

"CORONA COM CORRENTE CONSTANTE:  
UM NOVO MÉTODO PARA O ESTUDO DE  
TRANSPORTE DE CARGA EM ISOLAN-  
TES. APLICAÇÃO EM POLÍMEROS".  
JOSE ALBERTO GIACOMETTI

Tese apresentada ao Instituto de Fí-  
sica e Química de São Carlos, para  
a obtenção do Título de Doutor em  
Ciências (Física Aplicada)

Orientador: Prof.Dr.Bernhard Gross

Colaborador: Prof.Dr.Guilherme F.  
Leal Ferreira

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

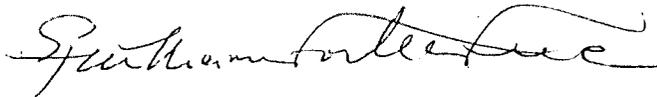
Departamento de Física e Ciências dos Materiais  
São Carlos - 1982

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE \_\_\_\_\_

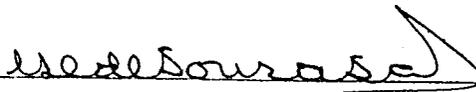
JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE maio DE 1982.

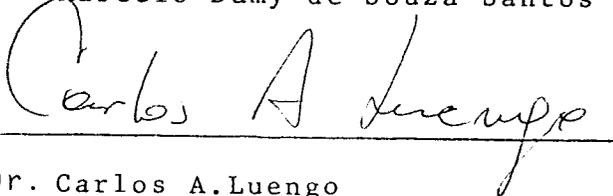
COMISSÃO JULGADORA:



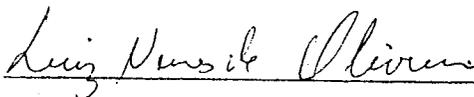
Dr. Guilherme F. Leal Ferreira - Orientador-Substitut



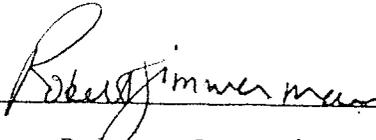
~~Dr. Marcelo Damy de Souza Santos~~



Dr. Carlos A. Luengo



Dr. Luiz Nunes de Oliveira



Dr. Robert Lee Zimmerman

A

minha esposa

e ao meu filho Tiago

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Bernhard Gross - Orientador, por ter proposto a idéia fundamental do método, dado apoio científico e humano, pelas incansáveis discussões.

Ao Prof.Dr.Guilherme Fontes Leal Ferreira - Colaborador, pelas discussões teóricas, total apoio nos desenvolvimentos dos cálculos e colaboração na análise dos resultados. Agradeço ainda a paciência inesgotável com que corrigiu a versão final do trabalho.

Ao Prof.Dr. Renê A. Moreno, por ter transmitido a experiência obtida com o seu método e as sugestões para o aperfeiçoamento da nova montagem.

Ao Prof.Dr. Milton Soares de Campos, por ter sido o responsável pela assistência financeira do trabalho.

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

A Yvone pelo trabalho de datilografia deste trabalho.

A todos os colegas, funcionários e bolsistas do Departamento, que estiveram ao meu lado, número muito grande para relacioná-los aqui.

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

## ÍNDICE

Lista de Ilustrações .....	I
Lista de Tabelas .....	IV
Resumo .....	V
Abstract.....	VI
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Idéias gerais e objetivos do trabalho.....	1
1.2 - Distribuição de carga espacial e potencial de superfície .....	3
1.3 - Métodos de medida de potencial de superfície	6
1.4 - Montagem de Moreno e Gross .....	7
CAPÍTULO II - MONTAGEM EXPERIMENTAL .....	14
2.1 - Descrição da montagem .....	14
2.2 - Características do sistema sem controle de corrente .....	17
2.3 - Corrente de grade controlada .....	18
2.4 - Corrente de carga constante (corona gun)....	20
2.5 - Uniformidade da deposição de cargas .....	22
2.6 - Correções da medida do potencial devido à car ga espacial .....	25
2.7 - Método de carga com um pulso de corona .....	30
2.8 - Ruidos nas medidas .....	30
2.9 - Preparação das amostras .....	30
CAPÍTULO III - RELAÇÕES GERAIS APLICÁVEIS AO MÉTODO DE CAR- GA COM CORRENTE CONSTANTE .....	32
3.1 - Introdução .....	32
3.2 - Determinação da corrente de condução média .	32

	3.3	-	Determinação da capacitância da amostra .	33
	3.4	-	Determinação do centróide das cargas ....	35
	3.5	-	Determinação do tempo de trânsito dos portadores .....	36
	3.6	-	Relação entre os valores de $dV(t)/dt$ no final da carga e no início do decaimento.	38
CAPÍTULO	IV	-	MODELOS TEÓRICOS .....	40
	4.1	-	Introdução .....	40
	4.2	-	Equações diferenciais .....	41
	4.3	-	Transporte de carga livre na presença de carga superficial $\sigma(t)$ .....	42
		4.3.1-	Potencial até o tempo de trânsito $t_r$ .....	42
		4.3.2-	Potencial para $t > t_r$ .....	43
	4.4	-	Modêlo para carga superficial .....	45
	4.5	-	Modêlo de carga livre .....	45
		4.5.1-	Cálculo do potencial até o tempo de trânsito .....	46
		4.5.2-	Determinação do campo elétrico $E(x,t)$ e da densidade de carga livre $\rho(x,t)$ .....	47
		4.5.3-	Decaimento do potencial.....	50
		4.5.4-	O potencial em unidades reais ....	50
	4.6	-	Transporte na presença de armadilhas com captura rápida .....	52
		4.6.1-	Equação diferencial para o potencial .....	53
		4.6.2-	Cálculo do campo elétrico e da densidade de carga livre .....	54
		4.6.3-	Cálculo da posição da frente de carga $x_f$ e o tempo de trânsito $t_r$ ...	56

		4.6.4- Determinação do potencial $V(t)$ .....	57
		4.6.5- O potencial em unidades reais.....	59
	4.7 -	Caso particular do modelo com armadilhas mobilidade alta .....	60
CAPÍTULO	V -	TRANSPORTE DE CARGAS EM FLUOROETILENOPRO- PILENO (TEFLON FEP) .....	63
	5.1 -	Introdução .....	63
	5.1.1-	Determinação da capacitância da a- mostra .....	64
	5.2 -	Resultados com corona negativa .....	65
	5.2.1-	Curvas do potencial durante a car- ga .....	65
	5.2.2-	Decaimento do potencial .....	69
	5.3 -	Discussão dos resultados - corona negati- va .....	72
	5.3.1-	Transporte e armazenamento de por- tadores no volume .....	76
	5.3.2-	Dinâmica de transporte dos elé - trons .....	79
	5.3.3-	Interpretação da relação $(V-4)$ en- tre $dV_s/dt$ e $dV_d/dt$ .....	85
CAPÍTULO	VI -	TRANSPORTE DE CARGAS POSITIVAS NO FEP ...	87
	6.1 -	Introdução .....	87
	6.2 -	Subida do potencial (curva universal) ...	87
	6.3 -	Determinação do centróide .....	91
	6.4 -	Experiência com reversão de voltagem ....	92
	6.5 -	Dinâmica da carga superficial .....	95
	6.6 -	Decaimento do potencial .....	98
	6.6.1-	Decaimentos no caso de amostras car- regadas com corrente controlada ..	98
	6.6.2-	Decaimento no caso de amostras car-	

		regadas rapidamente .....	101
	6.7	- Cross-over das curvas de decaimento no FEP	104
	6.8	- Conclusões para as amostras carregadas com corona positiva .....	106
CAPÍTULO	VII	- TRANSPORTE DE CARGAS NO PVDF.....	108
	7.1	- Introdução .....	108
	7.2	- Análise tentativa dos resultados - Modelo. carga livre .....	108
	7.3	- Outros resultados experimentais obtidos no PVDF.....	111
	7.4	- Medida sem deposição de portadores na su - perfície sem eletrodo .....	114
	7.5	- Análise dos resultados .....	115
CAPÍTULO	VIII	- Ruído nas curvas de voltagem .....	118
	8.1	- Introdução .....	118
	8.2	- Características gerais dos ruídos nas cur vas de voltagem .....	120
	8.3	- Forma dos pulsos e análise .....	121
		8.3.1- Eletrodo simples .....	122
		8.3.2- Medidas com dois eletrodos .....	125
		8.3.2.1- Corona negativa .....	126
		8.3.2.2- Corona positiva .....	127
	8.4	- Conclusão.....	129
CAPÍTULO	IX	- CONCLUSÃO E RESULTADOS GERAIS OBTIDOS EM OUTROS MATERIAIS.....	130
	9.1	- Conclusão .....	130
	9.2	- Resultados gerais obtidos em outros mate- riais .....	131
		9.2.1- TEFLON PTFE (polytetrafluoroethy - lene) .....	131
		9.2.2- MYLAR (polyethylene terephthalate).	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		.....	134

