"ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE
E ARMAZENAMENTO DE CARGAS ELÉTRICAS
EM FILMES DE TEFLON - FEP"

Celso Xavier Cardoso

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, da Uni-
versidade de São Paulo, para a obtenção
do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro

USP / IFQSC / SEM

0-2-606707

OK

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1986

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Celso Xavier Cardoso

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 4 DE abril DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Renê Armando Moreno Alfaro - Orientador

Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

Dr. Bernhard Gross

A

meus pais,
meus irmãos,
minha namorada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. René A. M. Alfaro, meu orientador, pela idéia e realização deste trabalho. Agradeço ainda pelas sugestões, pela dedicação e paciência.

Ao Prof. Guilherme F. L. Ferreira pelo acompanhamento do trabalho, pelas sugestões e pela ajuda nas interpretações dos problemas surgidos.

A todos os colegas de pós-graduação, pela ajuda e pelas discussões, pela amizade e pelo ambiente de trabalho.

A Yvone A. BIASON, Dante L. Chinaglia, Marcos Semenza, pela paciência e amizade, pela ajuda na montagem e manutenção dos dispositivos.

A Telebrás e ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

	pág.
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.	i
LISTA DE TABELAS.	v
RESUMO.	vi
ABSTRACT.	vii
INTRODUÇÃO.	viii
 CAPÍTULO I - TÉCNICA DE PULSO TÉRMICO E CORRENTE TERMOESTIMULADA (TSC).	 1
1.1. Introdução	1
1.1.1. Potencial Equivalente, Centróide de Dis- tribuição de Cargas e Carga Total	1
1.2. Técnica de Pulso Térmico - Resultado da Teoria.	3
1.3. Técnica de Corrente Termoeestimulada em "Circuito Aberto".	5
 CAPÍTULO II - SISTEMAS DE MEDIDAS: PULSO TÉRMICO E CORRENTE TERMOESTIMULADA.	 7
2.1. Aparelho de Pulso Térmico	7
2.1.1. Sistema de Medida.	7
2.1.2. Detetor.	9
2.1.3. Montagem do Sistema de Medida.	10
2.1.4. Fonte do Pulso de Calor	11
2.2. Sistema de Corrente Termoeestimulada em "Circuito Aberto".	14
2.3. Formas de Curvas de Medidas e Erros Sistemáticos de Medidas (no Pulso Térmico).	15

CAPÍTULO III.	21
3.1. Introdução.	21
3.2. Preparação das Amostras e Bombardeio Iônico . . .	21
3.3. Estudos dos Efeitos do "Annealing" no Teflon FEP.	22
3.3.1. Resultados Experimentais.	23
3.3.2. Discussão Segundo um Modelo Teórico	28
3.4. Efeito da Descarga Iônica no Teflon FEP	32
3.4.1. Correntes Termoeestimuladas Características em Amostras Carregadas Negativamente.	32
3.4.2. Correntes Termoeestimuladas Características em Amostras Carregadas Positivamente.	42
3.4.3. Medidas de Pulso Térmico.	45
3.4.4. Medidas de Injeção de Cargas em Curto- -Circuito	56
CONCLUSÕES.	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	94

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	pág.
Figura 1 - Eletreto plano	2
Figura 2 - Esquema do TSC em "circuito aberto"	5
Figura 3 - Suporte da amostra para medida em "circuito aberto".	8
Figura 4 - Bastidor e amostra com uma face metalizada	9
Figura 5 - Esquema do suporte de amostra, detetor e amplificador.	10
Figura 6 - Sistema de medida do pulso térmico em "circuito aberto"	11
Figura 7 - Dependência espacial da temperatura no eletreto, a diferentes tempos após o final do pulso de calor ($t = 0$)	12
Figura 8 - Corrente produzida numa fotocélula em função do tempo de duração dos pulsos (de luz)	13
Figura 9 - Esquema do sistema de medida de corrente termoestimulada em "circuito aberto".	14
Figura 10 - Resposta $\Delta V_O(t)$ até 10 ms; (a) curva teórica obtida por Collins; (b) e (c) curvas experimentais com um cilindro de latão e um cilindro de lucite, respectivamente.	16
Figura 11 - Resposta $\Delta V_O(t)$ para uma escala de tempo de 250 ms	17
Figura 12 - Resposta $\Delta V_O(t)$, parametrizada por centróide de dis- tribuição de cargas, em amostra com distribuição vo- lumétrica de cargas, a vários estágios de uma medida de TSC	17
Figura 13 - Resposta $\Delta V_O(t)$ para distribuição não uniforme de cargas; (a) na superfície; (b) no volume	18
Figura 14 - Resposta $\Delta V_O(t)$, para amostras com cargas na superfície, com ruídos eletromagnéticos.	19
Figura 15 - Sinais de pulso térmico, obtido para várias espessuras de metalização, usando amostras de Teflon FEP (25 μm)	20
Figura 16 - Esquema simplificado da câmara de evaporação.	22
Figura 17 - Eletreto com uma face metalizada	23

Figura 18 - Correntes termoestimuladas em amostras virgem e tratada . . .	25
Figura 19 - Correntes termoestimuladas em amostras com idêntico tratamento térmico de 25 à 186 °C por uma hora e trinta minutos (para diferentes potenciais iniciais)	27
Figura 20 - Família de curvas que relacionam o potencial residual de "circuito aberto" em cada estágio do processo de injeção de cargas, com a carga total na amostra	31
Figura 21 - Corrente termoestimulada em amostra virgem	33
Figura 22 - Eletreto com bombardeio iônico, e metalização na mesma face	34
Figura 23 - Correntes termoestimuladas em amostra irradiada e metalizada na mesma face.	35
Figura 24 - Correntes termoestimuladas em amostra irradiada e metalizada na mesma face.	36
Figura 25 - Correntes termoestimuladas em amostras irradiadas e metalizadas na mesma face, em atmosfera de argônio	37
Figura 26 - Correntes termoestimuladas em amostras irradiadas e metalizadas na mesma face, e tratadas termicamente	38
Figura 27 - Eletreto com metalização em uma face e bombardeio iônico na outra face	38
Figura 28 - Correntes termoestimuladas em amostras com bombardeio iônico em uma face e a outra face metalizada.	39
Figura 29 - Correntes termoestimuladas em amostra inicialmente sem bombardeio iônico, curvas <i>I</i> e <i>II</i> , e posteriormente ir- radiada e recarregada, curva <i>III</i>	40
Figura 30 - Correntes termoestimuladas em amostra inicialmente sem bombardeio iônico, curvas <i>I</i> e <i>II</i> , e posteriormente ir- radiada e sem ser recarregada, curva <i>III</i>	41
Figura 31 - Correntes termoestimuladas em amostra sem bombardeio iônico, com carga positiva	43
Figura 32 - Correntes termoestimuladas em amostra bombardeadas ionicamente, com carga positiva	44

Figura 33 - Correntes termoestimuladas em amostra bombardeada ionicamente e tratada termicamente, com carga positiva . . .	45
Figura 34 - Medidas de pulso térmico em vários estágios durante a descarga termoestimulada, em amostra irradiada	47
Figura 35 - Medidas de pulso térmico para uma amostra submetida a dois TSCs até 258°C sucessivamente	48
Figura 36 - Eletreto com duas faces metalizadas	49
Figura 37 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostras não irradiadas e com duas faces metalizadas	49
Figura 38 - Eletreto bombardeado ionicamente em uma face e com duas faces metalizadas	51
Figura 39 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostras irradiadas e com as duas faces metalizadas	53
Figura 40 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostras irradiadas e com as duas faces metalizadas	54
Figura 41 - Esquema do sistema de medida do TSC em circuito fechado . .	57
Figura 42 - Eletreto com ambas as faces metalizadas e uma das faces bombardeada ionicamente	57
Figura 43 - Curvas características corrente-tensão para amostras de 25 μm , lote II	59
Figura 44 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$ para a amostra de 25 μm , lote II	60
Figura 45 - Curvas características corrente-tensão, para amostra de 12,5 μm , lote III	61
Figura 46 - Curvas características corrente-tensão, para amostra de 25 μm , lote III	62
Figura 47 - Curvas características corrente-tensão, para amostra de 50 μm , lote III	63
Figura 48 - Curvas características corrente-tensão, para amostra de 75 μm , lote III	64

Figura 49 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 12,5 μm , lote <i>III</i>	65
Figura 50 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 25 μm , lote <i>III</i>	66
Figura 51 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 50 μm , lote <i>III</i>	67
Figura 52 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 75 μm , lote <i>III</i>	68
Figura 53 - Esboço de uma curva característica corrente-tensão, separada em duas regiões distintas.	69
Figura 54 - Esquema da distribuição de armadilhas	71
Figura 55 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 110°C	79
Figura 56 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 140°C	80
Figura 57 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 170°C	81
Figura 58 - Curva universal para o SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 110°C	82
Figura 59 - Curva universal para o SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 140°C	83
Figura 60 - Curva universal para o SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 170°C	84
Figura 61 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($JL/V \times V/L^2$) a temperatura de 110°C.	85
Figura 62 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($JL/V \times V/L^2$) a temperatura de 140°C.	86
Figura 63 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($JL/V \times V/L^2$) a temperatura de 170°C.	87

Figura 64 - Curva universal para o SCLC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$), a temperatura de 110°C 88

Figura 65 - Curva universal para o SCLC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$), a temperatura de 140°C 89

Figura 66 - Curva universal para o SCLC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$), a temperatura de 170°C 90

Figura 67 - Gráfico do logarítmo de μ^* em função de $1/T$ 91

LISTA DE TABELAS

TABELA I. 50

TABELA II 52

TABELA III. 53

TABELA IV 55

TABELA V. 77

RESUMO

No estudo do transporte e armazenamento de cargas elétricas, em filmes de Teflon FEP, utilizamos a Técnica de Pulso Térmico em conjunto com a Técnica de Corrente Termoestimulada em "circuito aberto".

Através das duas técnicas, pudemos acompanhar a evolução das cargas nas amostras (de 25 μm) submetidas ao "Annealing" e a descarga iônica em diferentes situações, comparando os resultados obtidos em amostras virgens com as amostras tratadas ou irradiadas. No caso das amostras irradiadas, verificamos que o contato era injetor de buracos e, posteriormente, sugerimos a dependência da mobilidade de buracos com o campo elétrico aplicado. Na tentativa de explicar os resultados obtidos, fizemos uso de alguns modelos teóricos de correntes limitadas por carga espacial.

