]. En la Figura 3b y 3c, se presentan los patrones de difracción de dos películas obtenidas con una solución de DMF a 60°C y 110°C, las cuales se dejaron secar a una temperatura de 50°C. Es claro que la película solo presenta la fase β cuando la solución de DMF está a 60°C, mientras que la película obtenida a 110°C muestra una mezcla de fases α, β. Películas obtenidas con una solución de DMF a temperatura ambiente y secadas a 60°C y 110°C, presentaron patrones de difracción similares a las

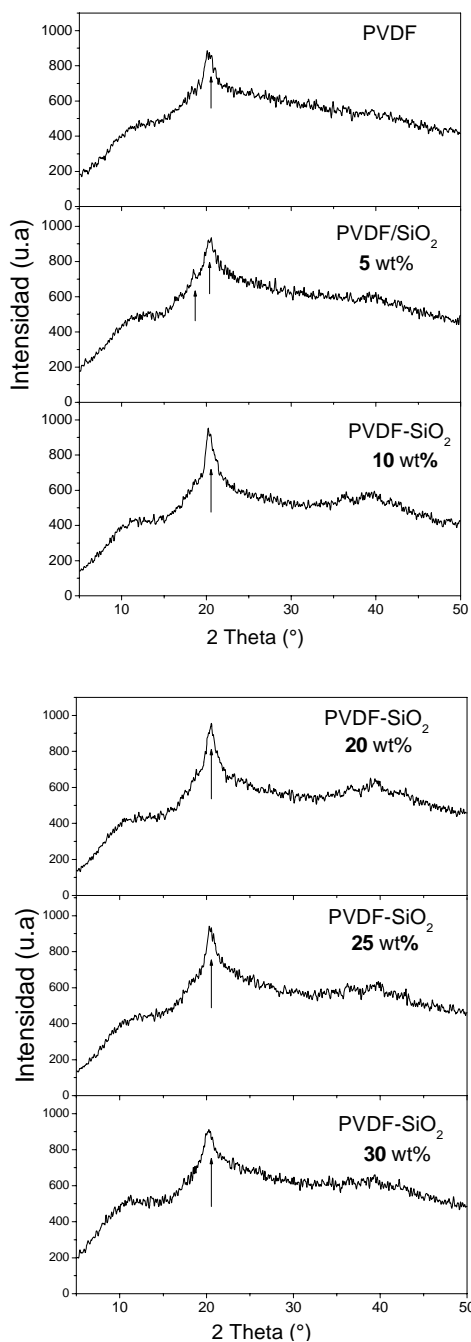


Figura 6. Patrones de difracción de las películas de PVDF a diferentes porcentajes en masa de SiO₂.

descritas en la Figura 3.

Tomando en cuenta la intensidad de los principales picos de difracción de las fases α , a $2\theta=18^\circ$ y β , a $2\theta=20^\circ$ del PVDF en polvo, podemos determinar la relación α/β para estimar el porcentaje de las fases en las películas obtenidas a 60°C y 110°C mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ fase } \beta = \alpha/\beta_{\text{PVDF polvo}} - \alpha/\beta_{\text{PVDF } 60^\circ\text{C}} \quad (1)$$

Los valores de la relación α/β de las muestras fueron:

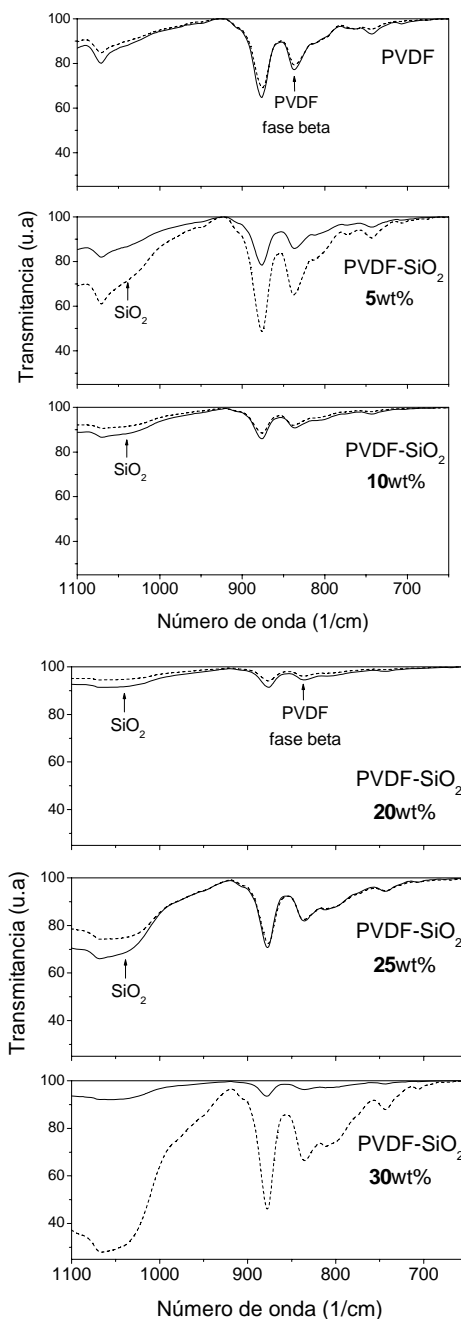


Figura 7. Espectros de infrarrojo de las muestras de PVDF a diferentes concentraciones de SiO₂ antes y después de aplicarles una carga mecánica.