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	I-1	-	Montagem do dielétrico carregado .....	4
Figura	I-2	-	Montagem esquemática para carga, medida do potencial e da corrente .....	9
Figura	I-3	-	Esquema do instrumento de Moreno e do seu circuito de medida .....	11
Figura	I-4	-	Características da corrente de placa $I_p$ em função da tensão de polarização $V_g$ da grade .....	13
Figura	I-5	-	Características AC do sistema sem amostra .....	13
Figura	I-6	-	Curvas da corrente de carga $i_{dc}$ e da voltagem $V$ em função do tempo .....	13
Figura	II-1	-	Desenho esquemático da montagem experimental..	16
Figura	II-2	-	Desenho em corte do suporte de medida .....	17
Figura	II-3	-	Corrente que chega ao suporte de medida em função da tensão de grade $V_g$ .....	18
Figura	II-4	-	Sistema com corrente de grade controlada .....	19
Figura	II-5	-	Corrente de carga $I$ em função da tensão $V_g$ para o sistema com corrente de grade constante..	20
Figura	II-6	-	Sistema para carga com corrente constante.....	21
Figura	II-7	-	Oscilação inicial da corrente de carga .....	22
Figura	II-8	-	Desenho em perspectiva da montagem para a medida da distribuição de cargas na amostra .....	23
Figura	II-9	-	Distribuição das cargas na amostra.....	25
Figura	II-10	-	Figura esquemática do circuito de medida.....	26
Figura	II-11	-	Curvas de correção devido a presença de carga espacial .....	28
Figura	III-1	-	Figura esquemática mostrando a determinação da capacitância $C$ da amostra .....	34
Figura	III-2	-	Figura esquemática mostrando a determinação das derivadas $dV_s/dt$ e $dV_d/dt$ .....	38

Figura	IV-1	- Distribuição de carga livre e campo elétrico na amostra - carga livre .....	48
Figura	IV-2	- Subida do potencial durante a carga da amostra e o seu decaimento - carga livre .....	49
Figura	IV-3	- Figura esquemática mostrando os campos elétricos e a distribuição de carga na amostra - traps .....	54
Figura	IV-4.a	- Distribuição de carga livre na amostra, para $t > t_r$ .....	56
Figura	IV-4.b	- Campo elétrico na amostra em função da posição para $t > t_r$ .....	56
Figura	IV-5	- Tempo de trânsito $t_r$ em função da densidade de armadilhas .....	57
Figura	IV-6	- Evolução do potencial $V(t)/V(t_r)$ em função de $t/t_r$ .....	58
Figura	V-1	- Curvas características da subida do potencial - corona positiva e negativa no Teflon FEP .....	64
Figura	V-2	- Curva $V'(t) = V(t)/t$ em função do tempo....	65
Figura	V-3	- Curva universal para amostras carregadas com corona negativa .....	66
Figura	V-4	- Potencial estacionário em função da corrente - FEP .....	69
Figura	V-5	- Curvas de decaimento para amostras de FEP - corona negativa .....	70
Figura	V-6	- Relação $C(dV_s/dt - dV_d/dt)$ em função do potencial de carga $V$ .....	72
Figura	V-7	- Evolução do centróide das cargas em função do tempo de carga .....	73
Figura	V-8	- Dependência da derivada do potencial em função do tempo de carga .....	74

Figura VII-3	- Curva de carga e decaimento para o artefato de amostras de PVDF e Teflon.....	114
Figura VII-4	- Curva da derivada do potencial em função do potencial durante a carga das amostras de PVDF .....	116
Figura VIII-1	- Ruidos na curva de subida do potencial ..	119
Figura VIII-2	- Sistema com um eletrodo para a medida dos pulsos com osciloscópio .....	122
Figura VIII-3	- Pulsos obtidos com o sistema de um eletrodo .....	123
Figura VIII-4	- Sistema com dois eletrodos .....	125
Figura VIII-5	- Pulsos simétricos observados com o sistema de dois eletrodos.....	127
Figura VIII-6	- Pulsos para o sistema de dois eletrodos.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Distribuição das armadilhas em energia e em volume no FEP - portadores negativos .....	75
Tabela II	- Localização energética de armadilhas no Teflon FEP - portadores positivos .....	95

RESUMO

É apresentado neste trabalho um novo método de carga de filmes dielétricos com descarga corona, no qual a corrente de carga da amostra é mantida constante durante a deposição dos ions , enquanto que o potencial de superfície é medido pela técnica do capacitor vibrante. O método foi aplicado no estudo do transporte e armazenamento de portadores em polímeros, principalmente no Teflon FEP e PVDF.

No Teflon FEP carregado com corona positiva e negativa, a superfície do material exerce um papel predominante. O transporte de elétrons é dominado pelos traps de volume. Para a corona positiva a injeção é controlada pelo trapping e detrapping das armadilhas superficiais.

No PVDF os resultados obtidos são razoavelmente independentes da polaridade da descarga corona. Para baixos campos elétricos o potencial de superfície parece ser determinado pela condutividade do material, perturbado pela existência de uma polarização de volume.

ABSTRACT

A new method of charging dielectric films with corona current is presented here, the sample charging current being kept constant during the deposition, while the surface potential is measured by vibrating capacitor technique. The method was applied to study the carrier transport and storage in polymers, mainly in Teflon FEP and PVDF.

For positive and negative corona in Teflon FEP, the surface plays an important role. The electron transport is dominated by bulk traps. For positive corona injection into the volume is controlled by surface trapping and detrapping.

For PVDF the results are almost independent of the current polarity. For low electrical fields, the results indicate that the surface potential is determined by the material conductivity, perturbed by the build up of a bulk polarization.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1- Idéias gerais e objetivos do trabalho

O estudo das propriedades de armazenamento e transporte de cargas elétricas em dielétricos tem aumentado nos últimos anos pelo grande interesse das indústrias nas aplicações comerciais, tais como, transdutores eletro-acústicos, xerografia, dosimetria, filtros, chaves comutadoras, motores, etc... Enquanto que os primeiros estudos em eletretos (dielétricos contendo cargas elétricas) foram feitos em cera de carnauba, o atual interesse é o da pesquisa em eletretos obtidos com filmes de polímeros sintéticos, por sua excelente capacidade de armazenamento e retenção das cargas elétricas, além de serem facilmente obtidos na forma de filmes finos, o que possibilita uma ampla aplicação. O livro ELECTRETS<sup>(1)</sup>, recentemente publicado, apresenta uma revisão dos principais resultados obtidos na área, uma análise histórica do desenvolvimento dos eletretos, suas propriedades fundamentais, as técnicas usadas na sua obtenção, métodos de estudo, aplicações comerciais, formando assim uma excelente fonte bibliográfica.

As técnicas empregadas na produção de eletretos tem sido as mais diversas: irradiação com um feixe de elétrons<sup>(2)</sup>, deposição de ions<sup>(3)</sup>, aplicação de radiação ionizante<sup>(4)</sup>, aplicação de campo elétrico<sup>(5)</sup>, termoeletretos<sup>(6)</sup> etc.. Uma das técnicas que tem sido extensivamente usada tanto na produção de eletretos para aplicações industriais como para as pesquisas básicas, é a deposição de ions por uma descarga corona produzida no ar<sup>(7)</sup>. Ela consiste na aplicação de uma voltagem alta a uma lâmi

na ou ponta afiada, gerando por efeito de borda um campo elétrico extremamente alto de forma a gerar, por colisão, ions que podem ser levados até a superfície da amostra que queremos carregar. A razão da ampla utilização desta técnica é que não é necessário sistema de vácuo e que a sua montagem e operação são muito simples.

Os estudos iniciais dos eletretos pelo método de corona consistiam em se carregar uma amostra com uma descarga muito rápida e posteriormente medir-se o decaimento do potencial de superfície. Com o auxílio de modelos teóricos e das curvas experimentais do decaimento pode-se obter informações a respeito do processo de condução e armazenamento das cargas elétricas. Entretanto o desconhecimento do que ocorre durante o processo de carga torna difícil o controle da deposição e implica no desconhecimento de parte importante dos fenômenos investigados.

Recentemente Moreno e Gross<sup>(8,9)</sup> procurando melhorar a técnica desenvolveram uma montagem com corona em que é possível a medida simultânea da corrente e do potencial de superfície durante e depois da deposição dos ions. Além do controle da deposição de cargas esta técnica permite que se obtenha informações durante o período de carga as quais poderão ser somadas às obtidas durante o decaimento, após o término do processo da deposição.

Como esta nova técnica se mostrava bastante promissora, a idéia inicial deste trabalho era melhorá-la e aplicá-la ao estudo sistemático das propriedades de armazenamento em filmes de polímeros. Entretanto no decorrer do trabalho pode-se introduzir à montagem um aperfeiçoamento fundamental dando origem a uma nova técnica de carga de filmes em que a corrente total que atravessa a amostra é mantida constante durante todo o processo de deposição. A nova técnica simula a carga de dielétricos com um feixe de elétrons, só que em nosso caso é um "feixe" de ions positi-

vos ou negativos, ambos de baixa energia.

É sobre a técnica de corrente constante e dos resultados por ela produzidos em diversos polímeros, que versará esta tese. Com ela o controle do processo de carga dos filmes é muito facilitado e além disso facilita a análise das curvas de subida do potencial. Em alguns casos é possível obter-se soluções analíticas de modelos teóricos.

## 1.2 - Distribuição de carga espacial e potencial de superfície

O conhecimento do campo elétrico devido a uma distribuição de carga num dielétrico é de extrema importância para se entender o comportamento de um eletreto. A análise feita a seguir tem como objetivo introduzir os princípios básicos de medida do potencial de superfície.

No cálculo é assumido que o dielétrico com constante dielétrica  $\epsilon$  tem dimensões laterais muito maiores que a espessura  $L$  (geometria planar). Na figura (I-1) é mostrado a configuração de montagem do eletreto. É suposto que além de uma distribuição volumétrica  $\rho(x,t)$  existe uma densidade superficial de cargas  $\sigma(t)$ . O campo elétrico no interior do eletreto será  $E(x,t)$  e  $E_2(t)$  entre o eletreto e a placa de metal P. Uma voltagem  $V_g$  pode ser aplicada entre a placa P e o eletrodo metálico E, sobre o qual a amostra repousa.