ABSTRACT

The Heat Pulse and TSC (Thermo-Stimulated-Current) in open circuit techniques were used to study the transport and storage of injected charge in Teflon FEP films. Using these techniques it was possible to follow the evolution of the injected charge inside the samples. Virgin samples (as received), previously annealed samples and previously ionic bombarded samples were used. The results of treated samples were compared with the results of virgin samples. Aluminium evaporated contacts covering ionic bombarded surface show hole injection properties. Measurement of space charge limited currents shows a mobility dependent of the electrical field ($\mu \propto E^{-1/2}$).

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estudar as alterações das propriedades de condução e armazenamento de carga em filmes de Teflon FEP, tratado por "Annealing" e descarga iônica. Neste estudo utilizamos a técnica de pulso térmico, originalmente proposta por Collins [1] e implementada no nosso laboratório, por M. Yoshida [7]. Introduzimos modificações adicionais neste dispositivo para melhorar a sensibilidade e evitar perdas de calor para o suporte da amostra. Esta técnica de pulso térmico foi utilizada em conjunto com a técnica de corrente termoestimulada em "circuito aberto". Também foram feitas medidas de corrente em função da tensão aplicada em amostras com ambas faces metalizadas, mas com uma superfície tratada previamente com descarga iônica. A evolução da carga no interior da amostra é acompanhada durante o aquecimento, por um divisor capacitivo que nos fornece dV/dt onde V é o potencial da superfície da amostra com relação ao lado metalizado. Nos estágios inicial e intermediários (ou final) de uma medida de TSC é possível medir a carga total e a posição do centróide de distribuição com o método do pulso térmico, estes parâmetros são fundamentais para a compreensão do processo de transporte e armazenamento de cargas nos eletretos.

As amostras utilizadas são de origem estrangeira, normalmente filmes de 25 μm de espessura, tendo sido por nós metalizadas e carregadas por um processo de descarga corona (amostras com uma face metalizada), ou por uma fonte de tensão (amostras com duas faces metalizadas).

Nos capítulos I e II são apresentados aspectos teóricos e as montagens experimentais das técnicas de pulso térmico e

correntes termoestimuladas em "circuito aberto". Algumas formas e anomalias das curvas de medidas também são apresentadas. No capítulo III apresentamos os resultados experimentais de várias situações de metalização, tratamento térmico ou não e bombardeio iônico ou não, com suas respectivas interpretações.

CAPÍTULO I

TÉCNICAS DE PULSO TÉRMICO E CORRENTE TERMOESTIMULADA (TSC)

1.1. Introdução

Os mecanismos de transporte e armazenamento de cargas em polímeros podem ser melhor compreendidos quando, experimentalmente, é conhecida a evolução do centróide da distribuição de cargas e a carga total na amostra. O método do pulso térmico, originalmente proposto por Collins [1], é capaz de determinar estes parâmetros sem que se tenha um conhecimento prévio da distribuição de cargas na amostra e, é feita de uma maneira não destrutiva.

Elementos de juízo adicionais são obtidos quando se faz uso conjunto da técnica de pulso térmico e as medidas de corrente termo estimuladas em circuito aberto [6].

1.1.1. Potencial Equivalente, Centróide de Distribuição de Cargas e Carga Total

Tomando-se um eletreto plano paralelo, conforme figura 1, com um lado metalizado e ligado à terra, podemos supor todas as variáveis dependentes espacialmente somente em x , a coordenada perpendicular ao plano do eletreto. O eletreto contendo uma distribuição arbitrária de cargas $\rho(x)$ por unidade de volume e metalizada na face em $x = 0$, produzirá, em circuito aberto, uma diferença de potencial entre a face livre e à terra, dada pela relação [2]:

$$V_0 = \frac{1}{\epsilon} \int_0^L x \rho(x) dx \quad (1)$$

Nesta equação, ϵ é a constante dielétrica do eletreto e L a espessura. V_0 é chamado potencial equivalente de superfície

Figura 1 - Eletreto plano.

A densidade de carga total é dada por:

$$\sigma_T = \int_0^L \rho(x) dx \quad (2)$$

e por definição

$$\bar{x} = \frac{\int_0^L x \rho(x) dx}{\int_0^L \rho(x) dx} \quad (3)$$

é a posição do centróide de distribuição de cargas com relação à face metalizada do eletreto. A evolução dos parâmetros V_0 , $\bar{x}$ e σ_T , obtidos experimentalmente, são de grande interesse para a compreensão dos mecanismos pelos quais as cargas são armazenadas e distribuídas ao longo do eletreto.

1.2. Técnica de Pulso Térmico - Resultado da Teoria

O princípio da técnica consiste em perturbar, pela passagem de um pulso térmico, a distribuição de cargas $\rho(x)$ no eletreto sem removê-las das armadilhas, medindo-se a variação do potencial de superfície da amostra, durante a equalização térmica (é suposto que entre $t = 0$, incidência do pulso, e $t = \tau$, tempo de equalização, não há perdas de calor para as redondezas). A superfície da amostra é levemente aquecida por um pequeno pulso de luz introduzido na face metalizada, este fluxo de calor causará um transiente na temperatura, provocando um transiente térmico e uma variação na constante dielétrica, estes efeitos combinados provocarão o transiente no valor do potencial de superfície que de acordo com Collins [3], está dado por:

$$\Delta V_0(t) = \frac{(\alpha_x - \alpha_\epsilon)}{\epsilon} \int_0^L \rho(x) dx \int_0^x \Delta T(x', t) dx' \quad (4)$$

onde, α_x é o coeficiente de expansão térmica, α_ϵ coeficiente de variação térmica da constante dielétrica e $\Delta T(x', t)$ a variação da temperatura.

A forma de $\Delta V_0(t)$ depende essencialmente da distribuição $\rho(x)$ e do tempo de equalização característico do material, devido à propagação do calor desde o instante inicial até

que a temperatura fique uniforme ao longo da amostra, aproximadamente o tempo de equalização é dado pela relação [1]:

$$\tau = \frac{\mu c L^2}{k} \quad (5)$$

onde, μ é a densidade de massa, c o calor específico e k a condutividade térmica.

Assumindo que todo calor se conserva no intervalo de $0 < t < \tau$, seu valor é dado por

$$Q = \mu c \int_0^L \Delta T(x, t) dx \quad (6)$$

Informações sobre a distribuição de cargas no eletreto podem ser obtidas [3] considerando o eletreto imediatamente após o pulso de calor, $t = 0$, e quando a temperatura está aproximadamente uniforme, $t \geq \tau$. As variações nos potenciais de polarização, devido ao pulso de calor nestes dois tempos são $\Delta V_O(t = 0)$ e $\Delta V_O(t \geq \tau)$ respectivamente, desprezando perdas de calor no eletreto, obtemos as seguintes relações:

$$\sigma_T = \frac{\Delta V_O(t = 0)}{\Delta V_O(t \geq \tau)} \cdot \frac{\epsilon V_O}{L} \quad (7)$$

e

$$\bar{x} = \frac{\Delta V_O(t \geq \tau)}{\Delta V_O(t = 0)} \cdot L \quad (8)$$

1.3. Técnica de Corrente Termoestimulada em "Circuito Aberto"

A corrente experimental $I(T)$ medida na corrente termoestimulada, figura 2, é relacionada ao potencial de superfície equivalente $V_o(T)$ pela relação [5]:

$$I(T) = C_e \beta \frac{dV_o(T)}{dT} \quad (9)$$

e

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_s} \quad (10)$$

onde β é a taxa de aquecimento, T a temperatura, C_g a capacitância do gap de ar e C_s a capacitância da amostra.

Figura 2 - Esquema do TSC em "circuito aberto".

Sendo a taxa de aquecimento β dada por $T = T_0 + \beta t$, isto é, a temperatura variando linearmente com o tempo [4], então:

$$I(t) = c_e \frac{dV_o(t)}{dt} \quad (11)$$

CAPÍTULO II

SISTEMAS DE MEDIDAS: PULSO TÉRMICO E CORRENTE TERMOESTIMULADA

2.1. Aparelho de Pulso Térmico

2.1.1. Sistema de Medida

A figura 3, ilustra a seção do sistema de medida que contém o eletrodo sensor. A amostra metalizada, presa a um bastidor, figura 4, é colocada sobre o eletrodo sensor com seu lado metalizado na parte superior e seu lado não metalizado na frente do eletrodo sensor e separado dele por uma distância de aproximadamente 50 μm (gap de ar).

O sinal proveniente do eletrodo sensor é enviado a um MOSFET e depois amplificado e registrado na tela de um osciloscópio.

A base que serve de suporte ao eletrodo sensor e de apoio à amostra, originalmente feito de latão [7], foi substituída por uma de lucite totalmente metalizada. A substituição foi feita para evitar que houvesse perda de calor da amostra para o latão, foi verificado uma pequena melhora mostrando que a perda de calor para o ar é significativa para $t > \tau$.

- 1- Eletrodo
- 2- Anel de guarda
- 3- Pino de teflon
- 4- Cilindro de lucite
(ou latão)
- 5- Anel separador
- 6- Base de lucite
- 7- Anel fixador
- 8- Bastidor com amostra

Figura 3 - Suporte da amostra para medida em "circuito aberto".

Figura 4 - Bastidor e amostra com uma face metalizada.

2.1.2. Detetor

O sistema de detecção é constituído basicamente de um seguidor de voltagem feito com um MOSFET 3N128RCA de alta impedância e, de um circuito de compensação de corrente de offset, composto basicamente por um amplificador CA 3140, para poder registrar o sinal nas escalas mais sensíveis do osciloscópio. O circuito detetor e o de compensação são mostrados na figura 5. As chaves S_1 e S_2 permitem dar proteção ao MOSFET ou ligar sua entrada a um sistema de testes de linearidade, tempo de resposta, et cetera.

Figura 5 - Esquema do suporte de amostra, detetor e amplificador.

2.1.3. Montagem do Sistema de Medida

O eletreto é iluminado, no lado metalizado, por um pequeno pulso de luz de curta duração de uma unidade de flash comercial SUNPAK TIRYSTOR 611, através de um guia de luz feito de lucite, com a superfície lateral metalizada, para se evitar a entrada de ruídos eletromagnéticos que afetam as medidas.

Externamente é acoplado um alto-falante para vibrar a amostra.

O dispositivo de medida é montado em uma única caixa metálica (alumínio) de proteção, figura 6.

- 1-Guia de lucite
- 2- Unidade flash
- 3-Auto-falante
- 4-Suporte de amostra
- 5- Detector
- 6-Circuito de compensação de corrente de off set

Figura 6 - Sistema de medida do pulso térmico em circuito aberto.

