

"DESCARGAS TERMO-ESTIMULADAS NO TEFLON FEP-A EM CIRCUITO ABERTO".

João Mariz Guimarães Neto

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

Orientador:Prof.Dr.José Alberto Giacometti.

Colaborador:Prof.Dr.Guilherme Fontes

Leal Ferreira

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

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1982

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

João Mariz Guimarães Neto APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E OUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21 DE janeiro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

osé Alberto Giacometti - Orientador Dr.

liver Dr.

Luiz Nunes de Oliveira

Dr. Jerome Wagner meus pais, minha esposa Soraya e meus filhos Germano e Larissa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.J.A.Giacometti - Orientador, pela idéia ini cial e acompanhamento intenso durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof.Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira - Colabora dor, pelas discussões teóricas e análises dos resultados.

Ao Prof.Dr.Milton Soares de Campos, que inicialmente me orientou na pós-graduação e pelo apoio financeiro prestado.

Ao Prof.Dr. René Armando Moreno Alfaro por diálogos e sugestões.

Ao Professor Roberto M.Faria, por meio de quem cheguei ao Grupo de Eletretos.

Aos técnicos Marcos e Dante pela colaboração na parte técnica do trabalho.

A Yvone A.Biason que com disposição, cuidado e paciên cia datilografou este trabalho.

A todos os colegas da Pós-Graduação do Grupo de Eletre tos pela amizade.

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da FAPESP,, CNPq, FINEP, TELEBRÁS e CNEN.

А

INDICE

1

ε.

Lista de Ilus	trações I
Lista de Tabe	lasIV
Resumo	v
Abstract	····· VI
CAPÍTULO I	- MEDIDAS DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE 1
1.1	- Objetivos]
1.2	- Teoria para medida do potencial de superfície.
1.3	- Análise do sistema de medidas
1.4	- Montagem experimental6
1.5	- Deposição de cargas 9
1.6	- Medidas de decaimento 1
1.6.1	- Resultados obtidos 11
1.7	- Discussão 13
1.7.1	- Equações básicas 13
1.7.2	- Alguns modêlos teóricos 16
1.7.3	- Conclusões gerais 17
CAPÍTULO II	- MEDIDA DE CORRENTE 22
2.1	- Introdução 22
2.2	- Medida de corrente 22
2.2.1	- Um pouco de teoria 23
2.3	- Montagem experimental 26
2.4	- Medida de capacidade 28
2.5	- Influência de ruído nas medidas 29
CAPÍTULO III	- MEDIDAS COM SISTEMA POLARIZADO
3.1	- Introdução 34
3.2	- Resultados experimentais
3.3	- Discussão 38
3.4	- Conclusões 42

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E O ÉMICA DE SÃO CARLOS - USP FILSICA

, r H

he :

CAPÍTULO	IV	-	EFEITO DO TRATAMENTO TERMICO NAS MEDIDAS DE	
			TSC - CORONA NEGATIVA	44
	4.1	-	Introdução	44
	4.2	-	Resultados experimentais	44
	4.3	-	Análise dos resultados	45
	4.4	-	Discussão dos resultados	48
	4.5	-	Comparação com outros resultados	51
	4.6	-	Conclusão	56
CAPÍTULO	V	-	EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS MEDIDAS DE	
			TSC - CORONA POSITIVA	58
	5.1	-	Introdução	58
	5.2	-	Resultados experimentais	58
	5.3	-	Discussão	60
	5.4	-	Comparação com outros resultados	63
	5.5	-	Conclusão	67
APÊNDICE	I	-	RUIDOS	68
	A.1	-	Introdução	68
	A.2	-	Algumas características dos ruidos	69
	A.3	-	Algumas experiências	71
	A.4	-	Conclusão	72
REFERÊNCI	AS BI	BLI	OGRÁFICAS	73

τι !!

1

~

ł

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	FIGURA	I.1	-	Montagem do dielétrico carregado 2)
	FIGURA	I.2	-	Montagem esquemática para a medida do po 🛛 -	
				tencial de superfície 5	5
	FIGURA	I.3	-	Montagem experimental para medida do poten-	
				cial de superfície	7
	FIGURA	I.4	-	Curva típica das subidas de temperatura 9)
	FIGURA	I.5	_	Montagem esquemática para carga com corona. 10)
	FIGURA	I.6	-	Curvas de decaimento de potencial para a -	
				mostras carregadas a vários potenciais ini-	
				ciais, com subida linear da temperatura 12	2
	FIGURA	I.7	-	Curvas de decaimento de potencial para a me <u>s</u>	
				ma amostra em duas subidas lineares de tem-	
				peratura para uma única amostra 13	3
	FIGURA	I.8	-	Curvas de decaimento do potencial à tempe -	
				raturas constantes com o tempo 14	1
	FIGURA	I.9	-	Derivada do decaimento do potencial de supe <u>r</u>	
				fície em função do inverso da temperatura 21	L
	FIGURA	II.l		Montagem esquemática de curto circuito e ci <u>r</u>	
				cuito aberto para medidas de correntes ter -	
				mo-estimuladas 23	3
	FIGURA	II.2	-	Montagem do dielétrico carregado 24	1
	FIGURA	II.3	-	Montagem experimental para medida de corre <u>n</u>	
				te em circuito aberto 26	5
11	FIGURA	II.4	-	Desenho técnico do sistema de medidas de co <u>r</u>	
				rente termo-ostimuladas 28	3
	FIGURA	11.5	-	Circuito equivalente do sistema de medidas. 29)
	FIGURA	11.6		Curva típica de medida de corrente termo-es	
				timulada mostrando os ruidos	1
	FIGURA	II.7	-	Curva típica de uma medida direta de carga. 32	2

- I -

ана — 1973 ж.н. К

.....

¢

~

т. т. т.т.

III.l - Curvas de corrente com aumento da tempera FIGURA tura para a mesma amostra, aquecida suces sivamente, com polarização positiva do sis tema-amostra 35

- Curvas de corrente termo-estimuladas FIGURA IV.6

circuito aberto. Parâmetro: potencial de super fície inicial. Amostras com tratamento térmico 52

- FIGURA IV.7 Curvas de corrente termo-estimuladas em circu<u>i</u> to aberto. Parâmetro: potencial de superfície inicial. Amostras sem tratamento térmico 53
- FIGURA V.2 Medida de corrente termo-estimulada de uma a mostra virgem, carregada com corona positiva . O sistema de medida está polarizado com +500V. 61
- FIGURA V.3 Medida de corrente termo-estimulada de uma a mostra virgem carregada com corona positiva. O sistema de medida está polarizado com -500V... 62

- FIGURA A.2 Curva típica de corrente termo-estimulada em circuito aberto com amostras de FEP-A, car-

- III -

1 1

t

LISTA DE TABELAS

TABELA	I -	Valores do potencial ao das medidas de TSC.	30
TABELA	II -	Comparação entre os potenciais das medidas	
		efetuadas com e sem tratamento térmico	48
TABELA	III -	Energia de ativação para amostras com tra-	
		tamento térmico	54
TABELA	IV -	Energia de ativação para amostras sem tra-	
		tamento térmico	55
TABELA	v -	Distribuição geométrica e energética das	
		armadilhas no FEP-A 25µm corona positi -	
		va	66

war + I ∐

RESUMO

Foram construidos duas montagens experimentais: Com a primeira, mediu-se o decaimento do potencial de superfície em circuito aberto, em função da temperatura; com a segunda mediuse diretamente a corrente termo-estimulada (derivada do potencial de superfície em circuito aberto) aquecendo-se a amostra a uma taxa constante.

Usando essas técnicas estudamos as propriedades de transporte e armazenamento de cargas no Teflon FEP-A, carregado com corona. Usando a segunda técnica, verificou-se que amostras descarregadas, do citado material, podem liberar portadores de cargas positivas que dão origem a uma corrente anômala, que pode interferir nas medidas de corrente termo-estimulada de amostras carregadas positivamente. Estudou-se o comportamento das curvas de corrente em amostras com e sem tratamento térmico, car regadas com corona tanto positiva como negativa. Além disto é feita uma discussão dos resultados por nós obtidos e os public<u>a</u> dos na literatura.

1.14

ABSTRACT

Two experimental systems were constructed: with the first the surface potential could be measured, while with the second, its derivative with respect to the time (the so called open circuit current). In both cases the measurements were per formed while heating previously positive or negative corona charged FEP-A Teflon 25µm samples. The results gave informa tions about charge storage and transport proporties in this material. During the work it was noticed that positive ions may be emitted from Teflon surface. This unexpected phenomenum was followed in some detail in order to know how far it influences the usual currents. This study led us to carry measurements in previously annealed samples, whose behavior was found to dif fer from that of virgin samples. Our results were compared with those found in the literature.

11

CAPÍTULO I

MEDIDAS DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

1.1- Objetivos

Um dos objetivos das medidas de decaimento do potencial de superfície em dielétricos, era de servir de apoio ao proje to 013/81 JDPqD da TELEBRÁS, no que diz respeito à estabilidade de cargas em eletretos a serem usados na construção de microfo nes. Outro seria o de estudar as propriedades de transporte das cargas no polímero TEPLON FEP-A. Os resultados obtidos com relação à estabilidade de carga no material foram positivos e são descritos no decorrer deste capítulo. Quanto ao estudo das pro priedades de transporte, embora tenhamos encontrado em nossas medidas resultados bem parecidos com os já existentes na literatura⁽¹⁾, acreditamos ter também contribuido ao melhor entendime<u>n</u> to do fenômeno no que concerne ao efeito do tratamento térmi co (pré aquecimento das amostras) no comportamento das amostras. Isto será discutido nos capítulos subsequentes.

1.2- Teoria para a Medida do Potencial de Superfície

Existem vários métodos para a medida do potencial de superfície de amostras carregadas. Um dos mais utilizados é a técnica modificada de Kelvin⁽²⁾, que utiliza um eletrodo vibrante colocado a uma certa distância acima da amostra. Outros métodos, como interterometria ótica⁽³⁾, métodos de indução de carga⁽⁴⁾, são também utilizados. Um outro, que permite a determinação do potencial de superfície e da corrente de condução durante e após a deposição das cargas pela corona, foi desenvolvido por

BIBLIOTECA DO INSTITUES DE LO ENCLA DE SÃO CARLOS - USP

- 1 -

Moreno e Gross $^{(5)}$.

T



FIG.I-1 - Montagem do Dielétrico Carregado. P, E - eletrodos metálicos; $\epsilon \epsilon_0$ - constantes dielétricas; E(x,t), E₂(x,t) - campos elétricos ; $\rho(x,t)$ - densidade espacial de cargas; $\sigma(t)$ densidade superficial de carga; V_g - voltagem; d.L - dimensões de espessura.

Desenvolveremos agora, de uma maneira geral a teoria p<u>a</u> ra medida deste potencial de superfície.

Em primeiro lugar, assume-se que o dielétrico tenha dimensões laterais grandes quando comparadas com a sua espessura L.Supomos também, duas distribuições de cargas, uma superfici al $\sigma(t)$, que pode ser função do tempo e outra volumétrica $\rho(x,t)$,

- 2 -

função em geral do tempo e da posição x, contada a partir do el<u>e</u> tródio E. O campo elétrico no interior do dielétrico é E(x,t) e entre o eletreto e a placa de medida P, $E_2(t)$. O dielétrico está apoiado sobre uma placa de metal E e podemos aplicar uma volta gem V_g entre o eletrodo P, que está a uma distância d da amostra e esta placa, conforme é mostrado na Figura (I-1).

