

**ESTUDIO DE FERROELECTRETOS DE ESPUMA DE POLIPROPILENO  
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ULTRASÓNICA CON ACOPLAMIENTO  
POR AIRE**

PACS: 43.35.Zc

T. E. Gómez Álvarez-Arenas; H. Calás; A. Ramos  
Grupo de Señales, Sistemas y Tecnologías Ultrasónicas, CSIC,  
Serrano 144  
28006 Madrid  
Tel. 34 915 618 806  
Fax: 34 914 117 651  
E-mail: [tgomez@ia.cetef.csic.es](mailto:tgomez@ia.cetef.csic.es)

**ABSTRACT**

Ferroelectrets are porous polymers that present a cellular structure, permanent electric polarization and a piezoelectric response similar to that found in conventional ferroelectric materials. Ferroelectrets are well suited for several technological applications, especially as soft-transducers. However, there are still many aspects related to both the basic properties and the fabrication routes of these materials that are still unknown. This paper presents a characterization technique based on air-coupled ultrasonic spectroscopy that permits to determine elastic moduli, resonant frequencies, mechanical losses coefficient, density, piezoelectric response and thickness of the film.

**RESUMEN**

Los ferroelectretos son polímeros porosos de estructura celular cargada eléctricamente que presentan una respuesta piezoeléctrica similar a la de los materiales ferroeléctricos. Estos materiales son candidatos óptimos para diversas aplicaciones tecnológicas, especialmente como "soft-transducers". Aún así, hay muchos aspectos de estos materiales que aún se desconocen, tanto en lo referido a propiedades como a rutas de fabricación. Este trabajo presenta una técnica de caracterización por espectroscopia ultrasónica con acoplamiento por aire que permite determinar módulos elásticos, frecuencias de resonancia, coeficiente de pérdidas mecánicas, densidad, respuesta piezoeléctrica y espesor de la lámina.

**INTRODUCCIÓN**

Los ferroelectretos son láminas poliméricas porosas de estructura celular que pueden ser polarizados eléctricamente de forma relativamente estable (1-4). El espesor varía de entre 40 y 120 micras y los materiales empleados son, fundamentalmente, polipropileno, aunque también se emplean otros polímeros. La forma de los poros es de grandes cavidades con forma plana. El espesor típico (en la dirección normal a la lámina) de estos poros es de 1-5 micras y las dimensiones en la dirección de la lámina pueden ser de entre 5 y 20 micras. La polarización de estos materiales resulta del almacenamiento de carga electrostática de signo opuesto en las caras opuestas de estos poros, lo que da lugar a dipolos macroscópicos (a diferencia de lo que

sucede con las cerámicas piezoeléctricas). Como esta estructura es, además, muy compresible, es relativamente fácil deformar los poros, lo cual da lugar a una variación de la polarización. Este es el origen de la respuesta piezoeléctrica de estos materiales. La figura 1 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de uno de estos materiales. Se aprecia claramente la estructura de poros mencionada anteriormente, la anisotropía y las superficies de los poros donde se almacena la carga eléctrica, igualmente, resulta fácil imaginar como responde esta geometría bajo una tensión de compresión, deformando los poros y alterando los dipolos eléctricos formados en las cavidades.

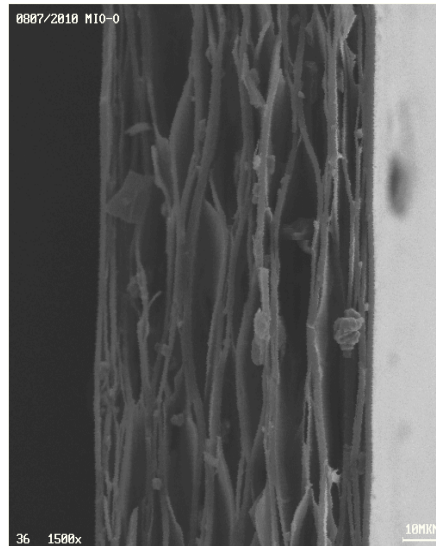


Figura 1. Imagen SEM de la sección transversal típica de una lámina de ferroelectreto. La estructura celular es claramente visible, así como la anisotropía de los poros (poros muy alargados).