2.1.4. Fonte do Pulso de Calor

A fonte de pulso de calor possui recursos para mudar a duração do pulso. Todas as informações são obtidas durante o transiente do potencial, que depende essencialmente da não uniformidade da temperatura em função do tempo ao longo da amostra, devendo, por isso, o pulso ser suficientemente rápido para que num tempo inicial (t_0), menor que o tempo de equalização τ da amostra,

tra, todo calor se concentre numa pequena faixa da superfície da amostra onde foi depositada. A figura 7, obtida por Collins [1] mostra a evolução da temperatura no interior da amostra.

Figura 7 - Dependência espacial da temperatura no eletreto a diferentes tempos após o final do pulso de calor ($t=0$).

A figura 8, mostra a intensidade de luz sobre uma fotocélula, em função do tempo de duração do pulso da unidade de flash, curvas I a VIII.

Figura 8 - Corrente produzida numa fotocélula em função do tempo de duração dos pulsos de luz.

A curva *VIII* é a intensidade de luz com pulso de maior duração. As curvas de *I* a *VII* são resultados das interrupções permitidas pelos recursos da unidade de flash, que apresenta um bom controle de duração dos pulsos. A região de trabalho utilizada é de 80 μs e 150 μs .

2.2. Sistema de Corrente Termoestimulada em "Circuito Aberto"

O filme metalizado em uma face, disposto conforme a figura 1 (com o gap de ar de aproximadamente 4 mm), é colocado dentro de uma estufa com taxa de aquecimento a razão constante em função do tempo, isto é feito por um controlador de temperatura e um programador. Para obter uma melhor uniformidade de temperatura por toda a estufa, foram colocados dissipadores de calor no interior (laterais) e um ventilador no teto, ver figura 9.

Figura 9 - Esquema do sistema de medida de TSC em "circuito aberto".

A idéia do sistema consiste em estimular termicamente as cargas presas na superfície e injetá-las para o volume sob a ação do campo elétrico estabelecido durante a deposição de cargas por corona, à temperatura ambiente. Uma vez injetadas, as cargas ficam expostas às armadilhas volumétricas cuja influência no movimento de cargas é refletida na forma da corrente medida.

A montagem e as equações do sistema, são relatadas na dissertação de J. Mariz [9]. A corrente medida é dada pela equação (11), neste trabalho, a taxa de aquecimento utilizada foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3. Formas de Curvas de Medidas e Erros Sistemáticos de Medidas no Pulso Térmico

A figura 10(a) é tomada como curva padrão teórica, para amostras com cargas distribuídas uniformemente na superfície. Collins [1] obteve experimentalmente que o tempo para que a temperatura se uniformize na amostra é de cerca de 10 ms, a partir da qual têm-se o início da perda gradativa de calor na amostra, figura 11. O valor teórico para o tempo de relaxação τ para amostras com $25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura é de 4,4 ms (com $\mu = 2,29\text{ g cm}^{-3}$, $k = 0,4\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ e $c = 1,24\text{ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ kJ}$). As figuras 10(b) e 10(c) mostram resultados experimentais para cargas depositadas na superfície das amostras. Na figura 10(b) observamos uma queda na curva a partir de 6 ms, inicialmente, supusemos que estivesse havendo uma perda para o cilindro de latão [7], na qual era pressionada a amostra, então substituímos por um cilindro de lucite, totalmente metalizado, de baixa condutividade térmica, verificando-se uma pequena melhora, figura 10(c), a queda na curva iniciando-se a partir de 7 ms.

Figura 10 - Resposta $\Delta V_0(t)$ até 10 ms; (a) curva teórica obtida por Collins; (b) e (c) curvas experimentais para um cilindro de latão e um cilindro de lucite, respectivamente.

Todas as nossas medidas de pulso térmico foram tiradas entre 5 e 6 ms, estando portanto, dentro da faixa compreendida entre o valor de τ obtido teoricamente, e o valor experimental de 7 ms, à partir do qual se verifica uma perda gradativa de calor para as vizinhanças.

Na figura 12, apresentamos algumas curvas de medidas com a carga distribuída pelo volume da amostra, parametrizadas pelo centróide de distribuição de cargas, em amostras submetidas ao processo de corrente termoestimulada à várias temperaturas.

Desvios nas medidas são observados quando a distribuição de cargas na superfície, figura 13(a) e no volume figura 13(b), não são uniformes [10].

Figura 11 - Resposta $\Delta V_0(t)$ para uma escala de tempo de 250 ms.

Figura 12 - Resposta $\Delta V_0(t)$, parametrizada pelo centróide de distribuição de cargas, em amostra com distribuição volumétrica de cargas, a vários estágios de uma medição de TSC.

(a)

(b)

Figura 13 - Resposta $\Delta V_O(t)$ para distribuição não uniforme de cargas; (a) na superfície; (b) no volume.

Quando no eletreto a distribuição de cargas não é planar, o campo elétrico na camada de ar, entre o eletrodo sensor e a superfície não metalizada, não se anula completamente e conseqüentemente, qualquer movimento da folha do polímero gerará sinal e será registrado simultaneamente com o sinal do pulso térmico.

Um outro ruído que influi nas medidas, é devido à má metalização do guia de luz de lucite, que permite a passagem de ruído eletromagnético proveniente do pulso de luz. A figura 14, mostra a influência deste ruído em uma amostra com carga superficial.

Figura 14 - Resposta $\Delta V_0(t)$, para amostras com cargas na superfície, com ruídos eletromagnéticos.

Outras causas que podem também provocar deformações no sinal, são devidos à espessura [10] de metalização das amostras. No caso de uma metalização grossa, pode não se obter a fundamental não uniformidade na distribuição de temperatura. Para o caso em que a metalização é muito fina, o pulso de luz pode penetrar na amostra e ser absorvido, causando perdas na resolução. Para se eliminar esses problemas devido à espessura de metalização, devemos usar uma espessura intermediária de aproximadamente $400 \text{ \AA}$. A figura 15 mostra as distorções no sinal, devido à espessura de metalização. Dados baseados nos resultados experimentais de Collins [10].

Figura 15 - Sinais de pulso térmico, obtido para várias espessuras de metalização, usando amostras de Teflon FEP ($25 \mu\text{m}$).

CAPÍTULO III

3.1. Introdução

Neste capítulo, são estudados alguns aspectos de transporte e armazenamento de cargas em filmes de Teflon FEP, submetidos à "Annealing" e à descarga iônica. As amostras utilizadas tinham espessura nominal de 25 μm . Aquelas com uma face metalizada foram carregadas por descarga corona no ar e aquelas com ambas as faces metalizadas foram carregadas com uma fonte de tensão. Devido à relativa escassez de material de mesma procedência, dividimos os materiais disponíveis em lotes, conforme sua procedência. Nas experiências relatadas neste capítulo utilizamos as do lote I.

3.2. Preparação das Amostras e Bombardeio Iônico

Os contatos metálicos das amostras utilizadas neste trabalho, foram depositados por meio da evaporação de alumínio à vácuo. Para proceder à deposição de alumínio, a pressão no recipiente onde se encontra a amostra era de aproximadamente 10^{-4} torr.

Nos casos, os quais as amostras foram submetidas a descarga iônica, o bombardeio iônico foi realizado na região de 10^{-2} torr., na qual pudemos ionizar o gás residual através de descargas elétricas entre dois eletrodos no interior do recipiente, com um potencial alternado (máximo) de 1500 V.

A figura 16 é o esquema do recipiente de evaporação do alumínio e de descarga iônica, na qual foram submetidos as amostras.

Figura 16 - Esquema simplificado da câmara de evaporação.

3.3. Estudos dos Efeitos do "Annealing" no Teflon FEP

É observado que as medidas de corrente termoestimuladas, TSC, em filmes de Teflon FEP virgens, sem tratamento térmico prévio, apresentam um único pico, que não raramente, apresentam sensíveis diferenças para amostras de um mesmo lote. Foi observado por Yoshida [7] que um tratamento térmico produz mudanças na resposta ao processo de TSC, além de aumentar o grau de uniformização da resposta nas diferentes amostras. Tratamento

térmico é o aquecimento da amostra até uma dada temperatura, durante um determinado intervalo de tempo, antes que sejam carregadas e submetidas à descarga termoestimulada. No nosso tratamento térmico, a amostra metalizada era colocada na estufa à temperatura ambiente e a temperatura era aumentada, com uma taxa de aquecimento em torno de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até uma determinada temperatura (aquecimento linear com o tempo), por um determinado intervalo de tempo e em seguida sendo resfriada.

3.3.1. Resultados Experimentais

Faremos aqui uma comparação nas propriedades de condução e armazenamento entre amostras de Teflon FEP virgens e amostras tratadas termicamente, com a mesma carga inicial. As propriedades são observadas através de medidas de corrente termoestimuladas em circuito aberto, com amostras carregadas por corona. As amostras foram metalizadas na evaporadora, em uma de suas faces, conforme a figura 17, tratada termicamente quando era o caso e, em seguida, carregadas por corona negativa e submetidas à corrente termoestimulada.

Figura 17 - Eletreto com uma face metalizada.

Todas as amostras utilizadas nestes experimentos, tinham uma área muito grande, 60 mm de diâmetro, em relação a área de medida do pulso térmico, 12 mm de diâmetro. Como ao final de cada processo de descarga termoestimulada observamos que o potencial residual ao longo da amostra não era uniforme, tiramos medidas no pulso térmico em três lugares distintos na amostra, fornecendo valores distintos para o potencial residual, centróide e carga final para uma mesma amostra.

A figura 18, mostra duas curvas de corrente termoestimulada, a corrente da curva (I) foi obtida com uma amostra virgem com carga inicial de $37,2 \text{ nC/cm}^2$, equivalente a um potencial de superfície de 500 V. Após o processo de TSC até 258°C , a carga residual foi de $17,2 \text{ nC/cm}^2$, correspondendo ao potencial de 120 V com centróide de carga a $13 \mu\text{m}$. A fração de carga retida foi de 0,46 e a distribuição volumétrica de cargas quase uniforme. A curva (II) foi obtida com a amostra tratada previamente; o tratamento térmico foi feito a uma taxa de 2°C/min , até a temperatura de 258°C , durante duas horas. Com carga inicial de $37,2 \text{ nC/cm}^2$ a 500 V, foi submetida ao TSC. Ao final da descarga, o potencial equivalente foi de 170 V, com carga total residual de $19,7 \text{ nC/cm}^2$ e centróide de carga em $16 \mu\text{m}$ da superfície metalizada. A fração de carga retida foi de 0,53 da inicial.