As equações básicas do circuito são:

$$V_{g} + dE_{2}(t) + \int_{C}^{L} E(x,t) dx = 0$$
 (I-1)

$$\varepsilon_{0}E_{2}(x,t) - \varepsilon E(L,t) = \sigma(t) \qquad (I-2)$$

$$E \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t)$$
 (I-3)

Onde a primeira equação é a segunda lei de Kirchhoff, a segunda a lei de Gaus e a terceira a equação de Poisson. A sol<u>u</u> ção para $E_2(t)$, nas equações acima é⁽⁶⁾

$$E_{2}(t) = \left[-V_{g} + \frac{L}{\varepsilon} \overline{\sigma}(t)\right] / (d + L \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0}})$$
 (I-4)

onde

• • II

$$\overline{\sigma}(t) = \sigma(t) + \frac{1}{L} \int x \rho(x, t) dx \qquad (I-5)$$

é denominada de densidade de carga superficial equivalente, que produz o mesmo campo externo que a distribuição total de cargas.

Na condição rigorosa de circuito aberto, o campo $E_2(t)$ deve ser nulo (poderia ser constante, mas o campo no exterior nulo significa que todas as linhas de campo nascidas no isolante permanecem no seu interior). Como admitimos uma densidade superficial de carga equivalente $\overline{\sigma}(t)$, o potencial na superfície da amostra, pela lei de Gauss será:

$$V(t) = L \frac{\overline{\sigma}(t)}{\varepsilon}$$
 (I-6)

1.2.1- Método de compensação ou de Kelvin

Podemos aplicar, na montagem da Figura (I-1), uma volt<u>a</u> gem V_g que cancele o campo elétrico $E_2(t)$ acima do dielétrico . Com isto, podemos escrever a partir da equação (I-4) que

$$E_{2}(t) = -V_{g} + \frac{L}{\varepsilon} \sigma(t) = 0 \qquad (I-7)$$

ou

- 1 IJ

 $V_g = L \frac{\sigma(t)}{\varepsilon}$; (I-8)

isto mostra que o potencial de cancelamento é independente da di<u>s</u> tância d e que V_g é o potencial de superfície do dielétrico. Uma vantagem deste método é que é mantida rigorosamente a condição de circuito aberto, pois durante a medida $E_2(t)=0$.

1.3- Análise do sistema de medida usado

O sistema de medida por nós utilizado usa basicamente o capacitor vibrante formando entre o dielétrico e a placa de medida P, sendo a técnica de Kelvin usada para calibrar o mesmo . Na Figura (I-2), temos seu esquema.

É composto por uma fonte de tensão V_g , uma resistên cia de medida R e um eletrodo E sobre o qual é colocada a amos tra. A placa de medida P, é mantida em constante vibração senoidal de amplitude δ . A resistência R é escolhida de tal modo que

- 4 -

a diferença de potencial nela seja desprezível em relação à tensão V_g. Com esta aproximação, as equações que descrevem o circu<u>i</u> to são ainda as (I-1), (I-2) e (I-3). O campo elétrico $E_2(t)$ será dado, usando as relações (I-4) e (I-6) por

$$E_{2}(t) = \left[V(t) - V_{g}\right] / (d + L \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0}})$$
 (I-9)



FIG.I-2 - Montagem esquemática para a medida do poten cial de superfície. A-amostra; E-eletrodo; Rresistência de medida; P-placa de medida vi brante; V_g-fonte de tensão.

Como a amostra está vibrando senoidalmente em torno de uma posição de equilíbrio d_0 com uma amplitude δ , temos que a distân cia entre a amostra e a placa de medida P será, d=do + δ sen ω t , onde ω é a frequência angular do movimento. A voltagem V_R, sobre a resistência R, considerando-se que do >> δ é dada por ⁽⁷⁾

$$V_{R} = + \frac{RA\varepsilon_{0}}{d_{k}} \frac{dV(t)}{dt} + \frac{RA\varepsilon_{0}\omega\delta}{d_{k}^{2}} \left[V_{g} - V(t) \right] \cos\omega t - \frac{RA\varepsilon_{0}\delta}{d_{k}^{2}} \frac{dV(t)}{dt} \sin\omega t \quad (I-13)$$

onde $d_k = do + \frac{\varepsilon_0 L}{\varepsilon} e A$ a área da amostra. O primeiro termo cor responde à corrente de deslocamento devido à variação do poten cial de superfície. Os outros dois termos correspondem ao sinal alternado cuja amplitude está relacionada com o potencial de superfície. O valor eficaz da voltagem V_R, que pode ser medida com um lock-in, em fase com o campo E₂(t), é dada por

$$V_{R}' = \frac{k\omega}{\sqrt{2}} \left[V_{g} - V(t) \right]$$
 (I-11)

Enquanto que o sinal em quadratura será

$$V_{R}^{\prime} = \frac{k}{\sqrt{2}} \frac{dV(t)}{dt}$$
 (I-12)

onde k = $AR\epsilon_0 \delta/d_k^2$ é uma constante que depende somente da geome tria e de R, e pode ser determinada experimentalmente para uma dada frequência de vibração.

Deve-se notar aqui, que nesta técnica de medida a amostra não está na condição ideal de circuito aberto, pois $E_2(t) \neq 0$ Para obter experimentalmente a condição de circuito aberto coloca-se a placa de medida a uma distância muito maior que a espessura da amostra.

1.4- Montagem experimental

γ ! <u>1</u>[

A montagem experimental usada para estudar o decaimento do potencial de superfície em eletretos está esquematizada na f<u>i</u> - + · 4



FIG.I.3 - Montagem experimental para medida do poten cial de superfície. S-amostra; PL-placa de m<u>e</u> dida vibrante; P-ponta de prova do termopar ; AF-auto falante; AMP-amplificador de potên cia; LA-lock-in; RG-registrador; CONT-controlador de temperatura; 10M-resistência de med<u>i</u> da; V_c-fonte de tensão; CH-chave de comuta ção.

Um sinal de frequência 220 Hz é gerado pelo lock-in amplificado (AMP), alimentando um auto-falante (AF). Este faz vi brar uma placa de medida (PL) que se encontra a uma distância m<u>é</u> dia de d_o = 4mm da amostra (S), metalizada com alumínio na face inferior. O sistema placa de medida-amostra, forma um capacitor

¢.

vibrante, conforme foi descrito no ítem anterior. Se a amostra es tiver carregada, teremos também uma voltagem alternada sobre o re sistor R. Este sinal alternado é processado pelo lock-in, dando um sinal DC, que é proporcional ao potencial de superfície da a mostra e finalmente registrado (RG).

Para calibrar o sistema, usamos a técnica de Kelvin, ou seja, uma fonte de tensão (VC) é usada para cancelar o campo elétrico entre a placa de medidas e a amostra através de uma voltagem contrária. Isto com a chave (CH) na posição (1). As medidas do potencial de superfície são efetuadas com a chave (CH) na posi ção (2).

· · · 11

O sistema de medida foi montado no interior de uma estufa, acoplada a um controlador de temperatura que tanto serviu para elevar a temperatura da amostra linearmente com o tempo, como para estabilizá-la em determinados valores. Esta temperatura é também registrada (RG) através de um termopar do tipo ferro-constantan, cuja ponta de medida (P) é colocada junto da amostra. Uma curva típica da subida de temperatura usada em nossas medidas está na figura (I-4).

É importante ressaltar aqui, que encontramos algumas dificuldades na construção do sistema de medida. Uma delas foi a da dilatação térmica nas partes sujeitas à variação de temperatura . Esta dilatação provoca variações da capacitância do sistema no d<u>e</u> correr da medida, portanto afetando a mesma. Outra foi no isola mento térmico do auto falante (apesar de estar fora da estufa). A primeira foi resolvida, construindo-se a haste que suporta a placa de medida (P) com dois materiais diferentes e a segunda, colocando dissipadores de calor na mesma haste e nos suportes do auto falante.

- 8 -

٤.



FIG.I.4 - Curva típica das subidas de temperatura. A razão de aquecimento na parte linear da curva é de 1.4° C/min.

1.5- Deposição de cargas

* ! !!

Amostras virgens de Teflon FEP-A, de 25µm de espessura e 7cm de diâmetro, foram metalizadas com alumínio em uma das fa ces. As superfícies livres de cada amostra foram carregadas neg<u>a</u> tivamente com descarga corona. Para tanto, usamos um triodo de corona⁽⁷⁾, veja Figura (I.5), composto de uma ponta aguda (P) p<u>a</u> ra descarga onde aplicamos uma voltagem (V_c) da ordem de -7kV e uma grade (G) que controla tanto o potencial de superfície da amostra (V_g) como a uniformidade de carga sobre a mesma.

Logo abaixo da grade, sobre um suporte metálico (E) li-

gado à terra, é colocada a amostra (A) a ser carregada.



FIG.I.5 - Montagem esquemática para carga com corona . E-eletrodo; P-ponta de corona; V_c-fonte de a<u>l</u> ta tensão; V_g-fonte de tensão; G-grade de co<u>n</u> trole; A-amostra.

A distância entre a grade de controle e a amostra foi sempre mantida em torno de 5mm. O tempo de carga foi sempre da ordem de três minutos. Isto porém não é muito importante no caso do Teflon FEP-A de 25µm carregado com corona negativa. Medidas com corrente de carga constante⁽⁸⁾, mostram que o potencial de superfície cresce praticamente linear até -3kV e que 4 horas a pós a carga, apenas 10% do potencial de superfície decaiu. Por tanto, a carga depositada com descarga corona no FEP-A é pratic<u>a</u> mente só superficial, para potenciais até -3kV. 1.6- Medidas de decaimento

Fizemos dois tipos de medida do decaimento do potencial de superfície;

tipo a - Com subida linear da temperatura com o tempo , a uma taxa de aquecimento de l^OC/min.

tipo b - A temperatura foi mantida fixa e medimos o de caimento do potencial de superfície em fun ção do tempo. Neste caso, a amostra foi coloca da no sistema de medida já na temperatura de medida.

Procuramos fazê-lo o mais rápido possível.

1.6.1- Resultados obtidos

Amostras virgens de Teflon FEP-A, foram carregadas com potenciais de superfícies iniciais de -500V, -1000V,-1450V e -1740V. Em seguida foram submetidas ao tratamento tipo a definido no ítem anterior, sendo as curvas de decaimento do potencial mostradas na figura I.6.

Vemos que para potenciais de superfície iniciais até -lkV, o potencial de superfície só começa a decair sensivelmente em torno de 150° C. Porém, para potenciais iniciais maiores, inicia-se a temperaturas menores e observa-se o cruzamento dos potenciais (cross-over), descrito pela primeira vez por IEDA em medidas à temperatura constante⁽¹⁵⁾.

Em outra experiência, uma amostra de Teflon FEP-A foi carregada também com corona, até -700V. Foi feito então um a quecimento linear, com medida do potencial de superfície até 220[°]C. Em seguida, a amostra foi esfriada até a temperatura a<u>m</u> biente. Começamos então nova subida linear da temperatura com



a carga que persistiu na amostra. Veja Figura (I.7).

FIG.I.6 - Curvas de decaimento de potencial para amos tras carregadas a vários potenciais iniciais, com subida linear de temperatura.

Vemos que, o início do decaimento do potencial de supe<u>r</u> fície se deu a uma temperatura mais alta na segunda subida de te<u>m</u> peratura que na primeira.

Medidas à temperatura constante (tipo b) são mostradas na figura (I.8).

Três amostras de Teflon FEP-A foram carregadas com corona a potenciais de superfície de -500V. Medimos então o decaimen to dos potenciais de superfície à temperaturas de 100° C, 130° C e 150° C. Como era de se esperar, o decaimento do potencial de su -

٤.

, Marine I.

perfície é mais acentuado em temperaturas mais elevadas. O decaimento deste potencial a 100° C, 130° C e 150° C em 6 horas de medida, são respectivamente de 4%, 19% e 30% do valor inicial.



FIG.I.7 - Curvas de decaimento de potencial para a mesma amostra em duas subidas lineares de temperatura para uma única carga.