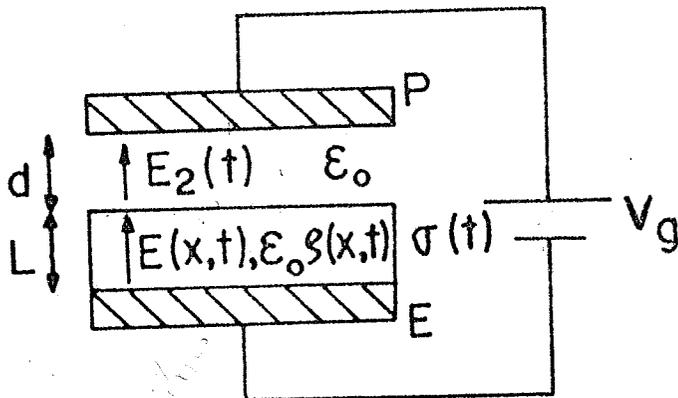


Fig. I-1 - Montagem do dielétrico carregado.

P, E - eletrodos metálicos;  
 $\epsilon, \epsilon_0$  - constantes dielétricas;  
 $E(x,t), E_2(t)$  campos elétricos;  
 $\rho(x,t)$  densidade espacial de carga;  
 $\sigma(t)$  densidade superficial de carga;  
 $d, L$  dimensões de espessura e  $V_g$  voltagem.

As equações básicas do circuito podem ser escritas como:

$$V_g + dE_2(t) + \int_0^L E(x,t) dx = 0 \quad (I-1)$$

$$\epsilon_0 E_2(t) - \epsilon E(L,t) = \sigma(t) \quad (I-2)$$

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

$\nabla^2 \phi = 4\pi\rho = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$   
 $\omega = \int e \cdot dx$   
 $e = \frac{d\phi}{dx} \therefore \omega \rho = \frac{\partial}{\partial x} (E(x,t))$

A primeira corresponde a 2ª lei de Kirchoff, a segunda à lei de Gauss e a terceira é a equação de Poisson. A solução para  $E_2(t)$  é obtida das equações acima (10):

$$E_2(t) = \left[ -V_g + \frac{L}{\epsilon} \bar{\sigma}(t) \right] / (d + L \frac{\epsilon_0}{\epsilon}) \quad (I-4)$$

onde

$$\bar{\sigma}(t) = \sigma(t) + \frac{1}{L} \int_0^L x \rho(x,t) dx \quad (I-5)$$

é denominada a "densidade de carga superficial equivalente", a qual produz o mesmo efeito externo que a distribuição total das cargas. A solução para  $E(x,t)$  dentro do dielétrico só poderá ser

obtida explicitamente desde que se conheça a função  $\rho(x,t)$ . Se usarmos o conceito de carga equivalente pode-se introduzir o campo elétrico efetivo  $E_1(t)$  para o dielétrico, ou seja, podemos reescrever a equação (I-2) como:

$$\epsilon_0 E_2(t) - \epsilon E_1(t) = \bar{\sigma}(t) \quad (I-6)$$

Usando a expressão (I-4) temos:

$$E_1(t) = \left[ -V_g - \frac{d}{\epsilon_0} \bar{\sigma}(t) \right] / \left( L + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} d \right) \quad (I-7)$$

É ilustrativo analisar o caso particular de  $V_g = 0$ , ou seja:

$$E_2(t) = \frac{L}{\epsilon} \bar{\sigma}(t) / \left( d + L \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)$$

$$E_1(t) = - \frac{d}{\epsilon_0} \bar{\sigma}(t) / \left( L + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} d \right) \quad (I-8)$$

Vê-se dessas duas últimas expressões que os campos elétricos  $E_1$  e  $E_2$  tem sinais opostos e a medida que afastamos a placa P o campo interno  $E_1$  no dielétrico tende para o valor máximo  $\bar{\sigma}/\epsilon_0$ , enquanto que o campo externo  $E_2$  tende para zero. Nesta situação limite poder-se-á dizer que o isolante se encontra praticamente em circuito aberto e ter-se-á:

$$V(t) = -LE_2(t) = \frac{L\bar{\sigma}(t)}{\epsilon} \quad (I-9)$$

Nas medidas do potencial de superfície a condição de circuito aberto deve ser respeitada pois ela é assumida nos modelos teóricos como uma condição de contorno. No sistema experimental usado por nós, o que se faz é colocar a placa de medida a uma distân -

cia muito maior que o valor da espessura da amostra.

### 1.3- Métodos de Medida de Potencial de Superfície

Para analisar o método de compensação na medida do potencial de superfície de amostras carregadas consideremos a montagem da figura (I-1). Podemos aplicar uma voltagem  $V_g$  que cancele o campo elétrico  $E_2(t)$  acima do dielétrico. Quando isto ocorrer podemos escrever com auxílio da relação (I-4) que

$$E_2(t) = -V_g + \frac{L}{\epsilon} \bar{\sigma}(t) = 0 \quad (\text{I-10})$$

ou seja

$$V_g = \frac{L\bar{\sigma}(t)}{\epsilon} \quad (\text{I-11})$$

Tem-se assim que o potencial de cancelamento  $V_g$  é independente da distância entre a superfície da amostra e a placa P (prova de medida). Pode-se ver a partir das equações (I-9) e (I-11) que a voltagem  $V_g$  é o potencial de superfície do dielétrico.

Este princípio de medida é chamado de método de compensação ou de Kelvin<sup>(11)</sup>. A sua grande vantagem é que a condição de circuito aberto é rigorosamente obedecida, pois  $E_2(t) = 0$ .

Nas medidas por compensação a placa de medida P não é estacionária, mas vibra mecanicamente, formando assim um capacitor variável. Esta montagem é chamada de capacitor vibrante e permite maior sensibilidade de medida, pois o sinal alternado é facilmente detetado. Este aperfeiçoamento foi introduzido por Zisman<sup>(12)</sup> para a medida do potencial de contato entre dois metais diferentes.

Posteriormente Perlman e Reedky<sup>(13)</sup> aplicaram o método de Zisman para o estudo de dielétricos. O sistema por eles construí-

do permite acompanhar a evolução do potencial automaticamente, usando para isto uma fonte de tensão realimentada que mantém durante todo o tempo de medida o campo externo nulo. Este princípio tem sido também aplicado na construção de equipamentos comerciais<sup>(14,15)</sup>.

Outro método atualmente usado é o chamado de capacitor desmontável<sup>(16)</sup>. O arranjo de medida é similar ao da figura(I.1), só que no lugar da fonte de tensão  $V_g$ , liga-se à placa um capacitor  $C$ , que é colocado em curto circuito antes do início da medida. Entre a amostra e a placa coloca-se também uma outra placa metálica que impede que as linhas de campo, originárias do eletreto, atinjam a placa de medida. Para iniciar a medida retira-se o curto do capacitor e a seguir a blindagem, havendo assim indução de cargas na placa de medida. Esta carga também carregará o capacitor  $C$  a uma determinada voltagem, que é linearmente proporcional ao potencial de superfície da amostra. Este método é designado como divisor capacitivo<sup>(17-21)</sup>, e é importante salientar que a amostra não estará na condição ideal de circuito aberto. Experimentalmente coloca-se a placa de medida suficientemente afastada de tal maneira que o campo externo do eletreto é desprezível em comparação do campo interno.

Outras técnicas de medida tem sido desenvolvidas mas não são correntemente usadas pela sua complexidade. Os princípios baseiam-se na deflexão de um feixe de elétrons<sup>(22)</sup>, forças exercidas nos eletrodos<sup>(23)</sup>, métodos óticos<sup>(24)</sup> e por geração de harmônicos<sup>(25)</sup>.

#### 1.4- Montagem de Moreno e Gross

As técnicas de medida até aqui citadas tem em comum o fato de que a medida só pode ser iniciada após o término do proces

so de carga da amostra. A perda da medida do decaimento, isto é, durante o período de tempo gasto para se colocar a amostra em posição de medida, pode causar uma interpretação errônea dos resultados, principalmente em amostras em que o decaimento inicial do potencial é rápido. A única técnica que preencheu esta lacuna é o de comparação<sup>(26)</sup>, em que a medida pode ser iniciada quando o potencial de superfície atinge um valor estacionário durante o processo de carga com corona.

A medida simultânea da corrente elétrica e do potencial de superfície da amostra durante e depois da deposição dos ions da descarga corona oferece várias vantagens em comparação com outras técnicas:

- a) pode-se controlar a deposição dos ions;
- b) pode-se obter informações durante a deposição pela medida da subida do potencial e da corrente elétrica que atravessa a amostra;
- c) não é perdida nenhuma informação, pois a medida do potencial é feita continuamente durante toda a experiência.

A seguir é feita a descrição da montagem experimental do sistema de medidas e a análise teórica do circuito<sup>(8,9)</sup>.

O esquema do sistema empregado por Moreno e Gross é mostrado na figura (I-2), consistindo de dois circuitos acoplados, sendo que um deles é o que fornece os ions para a carga da amostra e o outro é circuito de medida. O circuito da esquerda que fornece os ions é composto de uma fonte de alta tensão  $V_C$ , uma ponta metálica P que ioniza o ar produzindo ions que são coletados pela grade metálica. O circuito de medida e carga, desenhado ao lado direito da grade, é composto por uma fonte de tensão  $V_G$ , de uma resistência de medida R e de um eletrodo sobre o qual é colocado a amostra a ser carregada. O conjunto eletrodo amostra

é mantido em constante vibração senoidal de amplitude  $\delta$ . As funções da grade são:

- a) permitir a passagem dos ions para a superfície da amostra;
- b) uniformizar a deposição dos ions na amostra, usando-se na sua construção uma técnica adequada;
- c) servir como placa fixa do capacitor vibrante.