A amostra virgem apresenta somente um pico em 196°C . A amostra tratada termicamente apresenta um pico a 160°C e outro a aproximadamente 216°C . Quando uma amostra é submetida ao "Annealing" ela sofre "endurecimento", isto é, a amostra retém mais carga do que uma amostra virgem, como podemos observar pela fração de cargas retidas.

Na figura 19, são mostrados os resultados de uma série de experimentos com amostras submetidas a idêntico tratamento térmico prévio, de 25°C até 186°C , por uma hora e trinta minutos, com

uma taxa de aquecimento linear de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em cada figura, são apresentados um TSC completo e outro interrompido ao final do primeiro pico, com as mesmas condições iniciais.

Figura 18 - Correntes termoestimuladas em amostras virgem I e tratada II.

Na figura 19(a) temos amostras com uma carga inicial de $52 \text{ nC}/\text{cm}^2$ correspondendo ao potencial de 700 V: na curva (I) ao final do processo de descarga termoestimulada, até 258°C , a amostra tem um potencial equivalente de 200 V, carga final de $28 \text{ nC}/\text{cm}^2$ e centróide de $12,5 \mu\text{m}$, na curva (II) com descarga até 175°C , final do primeiro pico, obtivemos potencial residual superficial variando de 460 a 520 V, com carga de 41 a $49 \text{ nC}/\text{cm}^2$ e centróides correspondentes de $16,5$ a $21 \mu\text{m}$.

Na figura 19(b) temos amostras com carga inicial de $37,2 \text{ nC/cm}^2$, correspondendo ao potencial de 500 V: na curva (I) ao final do TSC até 258°C a amostra tem potencial variando de 90 a 150 V com carga residual variando de 22 a 26 nC/cm^2 e centróides correspondentes a 10 e 11 μm , e na curva (II), ao final do processo de descarga até 186°C , final do primeiro pico, a amostra estava com potencial residual variando de 300 a 350 V, cargas correspondentes de 30 a 34 nC/cm^2 e centróides variando de 16,5 a 19 μm .

Na figura 19(c), temos amostras com carga inicial de $22,3 \text{ nC/cm}^2$, correspondendo ao potencial de 300 V: na curva (I) a amostra foi submetida a descarga termestimulada até 258°C , tendo ao final do processo, potencial residual variando de 60 a 100 V, cargas entre 10,5 e 12 nC/cm^2 e centróides correspondentes de 14,5 a 15,5 μm , na curva (II) a descarga foi feita até o final do primeiro pico, 170°C , tendo potencial residual variando de 270 a 285 V com cargas correspondentes de 20 a $21,5 \text{ nC/cm}^2$ e centróides de 23 a 23,5 μm .

A fim de interpretar os resultados, suporemos que o primeiro pico corresponde à injeção de cargas das armadilhas de superfície para o volume da amostra, embora ele se apresente pouco definido em alguns casos, ver figura 19, e não esteja totalmente separado do outro pico, o que indica uma superposição de eventos de condução na temperatura de fim de pico. Isto é uma evidência da irregularidade do potencial superficial final, estas variações no potencial são devido às cargas não avançarem com a mesma velocidade, nas diferentes regiões da amostra, ou a diferentes taxas de injeção da superfície.

Figura 19 - Correntes termoeestimuladas em amostras com idêntico tratamento térmico de 25 a 186 $^{\circ}\text{C}$ por uma hora e trinta minutos, para diferentes potenciais iniciais.

3.3.2. Discussão Segundo um Modelo Teórico

Utilizaremos um modelo teórico [8] desenvolvido no grupo de eletretos para os dados experimentais das amostras submetidas a tratamento térmico prévio e carregada por corona negativa.

Quando uma descarga corona negativa é aplicada a filmes de Teflon FEP, a carga permanece na superfície, sendo necessário produzir uma ativação térmica para injetar a carga no volume. Em Teflon FEP, a corrente I medida em um experimento de TSC em "circuito aberto", apresenta em alguns casos, dois picos bem definidos. O primeiro correspondendo às cargas injetadas termicamente das armadilhas de superfície entrando nas armadilhas de volume e o segundo pico, corresponde à emissão de cargas das armadilhas profundas de volume a altas temperaturas.

A partir do modelo teórico, constroi-se uma família de curvas, figura 20, relacionando o potencial de "circuito aberto" a cada estágio do processo, com a carga total na amostra.

A teoria desenvolvida, trata a injeção de cargas superficiais como uma sucessão de estados de equilíbrio final, baseado na demonstração feita por Kanazawa e Batra [11] de que a fração de carga injetada na amostra que contribui para o potencial residual é independente do mecanismo de injeção.

Se uma amostra tem um único nível de traps superficiais é possível graficar pontos experimentais sobre uma das curvas constantes β , onde β é a fração de carga injetada, para amostras similares, com diferentes potenciais iniciais, mas aquecidas nas mesmas condições até uma determinada temperatura.

Na figura 20, graficamos os valores medidos de V/V_0 e $E_{(1)}/E_0$ (ou $Q_{(1)}/Q_0$), para as amostras cujos TSCs estão nas curvas 18(I) e 18(II) e 19(a), 19(b) e 19(c).

Para o caso das amostras aquecidas até o final do pri-

meio pico, curvas 19(a)(II) 700 V, 19(b)(II) 500 V e 19(c)(II) 300 V, deveríamos obter os pontos sobre a curva $\beta = 1$, pois supõe-se que o primeiro pico seja devido à injeção de cargas superficiais para os traps de volume, isto é, toda a carga superficial é injetada no volume.

Da figura 20, observamos que alguns pontos para os dados experimentais das curvas 19(a)(II) 700 V e 19(b)(II) 500 V, estão bem próximos a $\beta = 1$, o que confere com o modelo teórico proposto, e outros pontos das mesmas curvas estão dentro da família de curvas, mas não em $\beta = 1$, como era de se esperar. Para o caso da amostra da figura 19(c)(II) 300 V, podemos notar que a carga inicial praticamente permaneceu toda na superfície, indicando que não houve injeção de cargas para o volume da amostra.

No caso das amostras submetidas a "Annealing" prévio e aquecidas até 258°C , TSC completo, exceto para os dados da curva 19(c)(I) 300 V que está dentro da família de curvas, os outros dados experimentais das curvas 18(II) 500V, 19(a)(I) 700 V e 19(b)(I) 500 V estão fora da família de curvas.

Analisando o caso limite no qual toda a carga superficial inicial está toda distribuída uniformemente no volume, temos:

distribuição uniforme
de cargas no volume

distribuição do campo
na amostra

$$E = \frac{\sigma L}{\epsilon}$$

$$V_O = \frac{\rho_O L^2}{\epsilon} \quad \text{e} \quad E = \frac{\rho_O L}{\epsilon}$$

$$V = \frac{1}{2} L \cdot \frac{\rho L}{\epsilon} = \frac{\rho L^2}{2\epsilon}$$

Assim:

$$\frac{V}{V_O} = \frac{\rho L^2}{2\epsilon} \cdot \frac{\epsilon}{\rho_O L^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho}{\rho_O}$$

e

$$\frac{E}{E_O} = \frac{\rho L}{\epsilon} \cdot \frac{\epsilon}{\rho_O} = \frac{\rho}{\rho_O}$$

Portanto, no limite

$$E = (1) \frac{\rho}{\rho_O} \quad \text{e} \quad V = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\rho}{\rho_O} \quad (12)$$

Graficando os valores no gráfico da família de curvas, obtemos uma reta, abaixo da família de curvas, ver figura 20.

Portanto, os dados da amostra da figura 18(II) 500 V e 19(a)(I) 700 V, estão dentro do limite em que toda carga superficial está distribuída uniformemente pelo volume.

Plotando também, na figura 20, os dados experimentais da amostra sem tratamento térmico, curva 18(I) 500 V, aquecida até 258°C, verifica-se que os pontos estão próximos a $\beta = 1$, indicando que praticamente toda a carga superficial inicial foi injetada para o volume da amostra.

Figura 20 - Família de curvas [8] que relacionam o potencial residual de "circuito aberto", em cada estágio do processo de injeção de cargas com a carga total na amostra.

Os resultados obtidos mostram que o modelo teórico funcionou, pelo menos qualitativamente, em algumas regiões da amostra, mas também que a não uniformidade nas propriedades das amostras é muito importante e deve ser considerada com maior atenção. Esta não uniformidade no processo de injeção nas várias regiões da amostra, indica que as cargas não avançam com a mesma velocidade nas diferentes regiões ou que as cargas superficiais não são liberadas igualmente nas diferentes regiões, não nos permitindo fazer um estudo sistemático dos efeitos do "Annealing" sobre o Teflon FEP, além de não dispormos de uma grande quantidade de amostra do mesmo lote.

3.4. Efeito da Descarga Iônica no Teflon FEP

Analisaremos aqui os efeitos da descarga iônica nas propriedades de condução e armazenamento de cargas em filmes de Teflon FEP não tratados termicamente antes da primeira medida, comparando com os dados obtidos em amostras bombardeadas ionicamente.

As medidas realizadas, neste estudo, foram feitas a várias situações de metalização e bombardeio iônico ou não, as quais descrevemos no decorrer desta dissertação.

3.4.1. Correntes Termoestimuladas Características em Amostras Carregadas Negativamente

No primeiro caso, preparação da amostra com 60 mm de diâmetro, a amostra é levada à evaporadora, figura 16, e metalizada em uma de suas faces, conforme a figura 17.

Após a metalização, carregamos a amostra ao potencial de 500 V, carga inicial de $37,2 \text{ nC/cm}^2$ e submetemo-la ao TSC até a temperatura de 258°C . A figura 21, mostra o resultado da corrente em função da temperatura, ao final do processo a amostra estava com potencial residual variando de 80 a 160 V e centróide entre $12,5$ a $14 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 21 - Corrente termoestimulada em amostra virgem.

No segundo caso, a amostra de 60 mm de diâmetro é levada à evaporadora, figura 16, submetida à descarga iônica por dois minutos e em seguida metalizada na mesma face, figura 22. Ao final do processo, a amostra apresentava um potencial não uniforme, variando de 150 a 200 V negativos, na face não metalizada.

Figura 22 - Eletreto com bombardeio iônico, e metalização na mesma face.