1.7- Discussão

1.7.1- Equações básicas

Apresentamos a seguir, de uma maneira bem geral, as e quações básicas que são utilizadas nos cálculos do decaimento do potencial de superfície, na condição de circuito aberto. Esta co<u>n</u> dição é que a corrente total deve ser nula, ou seja



FIG.I.8 - Curvas de decaimento do potencial à temperaturas constantes com o tempo. Potencial normalizado.

$$\mu \rho_{Q}(\mathbf{x}, t) \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) + \varepsilon \varepsilon_{0} \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = 0$$

O primeiro têrmo é a densidade de corrente de condução, o segundo têrmo a densidade de corrente de deslocamento, ε_0 a permissividade do vácuo, ε a constante dielétrica relativa, μ a mobilidade de dos portadores, ρ_Q a densidade de carga livre e E(x,t) o campo <u>e</u> létrico.

Temos ainda a equação de Poisson

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{x}} = \rho_Q(\mathbf{x}, \mathbf{t}) + \rho_T(\mathbf{x}, \mathbf{t})$$

a equação da continuidade

• 11

 $\mu \frac{\partial \left[\rho_{Q}(\mathbf{x},t) \mathbf{E}(\mathbf{x},t) \right]}{\partial \mathbf{x}} = - \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_{Q}(\mathbf{x},t) + \rho_{t}(\mathbf{x},t) \right]$

e finalmente a equação de balanço de cargas nas armadilhas

$$\frac{\partial \rho_{\mathbf{T}}(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\rho_{\mathbf{O}}(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\tau_{\mathbf{O}}} - \frac{\rho_{\mathbf{T}}(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\tau_{\mathbf{T}}}$$

onde ρ_{Q} é a densidade de carga livre, τ_{Q} a constante de tempo que descreve o período durante o qual os portadores livres permanecem na banda de condução antes de serem capturados, ρ_{t} a densidade de portadores em armadilhas profundas e τ_{t} a constante de tempo que descreve o período durante o qual os portadores estão presos nas armadilhas profundas antes de serem ativados para a banda de condução.

Se processos superficiais são importantes, isto é, se a carga da corona inicialmente reside na superfície da amostra a ela exposta, uma nova equação deve ser definida no processo. Supondo <u>u</u> ma injeção exponencial de cargas da superfície para o volume, esta equação pode ser escrita⁽¹⁾ como

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp(-t/\tau_{o})$$

onde τ_0 é a constante de tempo de injeção dos portadores.

Salvo em casos mais restritos (carga completamente livre ou carga livre e armadilhas profundas) não se pode escrever uma solução geral para as equações do problema, com a dada condição <u>i</u> nicial. 1.7.2- Alguns modêlos teóricos

Existem vários trabalhos teóricos sobre transporte de cargas em dielétricos em circuito aberto, publicados na literat<u>u</u>ra. Entre eles podemos citar:

a) o modelo de carga livre, proposto por BATRA e colab<u>o</u> res⁽⁹⁾. Neste modelo, o único parâmetro é a mobilidade dos port<u>a</u> dores. O potencial de superfície cai linearmente até o tempo de trânsito dos portadores para depois então variar hiperbolicamente com o tempo até chegar a zero. Isto é inconsistente com os r<u>e</u> sultados experimentais obtidos no FEP-A. Como exemplo, veja-se na Figura (I.8) que o potencial de superfície tende a estabilizar e não caira zero como propõe este modelo.

b) o modelo apresentado por RUDENKO⁽¹⁰⁾. Ele usa em seu modelo teórico, além da mobilidade, um outro parâmetro, o tem po de captura τ_{Q} , definido no ítem anterior, o tempo de esca pe dos portadores presos nas armadilhas profundas τ_{t} é suposto in finito. Isto também não é consistente com os resultados experi mentais obtidos para o FEP-A, pois as tentativas de se ajustar as curvas experimentais às teóricas não deram resultados satisfatórios, veja por exemplo a referência (1).

c) um modelo teórico incluindo armadilhas superficiais, rasas e profundas no volume proposto por VON SEGGERN⁽¹⁾. O modelo assume uma injeção de portadores da superfície dependente do tempo de acordo com a relação $\sigma(t)=\sigma(0)\exp(-t/\tau_0)$ e uma mobilid<u>a</u> de livre modulada por armadilhas rasas no volume do material. Além disto é usada densidade de cargas sem armadilhas profundas ρ_t e a constante de tempo τ_t discutida no ítem anterior. São des prezadas a corrente de difusão dos portadores e a corrente ohmica. O sistema de equações diferenciais parciais, só pode ser resolvido numericamente, como já foi citado.

- 16 -

Aplicando o modelo teórico a decaimentos do potencial de superfície isotermicamente (145^oC), no FEP-A, foi encontr<u>a</u> da uma mobilidade modulada por armadilhas rasas de 1,6x10⁻¹²cm²/ V.s e um tempo de trânsito também modulado por armadilhas ra sás de 1.25x10⁵s. A constante de tempo de injeção de portado res da superfície τ_0 foi estimada a partir de medidas de cor rentes termo-estimuladas em 780s.

1.7.3- Conclusões gerais

16 📲

Na discussão dos nossos resultados acompanharemos Von Seggern que, essencialmente, propõe: as cargas de corona são depositadas na superfície. Por aquecimento estas saem da super fície e entram no volume, sendo ai aprisionadas em armadilhas profundas. Por aquecimento posterior estas podem ser ativadas, e através de vários eventos de aprisionamento e soltura, cami nham pela amostra.

Para decaimentos termo-estimulado de potencial de superfície (medidas tipo a), da figura (I.6), pode-se observar ' que para potenciais de superfície inicial até 1500 V negati vos temos um comportamento regular das curvas de decaimento.P<u>a</u> ra potenciais mais altos, por exemplo -1740V, observamos um comportamento anômalo deste decaimento, com dois fatos a res saltar:

 Começo do decaimento à temperatura mais baixa. Is to pode ser verificado também nas medidas de correntes termo estimuladas que serão discutidas no capítulo IV. Ver-se-á na quele capítulo, que para potenciais de superfície iniciais ' mais altos as curvas de corrente começam a uma temperatura m<u>e</u> nor. Isto poderia ser explicado de duas maneiras.

a) entrada em ^{cena de} armadilhas mais rasas para car**qes de superfície a potenciais** maiores.

- 17 -

 b) efeitos de campo, aumentando a probabilidade de emis são de portadores da superfície para o volume.

2) O segundo fato importante a ressaltar é o cruzamento das curvas de decaimento (cross-over) para potenciais mais al tos. Nenhuma das duas explicações anteriores (a não ser que para altos potenciais, no caso da hipótese a, toda distribuição seja mais rasa) pode no entanto dar conta do cruzamento. Isto por que quando os dois potenciais se cruzam é de se esperar que а amostra que foi carregada com menor potencial inicial tenha mais carga superficial que a que foi carregada com um potencial - de superfície maior, pois nesta, algumas das cargas saídas da super fície cairam no interior da amostra contribuindo para o poten cial. Dessa forma, o decaimento na amostra que foi carregada com menor potencial de superfície deveria ser mais rápido que na a mostra que foi carregada com maior potencial inicial (Por ter mais carga superficial). Portanto este cruzamento como aqueles observados anteriormente permanecem sem explicação.

Nas medidas do tipo a, apresentadas na Figura (I.7), v<u>e</u> mos que na segunda subida de temperatura o começo do decaimen to do potencial de superfície se dá numa temperatura mais alta ' que na primeira. Este resultado, mostra então uma indicação de distribuição em energia das armadilhas responsáveis pelo processo.

Em todas as medidas do tipo <u>a</u>, ou seja, com aumento linear da temperatura, pode-se notar perfeitamente um pequeno au mento do potencial de superfície no início do aquecimento. Esta pertubação , também presente nas medidas de corrente termo-e<u>s</u> timuladas, atribuimos à variação da capacidade da amostra pela elevação da temperatura, influindo tanto na espessura ℓ como na constante dielétrica ϵ da amostra. O aumento do potencial com a temperatura (dV/dT) esperado seria então:

- 18 -

$$\frac{\mathrm{d} v}{\mathrm{d} T} = v_{\mathrm{O}} \{ \frac{\mathrm{d} \ell}{\ell \mathrm{d} T} - \frac{\mathrm{d} \varepsilon}{\varepsilon \mathrm{d} T} \} = v_{\mathrm{O}} (\alpha_{\ell} - \alpha_{\varepsilon})$$

Aqui supomos que a área da amostra não é alterada. Para o FEP⁽¹⁶⁾, em volta da temperatura ambiente temos:

- 19 -

$$\alpha_{\ell} = \frac{d\ell}{\ell dT} = 0.8 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \text{ e } \alpha_{\epsilon} = -2,5 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}.$$

Desta maneira, temos que

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} \simeq V \times 3,3 \times 10^{-4}$$

Para $V_0 = 700V$, $\frac{dV}{dT} = 2,3x10^{-1}V/^{O}C$ que deve ser compar<u>a</u> do com o valor experimental de $1,5x10^{-1}V/^{O}C$ Julgamos razoável o acordo entre uma estimativa simples e o resultado experimental.

Passamos agora às medidas do tipo <u>b</u>, ou seja, a temperatura constante. Analizaremos os resultados da Figura (I.8) e para isto vamos estimar a variação do potencial de superfície dV pela perda da carga do, que agora se distribui no volume em arm<u>a</u> dilhas profundas. Se, como os resultados de Von Seggern mostram, a maior parte das cargas que saem da superfície é aprisionada no volume, isto é, poucas conseguem atravessar a amostra, a varia ção do potencial de superfície no tempo será

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{V}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\frac{\lambda}{\varepsilon} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{t}}$$

onde λ é o "shubweg" (distância média percorrida pelos portadores ativados da superfície até serem capturados em armadilhas do volume) e é dado por

 $\lambda = \mu E \tau$

. + H

onde μ é a mobilidade, E o campo elétrico e τ ' o tempo de captura dos portadores . Assumindo uma injeção exponencial de cargas da superfície no volume temos que

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

onde τ é a "constante" de tempo de injeção dos portadores. Esta constante é, no entanto, usualmente dependente da temperatura , podendo-se esperar uma relação do tipo ARRHENIUS

$$\tau = \tau_{o} e^{E/kT}$$

sendo τ_0 o tempo de escape, E a energia de ativação e k a consta<u>n</u> te de Boltezman . Com isto temos que

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\frac{\lambda\sigma}{\varepsilon\tau_0} \ t^{-E/kT}$$

se compararmos os decaimentos de potencial (dV/dt) em diferentes temperaturas mas para o mesmo valor do potencial, isto é, para o mesmo σ , devemos ter que log(dV/dT) é só função de -E/kT (admitmos que a mobilidade não é função de temperatura, o que faz com que o schubweg para diferentes temperaturas seja o mesmo).Fi xando potenciais nas curvas da Figura (I.8), calculamos (dV/dT) para as três temperaturas e lançamos em escala logaritima con tra T⁻¹. Como vemos, obtivemos duas retas quase paralelas, porém com alguma dispersão nos pontos, veja Figura (I.9). Pelo que dis cutimos acima, era de se esperar que as duas retas fossem parale las, para termos então a mesma energia de ativação. Entretanto , acreditamos que medidas mais elaboradas trazem melhores resultados. A energia de ativação calculada das curvas da Figura (I.9)é de aproximadamente leV, estando de acordo com os resultados que obtivemos para este material através de medidas de corrente termo-estimuladas. Veja Capítulo IV.

×

. .



FIG.I.9 - Derivada do decaimento do potencial de superfície em função do inverso da temperatura. P<u>a</u> râmetros: potencial normalizado (V/V_0) . Com v<u>a</u> lores fixos de 0.9 e 0.95.