Para relacionar a tensão lida na resistência R com o potencial de superfície e com a corrente de carga da amostra é assumido que o valor de R seja escolhido de tal maneira que a diferença de potencial sobre a resistência seja desprezível em relação a tensão  $V_g$ . Com esta aproximação as equações que descrevem o circuito de medida são as equações (I-2) e (I-3). O campo elétrico na região entre a grade e amostra é dado pelas relações (I-4) e (I-9):

$$E_2(t) = \left[ v(t) - v_g \right] / \left( d + L \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \quad (I-12)$$

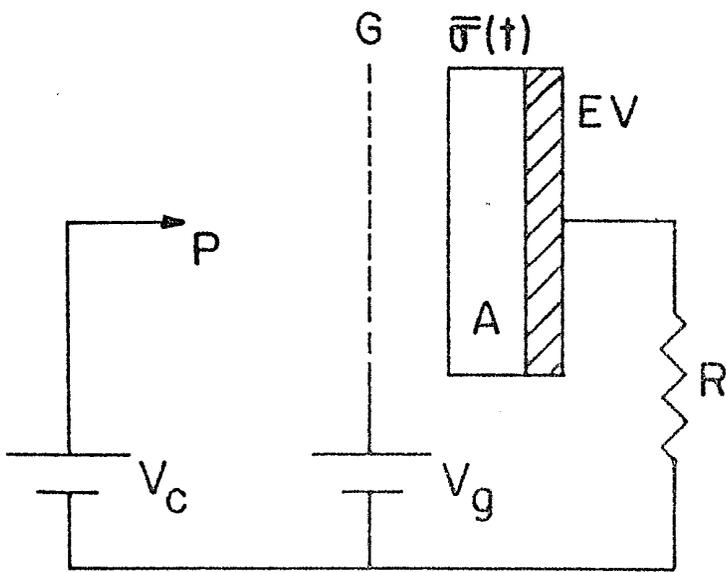


Fig.I-2 - Montagem esquemática para carga, medida do potencial e da corrente. A-amostra; EV-eletrodo vibrante; A-amostra; R-resistência de medida; G-grade; P-ponta de corona;  $\bar{\sigma}(t)$  densidade superficial equivalente das cargas.

Como a amostra está vibrando senoidalmente em torno da posição de equilíbrio  $d_0$  e com amplitude  $\delta$ , a voltagem  $V_R$  sobre o resistor,

na aproximação de  $d_0 \gg \delta$ , é dada por<sup>(8)</sup>:

$$V_R = iR + \frac{RA\epsilon_0}{d_k} \frac{dV(t)}{dt} + \frac{RA\epsilon_0\omega\delta}{d_k^2} \left[ V_g - V(t) \right] \cos\omega t - \frac{RA\epsilon_0\delta}{d_k} \frac{dV(t)}{dt} \sin\omega t \quad (I-13)$$

onde  $d_k = d_0 + \frac{\epsilon_0 L}{\epsilon}$  e A é a área da amostra.

O primeiro termo corresponde a corrente que atravessa a região entre a grade e amostra durante a descarga corona. O segundo termo corresponde à corrente de deslocamento devido à variação do potencial de superfície. Os outros dois termos correspondem ao sinal alternado cuja amplitude está relacionada com o potencial de superfície.

O valor eficaz da voltagem  $V'_R$  medida por um Lock-In. Amplifier, em fase com o campo  $E_2(t)$  é dado por:

$$V'_R = \frac{K\omega}{\sqrt{2}} \left[ V_g - V(t) \right] \quad (I-14)$$

enquanto que o sinal em quadratura será:

$$V''_R = - \frac{K}{\sqrt{2}} \frac{dV(t)}{dt} \quad (I-15)$$

onde  $K = AR\epsilon_0\delta/d_k^2$  é uma constante que depende somente da geometria e de R e pode ser determinada experimentalmente para uma determinada amplitude de vibração.

Na figura (I-3) é mostrado o desenho esquemático do aparelho. O circuito de medida foi modificado para permitir medir simultaneamente a corrente de carga por meio do eletrômetro e a tensão de superfície (sinal alternado) por meio do amplificador Lock-In. O ramo da esquerda permite apenas a passagem da corrente DC, enquanto que o da direita permite a passagem da corrente alternada. Além disto, a disposição dos dois ramos permite pola-

rizar a amostra até o potencial  $V_g$  desejado. A corrente DC é medida pelo eletrômetro  $A_e$  e qualquer eventual fuga de corrente superficial na amostra é desviada pelo anel de guarda para a terra.

Uma das dificuldades da montagem é que o eletrômetro  $A_e$  encontra-se flutuando no potencial  $V_g$ , o que impede o registro direto da corrente DC. Este problema é eliminado colocando-se na saída do eletrômetro um transdutor eletro-ótico, cuja saída é ligada ao registrador. O fato do eletrômetro ficar flutuando causa alguns problemas, que são enumerados a seguir:

- a) a carcaça do medidor pode chegar a um potencial de  $\pm 3\text{ kV}$  o que representa perigo para o operador;
- b) qualquer fuga de corrente entre o isolante da carcaça à terra será registrado como uma contribuição para a medida da corrente;
- c) a resposta do transdutor eletro-ótico não é linear que obriga o uso de uma curva de calibração para obter o valor da corrente de carga a partir do registro.

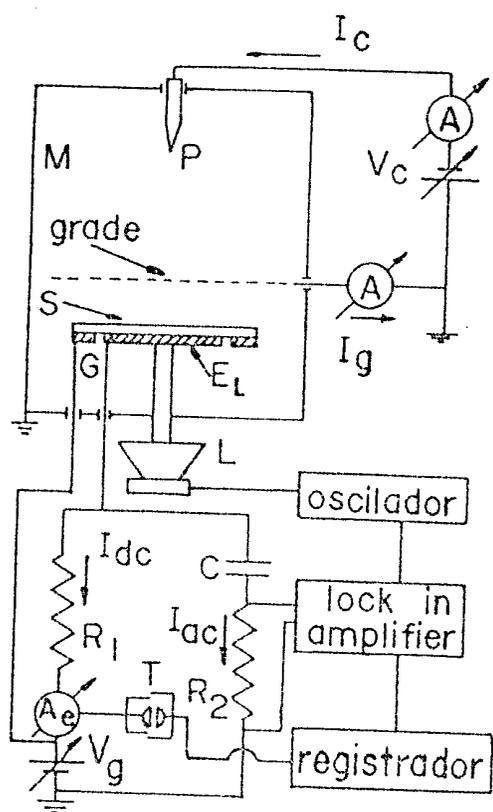


Fig. I-3 Esquema do Instrumento e do seu circuito de medição. M, câmara cilíndrica; P, ponta para descarga corona; S, amostra; G, anel de guarda;  $E_L$ , eletrodo de medida; L, alto-falante; T, transdutor eletro-ótico;  $V_c$ , potencial da corona;  $V_g$  potencial de polarização;  $C=1,6 \times 10^{-8}\text{ F}$ ;  $R_1=2 \times 10^7\ \Omega$ ;  $R_2=5 \times 10^5\ \Omega$ .

Nas figuras (I-4) e (I-5) são mostradas as características de funcionamento do aparelho, que foram obtidas usando-se uma amostra metálica de mesmas dimensões que as amostras normais e com uma corrente de corona constante de  $1\mu\text{A}$ . As curvas da figura (I-4) correspondem às características DC. Pode-se ver que a corrente de grade  $I_g$  é essencialmente constante em função do potencial de polarização  $V_g$ , enquanto que a corrente entre a grade e amostra  $I_p$  é proporcional a  $V_g^{0.52}$ . Estes resultados mostram que a grade atua como um reservatório de cargas para serem usadas na carga da amostra. A figura (I-5) mostra a curva de calibração AC que relaciona o potencial de superfície com a voltagem eficaz  $V_R$  medida pelo Lock-In. A curva cheia corresponde a calibração feita sem descarga corona, enquanto que a tracejada é a com descarga corona. A linearidade da curva de calibração é excelente exceto para valores de  $V_g$  muito pequenos e com corona aplicada. Esse desvio é devido a carga espacial formada entre a grade e a amostra.

Para ilustrar a técnica é apresentada na figura (I-6) uma curva típica de corrente e potencial para uma amostra de Teflon PTFE de  $25\ \mu\text{m}$  de espessura. Nesta medida a tensão de polarização é de  $-500\text{V}$ , podendo-se ver que a medida que o potencial de superfície cresce a corrente através da amostra diminui, atingindo um valor nulo. Quando o potencial de superfície atinge a tensão de polarização, nenhuma corrente chega à amostra, determinado assim o potencial máximo de carga. Numa amostra que conduz corrente razoavelmente pode ocorrer que a corrente de condução se torne igual a corrente de carga num determinado potencial de superfície, fazendo com que este se situe abaixo da tensão de polarização aplicada. Um caso típico deste é dado pelo polietileno.