A figura 23, mostra as curvas de TSCs para uma amostra metalizada conforme a figura 22, carregada por corona ao potencial de 500 V e submetida a descarga termoestimulada até 258°C, curva *I*. Recarregada até 500 V e submetida ao TSC até 258°C, a curva *II*. Em ambos os casos, a amostra apresenta potencial nulo ao final do processo. A diferença é que na segunda vez em que a amostra foi utilizada, não se obteve dois picos de corrente, somente um pico. Quando a amostra é utilizada pela terceira vez, curva *III*, e quarta vez, curva *IV*, apresenta somente um pico e a curva da corrente vai afinando e aumentando (a sua altura).

Os mesmos resultados, da figura 23, foram obtidos para outras amostras, com as mesmas condições. Medidas de pulso térmico foram tiradas das amostras e mostraram que não havia cargas no volume da amostra, isto é, ao final de cada processo de corrente termoestimulada as amostras estavam totalmente descarregadas.

Figura 23 - Correntes termestimuladas em amostra irradiada e metalizada na mesma face.

A figura 24, mostra as correntes características para uma amostra metalizada, conforme a figura 22, carregada a 700 V, curva *I*, recarregada ao mesmo potencial, curva *II*, recarregada pela terceira vez, curva *III*, e submetida ao TSC até 258°C, após cada carga, tendo ao final de cada processo de TSC, potencial residual nulo.

Na figura 25, mostramos os resultados dos TSCs para uma amostra na qual o processo de bombardeio iônico e metalização foi realizada numa atmosfera de argônio, para verificar se o ar (oxigênio) não estaria influenciando nas medidas. Após a metalização a amostra foi carregada por corona ao potencial de 500 V, curva *I*,

e recarregada pela segunda vez, curva *II*, e pela terceira vez, curva *III*, submetida a descarga termoestimulada até 258°C , após cada processo de carga.

Figura 24 - Correntes termoestimuladas em amostra irradiada e metalizada na mesma face.

Ao final de cada TSC, o potencial residual era nulo. Verificamos, portanto, que o efeito da descarga iônica no Teflon FEP em atmosfera de ar e argônio é quase o mesmo, mudando um pouco a forma e a posição das curvas de corrente em função da temperatura, tendo ao final da descarga, potencial nulo.

A figura 26, mostra os resultados de uma amostra submetida a descarga iônica e metalizada, conforme a figura 22, após o processo de metalização foi tratada termicamente até 258°C por

duas horas, para eliminar os efeitos do potencial da amostra, devido a descarga iônica, em seguida carregada a 500 V e submetida ao TSC até 258°C, curva *I*. Recarregada até 500 V e descarregada termicamente, curva *II*. Ao final de cada TSC a amostra estava totalmente descarregada.

Figura 25 - Correntes termoestimuladas em amostras irradiadas e metalizadas, na mesma face, em atmosfera de argônio.

A figura 28 apresenta a corrente medida em uma amostra metalizada em uma face e bombardeada na outra face, conforme a figura 27, tendo ao final da metalização, potencial residual variando de 0 a 20 V positivos, na face não metalizada.

A amostra foi carregada com corona negativa a 500 V e descarregada termicamente até 258°C, tendo ao final do processo, o potencial residual variando de 80 a 150 V, curva *I*. Recarrega-

da até 500 V e descarregada termicamente, curva *II*, obtendo-se um potencial residual variando de 120 a 200 V. Recarregando uma terceira vez até o mesmo potencial inicial, curva *III*, ao final de novo TSC o potencial residual estava variando de 200 a 280 V.

Figura 26 - Correntes termoestimuladas em amostras irradiadas e me-
talizadas na mesma face, e tratada termicamente.

Figura 27 - Eletreto com metalização em uma face e bombardeio iôni-
co na outra face.

Figura 28 - Correntes termoestimadas em amostra com bombardeio iônico em uma face e a outra face metalizada.

Dos resultados da figura 28, concluímos que houve um "endurecimento" da amostra, maior retenção de cargas, com o centróide passando de 13 μm , curva I, para 16,5 μm , curva III, da superfície metalizada.

Para as curvas das correntes medidas nas figuras 29 e 30, as amostras foram metalizadas sem descarga iônica, figura 17; na figura 29 a amostra foi carregada por corona ao potencial de 700 V e descarregada termicamente até 258°C, curva I, ao final do processo de descarga, a amostra apresentava potencial residual variando de 140 a 150 V. A amostra foi recarregada ao mesmo potencial e submetida ao TSC, curva II, tendo ao final, potencial residual variando de 150 a 240 V. A amostra então foi levada a evaporado-

ra e submetida à descarga iônica por dois minutos, do lado não metalizado. Após o bombardeio iônico, a amostra estava com um potencial de 0 a 25 V positivos, em seguida a amostra foi recarregada ao potencial de 700 V e submetida ao TSC até 258°C, curva *III*, ao final a amostra apresentava um potencial residual variando de 100 a 180 V, com centróide a 15 μm da superfície metalizada.

Figura 29 - Correntes termoestimuladas em amostra inicialmente sem bombardeio iônico, curvas *I* e *II*, e posteriormente irradiada e recarregada, curva *III*.

Na figura 30, a amostra foi carregada até 500 V e submetida ao TSC, curva *I*, tendo ao final do processo, o potencial de 180 a 200 V e centróide a 12,5 μm . Recarregamos a amostra a 500 V e descarregamos termicamente, curva *II*, obtendo o potencial residual de 250 a 300 V, com centróide a 14 μm . A amostra então foi

bombardeada ionicamente, por dois minutos, na face não metalizada tendo potencial residual de 0 a 20 V positivos. Submetemos a amostra, sem carregar por corona, ao processo de descarga termoeestimulada, curva *III*, tendo potencial residual final nulo.

Figura 30 - Correntes termoeestimuladas em amostra inicialmente sem bombardeio iônico, curvas *I* e *II*, e posteriormente irradiada sem ser recarregada, curva *III*

No caso da figura 30, a amostra sofreu um "endurecimento", foi então submetida ao bombardeio iônico e descarregada termicamente, tendo um potencial residual nulo ao final, devido a carga negativa, aprisionada no volume e na superfície da amostra, ter sido compensada pela deposição de carga positiva na descarga iônica.

Apresentamos agora um resumo dos resultados mostrados nas figuras 23, 24, 25 e 26. Normalmente, as amostras virgens quando são submetidas a tratamento térmico ou a sucessivos processos de corrente termoestimulada, adquirem uma maior capacidade de retenção de cargas, "endurecimento", que podemos verificar pelas figuras 28, 29 e 30, e mesmo que sejam posteriormente ao "endurecimento", submetidas a descarga iônica, na superfície não metalizada, quando recarregadas e submetidas ao TSC até 258°C , não perdem sua capacidade de retenção de cargas, figura 29(III). Mas, se as amostras virgens são bombardeadas ionicamente e metalizadas na mesma face, conforme figura 22, após o primeiro TSC as amostras virgens apresentam dois picos e ao sofrerem tratamento térmico ou ao serem submetidas a TSCs sucessivos até 258°C , ao final de cada descarga, a amostra apresenta potencial residual nulo, isto é, fica totalmente descarregada, como podemos observar pelas figuras 23, 24, 25 e 26.

3.2.4. *Correntes Termoestimuladas Características, em Amostras Carregadas Positivamente*

Apresentaremos aqui, correntes características para amostras metalizadas sem descarga iônica e amostras submetidas a descarga iônica, sendo carregadas por corona positiva. Como a carga positiva tem uma mobilidade muito maior que a da carga negativa em Teflon FEP, a partir do momento em que se inicia a deposição de cargas por corona, esta começa a ser injetada para o volume da amostra, isto não nos permite saber a quantidade de carga depositada na amostra.

A figura 31 mostra os resultados para uma amostra metalizada, sem descarga iônica, em uma face, conforme a figura 17, carregada por corona a 500 V, e submetendo-a ao TSC até 258°C ,

curva *I*, tendo no final potencial residual de 55 a 80 V. Recarregada pela segunda vez, até 500 V e levada ao TSC, curva *II*, com potencial residual final de 45 a 95 V. A amostra foi utilizada pela terceira vez, recarregando até 500 V e descarregando termicamente, curva *III*, ao final do TSC o potencial residual na amostra variava de 140 a 175 V. Reutilizando pela quarta vez, curva *IV*, tendo ao final, potencial residual de 200 a 240 V.

Figura 31 - Corrente termestimulada em amostra sem bombardeio iônico, com carga positiva.

Na figura 32, apresentamos os resultados para uma amostra submetida à descarga iônica e metalizada na mesma face, conforme a figura 22, carregada por corona a 500 V e submetendo ao TSC, curva *I*, após o TSC a amostra apresentava um potencial de 15 a 40 V. A amostra foi recarregada a 500 V e descarregada termicamente, curva *II*, tendo ao final, potencial residual de 35 a 80 V.

Figura 32 - Correntes termoestimuladas em amostra bombardeada ionicamente, com carga positiva.

A figura 33 mostra as correntes medidas em uma amostra submetida a descarga iônica e metalizada na mesma face, conforme a figura 22. Após a metalização, a amostra foi tratada termicamente até 258°C por duas horas, eliminando os efeitos do bombardeio iônico, foi então carregada a 500 V e recarregada ao mesmo potencial, submetendo-a ao processo de corrente termoestimulada ao final de cada processo de carga corona, curvas I e II, obtendo ao final de cada TSC potencial residual de 0 a 55 V e 0 a 20 V, respectivamente.

Analisando as figuras 31, 32 e 33, notamos que a descarga iônica não afeta a forma da curva de corrente para amostras carregadas positivamente. Neste caso também há um "endurecimento" nas amostras, figura 31, não bombardeadas ionicamente.

Figura 33 - Correntes termoestimuladas em amostras bombardeadas ionicamente e tratadas termicamente, com carga positiva.

3.4.3. Medidas de Pulso Térmico

O objetivo destas medidas foi acompanhar a evolução das cargas em filmes Teflon FEP em vários estágios do processo de corrente termo estimulada. Isto foi feito através de aquecimentos sucessivos da amostra até temperaturas pré-determinadas, após o processo de carga das amostras, e acompanhando através de medidas de pulso térmico a evolução das cargas no volume da amostra. Tiramos também algumas medidas do potencial nas amostras após os aquecimentos, utilizando um voltímetro eletrostático (ISOPROBE-ELETROSTATIC VOLTIMETER - MODEL 144S4 - MONROE ELETRONICS), em vez de medidas de pulso térmico, para verificarmos se não estavam ocorrendo perdas de cargas das amostras por contato, que po-

deriam mascarar as medidas de pulso térmico, para o caso das amostras com duas faces metalizadas.