CAPÍTULO II

MEDIDA DE CORRENTE

2.1- Introdução

Na montagem experimental discutida no capítulo anterior, mediu-se o decaimento do potencial de superfície em função do tem po ou da temperatura. Uma outra montagem, a ser discutida neste ca pítulo, foi usada, a qual permitindo ao eletreto o mesmo tipo de decaimento, ou seja, em circuito aberto é mais preciso pois mede, praticamente, a derivada do potencial de superfície. Em outras pa lavras, mediremos a variação do potencial de superfície em cada instante, ou seja, a corrente de deslocamento cdV/dt no espaço de ar entre a amostra e a placa de medida da montagem mostrada na Figura (I.1) do capítulo anterior.

2.2- Medida de corrente

Usualmente se empregam duas maneiras de medir corrente termo-estimuladas (TSC) em dielétricos. Uma delas é em curto ci<u>r</u> cuito. Para isto se metaliza o dielétrico nas duas superfícies a fim de obtermos os dois eletrodos necessários. Esta medida é ef<u>e</u> tuada conforme está esquematizada na Figura (II.1.a). A outra m<u>a</u> neira, a que foi utilizada por nós, é em "circuito aberto". Na verdade temos um pseudo-circuito aberto, uma vez que o campo el<u>é</u> trico entre a amostra e o eletrodo de medida não é nulo. Como di<u>s</u> semos no capítulo I, para aproximarmo-nos desta condição experimentalmente, colocamos a placa de medida a uma distância bem maior que a espessura da amostra. Neste tipo de medida, a amos tra é metalizada em uma única face. Estas medidas são efetuadas



conforme o esquema da Figura (II.l.b)

FIG.II.l - Montagem esquemática de (a) curto circuito e (b) circuito aberto para medidas de correntes termo-estimuladas.

2.2.1- Um pouco de teoria

Podemos de uma maneira bem geral, achar uma relação entre a corrente medida e a variação no potencial de superfície na amostra. Na Figura (II.2), temos uma distribuição de cargas $\rho(x,t)$. Suponhamos uma fina camada de carga ρdx e a ela associados os cam pos dE, dE₂ e dE₀.

Pela lei de Gauss temos:

$$\varepsilon dE_1 - \varepsilon dE_2 = \rho dx \tag{II.1}$$

$$\varepsilon dE_2 - \varepsilon_0 dE_2 = 0 \tag{II.2}$$

Pela segunda lei de Kirchhoff



FIG.II.2 - Montagem do dielétrico carregado. $\rho dx - fa$ tia infinitezimal de carga; dE_1, dE_2, dE_0 campos elétricos criados por ρdE ; ε , ε_0 constantes dielétricas; S, L - dimensões de espessura; E - eletrodos.

$$xdE_1 + (L-x)dE_2 + SdE_0 = 0$$
 (II.3)

resolvendo para dE temos

$$dE_{o} = \frac{1}{\varepsilon_{o}L + \varepsilon S} \times \rho dx \qquad (II.4)$$

O potencial de superfície em verdadeiro circuito aberto devido a pdx é

$$dV_{o} = \frac{1}{\varepsilon} \times \rho dx$$
 (II.5)

Portanto

$$dE_{O} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{O}L + \varepsilon S} dV_{O}$$
(II.6)

٤.

Se em vez de uma lâmina de carga ρdx em x, tivermos uma distribuição $\rho(x,t)$, podemos escrever

$$E_{o}(t) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{o}L + \varepsilon S} V_{o}(t)$$
 (II.7)

A corrente de deslocamento no espaço entre a amostra e a placa de medida é

$$I = A\varepsilon \frac{dE_0}{dt}$$
(II.8)

onde A é a área da amostra, mas de (II.7) temos que

$$I = A\varepsilon_{0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0}L + \varepsilon S} \frac{dV_{0}(t)}{dt}$$
(II.9)

ou, integrando-se dV_o

$$V_{O}(t) = V_{O}(0) + \frac{\varepsilon_{O}L + \varepsilon S}{A\varepsilon\varepsilon_{O}} \int_{O}^{t} Idt$$
 (II.10)

mas

,

$$\frac{\mathbf{L}}{\mathbf{A}\varepsilon} + \frac{\mathbf{S}}{\mathbf{A}\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{0}\mathbf{L} + \varepsilon \mathbf{S}}{\mathbf{A}\varepsilon\varepsilon_{0}} = \frac{1}{\mathbf{C}_{AR}} + \frac{1}{\mathbf{C}_{A}} = \frac{1}{\mathbf{C}_{T}}$$
(II.11)

onde C_{AR} é a capacitância no espaço de ar, C_A a capacitância da <u>a</u> mostra e C_T a capacitância total. Portanto

$$V(t) = V(0) + \frac{1}{C_T} \int_0^t Idt$$
 (II.12)
onde V(t) e V(0) são respectivamente os potenciais de circuito aberto inicial e final da amostra.

Por meio desta última relação, podemos relacionar as medidas de potencial de superfície da amostra (inicial e fi nal) com a de corrente obtida durante o aquecimento. Esta e quação será utilizada em discussões posteriores para reforço de algumas idéias do trabalho.

2.3- Montagem experimental

A montagem experimental por nós utilizada, está es quematizada na Figura (II.3).



FIG.II.3 - Montagem experimental para medida de corrente em circuito aberto. A-eletrômetro . Especialmente na medida de corrente de circuito aberto A e B estão em curto.

É composto por um eletrodo metálico (E) que sobre o qual repousa a amostra, o medidor de corrente (A) e uma placa de medida (P) , colocada a uma distância de 4mm acima da a - mostra. Através dos contactos A e B, podemos eventualmente polar<u>i</u> zar o sistema (Veja capítulo III) com uma fonte de tensão ou podemos ligá-los em curto na medida de corrente de circuito aberto.

O sistema de medidas foi constituido com suportes e eletrodos de aço inoxidável para evitar problemas de oxidação, cabos rígidos para elimininar variações de capacitância e a maioria dos contactos críticos (sujeitos à variações de temperatura) soldados com prata. Cuidados especiais também foram tomados para evitar gra diente de temperatura na amostra. O sistema é montado no interior de uma caixa metálica que por sua vez é colocada no interior de uma estufa cuja temperatura é controlada e medida conforme foi descrito no capítulo I. Um desenho técnico das peças do nosso si<u>s</u> tema de medidas é mostrado na Figura (II.4) .

2.4- Medida da capacidade

• • 11

Vimos anteriormente que as medidas de potencial iniciale final estão relacionados pela equação (II.12) com a corrente. Ai comparece a capacidade C_T , a qual, valesse realmente a simetria plana, seria dada pela equação (II.11). Por causa de inevitáveis<u>a</u> fastamentos de simetria plana e interessante medir-se diretamente C_T . Para isto, medimos através de uma ponte de capacitância a capacidade total do sistema de médidas, incluindo o cabo de medi da e a própria amostra (25µm). O valor encontrado foi de 80pF. A capacidade do cabo foi medida em 73,2 pF. Como a capacitância da amostra é muito maior que os valores acima, da ordem de 5×10^{-9} F, e esta em série com a capacidade do espaço de ar, podemos desprezá-la. Com isto, podemos calcular a capacidade C_T em 6,8 pF.

Para maior clareza da discussão anterior, o circuito e quivalente do nosso sistema de medidas está esquematizado na Fi gura (II.5).

- 27 -



+ 1 1

FIG.II.4 - Desenho técnico do sistema de medidas de corrente termo estimuladas.l-Suporte da placa de medida. 2 e 3-prendedor da amostra. 4-placa de medida.5-amostra.6-suporte da amostra.7-parafusos para fixar a placa de medida.8 isolantes elétricos (Teflon).



FIG. II.5 - Circuito equivalente do sistema de medidas . $C_{AT}=6,8pF$, capacidade do espaço de ar; $C_A = 5\times10^{-a}$ F, capacidade da amostra; $C_C = 75,2$ pF. capacidade do cabo de medidas; $C_m=20$ pF, capacidade de entrada do eletrômetro; $R=10^{10}\Omega$, resistência de medida (eletrômetro).

Usando os valores da figura (II.5), calculamos a constan te de tempo do circuito em ls. Calculamos também esta constan – te de tempo através do decaimento de carga no circuito. Para is – to, com o eletrômetro aberto carregamos a placa de medida com uma carga Q_0 com o auxílio de uma bateria. A partir da curva de deca<u>i</u> mento da carga, calculamos a constante de tempo em 0,96seg., o que concorda bem com o valor estimado acima.

2.5-Influência de ruído nas medidas de TSC

. 11

Nas medidas de corrente termo-estimulada em amostras de

Teflon FEP-A carregadas com corona negativa, notamos que a razão $(V_O-V_R)/Q$ crescia para maiores valores de V_O . Teoricamente, esta razão deveria ser constante e igual a $(1/C_T)$, que de acordo com as medidas de capacidade deveria ser $1,4\times10^{11}$. Para menores valores de V_O e correspondentes V_R , a razão medida é praticamente <u>i</u> gual ao calculado. Para se ter uma idéia, (veja a Tabela I).

v _o	v _R	v _C	ş	v _T
1530	580	878	4,9	1458
1000	530	447	2,9	971
600	180	419	0,8	595

TABELA I - Valores do potencial ao longo das medidas de de TSC. V_{O} - Potencial de superfície inicial, V_{R} - potencial de superfície residual, medido após o resfriamento rápido da amostra; V_{C} - potencial calculado com a área sob a curva de corrente e c a capacitância do sistema de medidas; V_{T} - a soma V_{R} + V_{C} ; % - a difere<u>n</u> ça percentual entre V_{O} e V_{T} .

Nas medidas de corrente termo-estimulada com amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa existe uma grande ' quantidade de ruídos. No apéndice I deste trabalho fazemos um estudo mais detalhado destes ruidos e concluimos que os mesmos são provenientes de descargas elétricas no interior da amostra . Uma curva típica destas medidas de corrente termo-estimulada mo<u>s</u> trando os ruídos está mostrada na Figura (II.6).



FIG.II.6 - Curva típica de medida de corrente termo-estimulada mostrando os ruídos. A voltagem in<u>i</u> cial é de -1500 V.

Temos portanto pulsos rápidos e espaçados no tempo que tendem à desaparecer para altas temperaturas (baixos campos elétricos no interior da amostra). Estes ruídos podem ser uma just<u>i</u> ficativa para a diferença entre a carga calculada teoricamente e a encontrada experimentalmente, ou seja, a carga liberada atra vés dos pulsos rápidos não são computados nas medidas de corrente.

Para verificar esta hipótese, realizamos medidas direta da carga liberada em função do tempo. Para isto usamos o eletrômetro no modo de carga, que nos fornece diretamente a integral da corrente (inclusive a dos pulsos). Desta vez obtivemos resulta dos coerentes com a relação $V_0 = \frac{1}{c} \int I dt + V_R$, ou seja, encontra-

- 31 -

mos sempre que $(1/C) \simeq (V_O - V_R)/Q$, independentemente do potencial de superfície inicial. Uma curva típica das medidas de carga es tá na Figura (II.7).



FIG.II.7 - Curva típica de uma medida direta de carga , para uma amostra de Teflon FEP-A.

Desta maneira, ou seja, com o eletrômetro no modo de ca<u>r</u> ga, todas as descargas no interior do dielétrico são computadas, medindo-se assim, a carga que realmente é liberada. Portanto, a diferença encontrada no balanço de cargas usando a relação $V_0 = \frac{1}{C} \int I dt + V_R$, nas medidas de corrente termo-estimulada pode ser explicada por descargas rápidas no interior do dielétrico ca<u>r</u> regado, que por sua vez são responsáveis pelo ruído que apare -

- 32 -

ce nas medidas.

Ainda com respeito à Figura (II.7), da medida direta da carga liberada em função do tempo, pode-se notar, uma íntima conexão com aquelas curvas tipo <u>a</u>, ou seja, medidas do potencial de superfície com o aumento linear da temperatura discutidas no capítulo I. Isto porque $Q(t) = C(V_0 - V(t))$.