Las técnicas de caracterización de estos materiales (5-10) se basan bien en una medida directa de la respuesta piezoeléctrica: aplicación de una tensión mecánica y medida del campo eléctrico resultante o aplicación de un campo eléctrico y la medida del desplazamiento resultante, o bien en la aplicación de la técnica conocida como espectroscopia dieléctrica. En este caso, se mide la respuesta dieléctrica, en función de la frecuencia, para una muestra de geometría definida, por ejemplo una muestra con sección rectangular. Al aplicar el campo eléctrico para la medida de la constante dieléctrica, se establecen resonancias en la muestra en cada una de las direcciones principales: espesor y las dos direcciones en el plano de la lámina. Estas resonancias son similares a las que se pueden observar en una lámina piezoeléctrica. Del análisis de estas resonancias se obtienen parámetros del material como la constante dieléctrica, la velocidad de los ultrasonidos y la constante piezoeléctrica.

El principal problema de estas técnicas reside en el hecho de que para caracterizar el material, incluso sus propiedades mecánicas, es necesario polarizarlo y metalizarlo. Esto dificulta la caracterización del material a lo largo del proceso de caracterización así como determinar qué influencia tienen sobre las propiedades del material los procesos de polarización y metalización.

En este trabajo presentamos una técnica de caracterización basada en el uso de espectroscopia ultrasónica por acoplamiento por aire que es capaz de caracterizar estos materiales sin necesidad de estar polarizados y metalizados, más aún, es posible emplear esta técnica para determinar el efecto de la metalización sobre el material. Igualmente, es también posible emplear esta técnica para estudiar la respuesta piezoeléctrica de estos materiales.

El uso de acoplamiento por aire es importante porque el empleo de líquidos de acoplamiento no es aconsejado en este caso dado que éstos podrían penetrar dentro del material y modificar

sus propiedades. Tampoco es aconsejable el empleo de técnicas que supongan el establecer algún tipo de contacto mecánico con la muestra ya que al ser estas tan poco rígidas cualquier carga mecánica introduce una considerable variación de la respuesta del material.

## **MATERIALES**

Los materiales empleados fueron muestras de ferroelectreto de polipropileno (PP) fabricadas por la empresa Emfi. Se emplearon dos tipos diferentes de muestras, las principales propiedades se muestran en la tabla I.

Tabla I. Ferroelectretos de PP empleados en este estudio.

Denominación comercial	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{Kg/m}^3$ )	Electrodos
HS03	70	$540 \pm 10$	Una cara con electrodo (Al)
HS06	90	$322 \pm 8$	Ninguna

## **ESPECTROSCOPIA ULTRASÓNICA POR ACOPLAMIENTO POR AIRE: APLICACIÓN A LÁMINAS**

Esta técnica se halla explicada en detalle en las referencias 11-14. Básicamente se basa en la transmisión de pulsos ultrasónicos de banda ancha a través de la lámina bajo condiciones de incidencia normal y en el estudio espectral de las resonancias excitadas en el espesor de la muestra. Se emplean transductores piezoeléctricos especialmente adaptados para operar en aire en banda ancha. El rango disponible de frecuencia es de 0.1-2.5 MHz. Del análisis del espectro (amplitud y fase) de las resonancias del modo espesor de la lámina es posible obtener: espesor, densidad, atenuación y velocidad de los ultrasonidos.

## **RESONANCIAS DEL MODO ESPESOR EN LÁMINAS DE FERROELECTRETO EXCITADAS Y DETECTADAS EMPLANDO PULSOS ULTRASÓNICOS DE BANDA ANCHA CON ACOPLAMIENTO POR AIRE**

Las figuras 2 y 3 muestran resonancias típicas del modo espesor, medidas empleando pulsos ultrasónicos de banda ancha con acoplamiento por aire y bajo condiciones de incidencia normal, observadas en los dos tipos de muestras de ferroelectreto estudiados en este trabajo (ver tabla I).