Nos resultados experimentais apresentados a seguir, as amostras utilizadas tinham um diâmetro de 43 mm, as medidas de pulso térmico foram tiradas somente na região central das amostras e em todos os casos após a metalização, com ou sem bombardeio iônico. As amostras foram tratadas termicamente até 258°C , por duas horas, carregadas por corona (as amostras com uma face metalizada), ou através de uma fonte de tensão (as amostras com duas faces metalizadas).

Nas medidas de pulso térmico, mostradas na figura 34, a amostra foi submetida a descarga iônica e metalizada na mesma face, conforme a figura 22, tratada termicamente para eliminar o efeito do potencial devido a descarga iônica, tendo ao final do tratamento, potencial residual nulo. Foi carregada por corona negativa ao potencial de 500 V, tirando em seguida, medidas de pulso térmico, curva *I*. Aquecida até 125°C , o potencial residual após o esfriamento da amostra foi de 435 V e medindo no pulso térmico a evolução da carga, curva *II*, em seguida foi aquecida até 185°C , com potencial de 55 V após o esfriamento e medida no pulso térmico, curva *III*, e finalmente aquecendo até 258°C , tendo potencial final nulo e a medida do pulso térmico, curva *IV*.

Analisando a figura 34, notamos que há um decaimento no potencial a cada aquecimento da amostra, sem haver uma retenção de cargas no volume, com a carga residual, após cada aquecimento, permanecendo na superfície na qual foi depositada. Isto pode ser verificado comparando a característica das curvas da figura 34, com a curva padrão com cargas uniformemente distribuída na superfície, 10(a). Podemos concluir que as cargas estão sendo injetadas através da amostra atravessando todo o filme, sendo anulada pela carga de sinal contrário na outra face. Medidas em amostras

tras carregadas positivamente não foram possíveis pela não estabilidade do sistema de medida de pulso térmico, devido a mobilidade de carga positiva.

Figura 34 - Medida de pulso térmico em vários estágios durante a descarga termestimulada em amostra irradiada.

Na figura 35, a amostra foi metalizada em uma face, sem bombardeio iônico, carregada por corona negativa a 500 V, submetida ao TSC até 258°C, tendo ao final da descarga, potencial de 210 V e centróide a 12,5 μm , curva I, recarregamos a amostra até 500 V e descarregamos termicamente até 258°C, ao final, o potencial residual era de 290 V e centróide a 16 μm , curva II.

Da figura 35, notamos que a cada TSC realizado, a amostra adquire maior capacidade de retenção de cargas e o centróide vai se aproximando cada vez mais da superfície não metalizada, havendo portanto, um acúmulo de carga na superfície da amostra.

Figura 35 - Medida de pulso térmico para uma amostra submetida a dois TSCs até 258°C , sucessivamente.

Na figura 37(a) e 37(b) e na tabela I, apresentamos resultados de medidas de pulso térmico e medidas de potencial com o voltímetro eletrostático, em amostras metalizadas totalmente em uma de suas faces, 43 mm de diâmetro, e parcialmente (no centro) da outra face, 14 mm de diâmetro, conforme a figura 36, e em seguida tratados termicamente até 258°C por duas horas. O processo de carga das amostras foi feito por uma fonte de tensão.

Na figura 37, mostramos os resultados de medidas no pulso térmico para amostras carregadas, após o tratamento térmico, ao potencial de 500 V. Na figura 37(a) a amostra foi carregada negativamente e na figura 37(b) a amostra foi carregada positivamente o sinal da carga é tomado em relação a face com metalização parcial de 14 mm. Após a carga, levamos as amostras ao sistema de

pulso térmico, curva *I*, em seguida as amostras foram aquecidas até 110°C, tendo ao final do esfriamento, potenciais residuais respectivos de 470 e 480 V, medindo o sinal do pulso térmico, curva *II*, novamente levadas para o aquecimento até a temperatura de 200°C, tendo ao final do aquecimento, potenciais residuais de 460 e 420 V, respectivamente, e tiramos medidas do pulso térmico, curva *III*.

Figura 36 - Eletreto com duas faces metalizadas.

Figura 37 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostra não irradiada e com duas faces metalizadas.

Na tabela I, apresentamos os resultados de medida do potencial nas amostras ao final de cada processo de aquecimento, utilizando um voltímetro eletrostático. As amostras foram carregadas ao potencial de 500 V, negativos na amostra I e positivos na amostra II. Após confirmar o potencial inicial, em cada amostra, no voltímetro, as amostras sofreram aquecimentos sucessivos até as temperaturas de 160°C e 245°C, foram então colocadas em curto para descarregar e em seguida recarregadas ao mesmo potencial inicial, aquecendo-as até 230°C. Após cada aquecimento, medimos os potenciais residuais das amostras, estes resultados são apresentados na tabela I.

TABELA I

Temperatura de aquecimento (°C)		Potencial Residual (V)	
		Amostra I (-)	Amostra II (+)
Temperatura ambiente	25	500	500
	160	470	470
	245	350	375
	curto	0	0
	recarga	500	500
	230	475	480

Para a obtenção dos resultados que apresentaremos a seguir, as amostras foram metalizadas totalmente em uma de suas faces, 43 mm, e na outra face, submetida à descarga iônica, e metalizada numa pequena parte do centro da amostra, 14 mm, conforme a figura 38.

Figura 38 - Eletreto bombardeado ionicamente em uma face e com duas faces metalizadas.

Após serem metalizadas as amostras foram tratadas termicamente até 258°C por duas horas, eliminando os efeitos do potencial devido a descarga iônica, e em seguida, carregada por uma fonte de tensão, em relação a face bombardeada ionicamente.

Nas figuras 39 e 40, mostramos as medidas de pulso térmico ao final de cada aquecimento, às temperaturas pré-determinadas, a que foram submetidas as amostras. As amostras foram carregadas ao potencial de 500 V; na figura 39(a) a amostra com carga negativa e na figura 39(b) amostra com carga positiva, fizemos após a carga, medida no pulso térmico, curva I. A seguir, submetemos as amostras a aquecimentos sucessivos, após determinado aquecimento, as amostras foram colocadas em curto, então, recarregadas até 500 V e aquecidas até uma dada temperatura. Após cada aquecimento, fizemos medidas do potencial residual e do pulso térmico em cada amostra. A tabela II fornece o potencial residual após cada aquecimento para ambas as amostras.

TABELA II

Temperatura de aquecimento ($^{\circ}\text{C}$)	Potencial Residual (V)		Curva
	Amostra I (-)	Amostra II (+)	
25	500	500	I
110	495	500	II
125	485	420	III
150	465	405	IV
175	460	355	V
215	435	165	VI
250	375	50	VII
curto	0	0	VIII
recarga	500	500	--
200	445	340	IX

Na figura 40, as amostras também foram carregadas até 500 V, com carga negativa, figura 40(a) e carga positiva, figura 40(b), após o processo de carga, foram aquecidas sucessivamente as temperaturas pré-estabelecidas, em seguida, após o último aquecimento, colocadas em curto, tendo o potencial residual sido anulado, recarregadas ao mesmo potencial inicial e sofrendo um novo aquecimento até uma dada temperatura. Ao final de cada aquecimento medimos o potencial residual, tabela III, e tiramos medidas no pulso térmico, figura 40. Estes resultados são apresentados para confirmar os resultados obtidos na figura 40 (tabela II).

Figura 39 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostras irradiadas e com as duas faces metalizadas.

TABELA III

Temperatura de aquecimento (°C)	Potencial Residual (V)		Curva
	Amostra I (-)	Amostra II (+)	
25	500	500	I
125	490	430	II
200	480	210	III
240	400	80	IV
curto	0	0	V
recarga	500	500	--
220	490	120	VI

Figura 40 - Medidas de pulso térmico a vários estágios do TSC, em amostras irradiadas e com as duas faces metalizadas.

A tabela IV fornece os resultados do decaimento do potencial das amostras após cada aquecimento em que foram submetidas as amostras às temperaturas pré-estabelecidas, utilizando o voltímetro eletrostático. As amostras foram carregadas ao potencial de 500 V, a amostra I, com carga negativa e a amostra II com carga positiva, foram aquecidas até as temperaturas de 150°C, 200°C e 258°C sucessivamente, após o aquecimento até 258°C, foram colocadas em curto até anular os potenciais residuais, em seguida, recarregadas a 500 V e aquecidas a 220°C.

Analisando os resultados apresentados neste item, para amostras com uma face metalizada e bombardeada ionicamente, pudemos verificar que a descarga iônica afeta a superfície das amostras de tal maneira que quando há metalização na parte bombardeada ionicamente, esta se torna mais aderente ao material, e esta

melhor aderência, metal-eletreto, permite que cargas positivas sejam injetadas atravessando toda a amostra, sem serem aprisionedas no volume, sendo anuladas na outra face, figura 32. Esta injeção de cargas não é verificada para amostras metalizadas, sem bombardeio iônico, como podemos verificar pela figura 35, em que notamos retenção de cargas no volume da amostra, que aumenta conforme o número de TSC realizados na amostra.

TABELA IV

Temperatura de aquecimento (°C)	Potencial Residual (V)	
	Amostra I (-)	Amostra II (+)
25	500	500
150	485	460
200	480	400
258	390	50
curto	0	0
recarga	500	500
220	480	360

A injeção de cargas foi comprovada ao realizarmos experiências em amostras com ambas as faces metalizadas. Como era de se esperar, para as amostras não submetidas a descarga iônica, não há ou há pouca injeção de cargas, ver figura 37 e a tabela I, neste caso não se nota um acentuado decaimento de potencial com temperatura. No caso das amostras submetidas à descarga iônica, nota-se que para as amostras com carga positiva, há um acentuado

decaimento do potencial com a temperatura, que podemos comprovar pelas medidas de pulso térmico, figuras 39(b), 40(b) e tabelas II e III (amostra II), e para as amostras com cargas negativas não se nota um decaimento do potencial com a temperatura e nem um decaimento nos sinais de pulso térmico, figuras 39(a) e 40(b) e tabelas II e III (amostra I). Destas figuras e tabelas, podemos concluir que há injeção de cargas positivas na amostra e não há muita injeção de cargas negativas. Esta injeção de cargas positivas sem que sejam retidas no volume, é comprovada comparando os sinais de pulso térmico obtidos com a curva padrão 10(a) para amostras com cargas uniformemente distribuídas na superfície.

3.4.4. Medidas de Injeção de Cargas em Circuito-Fechado

Faremos aqui, medidas para comprovar, definitivamente, a injeção de cargas positivas nas amostras submetidas à descarga iônica. Estas foram realizadas a diferentes temperaturas constantes, utilizando um sistema de medida em circuito-fechado, figura 41. As experiências foram feitas para várias espessuras das amostras e várias tensões aplicadas.