- 33 -

٤.

CAPÍTULO III

MEDIDAS COM SISTEMA POLARIZADO

3.1- Introdução

No decorrer das experiências sobre ruídos a que nos re ferimos no capítulo II, utilizando os contactos A e B polarizamos o sistema de medidas mostrado na Figura (II.3) tanto com ten sões positivas como negativas em relação à terra. Notamos que quando o sistema de medidas, contendo uma amostra descarregada de FEP-A era polarizado positivamente (isto é, com a face metalizada da amostra positiva), aparecia um pico de corrente com máximo em torno de 220°C. Neste capítulo, faremos um estudo mais detalha do sobre esta corrente.

Para se aquilatar como esta corrente, que passaremos a chamar de anômala, afeta as medidas de corrente termo-estimulada, faremos nos dois últimos capítulos um estudo sobre os efeitos do tratamento térmico das amostras, ou seja, o efeito de um pré-a quecimento das amostras.

3.2- Resultados experimentais

Utilizando os contactos A e B, do sistema de medidas de<u>s</u> crito no capítulo anterior, polarizamos o sistema-amostra tanto com voltagens positivas como negativas e realizamos medidas de corrente com o aumento de temperatura. As amostras, inicialmen te "descarregadas" (na verdade, sempre havia um pequeno potencial de superfície negativo em torno de 10V), de Teflon FEP-A tinham espessuras de 25 μ m ou 12 μ m e diâmetro de 5 cm. A taxa de aqueci mento foi sempre mantida em 1,4^oC/min.

Com o sistema-amostra polarizado (configuração esta que

passaremos a abreviar por SAP) positivamente com 500V, foram fei tas três medidas suscessivas de corrente com o aumento da temp<u>e</u> ratura para a mesma amostra. Os resultados estão mostrados na F<u>i</u> gura (III.1).



FIG.III.1 - Curvas de corrente com aumento da temperatu ra para a mesma amostra, aquecida sucessiv<u>a</u> mente, com polarização positiva do sistema amostra.

Na primeira subida de temperatura, vemos um pico de co<u>r</u> rente com um máximo da ordem de lpA em torno de 200^OC. Na segunda subida, um pico já bem menor e deslocado para maior temperat<u>u</u> ra. Na terceira subida, praticamente não temos mais corrente.

, 1 |1

Fizemos também, uma experiência semelhante à anterior, só que desta vez com a montagem (SAP) negativo de -500V. Aqui não observamos nenhuma corrente. Aumentamos a voltagem para-lkV. Ainda assim não observamos nenhuma corrente.

Tanto nas medidas com polarização positiva como negativa, houve sempre uma diminuição, em módulo, do pequeno potencial de superfície negativo inicial. No caso das medidas com a montagem (SAP) positiva, após vários aquecimentos, chegamos a verificar um potencial de superfície final de lV positivo.

Para verificar se o fenômeno tinha alguma relação direta com o pequeno potencial de superfície inicial das amostras , cancelamos este potencial com corona positiva. Para isto, coloc<u>a</u> mos na ponta de carga do triodo para corona um potencial de 5kV positivos e não polarizamos a grade de controle. Repetimos as e<u>x</u> periências anteriores e os resultados foram praticamente os mesmos.

Em outra medida, fizemos um tratamento térmico numa a mostra virgem, que foi mantida a 220^OC durante duas horas. Após o resfriamento, fizemos uma medida de corrente com aumento da temperatura com a montagem (SAP) positiva de 1000V. Nenhuma corrente foi observada e o potencial de superfície final permaneceu pr<u>a</u> ticamente nulo. Em seguida a mesma amostra foi carregada com corona a 11 V negativos e feito uma nova medida de corrente com o aumento da temperatura, também com a montagem (SAP) positiva de 1000 V. Novamente nenhuma corrente foi observada.

Outra amostra, também submetida a tratamento térmico a 220[°]C durante duas horas, foi carregada a 50V negativos com corona. Em seguida, este potencial de superfície foi neutralizado com corona positiva sem tensão na grade de contrôle do triodo . Realizada uma medida de corrente com o aumento da temperatura ,

L i H

- 36 -

com a montagem (SAP) positiva de 1000V novamente não observamos nenhuma corrente.

Em outra experiência, duas amostras submetidas ao tratamento térmico a 220°C durante duas horas, foram guardadas durante um mês. Uma na condição de 100% de umidade do ar e a outra no meio ambiente. Feito medidas, com estas amostras, de co<u>r</u> rente com o aumento da temperatura com a montagem (SAP) positiva de 1000V, não observamos nenhuma corrente, isto é, não houve recuperação do fenômeno durante o período de um mês.

Amostras de FEP-A de $12\mu m$ de espessura, também foram <u>u</u> sadas para medidas com a montagem (SAP) tanto positiva como negativa. Os resultados foram praticamente os mesmos das amostras de $12\mu m$, a única diferença foi que as correntes medidas com as amostras de $12\mu m$ foram menores em torno de 50% que as medidas com 25um.

Numa outra experiência, amostras virgens de 25µm de es pessura foram metalizadas nas duas superfícies, tomando-se o cui dado de não colocá-las em curto circuito. Medidas de corrente em função da temperatura foram efetuadas com a montagem (SAP) para voltagens de 500V e 1000V tanto positivas como negativas; nas me didas com polarização negativa e na positiva de 500V não observamos nenhuma corrente. Na medidas com polarização positiva de 1000V, uma pequena corrente foi medida, embora praticamente des prezível em relação com as já obtidas. Após estas medidas, 0 contacto superior das amostras foiretirado com soda caústica e fizemos novas medidas de corrente em função da temperatura com a montagem (SAP). Nas medidas com polarização negativa, conti nuamos a não observar nenhuma corrente, porém, nas medidas com polarização positiva as correntes voltaram a aparecer.

Há também indicios de que há influência de tratamen tos na superfície da amostra nas correntes anômalas; verifica - nos que em amostras virgens, já metalizadas em uma das superfi cie pelo fabricante e que foram submetidas a vácuo antes das medidas, houve um aumento da corrente medida. Também em amostras em que suas superfícies foram tratadas com soda caústica antes da m<u>e</u> dida, parece haver uma diminuição das correntes em estudo. É bom lembrar aqui que a análise das medidas é limitada pela não reprodutibilidade das medidas e pelo fato de que o fenômeno só ocor re uma única vêz para cada amostra, conforme será mencionado a diante.

3.3- Discussão

Como pode ser visto das experiências descritas no ftem anterior, com a montagem (SAP) negativa não houve em nenhuma de las aparecimento de corrente. Vimos também, que nas medidas com a montagem (SAP) positiva para amostras virgens houve sempre a presença das correntes anômalas, menos na experiência em que co brimos a parte superior da amostra com uma metalização de alumí nio. Verificamos também que o tratamento térmico das amostras e liminam esta corrente, e isto parece ser irreversível, pelo me nos dentro do nosso tempo de observação que foi de um mês.

Como foi visto no capítulo I, a temperatura em nossa estufa só sobe linearmente até cerca de 230^OC. Para dar uma idéia quantitativa das cargas liberadas nas amostras virgens com a montagem (SAP) positiva, fizemos o seguinte: amostras de 25µm desca<u>r</u> regadas foram aquecidas linearmente até 230^OC com a montagem(SAP) positiva a vários potenciais. A temperatura foi estabilizada e esperamos que a corrente caisse a zero. Os resultados das cargas medidas em função do potencial aplicado estão na Figura III.2.

- 38 -

٤.



FIG.III.2 - Curva da carga medida em função do potencial de polarização aplicado.

Temos uma dependência quase que exponencial da carga em função da voltagem. Porém a reprodutibilidade destas medidas não é boa, principalmente para os potenciais aplicados mais altos.

É importante comparar aqui, os valores dessas cargas com as que foram medidas nas experiências de corrente termo-estimul<u>a</u> da em circuito aberto. A exemplo, numa medida de corrente termoestimulada cóm potencial de superfície inicial de 500V, a carga

- 39 -

medida é da ordem de 6x10⁻⁹C. Esta é um pouco inferior à carga medida (8,2x10⁻⁹C) com uma amostra praticamente descarregada com a montagem (SAP) positiva de 1000V. Portanto, as cargas observ<u>a</u> das nas medidas hora em discussão não são despresíveis em rela ção àquelas carregada com corona.

Sabemos que em polímeros eletricamente neutros, existem cargas livres tanto positivas como negativas, responsáveis pela sua condutividade (intrínseca) ohmica⁽¹¹⁾, maior a mais altas tem peraturas. Porém o movimento de tais cargas não poderia ser responsável pelas correntes anômalas, uma vez que estas não apare cem com a montagem (SAP) negativa. Se as correntes fossem devi das ao movimento de carga no interior da amostra até que o campo ai se anulasse, esperar-se-ia uma carga da ordem de $(C_{AR}^2/C_A).V$, onde C_{AR} é a capacidade do condensador de ar acima da amostra e C_a a capacidade da amostra. Para 1000V, dever-se-ia ter uma carga de 2x10⁻¹¹C, valor este bem inferior ao medido(8.2x10⁻⁹C).Mes mo para voltagens menores, por exemplo, 100V, a relação entre o valor esperado e o medido é muito pequeno, 0,3%, indicando que o processo não envolve, essencialmente, o movimento de carga no in terior da amostra. Concluimos então, que essas correntes são devido a um movimento de cargas positivas no espaço de ar saindo da amostra em direção a placa de medida. Deve porém, haver também um movimento de cargas negativas da amostra para a terra, que des carrega a superfície deixada negativa pelo movimento ascenden te dos ions positivos. Lembramos que no final das medidas há mes mo uma diminuição em módulo do pequeno potencial de superfície ne gativo das amostras, conforme já foi mencionado, para maior clareza veja a Figura (III.3).

- 40 --



FIG.III.3 - Esquema das medidas de corrente termo-estimulada de amostras descarregadas com polari zação do sistema de medida. As setas seguidas de círculos indicam o sentido do movi mento das cargas.

A emissão de fons positivos parece ser um fenômeno de superfície já que a metalização da mesma suprime a emissão. É is to que as experiências realizadas com a superfície superior da amostra metalizada parece indicar.

Procuramos verificar se havia alguma perda de massa das amostras relacionada com as correntes anômalas. Para isto fize mos medidas de termogravimetria (variação da massa com a temper<u>a</u> tura) com amostras virgens e amostras com tratamento térmico. Os resultados mostraram que em todas elas houve uma pequena perdade massa em torno de 2%, porém isto acontecia antes das correntes <u>a</u>

nômalas entrarem em cena. BIBLIOTECA DO INSTITUTO LL ELECA DE SÃO CARLOS-USP FISICS

Fizemos medidas com a montagem (SAP) tanto positivas como negativas também para os polímeros PTFE e PEP. Nestes materi ais não detectamos nenhuma corrente, ou seja, estes materiais não apresentaram o fenômeno das correntes anômalas verificando nas amostras de FEP - A.

3.4- Conclusões

A partir dos resultados experimentais descritos ao longo deste capítulo, podemos concluir alguns fatos quanto às correntes anômalas:

- estas só aparecem com a montagem (SAP) positiva e com amostras virgens.
- aumentam com a voltagem aplicada de forma quase exponencial.
- 3) um tratamento térmico as elimina, e isto parece ser irreversível, pois em todas as tentativas de recuperá las não conseguimos resultados positivos.
- são devido em sua maior parte o movimento de cargas po sitivas saindo da amostra em direção à placa de medida.
- 5) não há aumento de cargas negativa na amostra, ao con trário, há uma diminuição dessas cargas.