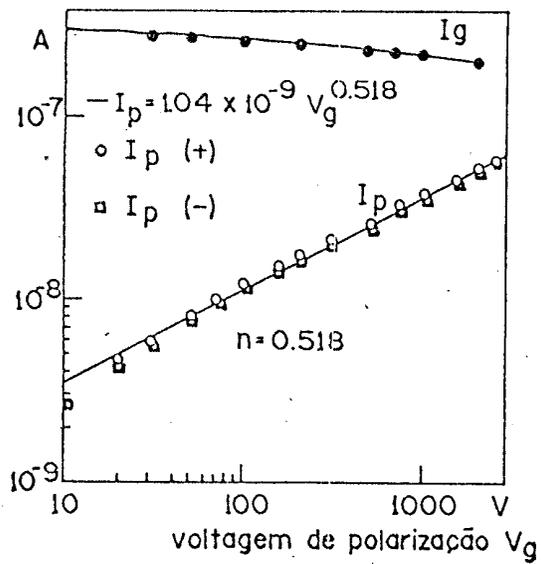


Fig. I-4 Característica da corrente de placa  $I_p$  em função da tensão de polarização  $V_g$  da grade. Corrente de corona  $i_c = \pm 1\mu A$  e tensões de corona  $V_{c+} = 7.5KV$  e  $V_{c-} = - 5.5 KV$  Ref.(8)

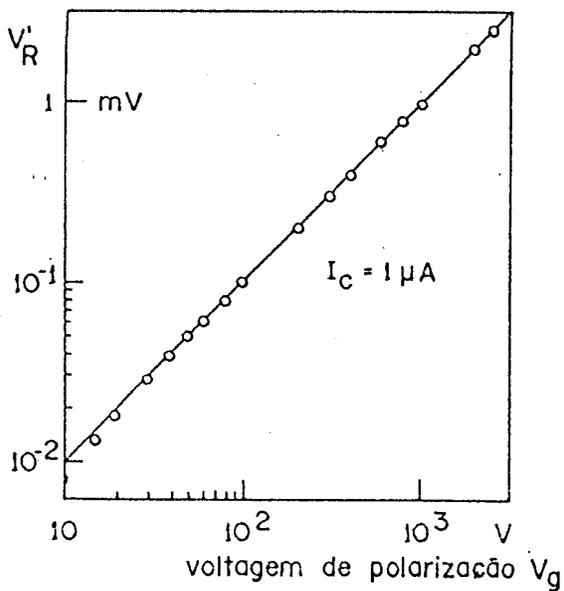


Fig. I-5 Características AC do sistema sem amostra. Linha cheia: sem descarga corona; linha tracejada; com descarga corona ( $i_c = 1\mu A$ ) Ref.(8)

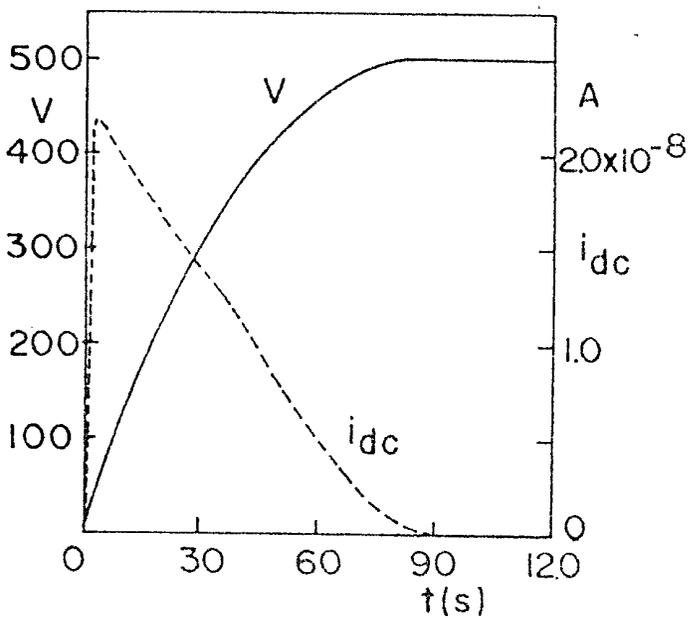


Fig. I-6. Curvas da corrente de carga  $i_{dc}$  e da tensão  $V$  em função do tempo. Amostra de Teflon PTFE de  $25\mu m$ ; corrente de corona,  $i_c = -1\mu A$ . Ref.(3)

## CAPÍTULO II

### MONTAGEM EXPERIMENTAL

#### 2.1- Descrição da montagem

O sistema construído segue em suas linhas gerais, o usado por Moreno<sup>(8,9)</sup>. Na figura (I-1) é mostrado um desenho em corte da construção, podendo-se ver que ele consiste de duas câmaras cilíndricas superpostas.

A câmara superior tem 21 cm de altura e 16 cm de diâmetro e no seu interior são montados a ponta de corona (P), o suporte da amostra (S) e a grade metálica (G) com 10 cm de diâmetro. A ponta de corona é de aço inoxidável e sua distância em relação à grade pode ser de até 8 cm. A grade é fixada na parede da câmara através de três isoladores de Teflon (H) e dos parafusos (PS), que permitem variar a distância dela em relação ao suporte da amostra. A proteção de forma toroidal (T) colocada sobre a grade tem como objetivo manter os íons gerados na região superior da grade, evitando o efeito da deposição das cargas em outras regiões do sistema. A parte inferior do suporte e a conexão elétrica do eletrodo de medida são protegidos contra a deposição de cargas pelo protetor (PO).

A câmara inferior contém o alto falante AF ao qual é rigidamente preso um tubo metálico (TM) que vibra mecanicamente o suporte da amostra na câmara superior, o tubo tem também a função de manter o suporte ligado ao sistema de sucção SU que prende a amostra na posição de medida.

As conexões elétricas para os instrumentos de medida são feitas através de conectores (UHF). A passagem (E) entre as câmaras permite a passagem do fio de conexão do eletrodo para o conec

tor na câmara inferior. Todas as partes desmontáveis do sistema são acomodados em anéis de borracha permitindo que a atmosfera interior das câmaras seja trocada por gases especiais. Neste trabalho apenas usamos como atmosfera o ar, pois o sistema de sucção é inadequado quando outros gases são usados.

O suporte de medida conforme é mostrado na figura (I-2) tem um diâmetro de 7.2 cm, tendo o eletrodo central uma área de 10.7 cm<sup>2</sup>. O anel de guarda tem a função de evitar que correntes superficiais cheguem ao eletrodo de medida da corrente. A parte metalizada da amostra fica em contato com a superfície metálica do suporte que contém pequenos furos, diâmetro de 0.05cm dos quais é feita sucção por uma bomba de vácuo. Desta maneira o contato elétrico é garantido sem a necessidade de se usar tintas condutoras, cujos solventes podem atacar o polímero em estudo ou o seu contato metálico.

A grade metálica tem a mesma construção descrita por Moreno<sup>(8)</sup>. Ela consiste de duas telas metálicas superpostas, sendo a inferior plana e a superior de forma abobadada. Com essa geometria obtem-se uma lente eletrostática que uniformiza a deposição dos íons sobre a amostra. A grade é construída com fios de latão com 0.03cm de diâmetro e o espaçamento entre os fios é de 0.17cm.

A temperatura da amostra pode ser controlada usando-se um termostato de Hoesppler, que faz circular água no tubo de cobre (TU), enrolado em torno da parte externa da câmara superior. Esse sistema pode manter a temperatura constante até um valor da ordem de 70°C e com variações menores que 0.1°C. A temperatura é medida por um termopar elétrico preso no anel de guarda do suporte da amostra.

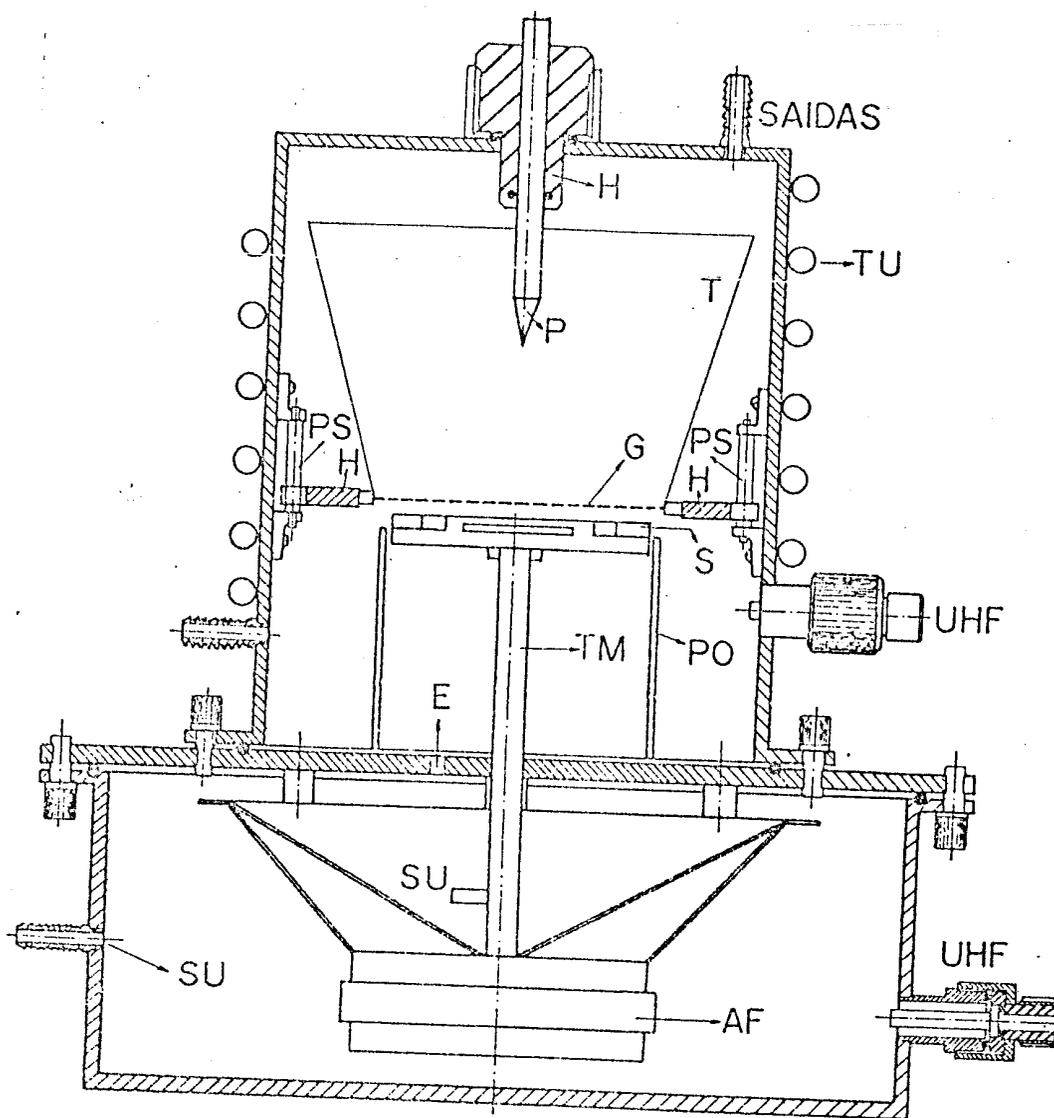


Fig.II.1 - Desenho da montagem experimental. S - suporte da amostra, P - ponta de corona, G - grade metálica especial, H - isoladores elétricos de Teflon, PS - parafusos de fixação da grade, T - proteção teroidal, PO - protetor do suporte de medidas, AF - alto falante, TM - tubo metálico para fixar o suporte da amostra, SU - conexões para sucção, UHF - conectores elétricos, E - passagem entre as câmaras, TU - tubos para circulação de água.