As amostras foram totalmente metalizadas em uma das suas faces, 43 mm de diâmetro, bombardeadas ionicamente e metalizadas, parcialmente, na outra face, 30 mm de diâmetro, conforme a figura 42. Após a metalização, foram tratadas termicamente a 258°C por duas horas, para eliminar os efeitos do potencial devido à descarga iônica.

Após o tratamento térmico, as amostras foram levadas ao sistema de medida em circuito fechado, figura 41. A temperatura era elevada, a um determinado valor, e mantida constante durante as medidas, então aplicávamos uma dada tensão e medíamos a corrente

correspondente, após cinco minutos. Para cada uma das amostras, medimos as correntes em função dos potenciais aplicados.

Figura 41 - Esquema do sistema de medida de TSC em circuito fechado.

Figura 42 - Eletreto com ambas as faces metalizadas e uma das faces bombardeada ionicamente.

Nas figuras 43 e 44 apresentamos os resultados experimentais, para uma amostra, da corrente em função da tensão positiva na superfície irradiada e da corrente em função do inverso da temperatura, respectivamente, a amostra tinha uma espessura nominal de 25 μm de procedência desconhecida que chamaremos de lote *II*. A figura 43 dá o resultado da corrente em função da tensão aplicada, em gráfico de log-log, para as seguintes temperaturas constantes: 88°C, 110°C, 140°C, 170°C e 200°C. Este intervalo de temperatura foi escolhido devido ao início da injeção de cargas no TSC começar a ocorrer a partir de aproximadamente 80°C e terminar por volta de 220°C, a partir da qual as amostras estão praticamente descarregadas, ver figuras 28 e 24. A figura 44 é o gráfico do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura à várias tensões. Desta figura podemos calcular o valor da energia de ativação das cargas que é de 0,94 eV, na região de temperaturas de 110°C até aproximadamente 200°C.

Para amostras com tensão negativa na região irradiada, não foi possível obter a medida, devido a grande instabilidade nos valores das correntes, variando muito para cada tensão aplicada, não permitindo obter um valor médio. As curvas obtidas não serão mostradas, mas podemos afirmar que os valores das correntes obtidas eram da ordem de 10^2 vezes menores em comparação com os valores obtidos com tensão positiva.

Como neste tipo de medida é desejável obter resultados em amostras com várias espessuras e pelo fato de não dispormos de amostras do lote *I* e nem do lote *II* com várias espessuras, utilizaremos amostras da procedência da Du Pont, lote *III*.

Nas figuras 45, 46, 47 e 48, mostramos os resultados da corrente em função da tensão, em gráfico de log-log, para quatro amostras com as seguintes espessuras: 12,5; 25; 50 e 75 μm , respectivamente, as temperaturas de medidas foram de 110°C, 140°C e 170°C, escolhemos estas temperaturas por mostrarem os melhores resultados.

Figura 43 - Curvas características corrente-tensão para amostras de 25 μm , lote II.

Figura 44 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$ para a amostra de 25 μm , lote II.

Figura 45 - Curvas características corrente-tensão para amostras de 12,5 μm , lote III.

Figura 46 - Curvas características corrente-tensão para amostra de 25 μm , do lote III.

Figura 47 - Curvas características corrente-tensão para amostra de 50 μm , lote III.

Figura 48 - Curvas características corrente-tensão para amostra de 75 μm , lote III.

Figura 49 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de $12,5\mu\text{m}$, lote III.

Figura 50 - Curva da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 25 μm , lote III.

Figura 51 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 50 μm , lote II.

Figura 52 - Curvas da corrente (log) em função de $1/T$, amostra de 75 μm , lote III.

Para as quatro amostras utilizadas anteriormente, graficamos o logaritmo da corrente em função do logaritmo da temperatura. A partir das curvas, calculamos a energia de ativação que é de aproximadamente 0,94 eV, figuras 49, 50, 51 e 52.

Analisando os resultados das figuras 43, 45, 46, 47 e 48, observa-se que, realmente, há um processo de injeção de cargas positivas nas amostras submetidas a bombardeio iônico. Para tentar explicar este processo de injeção, lançaremos mão de alguns modelos teóricos para as características corrente-tensão. Na análise das figuras citadas, gráficos de $\log J$ em função do $\log V$, podemos observar duas regiões distintas, uma com inclinação de aproximadamente 1,5 e a outra com inclinação de aproximadamente 2,5 ; figura 53.

Figura 53 - Esboço de uma curva característica corrente-tensão, separada em duas regiões distintas.

Isto sugere que se trata de um processo de injeção do tipo corrente limitada por carga espacial (SCLS) com a mobilidade dependente do campo elétrico. Usando as equações:

$$J \approx \epsilon \mu E_1^{1/2} \frac{V^{3/2}}{L^{5/2}}, \quad J_{LF} = f(V), \quad J_{HF} = (E_1 \frac{L}{V})^{1/2} f(V)$$

(2.37 e 2.38 do livro de Lampert [12], LF - Low Field e HF - High Field), temos

$$J \propto \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (13)$$

que é a Lei de Child para isolantes, com

$$\mu = \mu_0 E_1^{1/2} \cdot E^{1/2} \quad \text{ou} \quad \mu \propto \left(\frac{L}{V}\right)^{1/2} \quad (14)$$

onde E é o campo elétrico, E_1 é o campo elétrico crítico, μ_0 a mobilidade da carga e J a densidade da corrente.

Substituindo (14) em (13) obtemos:

$$J \propto \frac{V^{3/2}}{L^{5/2}} \quad (15)$$

para a primeira região. Na segunda região, temos da equação 4.139 [12] que:

$$J \propto \mu \frac{V^{\ell+1}}{L^{2\ell+1}}, \quad \text{com } \ell = 2 \quad (16)$$

e μ sendo dada pela equação (14), obtemos

$$J \propto \frac{V^{5/2}}{L^{9/2}} \quad (17)$$

A equação (13) corresponde a um processo no qual a mobilidade é modulada por armadilhas "rasas", além da sua dependência com o campo elétrico. Os resultados sugerem que acima dessas armadilhas há uma distribuição exponencial de traps, conforme a figura 54, com $\ell = 2$.

Figura 54 - Esquema da distribuição de armadilhas.

Os gráficos de $\log J$ em função de $(1/T)$, figuras 44, 49, 50, 51 e 52, indicam um processo de ativação térmica tipo Arrhenius com energia de 0,94 eV.

Para testar as suposições na análise dos gráficos, utilizaremos as curvas universais que testam simultaneamente a dependência em V e em L .

No caso da mobilidade dependente do campo elétrico, a relação universal pode ser obtida da seguinte forma: sabemos que a densidade de corrente é dada pela relação:

$$J = \rho \cdot v$$

(18)

onde v é a velocidade de arraste e é dada aproximadamente por:

$$v \propto \left(\frac{V}{L}\right)^\gamma \quad (19)$$

e ρ a densidade de cargas que é uma função de V/L^2 , assim:

$$\rho = f_1\left(-\frac{V}{L^2}\right) \quad (20)$$

Substituindo (20) e (19) em (18), obtemos:

$$J \propto \left(\frac{V}{L}\right)^\gamma f_1\left(-\frac{V}{L^2}\right) \quad (21)$$

ou

$$\frac{J}{L^\gamma} \propto \left(\frac{V}{L^2}\right)^\gamma f_1\left(-\frac{V}{L^2}\right) \quad (21.a)$$

Portanto,

$$\frac{J}{L^\gamma} \propto f_2\left(-\frac{V}{L^2}\right) \quad (22)$$

Fazendo $\gamma = 1/2$, lançaremos o gráfico de $\log J/L^{1/2}$ em função do $\log V/L^2$, figuras 55, 56 e 57.

A fim de comparar os resultados, lançaremos outros gráficos universais para mobilidade constante com injeção do tipo SCLC.

Para o caso de injeção simples, sem traps e contato injetor (caso particular do SCLC) a densidade de corrente é dada por:

$$J = \frac{9}{8} \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (23)$$

ou

$$\frac{JL^3}{V^2} = \frac{9}{8} \mu \quad (23.a)$$

e, lançando em gráfico o $\log JL^3/V^2$ em função do $\log V/L$, deveríamos obter uma constante, figuras 58, 59 e 60. Observa-se um decaimento com coeficiente de inclinação de $-1/2$.

Para o caso mais geral de SCLC, e μ constante, sabemos que a densidade de corrente é dada pela equação (18) e temos também que:

$$J \propto f_1\left(\frac{V}{L^2}\right) \cdot \frac{V}{L} \quad (24)$$

ou

$$\frac{JL}{V} \propto f_1\left(\frac{V}{L^2}\right) \quad (24.a)$$

Lançando em gráfico o $\log JL/V$ em função do $\log V/L^2$, obtemos as figuras 61, 62 e 63.

Podemos ter também, na condição de campo alto e limitação na injeção pelo eletrodo, uma densidade de carga constante ρ_0 (ver E. I. Adirovich [13] e a apostila do curso "Tópicos em Transporte e Polarização Elétricas em Isolantes", dado pelo Professor Doutor Guilherme F. L. Ferreira) na amostra, neste caso a densidade de corrente é dada por:

$$J = \rho_0 \cdot v \quad (25)$$

e

$$v \propto \left(\frac{V}{L}\right)^{\gamma} = f\left(\frac{V}{L}\right) \quad (26)$$

Assim

$$J \propto f\left(\frac{V}{L}\right) \quad (27)$$

Graficando a curva universal de $\log J$ em função do $\log V/L$, obtemos as figuras 64, 65 e 66.

Ao analisarmos as curvas universais obtidas para cada um dos modelos, chegamos à conclusão que o primeiro modelo apresentado (mobilidade dependente do campo) é o que melhor explica o processo de injeção de cargas observado. Analisando as figuras 55, 56 e 57 ($J/L^{1/2} \times V/L^2$), concluímos que para as medidas obtidas a temperatura de 110°C , amostras com espessuras de 25,50 e 75 μm), estão sobre a mesma linha e para as medidas as temperaturas de 140°C e 170°C , nas mesmas espessuras, os resultados apresentam-se bem próximos, observando-se um paralelismo entre as curvas. Para os resultados do segundo modelo, figuras 58, 59 e 60 ($JL^3/V^2 \times V/L$), deveríamos obter uma constante, já que não há uma dependência em V/L e o mesmo não é verificado, observa-se uma inclinação de $-1/2$, portanto este modelo não explica a injeção. Para os terceiro e quarto modelos, figuras 61, 62 e 63 ($JL/V \times V/L^2$) e 64, 65 e 66 ($J \times V/L$), observa-se resultados diferentes para cada uma das medidas realizadas às temperaturas de 110°C , 140°C e 170°C , portanto, concluímos que estes modelos também não explicam o processo de injeção de cargas.