Quanto a origem das cargas responsáveis pelas correntes anômalas temos pouco a dizer. Em princípio elas devem-se a impur<u>e</u> zas superficiais, possivelmente introduzidas durante o processo de fabricação, que podem ser decompostas termicamente, dando ori gem a fons positivos, de baixa mobilidade volumétrica, e a elé trons. Quer as impurezas neutras, quer os seus ions poderiam ser evaporados da superfície. A proporção entre os fons e as impure zas neutras crescia com o campo aplicado, no caso em que um dos

- 42 -

portadores criados puder-se afastar do seu companheiro de criação. Isto acontece quando a polaridade é tal que os elétrons podem migrar para o interior da amostra (sistema polarizado posit<u>i</u> vamente). No caso oposto, não haveria criação de ions pois es tes, devido à sua baixa mobilidade, não poderiam entrar no volume (e nem também o elétron ser evaporado). Acreditamos que, qualitativamente, o modelo proposto dá conta dos principais result<u>a</u> dos obtidos com as experiências com as correntes anômalas.

- 43 -

e.

CAPÍTULO IV

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS MEDIDAS DE TSC - CORONA NEGATIVA

4.1- Introdução

Conforme vimos no capítulo anterior, o tratamento térmico nas amostras de Teflon FEP-A, faz desaparecer a corrente anôm<u>a</u> la. Neste capítulo, faremos um estudo deste tratamento térmico nas medidas de corrente termo-estimulada (TSC) em amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa. Faremos também um estudo co<u>m</u> parativo entre os resultados obtidos por nós e os já existentes na literatura, também com respeito a correntes termo-estimulada em <u>a</u> mostras de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa.

4.2- Resultados experimentais

Amostras de Teflon FEP-A de 25μ m de espessura e 5 cm de diâmetro foram tratadas termicamente durante 2 horas a 220° C. A pós o resfriamento, realizamos medidas de corrente com o aumen to linear da temperatura (TSC) sem polarização do sistema de med<u>i</u> das. Os potenciais iniciais de superfície foram de 600V, 1000V e 1500V negativos. Estas medidas foram realizadas até a temperatura de 220° C, com uma taxa de crescimento de temperatura de 1,4°C/min. Depois, as amostras foram esfriadas rapidamente até a temperatura ambiente (com o eletrômetro em curto-circuito) e medido o poten cial de superfície residual. Comparamos os resultados obtidos com medidas realizadas nas mesmas condições em amostras virgens, ou s<u>e</u> ja, sem o citado tratamento térmico. Os resultados estão mostra dos nas Figuras IV.1, IV.2 e IV.3.



FIG.IV.1 - Curvas comparativas entre medidas de corrente termo-estimulada realizadas em amostras com e sem tratamento térmico. Potencial de superfície inicial, 600V negativos. Das curvas já foram subtraidos os ruídos.

4.3- Análise dos resultados

Os gráficos do ítem anterior, mostram que nas amostras submetidas a tratamento térmico fica bem claro um pico de corre<u>n</u> te com um máximo em torno de 160° C e outro pico em torno de 200° C. Já nas amostras que não foram tratadas térmicamente, as curvas de corrente em função da temperatura parece indicar um pico de corrente em torno de 160° C mascarado por um outro bem n<u>í</u> tido que aparece em torno de 200° C. Tal argumento é baseado no fato de que, em medidas de corrente em que amostras já carrega das foram aquecidas até 170° C, mostraram somente um pico de corrente bem definido em torno de 200°C.

10.1



FIG.IV.2 - Curvas comparativas entre medidas de correntes termo-estimulada realizadas em amostras com e sem tratamento térmico. Potenciais iniciais , 1000V negativos. Das curvas já foram subtrai dos os ruídos.

Notamos também, que nas amostras que foram submetidas ao tratamento térmico há uma melhor retenção de cargas, que pode ser visto tanto pelas Figuras do Ítem anterior (menor área sob a cur va) como pelos potenciais residuais medidos que são mostrados na tabela II.

- 46 -



FIG.IV.3 - Curvas comparativas entre medidas de correntes termo-estimulada realizadas em amostras com e sem tratamento térmico. Potenciais ini ciais, 1500V negativos. Das curvas já foram subtraidos os ruídos.

Teoricamente, deveríamos ter $V_0 = V_T = V_C + V_R$, confo<u>r</u> me foi mostrado na equação (II-12) do capítulo II. Porém, como também naquele capítulo foi visto, V_T é menor que V_0 devido à contribuição das descargas elétricas. A Tabela II mostra que o tratamento térmico aumenta a perda por meio destas descargas.

-

v _o	V _R	v _c	8	v _T
1500	830	382	19	1212
960	550	311	9,8	866
600	380	169	8,5	549
AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO				
Vo	V _R	V _C	8	V _T
1530	580	878	4,7	1478
1000	530	441	2,9	971
600	180	419	0,8	595
AMOST	RAS SEM	TRATAME	NTO TERM	ICO

TABELA II - Comparação entre os potenciais das medidas efetuadas com e sem tratamento térmico. V_o - Potencial de superfície inicial

- V_R Potencial de superfície residual, medido logo após o resfriamento rápi do da amostra.
- V_{C} Potencial calculado por $V_{C}^{=}(Q/C)$, onde Q é a carga calculada através da área sob a curva e C a capacitância do sistema de medida.

$$V_{T}$$
 - A soma V_{R} + V_{C}
% - A diferença percentual entre V_{O} e V_{T} .

4.4- Discussão dos resultados

Como podemos ver dos gráficos e tabelas mostradas até <u>a</u> qui, o tratamento térmico nas amostras provoca uma mudança nas propriedades de armazenamento de carga do polímero em estudo. P<u>a</u> rece que esta mudança ocorre tanto na superfície como no volu - me do material — na superfície, devido ao aparecimento nítido do pico de corrente em torno de 160° C. No volume pela melhor estabilidade térmica do eletreto, que pode ser vista pelos potenciais r<u>e</u> siduais mostrados na Tabela II. É conhecido⁽¹²⁾, que no Teflon ' FEP-A, o pico de corrente que aparece em torno de 160° C nas medidas de corrente termo-estimulada está relacionada com as cargas que são ativadas das armadilhas de superfície da amostra enquan to que o pico de corrente que aparece em torno de 200° C é atribu<u>i</u> do a cargas que são ativadas das armadilhas profundas do volume .

Poder-se-ia pensar que a diferença no balanço de cargas usando a relação (II.12) entre as amostras tratadas termicamen te e as não tratadas pudesse ser devido às correntes anômalas dis cutidas no capítulo anterior: as amostras não tratadas (virgens) dariam uma corrente maior que as tratadas , as quais, como se sabe não fornecem correntes anômalas. Contra esta linha de pensamen to podemos argumentar da seguinte maneira: as correntes anôma las só aparecem quando o campo no espaço de ar acima da amostra é dirigido para cima. Como mostrado na Figura (IV.4), nas medidas em discussão o campo elétrico está orientado para baixo. Um segun do argumento: a existência de corrente no espaço de ar inválida a relação $V_0 = \frac{1}{c} \int I dt + V_B$. Mas, como é visto na Tabela II é exatamente com as amostras tratadas (nas quais não haveria corrente anô mala) aonde a violação é maior. Para completar: realizamos medi das de carga, como as descritas no capítulo II, e verificamos que para ambos os casos a relação há pouco mencionada é satisfeita . Portanto não há corrente no espaço de ar. Para maior clareza, Veja a Figura (IV.4).

Procuramos também verificar se o tratamento térmico provoca alguma mudança no próprio processo de captura de cargas na superfície da amostra. Para isto, efetuamos medidas de carga com

- 49 -

com corrente constante⁽⁸⁾, a temperatura ambiente. Porém não constatamos nenhuma diferença entre as subidas do potencial de superfície nas amostras com tratamento térmico e sem tratamento térmico. Em ambos os casos, a subida do potencial de superfície é li near até perto de -3kV.



FIG.IV.4 - Diagrama comparativo entre (a) medida de cor rente termo-estimulada com amostra descarrega da com o sistema polarizado positivamente e (b) medidas de corrente termo-estimulada de amostra carregada com corona negativa sem polarização do sistema. As setas seguidas de cír culo indicam os movimentos das cargas. As setas simples indicam os sentidos dos campos elétricos.

11

4.5- Comparação com outros resultados

Achamos interessante fazer uma discussão comparativa entre os resultados obtidos por nós, para amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa, e os resultados publica dos na literatura. Na Figura (IV.5) temos os resultados obtidos por Von Seggern⁽¹²⁾ para amostras também de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa a vários potenciais iniciais. Estas <u>a</u> mostras tinham 25µm de espessura e diâmetro de 8.6cm, a taxa de aumento da temperatura usada foi de 1,67^oC/min.



FIG.IV.5 - Medidas de corrente termo-estimulada em cir cuito aberto. Parâmetro: potencial de super fície inicial. Referência citada no texto.

Estes resultados, mostrados na Figura (IV.5) diferem em alguns aspectos dos que foram obtidos por nós, mostrados nas Figuras (IV.6) e (IV.7).

- 51 -



FIG. IV.6 - Curvas de corrente termo-estimulada em circuito aberto. Parâmetro; potencial de superfície inicial. Amostras com tratamento térmico.

Primeiro, nas nossas medidas, o pico de corrente em tor no de 160° C só aparece quando antes da corona é feito um tratame<u>n</u> to térmico na amostra. No citado trabalho, o autor não se refe re a tal tratamento térmico. Segundo, nas nossas medidas o segundo pico de corrente (200° C) é sempre maior que o primeiro(160° C), o que não ocorre nas medidas de Von Seggern, onde vemos um cresc<u>i</u> mento quase que proporcional dos dois picos de corrente com o potencial inicial até em torno de 760V. A partir daí há uma saturação do segundo pico e um crescimento mais que proporcional com a voltagem do primeiro pico de corrente, havendo portanto uma inve<u>r</u> são nas amplitudes dos picos de corrente.

- 52 -



FIG.IV.7 - Curvas de corrente termo-estimuladas em circuito aberto. Parâmetro: potencial de superfície inicial. Amostras sem tratamento tér mico.

As inversões nos picos de corrente da figura IV.5 foi ex plicada por Von Seggern, supondo que as armadilhas de volume podem ser saturadas, isto é, completamente preenchidas pelas cargas que deixaram a superfície. Esta quase saturação ocorreria mais ou menos na voltagem de 1000V, e um posterior aumento de 1000V para 1460V não geraria quase nenhum aumento do pico de 200^oC. Esta saturação parece não existir em nossas amostras. Aliás, se é correta a inferência feita na referência (8) já citada, pela qual a densidade de armadilhas volumétricas é estimada em $N_t=2,2\times10^{15} cm^{-3}$, pode-se calcular que o potencial de saturação V_t estaria em 11kV,

11

 $(V_t = \frac{eN_t l^2}{2\epsilon}, l = 25\mu m)$. Dessa forma estaria explicada a diferença visual entre os nossos resultados e os de Von Seggern quando os dois picos de corrente são observados.

É importante também ressaltar aqui, que efetuamos medidas com amostras de diferentes procedências e encontramos result<u>a</u> dos parecidos. O primeiro pico de corrente só aparece com um tratamento térmico da amostra e o segundo pico de corrente sempre foi maior que o primeiro. Porém em algumas amostras observamos uma e<u>s</u> tabilidade de carga bem menor, sendo entretanto o espectro de co<u>r</u> rente parecido com os das demais amostras.

Ainda com respeito ao trabalho de Von Seggern a que nos referimos no parágrafo anterior, lá encontramos uma tabela na qual estão as energias de ativação dos portadores dos níveis de armad<u>i</u> lhas calculadas pelo método da subida inicial da corrente⁽¹³⁾. Lá estas energias são 1.2 eV e 1.8 eV respectivamente para o primeiro e segundo pico de corrente. Calculamos estas energias de ati vação, também pelo método de subida inicial da corrente. No caso das amostras sem tratamento térmico, como dissemos no início deste capítulo, supomos que o primeiro pico de corrente está mascar<u>a</u> do pelo segundo pico. Os nossos resultados estão mostrados nas T<u>a</u> belas III e IV.