En ambos casos se observan claramente los dos primeros órdenes de resonancia. El segundo, claramente más amortiguado debido al incremento de la atenuación con la frecuencia. La línea continua muestra el resultado del cálculo teórico suponiendo que la lámina de ferroelectreto puede aproximarse como una lámina de material continuo y homogéneo de propiedades efectivas. De este ajuste entre teoría y datos experimentales es posible obtener densidad, espesor, velocidad y atenuación de los ultrasonidos en las láminas.

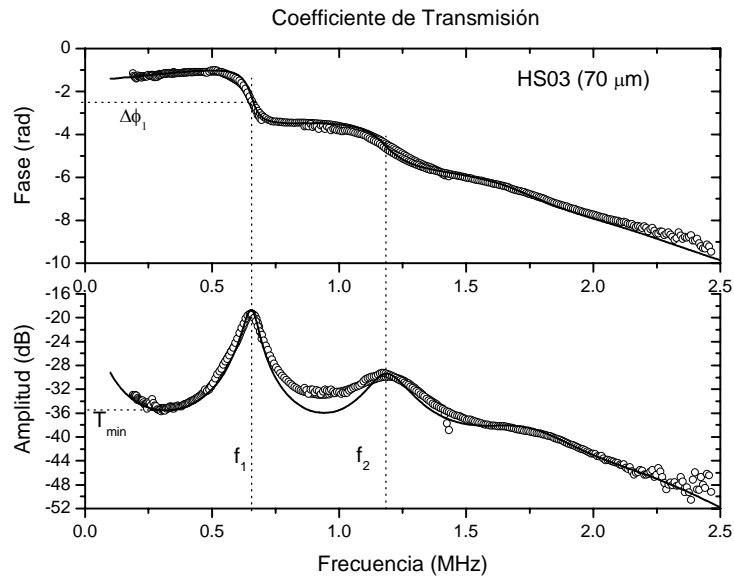


Figura 2. Resonancias espesor (primer y segundo orden) en la muestra de ferroelectreto HS03.

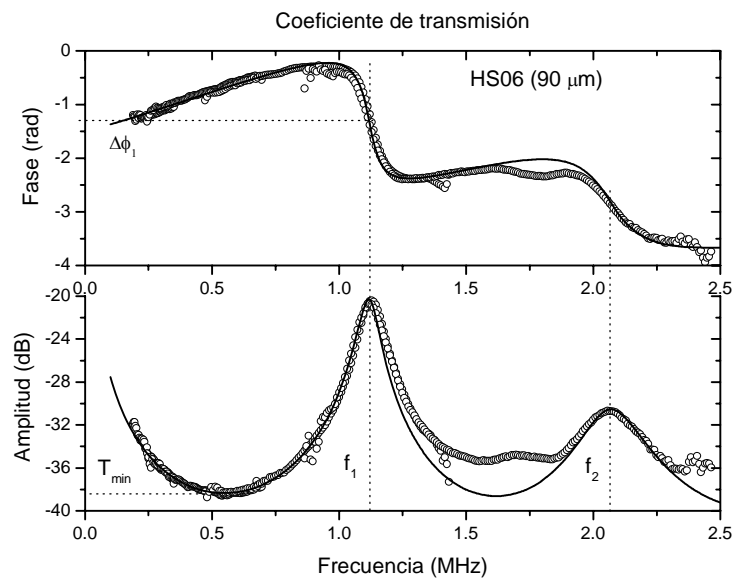


Figura 3. Resonancias espesor (primer y segundo orden) en la muestra de ferroelectreto HS03.