0.75 para el PVDF en polvo, 0.29 para la película obtenida a 60°C y 0.5 para la muestra preparada a 110°C . Es decir, que la película tratada a 60°C presenta un 46% de la fase β , este porcentaje es mayor comparado con el de la película tratada a 110°C (25%).

Con los resultados de infrarrojo y rayos-X se puede concluir que la temperatura de la solución y la temperatura de secado son importantes para inducir la fase β de interés y producir el efecto piezoeléctrico en el PVDF.

Tabla 1. Relación de intensidades de los picos de FT-IR $878\text{cm}^{-1}/840\text{cm}^{-1}$ de las películas de PVDF antes y después de ser comprimidas y potencial piezoeléctrico de salida en los dispositivos sensores con diferentes concentraciones de SiO_2 .

Muestras de PVDF- SiO_2	Potencial piezoeléctrico (mV DC)	Relación de intensidad de los picos a $878\text{cm}^{-1}/840\text{cm}^{-1}$ antes de aplicar una fuerza a la película	Relación de intensidad de los picos $878\text{cm}^{-1}/840\text{cm}^{-1}$ después de la compresión	Reducción de espesor de la película después de la compresión (%)
0wt%	0.95	0.84	0.87	10
5wt%	7.25	0.91	0.75	30
10wt%	1.79	0.94	0.96	60
20wt%	3.9	0.96	0.97	53
25wt%	4.5	0.85	0.88	43
30wt%	2.6	0.97	0.69	52

3.2 Efecto de la concentración de SiO_2 en las propiedades piezoeléctricas del PVDF

La Figura 4 muestra los gráficos del potencial piezoeléctrico generado en función de la fuerza aplicada a los dispositivos Cu/PVDF/Cu y Cu/PVDF- SiO_2 /Cu variando la concentración de SiO_2 . La Figura 4a muestra la respuesta del PVDF sin la influencia del SiO_2 . Se observa que el potencial generado por el dispositivo muestra un comportamiento gaussiano en el rango de 70DN a 170DN presentando un pico máximo a 140DN, el cual corresponde a un potencial máximo de 1mV DC. Entre 170DN y 190DN el potencial generado es negativo y arriba de 180DN el dispositivo genera un potencial de 0.5mV, el cual se mantiene constante al incrementar la fuerza 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 estiramiento o contracción mecánica, que depende de la orientación de los dipolos y de la polaridad del voltaje aplicado [6]. Por lo tanto, en la acción inversa donde el polímero es sometido a una fuerza de compresión, la polaridad del voltaje de salida depende también de la orientación de dipolos. Es decir, que el cambio de polaridad del potencial piezoeléctrico de PVDF sin SiO_2 , se debería a que el espesor de la película se reduce considerablemente y la orientación de dipolos se ve afectada. En los dispositivos con SiO_2 no muestran valores negativos en el potencial, tal como se describe a continuación.

En los dispositivos con 5wt% de SiO_2 , el potencial generado por los sensores piezoeléctricos presenta el mismo comportamiento gaussiano entre 140DN y 300DN con un pico máximo a 220DN. Se observa que el potencial máximo generado es 7mV DC, siete veces mayor que el generado en el dispositivo sin SiO_2 , pero con 18% más de carga aplicada. Los dispositivos que contienen de 10wt% a 25wt% de SiO_2 presentan un máximo entre 180 y 185DN y el potencial máximo de salida está entre 2 y 5mV. Los valores del potencial son ligeramente mayores a los obtenidos con oligómeros de VDF (5mV) y copolímeros (2mV) [7]. Al incrementar el porcentaje en masa de SiO_2 en un 30wt% (Figura 4f), la fuerza requerida para generar

el potencial en los dispositivos es menor a 180DN, pero el máximo potencial generado es 2.6 mV. La variación en los valores del potencial de salida se puede atribuir a la no homogeneidad del SiO_2 en la matriz polimérica de PVDF.

El potencial de salida de los sensores piezoeléctricos puede ser afectado por la influencia de la fricción entre las placas de cobre y la película de PVDF [8] o bien, por la humedad del ambiente [9]. También se puede reducir 33% (de 12.5 pC/N a 8 pC/N) cuando las películas de PVDF son pre-tratadas térmicamente a temperaturas entre 100°C y 130°C [1,2]. Estos factores no fueron considerados en este trabajo.