Tempo.do Pico (^O C)	Energia de Ativação (eV)		
160	1.0		
200	1.76		

Tabela III - Energia de ativação para amostras com tratamento térmico.

- 54 -



Temp. do pico (^O C)	Energia de Ativação (eV)	
160	0.9	
200	1.4	

Tabela IV - Energia de ativação para amostras sem tratamento térmico.

Para determinar a energia de ativação dos portadores do segundo pico de corrente, elevamos a temperatura da amostra, já carregada, até 175[°]C e esperamos que a corrente do primeiro pico caisse praticamente a zero. A amostra foi então esfriada e feito uma nova subida de temperatura.

Comparando nossos resultados com os encontrados na re ferência (12), vemos que quanto às energias de ativação, as a mostras que foram tratadas termicamente apresentam uma melhor co<u>n</u> cordância . As amostras sem tratamento térmico apresentam ener gias de ativação menores. Isto é coerente com os resultados a presentados no início do capítulo que nos mostrou uma melhor estabilidade de carga nas amostras com tratamento térmico.

Devido às limitações da nossa estufa, só conseguimos m<u>e</u> dir as correntes termo-estimulada até na máxima temperatura de 240°C. Apesar disto, há indicação de que deve haver portadores em armadilhas mais profundas que são ativadas a temperaturas mais a<u>l</u> tas. Isto porque sempre existiu um potencial residual medido no final das experiências, mesmo que a amostra fosse mantida à temperatura de 240°C durante longo tempo. Das medidas de amostras ' carregadas a altos potenciais iniciais verifica-se, a grosso modo, que o potencial residual é independente da voltagem inicial. Apesar da dispersão dos dados, que atribuimos ao fato de que nem toda carga corresponde ao segundo pico abandonou a amostra, en contra-se um potencial residual médio da ordem de 600V. Se supor mos que essas armadilhas ainda mais profundas estejam distribuidas uniformemente no volume do material, podemos estimar a sua densidade em $N_T = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, pois $N_T = 2 \varepsilon V_R / \varepsilon l^2 \text{ com } V_R = 600V$. O fato de assumirmos uma distribuição uniforme das armadilhas não é arbitrária, pois medidas do centróide de cargas nas amos tras já aquecidas, indicam que este está no meio da amostra.

Vimos no capítulo I, que a queda no potencial de supe<u>r</u> fície nas medidas do tipo a, ou seja, com o aumento linear da te<u>m</u> peratura, se davam a temperaturas menores para potenciais iniciais mais elevados. Este fato pode ser confirmado pelas curvas da Figura (IV-6). Pode-se notar nitidamente desta Figura que o infcio dos picos de corrente adiantam com o aumento do potencial de superfície inicial.

4.6- Conclusão

A partir dos resultados mostrados e discutidos ao longo deste capítulo, para amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona negativa, podemos concluir que o tratamento térmico das a mostras antes processo de carga afeta de maneira marcante seu comportamento. Entre as mudanças provocadas pelo tratamento térmico podemos citar:

- a) melhor retenção de cargas, ou melhor estabilidade té<u>r</u>
 mica do eletreto;
- b) melhor nitidez nos picos de corrente, o que correspon deria a uma mudança na estrutura das armadilhas no ma terial;
- c) aumento no número de rupturas dielétricas e/ou escape
 de cargas da superfície para fora do material quando

este é submetido a campos elétricos e variação da tem peratura.

Quanto a algumas diferenças entre os nossos resultados e os publicados na literatura, atribuimos à procedência das amos tras.

T I M

CAPÍTULO V

EFEITO DO TRATAMENTO TERMICO NAS MEDIDAS DE TSC-CORONA POSITIVA

5.1- Introdução

Neste capítulo, faremos um estudo sobre o efeito do tr<u>a</u> tamento térmico em amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona positiva, o motivo é o mesmo do capítulo IV, isto é, ver se há alguma influência das correntes anômalas estudadas no capítulo III. Faremos também, um estudo comparativo entre os resulta dos obtidos e os encontrados na literatura, ainda com respeito a correntes termo-estimulada em amostras de Teflon FEP-A carrega das com corona positiva.

5.2- Resultados experimentais

Amostras de Teflon FEP-A de $25\mu m$ de espessura e 5cm de diâmetro foram tratadas termicamente durante duas horas a $220^{\circ}C$, esfriadas e carregadas com descarga corona a um potencial de superfície inicial de 500V positivos. Fizemos então a medida de co<u>r</u> rente termo-estimulada em circuito aberto até a uma temperatura de $220^{\circ}C$. A taxa de aquecimento foi mantida em $1,4^{\circ}C/min$. De - pois, as amostras foram esfriadas rapidamente e medido o poten - cial de superfície residual. Medidas idênticas foram também realizadas com amostras virgens, ou seja, sem tratamento térmico.Os resultados estão mostrados na Figura (V.1). É interessante sa - ber, que os ruidos nessas medidas é desprezível quando compara - dos com aqueles que aparecem nas medidas com amostras carregadas com corona negativa.



FIG.V.1 - Medidas de corrente termo-estimuladas em amos tras com e sem tratamento térmico carregadas com corona positiva.

Vemos que há pouca diferença entre os resultados no que concerne ao primeiro pico de corrente, este se dando a uma temp<u>e</u> ratura um pouco mais alta para a amostra virgem. Por outro lado, a amostra tratada termicamente exibe um pico de corrente, embora suave, em torno de 200[°]C, enquanto que a corrente fornecida pela amostra virgem é nesta região, praticamente constante.

Foi observado também uma melhor estabilidade térmica de cargas na amostra tratada termicamente. Na amostra carregada i nicialmente a+500V foi medido um potencial residual de 100V. Na amostra sem tratamento térmico, este potencial de superfície residual foi de apenas 40V. Notamos também que as correntes, a bai xas temperaturas, na amostra tratada são bem menores que as da não tratadas termicamente.

- 59 -

Com respeito à diferença $V_0 - (\frac{Q}{C} + V_R)$, discutida no capí tulo II, para as amostras carregadas com +500V, temos o seguin te: nas não tratadas esta diferença foi de 11%, enquanto que nas tratadas termicamente esta diferença foi de 0,6%. Portanto, nas amostras não tratadas termicamente esta diferença foi maior, a contecendo assim o contrário do que foi verificado nas medidas de corrente termo-estimuladas com amostras carregadas com corona n<u>e</u> gativa, discutidas no capítulo IV.

5.3- Discussão

Podemos verificar que existe uma mensurável influência das correntes anômalas discutidas no capítulo III nas medidas de corrente termo-estimulada em amostras carregadas com corona pos<u>i</u> tiva.

O não aparecimento de um pico de corrente nítido em tor no de 200^OC na amostra não tratada termicamente pode ser explic<u>a</u> do pela parcial compensação de duas correntes opostas, a normal correspondente ao movimento de cargas positivas da superfície da amostra para a sua face metalizada (para baixo) e a corrente an<u>ô</u> mala para cima, como foi visto no capítulo III. Para ver isto mais claramente, fizemos a seguinte experiência: uma amostra de Teflon FEP-A não tratada termicamente foi carregada com corona po sitiva a 500V e feito uma medida de corrente termo-estimulada com o sistema de medidas polarizado também com 500V positivos. A experiência está esquematizada na Figura V.2, aonde mostramos também o resultado da medida.

Vemos então que houve uma inversão da corrente em torno de 220^OC. Para justificar este fato, analisemos a montagem es quemática da Figura V.2. O campo elétrico no espaço de ar entre a amostra e a placa de medida é sempre dirigido para cima duran-

- 60 -

te a medida. No interior do dielétrico, o campo elétrico é dirig<u>i</u> do para baixo, devido às cargas na superfície da amostra. Até a temperaturas próximas a 200[°]C, teremos então somente um fluxo de cargas positivas para baixo sob influência do seu próprio campo.A partir daí começam então a ter efeito sobre a medida as correntes anômalas, ou seja, a liberação de portadores de cargas positi vas para cima, portanto em sentido contrário, justificando assim a inversão da corrente.



FIG.V.2 - Medida de corrente termo-estimulada de uma a mostra virgem carregada com corona positiva. O sistema de medida está polarizado com 500V,con forme o esquema.

Nas medidas de corrente termo-estimuladas com amostras carregadas com corona positiva sem polarização do sistema de med<u>i</u>

- 61 -
das, a disposição dos campos elétricos é a mesma da Figura V.2, sendo que o campo elétrico no espaço de ar entre a amostra e a placa de medida é bem menor. Como efeito, as correntes anômalas são também menores. Portanto, vemos que na verdade o segundo pico de corrente nas medidas com amostras virgens carregadas com corona positiva é mascarado pelas correntes anômalas.

Repetimos a experiência anterior, também com uma amos tra virgem, só que desta vez com o sistema de medidas polariza do negativamente. A montagem esquemática da experiência, junta mente com o resultado da medida estão mostrados na Figura V.3.



FIG.V.3 - Medida de corrente termo-estimulada de uma amostra virgem carregada com corona positiva o sistema de medida está polarizado conforme o esquema.

Vemos que melhorou a nitidez do segundo pico de corrente. Na montagem da figura (V.3), no início da medida, o campo e-

- 62 -

létrico é nulo no espaço de ar entre a amostra e a placa de medi da e, no interior do dielétrico dirigido para baixo. No decorrer da medida, o potencial de superfície da amostra vai diminuindo , e como efeito vai aparecendo um campo elétrico dirigido para baixo no espaço de ar acima da amostra. Quando chega a temperatu ra em que são liberados os portadores de cargas positivas respon sáveis pelas correntes anômalas, eles não podem migrar no espaço de ar e então, a corrente observada deve ser devido ao movimento de cargas positivas, para baixo, no interior da amostra e praticamente igual àquela sem voltagem aplicada, para amostras com tr<u>a</u> tamento térmico.

A diferença $V_0^{-}(\frac{Q}{C} + V_R)$, obtida nas amostras virgens , não pode ser explicada pelas pequenas descargas (ruidos), como foi feito para as amostras carregadas com corona negativa (nas m<u>e</u> didas de corrente com amostras carregadas com corona positiva os ruidos praticamente não existem, veja apêndice I). Esta diferença pode ser explicada pelo efeito da corrente anômala, que diminuindo a corrente, diminui Q. Para maior clareza, veja Figu ra V.4.

Além do que foi discutido sobre a influência do trata mento térmico nas medidas de corrente termo-estimulada com corona positiva, parece que este tratamento também provoca alguma mu dança na estrutura do polímero. Isto poderia explicar, em princípio, a melhor estabilidade de cargas nas amostras que foram sub metidas a tratamento térmico.

5.4- Comparação com outros resultados

Achamos interessante fazer aqui um estudo comparativo en tre os resultados obtidos por nós e os já existentes na literatu ra, para amostras de Teflon FEP-A carregadas com corona positi -

- 63 -



FIG.V.4 - Esquema das medidas de corrente termo-estimula da (a) com polarização positiva do sistema de medida com amostra descarregada e (b) com amos tra carregada positivamente e sem polarização do sistema.

Na Figura V.5, temos os resultados obtidos por Von Seg – gern⁽¹⁴⁾, para medidas de corrente termo-estimulada em circuito <u>a</u> berto com amostras virgens de FEP-A carregadas com corona positiva. Estas medidas foram tomadas logo após a carga com potenciais iniciais de 330V, 600V e 1420V. As amostras tinham espessura de 25μ m e diâmetro de 8,6cm. A taxa de crescimento da temperatura u-sada foi de 1.67^oC/min.

va.