Tabla II. Propiedades de los ferroelectretos obtenidas por del análisis de las resonancias en el espesor.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{Kg/m}^3$ )	Velocidad en $f_1$ (m/s)	Velocidad en $f_2$ (m/s)	Atenuación en $f_1$ (1/mm)	$\rho$
HS03	$65 \pm 6$	$560 \pm 45$	$83 \pm 8$	$76 \pm 6$	$2.52 \pm 0.13$	$2.02 \pm 0.2$
HS06	$87 \pm 2$	$348 \pm 15$	$189 \pm 2$	$177 \pm 4$	$1.45 \pm 0.17$	$2.06 \pm 0.13$

La Tabla II muestra los parámetros del material obtenidos de la medida del análisis de estas resonancias en diversos puntos de una misma muestra y en diversas muestras de un mismo lote. Los errores representan la desviación típica media, por lo tanto engloba errores de medida y la variabilidad de las propiedades del material entre diferentes puntos de una misma muestra y entre diferentes muestras de un mismo tipo de material.

Donde se ha asumido que la variación de la atenuación con la frecuencia sigue una ley potencial donde  $p$  es el exponente de la frecuencia.

Los valores de densidad y espesor son similares a los obtenidos por métodos alternativos y a los proporcionados por el fabricante (ver tabla I). Además, se obtienen valores de velocidad muy bajos (comparables a los obtenidos por otros autores empleando métodos alternativos) y valores de atenuación muy altos. Ambos resultados son consistentes con la estructura porosa de este material. Además, se obtiene que la atenuación varía con el cuadrado de la frecuencia ( $p=2$ ) lo cual indica que estos materiales presentan una viscoelasticidad clásica con un tiempo de relajación  $\tau$  tal que  $\omega\tau \ll 1$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular de los ultrasonidos empleados en la medida.

### INFLUENCIA DE LOS ELECTRODOS EN LA RESPUESTA RESONANTE DE LÁMINAS DE FERROELECTRETO

El método presentado también puede emplearse para estudiar el efecto de la metalización en estos materiales. Teniendo en cuenta que son láminas muy delgadas, de muy baja densidad y de muy baja rigidez, cabe esperar una influencia notable del electrodo, incluso cuando éste es muy delgado.

Se midió la variación de la resonancia cuando se colocan uno y dos capas de aluminio de 100 nm de espesor en una y en las dos caras, respectivamente. La deposición del aluminio se efectuó mediante evaporación. Los resultados se muestran en la figura 3.

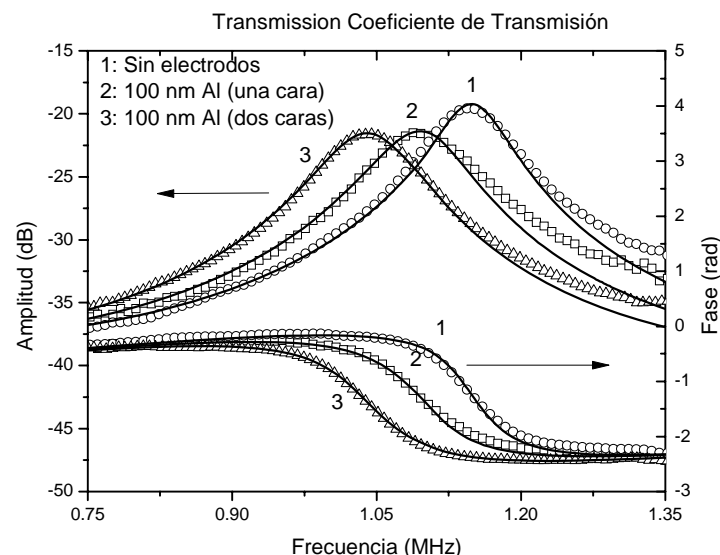


Figura 3. Influencia de electrodos de aluminio en la resonancia espesor de ferroelectretos de PP.

Como era de esperar, la presencia de la capa de aluminio introduce un extra de masa en el resonador lo cual produce un desplazamiento de la resonancia hacia frecuencias más bajas así

como un aumento de la atenuación. El método revela así su capacidad para determinar la influencia del electrodo sobre estos materiales.

Además, también se estudió el efecto de electrodos hechos con pintura de plata. Se tomaron muestras de 50 x 43 mm y se depositaron diferentes cantidades de pintura. La evolución de la resonancia se muestra en la Figura 4.