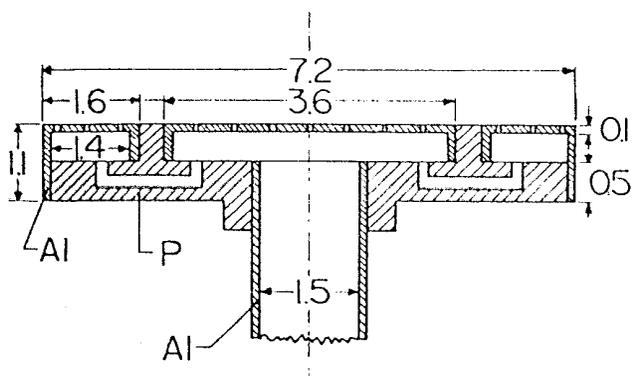


Fig.II-2 - Desenho em corte do suporte de medida. Al - Alumínio e P - Lucite. As dimensões são dadas em centímetros.

## 2.2- Características do sistema sem controle de corrente

As dificuldades de operação do sistema com a grade ligada à terra foram discutidas no capítulo anterior. A outra possibilidade de operação do sistema é manter a grade polarizada, podendo-se usar o eletrômetro de medida da corrente ligado à terra. Eletrostaticamente este circuito é equivalente ao anterior. O sinal alternado medido pelo Lock-in é linearmente dependente da tensão de polarização e obtem-se o campo elétrico entre a grade-amostra para a deposição dos íons.

Na figura (I-3) são mostradas as características da corrente que chega à placa de medida quando a montagem é usada com a grade polarizada. Pode-se ver que para um potencial de corona fixo, a corrente para baixas tensões é crescente enquanto que para altas tensões é decrescente. Essa característica não é desejável, pois torna-se difícil controlar a deposição.

A solução encontrada para o problema é de manter constante a corrente que escoar da grade para terra. Esta condição ocorre na montagem de Moreno com a grade ligada à terra, conforme é mostrado na figura (I-4).

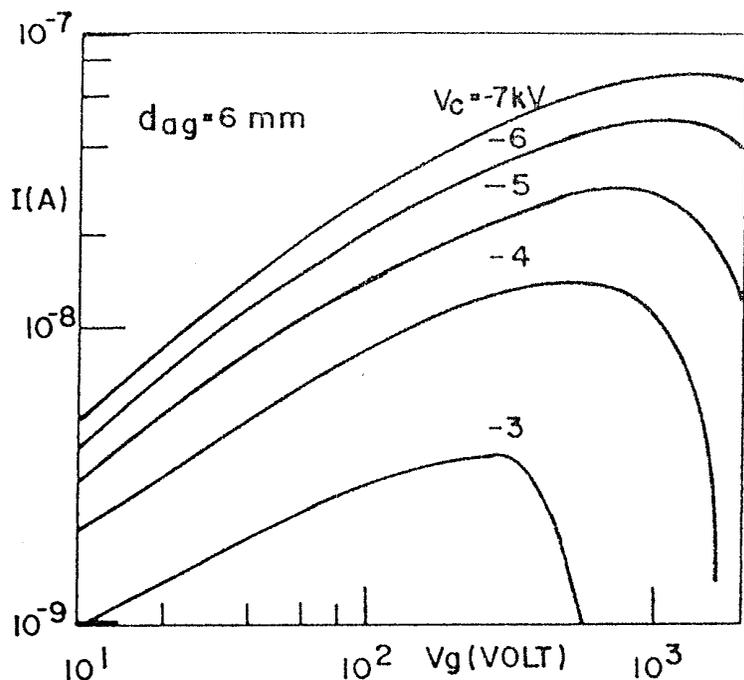


Fig. II-3 - Corrente que chega ao suporte de medida em função da tensão de grade  $V_g$ , tendo como parâmetros fixos a voltagem de corona  $V_c$  e a distância  $d_{ag} = 6$  mm entre grade e a amostra.

### 2.3- Corrente de grade controlada

Ainda com referência à figura (II-3) pode-se ver que à medida que a voltagem da grade é aumentada a corrente de carga tende a diminuir a partir de uma determinada tensão de grade. Este comportamento é explicado pelo fato de que a diferença de potencial entre a ponta de corona e a grade diminui a medida que se aumenta a tensão da grade, diminuindo assim a corrente de corona. Mantendo a corrente de grade independente da tensão de grade pode-se obter uma característica da corrente de carga semelhante a fornecida pela montagem de Moreno. O controle de grade é feita compensando o potencial de corona a cada mudança da tensão de grade. Eletronicamente a corrente de grade é mantida constante pelo circuito mostrado na figura (I-4). A fonte de alta tensão  $V_c$  de corona é operada no modo de corrente constante realimentada pela corrente da grade. A realimentação é feita através da fonte de polarização  $V_g$ , cujos terminais devem ser isolados em relação à terra. Esta condição é facilmente obedecida usando-se a fonte de tensão HP modelo 6516A. Com esta montagem a fonte  $V_c$  (Monroe modelo

Coronatron) compensa qualquer variação da corrente de grade mantendo-a sempre constante independente de qualquer mudança dos parâmetros do circuito.

O circuito de medida da corrente de carga e da voltagem alternada é similar ao usado por Moreno<sup>(8)</sup>. A corrente de carga é determinada pela medida da diferença de potencial que se estabelece sobre o resistor de  $10M\Omega$ . A função do resistor de  $700M\Omega$  é de não alterar a impedância do ramo DC quando é curto circuitado o voltímetro K. O sinal alternado que fornece potencial de superfície é medido pelo Lock-in LA, tendo como referência o oscilador OSC que vibra o alto falante na frequência de 300 Hz. A corrente e o potencial são monitorados por um registrador de dois canais R1 e R2.

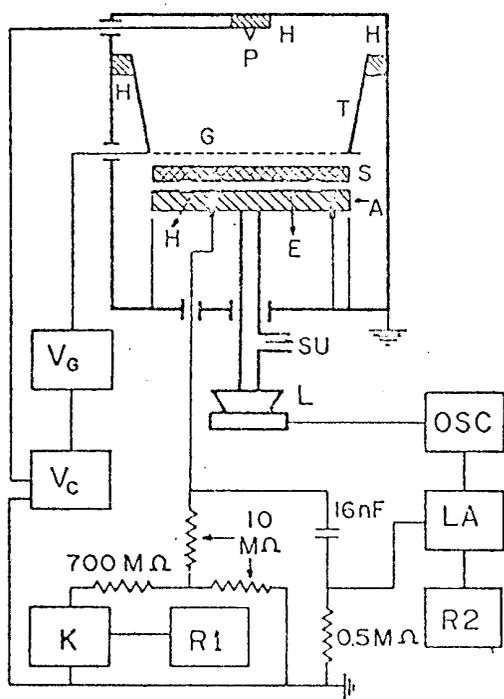


Fig.II-4. Sistema com corrente de grade controlada. E-eletrodo de medida, A anel de guarda, SU-sucção, P-ponta de corona, H-isolador elétrico, L-alto falante (vibrador), G-grade, T - proteção toroidal,  $V_g$ - fonte de polarização da grade,  $V_c$ -fonte de alta tensão para corona, OSC-oscilador, LA-amplificador Lock-in, R2-registrador do potencial de superfície, K-medidor de tensão, R1 registrador da corrente de carga.

Na figura (II-5) mostramos as características da corrente de carga em função da tensão de grade. Para todas as correntes de grade utilizadas verifica-se que a corrente de carga é proporcional a  $V_g^{0.54}$ , mostrando assim as mesmas características observadas com o sistema com a grade ligada à terra. Para uma mesma cor-

rente de grade observa-se que a corrente de carga é dependente da permeabilidade da grade aos ions e da distância entre a grade e a amostra.

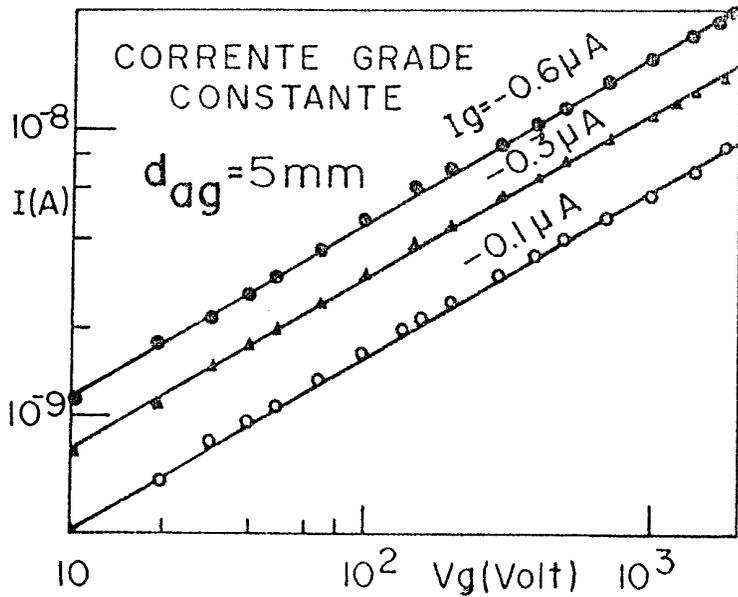


Fig.II-5. Corrente de carga  $I$  em função da tensão  $V_g$  da grade para o sistema com corrente de grade  $I_g$  constante. Distância da grade suporte  $d_{ag} = 5 \text{ mm}$ .