Como o primeiro modelo é o que melhor se ajusta a explicação do processo de injeção de cargas, calcularemos agora a equação exata da densidade de corrente (para o modelo de mobilidade dependente do campo elétrico).

Da equação da densidade de corrente, dada por:

$$J = e n(x) v \quad (28)$$

e com $v = \mu E_1^{1/2} \cdot E^{1/2}$ (condição de alto campo, obtemos:

$$J = en(x) \mu E_1^{1/2} \cdot E^{1/2} \quad (29)$$

sendo que,

$$\mu E_1^{1/2} = \mu^* \quad (30)$$

e, como

$$en(x) = \epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} \quad (31)$$

então:

$$J = \mu^* \cdot E^{1/2} \cdot \epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} \quad (32)$$

fazendo-se

$$\beta = \mu^* \epsilon \epsilon_0 \quad (33)$$

teremos

$$J = \beta \cdot E^{1/2} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (34)$$

Integrando-se a equação (34), nos limites de 0 a x e $E = 0$ (contato ôhmico) a $E(x)$:

$$J \int_0^x dx = \beta \int_{E=0}^{E(x)} E^{1/2} dE \quad (35)$$

teremos:

$$\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{J}{\beta}\right)^{2/3} x^{2/3} = E \quad (36)$$

sendo que

$$\int_0^L E dx = V \quad (37)$$

Substituindo (36) em (37), obtemos:

$$J = \frac{2}{3} \left(\frac{5}{3}\right)^{3/2} \cdot \beta \left(\frac{V^3}{L^5}\right)^{1/2} \quad (38)$$

Substituindo (30) e (33) em (38), obtemos a equação exata da densidade de corrente, que é dada por

$$J = 1,434 \epsilon \epsilon_0 \cdot \mu^* \cdot \left(\frac{V^3}{L^5}\right)^{1/2} \quad (39)$$

Através desta equação (39) podemos calcular μ^* . A tabela V mostra os resultados de μ^* , para a figura 43, para suas respectivas têmperaturas. Calcula-se o valor de μ^* por não sabermos o valor do campo crítico E_1 .

Graficando o logaritmo de μ^* em função de $1/T$, obtemos a figura 67, a partir da figura calculamos o valor da energia de ativação das cargas que é de aproximadamente 1 eV.

A adoção deste modelo, embora seja o melhor que encontramos, tem suas reservas, pois para termos uma mobilidade dependente do campo, não é suficiente só ter o campo elevado, mas ter também portadores "mornos" o que resulta muito difícil com as mobilidades observadas.

TABELA V

$\mu^* \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{v. seg}} \left(\frac{\text{V}}{\text{cm}} \right)^{1/2} \right)$	T ($^{\circ}\text{C}$)	1/T ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
$2,8 \times 10^{-12}$	88	$2,77 \times 10^{-3}$
$8,2 \times 10^{-12}$	110	$2,61 \times 10^{-3}$
$7,4 \times 10^{-11}$	140	$2,42 \times 10^{-3}$
$4,9 \times 10^{-10}$	170	$2,26 \times 10^{-3}$

Apresentaremos a seguir, uma análise aproximada do valor da mobilidade de carga (μ_0) com o campo aplicado. Neste cálculo estimaremos o valor do campo crítico, E_1 , ao observarmos as figuras 43, 45, 46, 47 e 48 notamos um ligeiro aumento de inclinação das curvas para o valor do potencial abaixo de 50 v a partir deste dado e para a amostra com uma espessura de 25 μm , obtemos o valor do campo crítico E_1 , então:

$$E_1 = \frac{V}{L} \approx \frac{50}{2,5 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^4 \text{ V/cm} \quad (40)$$

Na nossa estimativa E_1 é da ordem de 10^4 V/cm , assim:

$$E_1^{1/2} \approx 1,4 \times 10^2 \text{ V/cm} \quad (41)$$

Para o cálculo da mobilidade μ_0 usaremos o valor de $E_1^{1/2}$ e a partir dos dados da tabela V, tomaremos o valor de μ^* ($= \mu E_1^{1/2}$) como sendo da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{v. seg}$, valor

médio, o mesmo valor obtido por Sessler and West [14].

Da equação:

$$\mu = \mu_0 \theta \quad (42)$$

que é chamada mobilidade modulada pelas armadilhas, com:

$$\theta \approx \frac{N_C}{N_T} e^{-E/KT} \quad (43)$$

onde E é a energia de ativação, T a temperatura em Kelvin, K a constante de Boltzmann, N_C a densidade efetiva de estados na banda de condução e N_T a densidade efetiva de armadilhas rasas.

Sendo $E = 1 \text{ eV}$, $K = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$, $T = 413 \text{ K}$, $N_C \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (banda estreita) e com N_T calculado a partir do fato de que em 500 V há uma mudança de inclinação indicando uma passagem do quase nível de Fermi para um outro tipo de distribuição de armadilhas. Considerando totalmente preenchidas as armadilhas de 1 eV devemos usar a seguinte aproximação para avaliar N_T :

$$2\epsilon\epsilon_0 V \approx e N_T L^2$$

ou

$$N_T \approx \frac{2\epsilon\epsilon_0 V}{e L^2} \quad (44)$$

portanto, $N_T \approx 1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, então $\theta = 3,3 \times 10^{-6}$.

Da tabela V, para a temperatura de 140°C (413 K), temos $\mu^* = 7,4 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}) \cdot (\text{V}/\text{cm})^{1/2}$, portanto $\mu = 5,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$, substituindo os valores de θ e μ em (42) obtemos $\mu_0 = 1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ que é a mobilidade.

Figura 55 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 110°C.

Figura 56 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 140°C.

Figura 57 - Curva universal para o SCLC com mobilidade de carga dependente do campo elétrico ($J/L^{1/2} \times V/L^2$) a temperatura de 170°C.

Figura 58 - Curva universal para SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 110°C.

Figura 59 - Curva universal para SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 140°C .

Figura 60 - Curva universal para SCLC no caso de simples injeção ($JL^3/V^2 \times V/L$) a temperatura de 170°C.

Figura 61 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($JL/V \times V/L^2$) a temperatura de 110°C.

Figura 62 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($JL/V \times V/L^2$) a temperatura de 140°C.

Figura 63 - Curva universal para o caso mais geral do SCLC ($J_L/V \times V/L^2$) a temperatura de 170°C.

Figura 64 - Curva universal para SCIC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$), a temperatura de 110°C.

Figura 65 - Curva universal para SCLC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$) a temperatura de 140°C.

Figura 66 - Curva universal para SCLC na condição de alto campo e limitação na injeção pelo eletrodo ($J \times V/L$) a temperatura de 170°C.

Figura 67 - Gráfico do logaritmo de μ^* em função de $1/T$.

CONCLUSÕES

As modificações realizadas no dispositivo de pulso térmico permitiram que se utilizasse as escalas mais sensíveis do osciloscópio e que o tempo de retenção de calor na amostra passasse de 6 ms para 7 ms, permitindo melhores resultados no cálculo do centróide de distribuição de cargas, pois nossas medidas eram feitas entre 5 e 6 ms.

No estudo do transporte e armazenamento de cargas em amostras submetidas ao "Annealing", chamamos a atenção para o fato da não uniformidade de injeção de cargas nas diferentes regiões das amostras e que o valor médio dos parâmetros medidos não representa bem o conjunto da amostra. O modelo teórico proposto (Moreno, R.A; Figueiredo, M.T. de; Kanazawa, K.K. and Batra, P.I.) parece ser válido nas regiões que apresentaram a mesma taxa de injeção.

No estudo das alterações provocadas pela descarga iônica no Teflon FEP, verifica-se que estas modificam bastante a superfície do filme fazendo com que a aderência do alumínio (metalizado) seja suficientemente boa para tornar-se um contato injetor de buracos. Aparentemente, o bombardeio iônico não modifica as propriedades de condução e armazenamento de carga no volume da amostra, exceto a aparente injeção de cargas durante a descarga iônica, facilmente eliminada através do tratamento térmico, isto pode ser verificado através das medidas de corrente termestimuladas. As medidas, segundo a nossa interpretação, indicam que a mobilidade dos buracos depende do campo elétrico aplicado ($\mu \propto E^{-1/2}$), que corresponde a dispersão por fonons acústicos. Há evidências de um nível discreto de armadilhas ($N_T \approx 10 \text{ cm}^{-3}$)

em 1 eV e de uma distribuição exponencial de armadilhas com profundidades menores que 1 eV, com $T_c = 2T$, onde $N_{t(E)} = N_o e^{-E/KT_c} \Rightarrow$
 $\Rightarrow (N_o \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}, = N_t \text{ da equação 4.139 do livro do Lampert [12],}$
 onde N_t é a concentração total de armadilhas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COLLINS, R.E. - Rev. Sci. Instrum., 48(1), 83 (1977).
 - [2] SESSLER, G.M. - J. Appl. Phys., 43, 405 (1972).
 - [3] COLLINS, R.E. - Appl. Phys. Lett., 26, 675 (1975).
 - [4] SEGGERN, H. von - J. Appl. Phys., 52(6), 4081 (1981).
 - [5] SESSLER, G.M. - Electrets. Amsterdam Springer-Verlag, 1980, (Topics in Applied Physics, v.33).
 - [6] REMKE, R.L.; SEGGERN, H. von - J. Appl. Phys., 54(9), 5262 (1983).
 - [7] YOSHIDA, M. - Dissertação de mestrado. IFQSC-USP, (1983).
 - [8] MORENO, R.A.; FIGUEIREDO, M.T. de - Proc. 5th. Intern. Symp. Electrets (ISE 5). (1985).
 - [9] GUIMARÃES NETO, J.M. - Dissertação de mestrado. IFQSC-USP, (1983).
 - [10] COLLINS, R.E. - J. Appl. Phys., 51(6), 2973 (1980).
 - [11] KANAZAWA, K.K.; BATRA, P.I. - J. Appl. Phys., 43, 1845 (1972).
 - [12] LAMPERT, M.A.; MARK, P. - Current Injection in Solids. Academic Press, (New York and London), 1970.
 - [13] ADIROVICH, E.I. - Soviet Physics - Solid State. 2(7), 1282 (1961).
 - [14] SESSLER, G.M.; WEST, J.E. - J. Appl. Phys., 47(8), 3480 (1976).
-