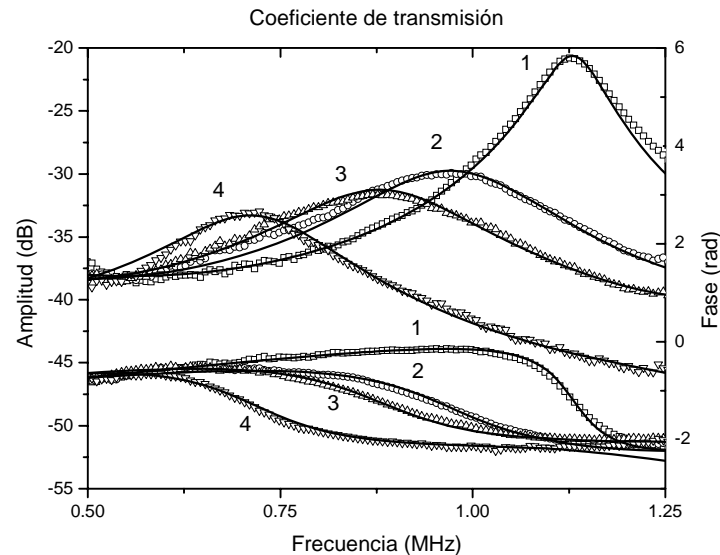


Figura 4. Influencia de la presencia de electrodos de pintura de plata en la resonancia espesor. 1: Muestra original, 2: Masa de pintura de plata añadida: 0.073 g 3: Masa de pintura de plata añadida 0.085 g, 4: Masa de pintura de plata añadida 0.106 g.

### ESTUDIO DE LA RESPUESTA PIEZOELECTRICA DE LÁMINAS DE FERROELECTRETO EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA DE ULTRASONIDOS CON ACOPLAMIENTO POR AIRE

Además de determinar las propiedades mecánicas, como se ha visto en los apartados anteriores, también es posible estudiar la respuesta eléctrica (y por tanto la respuesta piezoelectrónica) de estos materiales con una ligera modificación del método anterior.

Esta modificación consiste en excitar resonancias espesor en una lámina polarizada y metalizada como ya se ha descrito y realizado en secciones anteriores y, al mismo tiempo, medir el voltaje generado en la lámina de ferroelectreto. Esta señal eléctrica es también analizada en el dominio de la frecuencia y revela resonancias similares a las mecánicas.

Estas medidas se presentan en la figura 5. Además, también se muestra una medida convencional de capacitancia (empleada por varios autores para la caracterización de estos materiales) en la que es posible ver la concordancia de ambos métodos. La capacitancia fue medida empleando un puente de impedancias. A diferencia del método basado en la medida de la capacitancia eléctrica, el método propuesto revela con claridad el segundo orden de resonancia.