En la Figura 5 se presentan los valores máximos del potencial piezoeléctrico del PVDF con diferentes concentraciones de SiO_2 . En general se observa que el potencial de salida de estos dispositivos sensores incrementa al incorporar nanopartículas de SiO_2 . El mayor potencial obtenido corresponde al dispositivo con 5wt% de SiO_2 , es posible que la homogeneidad de las nanopartículas sea mayor a este porcentaje. Después de aplicarle la carga mecánica al dispositivo, la película de PVDF es más transparente a simple vista comparada con las que contienen mayor cantidad de SiO_2 , las cuales se observan con más opacidad. El efecto de la fuerza aplicada en las películas se analizó por rayos-X e infrarrojo.

En la Figura 6 se muestran los patrones de difracción de las películas de PVDF con diferentes concentraciones de SiO_2 antes de construir el dispositivo sensor. En los gráficos se observa que en casi todas las películas el PVDF presenta la fase β responsable de la propiedad piezoeléctrica, lo cual es consistente con los resultados presentados en la Figura 4. En esta fase β , los átomos de flúor y de hidrógeno presentan isomería geométrica *trans* con los átomos de carbono, de tal manera que los dipolos están completamente orientados. La variación en intensidad del pico máximo en los difractogramas se debe a la diferencia de espesor entre películas. Después de aplicar una fuerza de compresión a los dispositivos, se recuperó la película de PVDF para analizarlas por infrarrojo, arrojando resultados importantes.

En la Figura 7 se presentan los espectros de infrarrojo de las películas de PVDF con diferentes concentraciones de SiO_2 , antes y después de aplicarles una fuerza. Se observa

que los picos principales del SiO₂ y de la fase β en las películas con 5wt% y 30wt% se incrementan considerablemente cuando son comprimidas. El porcentaje de reducción de espesor en las películas fueron 10% con 0wt%, 30% con 5wt%, 60% con 10wt%, 53% con 20wt%, 43% con 25wt% y 52% con 30wt% de SiO₂. Esto indica que, el incremento de intensidad de los picos no depende del espesor de la película. La relación de intensidad entre los picos a 840cm⁻¹ de la fase β y 878 cm⁻¹ de las películas de PVDF antes y después de ser comprimidas, se presenta en la Tabla 1. Observamos que el PVDF con 0wt% presenta una relación de intensidad muy similar antes y después de la compresión de la película; esta muestra es la que presenta menor potencial piezoeléctrico de salida. Sin embargo, el PVDF que contiene al menos 5wt% de SiO₂ y el de mayor potencial de salida, muestra una relación de intensidad mayor después de aplicarle una fuerza. Esto puede deberse a una mayor orientación de los dipolos de la fase β debido a la fuerza aplicada.

4. Conclusiones

Películas de PVDF con diferentes concentraciones de nanopartículas de SiO₂ fueron preparadas con una solución de DMF pre-calentada a 60°C, para asegurar la fase β. Los resultados de infrarrojo y rayos-X demostraron que la temperatura de preparación de las muestras de PVDF es determinante para obtener la fase β. El potencial piezoeléctrico se optimizó a un 5wt% de nanopartículas de SiO₂ incrementando 7.6 veces su valor. Las dimensiones de los dispositivos piezoeléctricos y la metodología de

fabricación presentados en este trabajo permiten que sean aplicadas para producir sensores MEMS.

Agradecimientos

A Gerardo Fonseca, Carmen Vázquez, Genoveva Hernández y Adrián Oskam, por su apoyo técnico en las caracterizaciones de las películas de PVDF.

Referencias

- [1]. Furukawa T, Seo N. Japanese Journal Applied Physics **29**, 675 (1990).
- [2]. Wenzhong Ma, Jun Zhang, Shuangjun Chen, Xiaolin Wang, Applied Surface Science, **254**, 5635 (2008).
- [3]. Masahiro Inoue, Yasunori Tada, Katsuaki Suganuma, Hiroshi Ishiguro, Polymer Degradation and Stability, **92** 1833, (2007).
- [4]. A.V. Shirinov, W.K. Schomburg, Sensors and Actuators A, **142**, 48 (2008).
- [5]. Rinaldo Gregorio, Jr., Journal of Applied Polymer Science, **100**, 3272 (2006).
- [6]. GuoDong Zhu, ZhiGang Zeng, Li Zhang, XueJian Yan, Computational Materials Science **44**, 224 (2008).
- [7]. Kazuto Takashima, Satoshi Horie, Toshiharu Mukai, Kenji Ishida, Kazumi Matsushige, Sensors and Actuators A, **144**, 90 (2008).
- [8]. S. Sokhanvar, J. Dargahi, M. Packirisamy, Sensors and Actuators A **141**, 120 (2008).
- [9]. A.V. Shirinov, W.K. Schomburg, Sensors and Actuators A **142**, 48 (2008).