#### 2.4- Corrente de Carga Constante (corona gun)

A interpretação dos resultados experimentais obtidos na carga das amostras com a montagem é dificultada pelo fato de que a corrente que atravessa a amostra é função do tempo. Além disto a velocidade inicial de carga das amostras é dependente da voltagem de polarização da grade, o que dificulta o controle da deposição. Entretanto se a corrente de carga for mantida constante durante o processo, a velocidade de carga é dependente apenas da corrente de carga.

O controle da corrente de carga é obtido usando o mesmo princípio da montagem anterior. A variação da corrente de carga entre a grade e amostra é compensada pela variação da corrente de corona. O circuito elétrico esquemático do sistema é mostrado na figura (II-6). O sinal de referência para o controle da corrente é

a tensão DC que aparece sobre o circuito de medida, cujo valor é proporcional a corrente de carga. A fonte de tensão  $V_c$  de corona compensará qualquer variação da tensão DC de referência, o que significa manter a corrente de carga sempre constante. A função do seguidor de tensão F é apenas de casar a impedância do circuito de medida com a impedância do circuito de controle da fonte de tensão da corona.

No circuito mostrado na figura (II-6) obtém-se o controle de corrente no intervalo da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  A. Para valores menores o controle da corrente é oscilante pelo fato de que a corrente de corona é instável para valores pequenos do potencial aplicado na ponta. Uma solução possível para esse problema é a construção de uma grade com uma permeabilidade menor para os ions. As correntes maiores são limitadas pela máxima tensão que a fonte de corona pode fornecer.

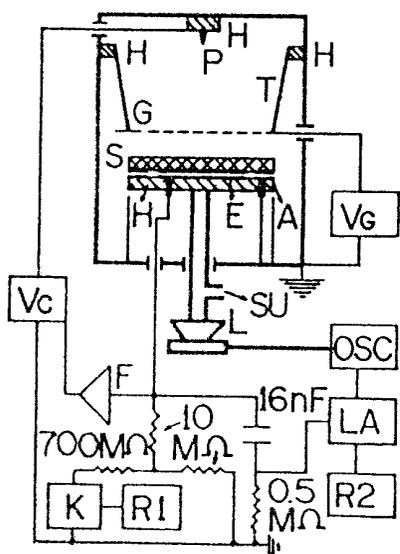


Fig.II-6. Sistema para carga com corrente constante.- E-eletrodo de medida A-anel da guarda, SU-sucção, P-ponta de corona, H-isolador elétrico, L-alto falante (vibrador), G-grade, T-proteção toroidal,  $V_g$ -fonte de polarização da grade,  $V_c$ -fonte de alta tensão para corona, OSC-oscilador, LA-amplificador Lock-in, R2-registrador do potencial de superfície, K-medidor de tensão, R1 registrador da corrente de carga, F - circuito seguidor de tensão (casador de impedância).

O tempo de resposta do circuito de controle pode ser visto na figura (II-7). A corrente inicialmente oscila em torno do valor pré-fixado e após aproximadamente 3 segundos ela entra em regime estacionário. Este tempo de resposta é muito pequeno comparado com o tempo de carga das amostras que é da ordem de pelo menos cinco minutos.

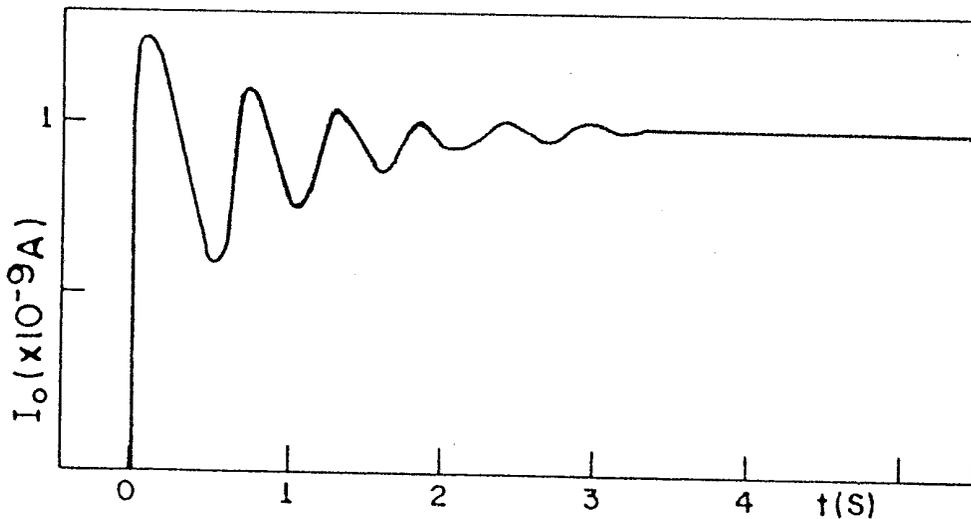


Fig.II-7. Oscilação inicial da corrente de carga quando a fonte de corona é ligada. Após 3 segundos de carga a corrente entra em regime estacionário.

## 2.5- Uniformidade da deposição de cargas

A distribuição de cargas sobre a amostra deve ser uniforme durante todo o processo de deposição dos ions. A uniformidade é conseguida usando-se a grade metálica de construção especial conforme já foi descrito.

A medida da distribuição das cargas é feita usando-se um voltímetro eletrostático Monroe modelo 244, cuja ponta de prova tem uma resolução da ordem de  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup> de área. Na figura (II-8) mostramos um desenho em perspectiva do sistema construído. A prova de medida PM do voltímetro é colocada sobre uma plataforma PL que pode ser deslocada em ambos os sentidos sobre a amostra, pela rosca sem fim R. A rosca é acoplada a um motor M de baixa rotação cu

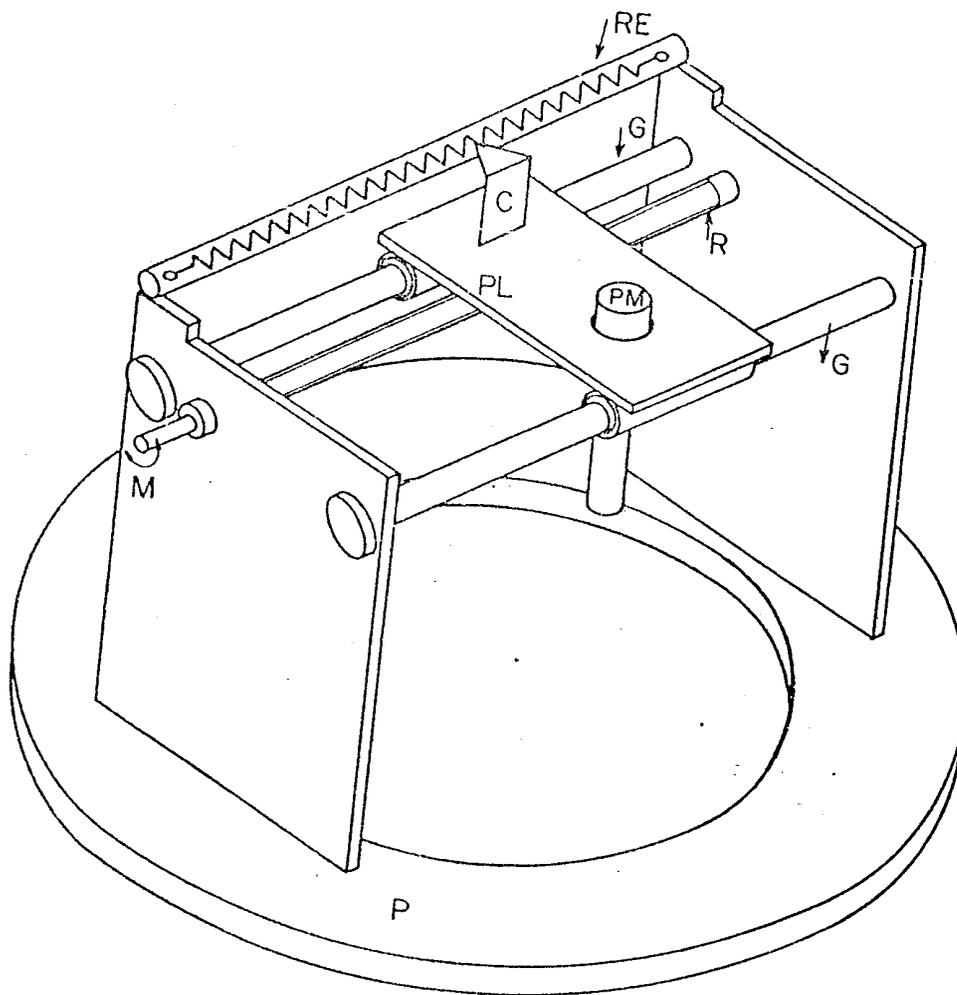


Fig. II.8 - Desenho em perspectiva da montagem para a medida da distribuição de cargas na amostra. P - plataforma de suporte, encaixável no sistema de medidas, (Fig.II.1); M - eixo para ligar a rosca sem fim R - ao motor; PL - plataforma de suporte da prova de medida Monroe PM. G - guias para o movimento da plataforma PL; RE - reostato ao qual é aplicado uma tensão DC; C - cursor do reostato que determina a posição da prova PM em relação a amostra.

jo sentido de rotação pode ser invertido. A posição da prova em relação à amostra é determinada pelo cursor do reostato RE que é movido pela plataforma da prova. Nos terminais externos do reostato aplica-se uma tensão DC. A amostra pode ser varrida pela prova ao longo de um dos seus diâmetros. Toda a montagem pode ser girada em relação à amostra para que se possa medir as distribuições em várias direções. A curva de distribuição das cargas é obtida diretamente num registrador X-Y sendo que num canal regista-se a tensão do cursor do reostato, isto é a posição da prova e no outro canal o potencial de superfície da amostra dado pelo voltímetro eletrostático.