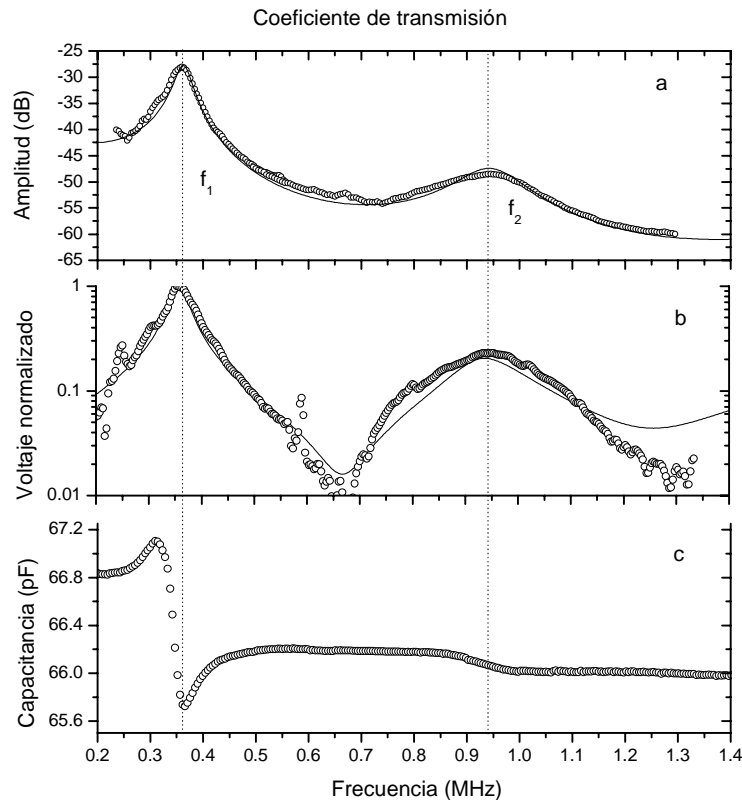


Figura 5. a. Resonancias espesor en una lámina de ferroelectreto en función de la frecuencia, b. Espectro del voltaje normalizado generado en la lámina en respuesta al campo ultrasónico incidente empleado para la medida del coeficiente de transmisión (a), c. Medida clásica de la capacitancia en función de la frecuencia.

## CONCLUSIONES

Se ha presentado un método de caracterización de ferroelectretos mediante espectroscopia de ultrasonidos con acoplamiento por aire. El método está especialmente indicado para estos materiales dado que no es necesario establecer contacto alguno con la muestra. Además permite caracterizar el material incluso antes de polarizarlo y metalizarlo, lo cual puede ser de interés para verificar el correcto desarrollo de las diferentes etapas de fabricación.

También se ha mostrado la potencialidad de este método para analizar la influencia de los electrodos en la respuesta del material. Se han analizado diferentes tipos de electrodos y diferentes cantidades de masa añadida por los mismos.

Finalmente, se ha propuesto una modificación del método para poder, también, estimar la respuesta piezoeléctrica de estos materiales, con lo que se podría conseguir una caracterización completa de estos materiales.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el proyecto del Plan Nacional No. DPI2008-05213/DPI).

**BIBLIOGRAFÍA**

1. A. Savolainen, and K. Kirjavainen, J. Macromol. Sci. Chem. **26**, 583 (1989).
2. G. M. Sessler, and J. Hillenbrand, App. Phys. Lett. **75**, 3405 (1999).
3. M. Lindner, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, M. Paajanen, and J. Raukola, J. Appl. Phys. **91**, 5283 (2002).
4. K. Kirjavainen, Electromechanical film and procedure for manufacturing the same, US Patent No. 4654 546, 1987.
5. M. Paajanen, H. Välimäki, J. Leikkala, J. Electrostatics. **48**, 193 (2000).
6. G. S. Neugschwandtner, R. Schwödiauer, M. Vieytes, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, J. Hillenbrand, R. Kressmann, G. M. Sessler, M. Paajanen and J. Leikkala, Appl. Phys. Lett. **77**, 3827 (2000).
7. R. Kressmann, J. Appl. Phys. **90**, 3489 (2001).
8. D. M. Taylor, and O. Fernández, IEEE Trans. Dielectr. Elect. Ins. **12**, 768 (2005).
9. R. Schwödiauer, G. S. Neugschwandtner, K. Schratlbauer, M. Lindner, M. Vieytes, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, IEEE Trans. Dielectr. Elect. Ins. **7**, 578 (2000).
10. G. S. Neugschwandtner, R. Schwödiauer, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, Appl. Phys. A. **70**, 1 (2000).
11. T. E. Gómez Álvarez-Arenas, J. Membr. Sci. **213**, 195 (2003).
12. T. E. Gómez Álvarez-Arenas, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., **50**, 676 (2003).
13. T. E. Gómez Álvarez-Arenas, D. Sancho-Knapik, J. J. Peguero-Pina, and E. Gil-Pelegrín, Appl. Phys. Lett. **95**, 193702 (2009).
14. T. E. Gómez Álvarez-Arenas, Ultrasonics. **50**, 104 (2010).