FIG.V.5 - Medidas de corrente termo-estimuladas em circuito aberto para diferentes potenciais iniciais(como in dicado).Amostras carregadas com corona positiva . Referência 14.



FIG.V.6 - Medidas de corrente termo-estimuladas em circuito aberto para diferentes potenciais iniciais(como in dicado).Amostras carregadas com corona positiva. Resultados por nós obtidos.

- 65 -

Fazendo um estudo comparativo entre os resultados obti dos por nós, mostrados na Figura V.6, para amostras que foram sub metidas a tratamento térmico, não encontramos muita diferença com relação àqueles obtidos por Von Seggern.

Ainda na referência (14), encontramos uma tabela que nos fornece as energias de ativação dos picos de corrente das medidas mostradas na Figura (V.5). Estas energias de ativação foram cal culadas pelo método da subida inicial de corrente de Garlick e Gibson⁽¹³⁾. Estes resultados estão na Tabela (V)

Temp.do Pico (^O C)	Profundidade(µm)	Energia de At.(eV)
50	0-4	? - 1.25
180-200	0-25	1.5

Tabela (V) - Distribuição geométrica e energética das armadilhas no FEP-A 25µm. Corona positiva. Referência (14).

Para calcular a energia de ativação do pico de baixa tem peratura, conforme é dito na referência (14), se esperou que a corrente caisse a zero, isto à temperatura ambiente. Ainda, se gundo Von Seggern esta energia de ativação depende do tempo de e<u>s</u> pera, daí a interrogação na energia de ativação do pico de baixa temperatura.

Determinamos também estas energias de ativação, pelo me<u>s</u> mo método, para amostras com tratamento térmico. Para determinar a energia de ativação do pico de baixa temperatura fizemos o segui<u>n</u> te: após a carga da amostra com corona, colocamos a mesma no sistema de medidas e elevamos a temperatura até 35^oC e esperamos que voltasse a do ambiente. Com nova subida de temperatura, determinamos a energia de ativação do pico de baixa temperatura em 0.87eV. Para determinar a energia de ativação do segundo pico de corrente, primeiramente elevamos a temperatura da amostra até 125^OC e mantivemos esta temperatura até que a corrente do prime<u>i</u> ro pico caisse praticamente a zero. A amostra foi então resfriada à temperatura ambiente. Com nova subida de temperatura, dete<u>r</u> minamos a energia de ativação do segundo pico em 1.1 eV.

5.5- Conclusão

11 1

A partir dos resultados mostrados e discutidos ao longo deste capítulo, podemos concluir que o tratamento térmico das amostras antes do processo de carga afeta de certa maneira o seu comportamento. Vimos que além de uma melhor estabilidade de carga, o tratamento térmico provoca uma mudança no espectro de corrente. Vimos também que há uma visível influência das correntes anômalas nas medidas de corrente termo-estimuladas de amostras ' carregadas com corona positiva. O fato mais interessante com re<u>s</u> peito a esta influência, está mostrado na Figura V.2, onde as co<u>r</u> rentes anômalas provocam uma reversão de corrente.

- 67 -

APÊNDICE I

RUIDOS

A.1- Introdução

Conforme tem sido comentado ao longo deste trabalho, as medidas de corrente termo-estimulada com amostras de Teflon FEP-A, carregadas com corona negativa, apresentam uma grande quantidade de ruidos. Uma curva típica da corrente em função da temperatura, copiada diretamente do registrador, está mostrada na Figura(A.1). A primeira hipótese que surgiu, foi atribuir os ruidos a um efe<u>i</u> to inerente ao sistema de medidas e não às amostras. Entretan to todas as tentativas de eliminar o problema não tiveram sucesso.

É conhecido na literatura que dielétricos irradiados com um feixe de elétrons podem apresentar efeitos de ruptura dielé trica⁽¹⁷⁾. Nessas medidas os filmes dielétricos são colocados de tal maneira, que sua única face metalizada é apoiada sobre uma placa metálica aterrada, enquanto que a outra face é continuame<u>n</u> te submetida ao feixe de elétrons. Estas experiências^(18,19,20), mostram que, dependendo da energia e da corrente do feixe, pode haver emissão de elétrons da superfície irradiada, ruptura através do dielétrico, ruptura parcial, movimento lateral de cargas e mesmo emissão de material de superfície do dielétrico. Em nosso caso em que as amostras são carregadas com corona, a existência dos ruidos nas medidas pode ser atribuida a efeitos similares aos observados nos filmes irradiados com elétrons.

Um esforço considerável tem sido feito para estudar tais descargas em alguns filmes isolantes, pois eles são empregados c<u>o</u> mo protetores térmicos em satélites artificiais. Os satélites c<u>o</u> locados em órbita são submetidos a um constante bombardeio de e-

- 68 -

LÈTRONS ⁽²¹⁾, que podem causar rupturas nos dielétricos. As ondas eletromagnéticas geradas pela descarga elétrica interferem com o sistema de comunicações e nos circuitos eletrônicos do satélite⁽²²⁾. Em alguns casos já foi observado a queima de componentes eletrônicos sensíveis, impossibilidade de comunicação e mesmo a perda total de alguns satélites.



FIG.A.1 - Curva típica de corrente termo-estimulada em circuito aberto com amostras de FEP-A, carregadas com corona negativa. Esta curva foi tirada diretamente do registrador. Potencial inicial, 1500V.

A.2- Algumas características dos ruidos

A nossa intenção neste apêndice não é de estudar a fun-

do os ruidos nas curvas de corrente, mas apenas mostram algumas características que observamos nos mesmos.

A Figura A.1, mostra uma curva típica de corrente termo-estimulada em circuito aberto de uma amostra de Teflon FEP-A, tratada térmicamente e carregada com corona negativa a 1500V . Como vemos, os ruidos são na sua quase totalidade, de mesma polaridade que a corrente, indicando poder tratar-se de um deslocamento finito de uma pequena quantidade de carga na amostra . Como as medidas de carga (capítulo II) mostraram, as cargas que circulam externamente devido a estas descargas representam fr<u>a</u> ção não desprezível, quando comparadas com a integral da corre<u>n</u> te "regular" para voltagens maiores .

Para se ter uma idéia da carga de um ruído, defini mos a unidade como sendo 0,1 (na escala de corrente) de altu ra (lcm) e somamos de forma grosseira, todos os comprimentos , obtendo 284 cm. Nesta amostra, a perda de voltagem foi de 300V, logo cada "unidade de ruido" corresponde a 1V (aproximadamente) ou cerca de 2x10⁻⁹C que teriam atravessado a amostra. Notemos ' que os ruidos se acentuam depois de 80⁰C e se tornam raros no final da medida. Não fizemos um estudo sistemático dos rui dos nas diversas amostras, de forma que não podemos dizer (mesmo porque a nossa "unidade", pode depender da escala do eletrôme tro usada) se o conteúdo de carga de um dado ruido é constante. Lembramos ainda, que em algumas medidas, a orientação dos pul sos de ruidos pode mudar ao longo da medida.

Quanto às medidas de corrente termo-estimulada em cir cuito aberto de amostras de Teflon FEP-A carregadas com coro na positiva, os ruidos nas curvas são praticamente desprezíveis em comparação com os que aparecem nas medidas com amostras carregadas com corona negativa. Uma curva típica de medida de corrente termo-estimulada em ciruito aberto de amostras carregadas

- 70 -



com corona positiva, está mostrada na Figura (A-2).

FIG.A.2 - Curva típica de corrente termo-estimulada com circuito aberto com amostras de FEP-A, carregadas com corona positiva. Esta curva foi tirada diretamente do registrador. Potencial inicial, +500V.

A.3- Algumas experiências

Para verificar se os ruidos não eram provocados pela r<u>e</u> pentina entrada de ions e seu transporte no espaço de ar, fize mos a seguinte experiência; substituimos a amostra de FEP-A por papel alumínio no nosso sistema de medidas e o polarizamos com tensões tanto positivas como negativas de 1000V. Não observa mos nenhum ruído. Passamos a utilizar amostras descarregadas de FEP-A. Quando aplicamos uma tensão de oV, a curva de medida não apresentou nenhum ruído. Porém para tensões a partir de 50V,tanto positiva como negativa já foi possível detectar ruidos cuja <u>o</u> rientação depende da polaridade da fonte de tensão.

A.4- Conclusão

Como vimos, os ruidos que aparecem nas curvas de corren te termo-estimulada com amostras de Teflon FEP-A carregada com corona negativa não podem ser atribuidos a problemas intrínsecos do sistema de medida ou à presença de moléculas no espaço de ar. Vimos no começo deste apêndice que teríamos duas hipóteses:

- 1) efeito de pré-ruptura dielétrica
- emissão de carga da superfície da amostra para fora do dielétrico.

Na primeira hipótese, teríamos pulsos de corrente no mesmo sentido da corrente medida, como os que são mostrados na Figura (A.1), ou seja, cargas negativas fluem no sentido de amos tra para a terra. Ocasionalmente o sentido dos ruidos é invertido. Isto poderia ser explicado pela hipótese (2), ou seja, tería mos cargas negativas escapando da superfície da amostra para sua vizinhança, dando portanto pulsos de corrente no sentido contrário da corrente medida. Entretanto, nos dois casos temos sempre descargas que não são computadas nas medidas de corrente termo estimulada e que logicamente influem no decaimento do potencial de superfície. Daí a grande influência dos ruidos nas medidas de corrente termo-estimuladas com amostras de Teflon-FEP-A, carrega das com corona negativa.

- 72 -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1	-	VON SEGGERN, H J. Appl. Phys. <u>50</u> (11), 7039, November (1979)
2	-	ZISMAN,W.A Rev.Sci.Instr., <u>3</u> , 367 (1932)
3		BALLIK,E.A J.Appl.Phys., <u>43</u> , 302 (1972)
4	-	GROSS,B Charge Storage in Dielectrics Elsevin,N.York (1964)
5	-	MORENO,R.A. & GROSS,B J.Appl.Phys. <u>47</u> , 3397 (1976)
6	-	SESSLER,G.M J.Appl.Phys. <u>43</u> , 405 (1972)
7	-	MORENO,R,A Tese de doutorado, IFQSC - USP. (1977)
8	-	GIACOMETTI,J.A Tese de doutorado, IFQSC-USP. (1982)
9	-	BATRA,I.P. ; KANAZAVA,K.K. ; SEKI,H J.Appl.Phys. <u>41</u> , 3416
		(1970)
10	-	RUDENKO,A.J Sov.Phys.Solid State 14, 2706 (1973)
11		VAN TURNHOUT, J Thermally Stimulated Discharge of Polymer
		Electrets. El sevier, N.York (1975)
12	-	VON SEGGERN, H J.Appl.Phys. <u>50</u> (4), 2817, April (1979)
13	-	GARLICK, G.F.J. & GIBSON, A.F Proc. Phys. Soc., London, 60
		(1948)
14	-	VON SEGGERN, H J.Appl.Phys. <u>52</u> (6), 4081, June (1981)
15	-	IEDA,M ;SAWA ; SHINOHARA,U Japan J.Appl.Phys. <u>6</u> , 793 (1967)
16	-	COLLINS,R.E Rev.Scientif.Inst. <u>48</u> (1977)
17	-	GROSS, B J. Ploym. Sci. <u>27</u> , 135 (1958)
18	-	YADLOWSKI, E.J. ; HAZELTON, R.C. ; CHURCHILL, R.J Space craft
		Charging Technology.NASA Conf.Pub.l. 2071, 638 (1978)
19	-	BALMAIN,K.G Space craft Charging Technology. NASA Conf.Pub.
		1. 2071, 648 (1978)
20	-	BALMAIN,K.G AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics.
		71, 276 (1980)
21	-	WENAAS,E.P IEEE Trans.Nucl.Sci. NS 24, 2281 (1977)

- 73 -