Para uma amostra de Teflon carregada negativamente é conhecido que as cargas permanecem muito próximas da superfície da amostra e não penetram no volume. Este fato permite a medida das distribuições de carga que podem ser consideradas constante no tempo. Na figura (II-9) mostramos as distribuições de carga de uma amostra carregada até -1kV e com uma corrente de  $-10^{-9}$ A. Para acompanhar-se a evolução da distribuição durante o processo de carga o procedimento feito foi o de carregar a amostra até um determinado potencial, interromper o processo, medir a distribuição em várias direções e após isto se iniciar a carga até outro valor do potencial. Pode-se ver da figura (II-9) que o potencial cresce de forma regular. Apesar da distribuição não ser perfeitamente uniforme verifica-se que o valor medido pelo sistema normal corresponde ao valor médio medido pela prova Monroe.

Uma das principais dificuldades do sistema de medidas é obtenção de distribuições uniformes durante o processo de carga da amostra. Verificou-se que a uniformidade depende dos vários parâmetros do sistema como a distância da ponta de corona à grade, distância entre a grade e a amostra e a corrente de carga usada. Essa dependência é extremamente desagradável obrigando -

nos a estudar a distribuição de carga cada vez que um dos parâmetros é alterado. Efeitos similares de não uniformidade são observados em amostras carregadas em circuito aberto por um feixe de elétrons. Para as amostras que são carregadas até  $\pm 3\text{KV}$ , a ponta de coroa é colocada a uma distância de 5cm de grade e a separação da grade - amostra é de 0.8cm.

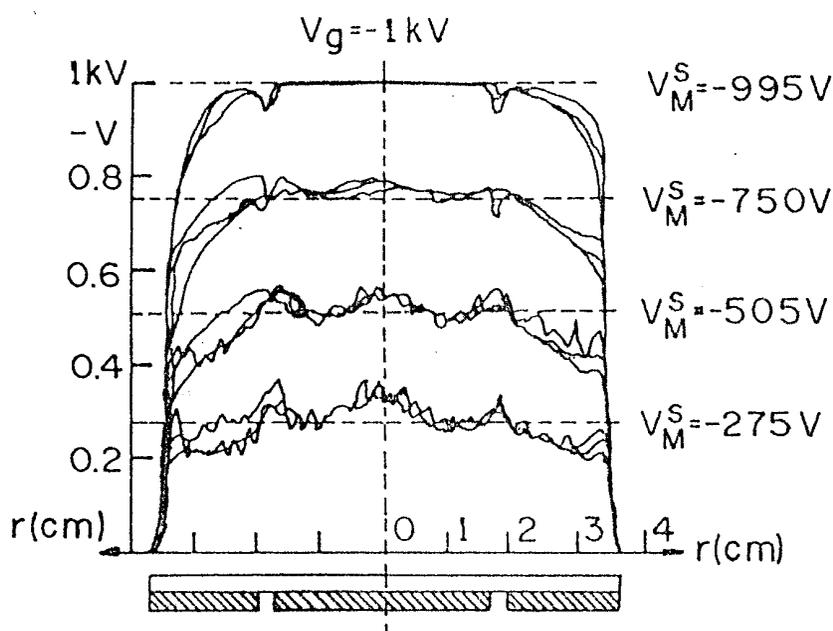


Fig.9 - Distribuição das cargas na amostra, em três diferentes direções, durante o processo de deposição dos ions.  $V_M^S$  é o valor medido pelo Lock-in do sistema de medidas. Corrente de carga  $I_0 = 10^{-9}\text{A}$ ; distância grade-amostra 0.6cm; distância ponta grade 5,5 cm.

### 2.6- Correções da medida do potencial devido à carga espacial

Na dedução da relação da voltagem medida pelo Lock-in com o potencial de superfície da amostra, foi assumido no capítulo I que não existe nenhuma carga espacial entre a amostra e a grade. Entretanto essa hipótese é válida apenas após o processo de carga da amostra. Durante a carga, a corrente elétrica estabelecida entre a grade e a amostra dá origem a uma carga espacial nessa região. Esta carga espacial pode, em alguns casos, con

tribuir de maneira apreciável para o potencial medido, introduzindo um erro no valor do potencial de superfície.

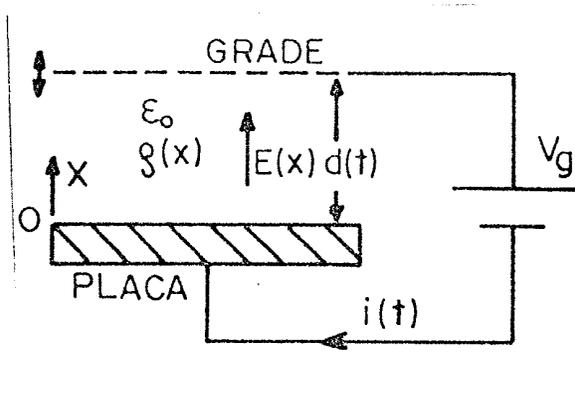


Fig. II-10 - Figura esquemática do circuito de medida.  $E(x)$  é o campo elétrico;  $\rho(x)$  a carga espacial ;  $V_g$  a tensão aplicada;  $\epsilon_0$  a constante dielétrica do ar;  $i(t)$  a corrente elétrica;  $d(t) = d_0 + \delta \sin \omega t$  a distância entre a grade-amostra.

Para mostrar teoricamente o efeito da correção é analisado o caso mais simples em que a amostra é substituída por uma placa metálica. Por conveniência supõe-se que ao invés da placa vibrar, como acontece no sistema de medida, é a grade que vibra. A carga espacial entre a grade e a placa metálica é admitida ser estacionária no tempo. Na figura (II-10) é mostrado a montagem esquemática do circuito de medida e definidos os símbolos usados no cálculo. Note-se que, coerentemente o sentido positivo escolhido para a coordenada posição, o campo elétrico e a corrente positiva tem o sentido indicado na figura, embora, acabem por ser de sentido oposto, eventualmente.

Integrando a equação de Poisson tem-se que:

$$E(x) = E(0) + \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^x \rho(x) dx \quad (\text{II-1})$$

onde  $E(0)$  é o campo elétrico na placa metálica. Integrando-se a equação (II-1) pode-se escrever que o campo  $E(0)$  é dado por:

$$E(0) = - \frac{V_g}{d(t)} - \frac{1}{\epsilon_0 d(t)} \int_0^{d(t)} dx' \int_0^{x'} \rho(x) dx \quad (\text{II-2})$$

Visto que a distância entre a grade e a amostra é dada por  $d(t) = d_0 + \delta \sin \omega t$ , na aproximação em que  $d_0 \gg \delta$ , encontra-se:

$$E(0) = - \frac{1}{d_0} (1 - \frac{\delta}{d_0} \sin \omega t) \left[ V_g + \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{d(t)} dx' \int_0^{x'} \rho(x) dx \right] \quad (\text{II-3})$$

A grandeza que interessa para este cálculo é a corrente  $i(t)$  que circula pelo circuito, uma vez que ela dará o sinal mensurável. Ela pode ser calculada pela variação da carga  $Q = \sigma A$  na placa metálica, onde  $A$  é a área da placa e  $\sigma$  a densidade de carga. Usando que o campo  $E(0) = \sigma/\epsilon_0$  tem-se:

$$i = A \frac{d\sigma}{dt} = A\epsilon_0 \frac{dE(0)}{dt} \quad (\text{II-4})$$

Tomando a derivada do campo  $E(0)$ , dado pela expressão (II-3), e desprezando termos de segunda ordem em  $\delta$  encontra-se que

$$i(t) = \frac{A\epsilon_0 \delta \omega \cos \omega t}{d_0} \left[ \frac{V_g}{d_0} + \frac{1}{\epsilon_0 d_0} \int_0^{d(t)} dx' \int_0^{x'} \rho(x) dx - \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{d(t)} \rho(x) dx \right] \quad (\text{II-5})$$

Deste resultado vê-se que a presença da carga espacial contribue na medida do sinal pelo Lock-In com os dois últimos termos da expressão (II-5). Quando  $\rho(x) = 0$  vê-se que o sinal alternado será proporcional apenas ao potencial aplicado na grade, como foi mostrado anteriormente no capítulo I.

A relação (II-5) pode ser colocada numa forma mais interessante relacionando o lado direito daquela relação com o campo  $E(d)$  na grade. Este é calculado fazendo-se  $x = d$  na expressão (II-1), onde  $E(0)$  é dado por (II-2). Portanto tem-se:

$$E(d) = - \frac{V_g}{d(t)} - \frac{1}{\epsilon_0 d(t)} \int_0^{d(t)} dx' \int_0^{x'} \rho(x) dx + \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{d(t)} \rho(x) dx \quad (\text{II-6})$$

Então a corrente  $i(t)$  dada por (II-5) pode ser escrita como:

$$i(t) = - \frac{A \epsilon_0 \delta \omega}{d_0} E(d) \cos \omega t \quad (\text{II-7})$$

Esta seria a componente indutiva da corrente no circuito de medição do Lock-In, na hipótese de que a inércia da carga espacial fosse suficientemente grande, para impedir que a mesma se adaptasse a posição instantânea da grade. Além disso é possível que durante o seu movimento a grade colete alguma carga, de maneira que não estamos seguros da aplicabilidade desta relação.

De qualquer maneira vê-se dele que em geral deve se esperar uma diminuição no sinal devido à carga espacial pois a presença de espacial tende a diminuir  $|E_d|$ . No limite de corrente limitada por carga espacial<sup>(27)</sup> teríamos mesmo, sinal nulo, pois  $|E_d| = 0$ .

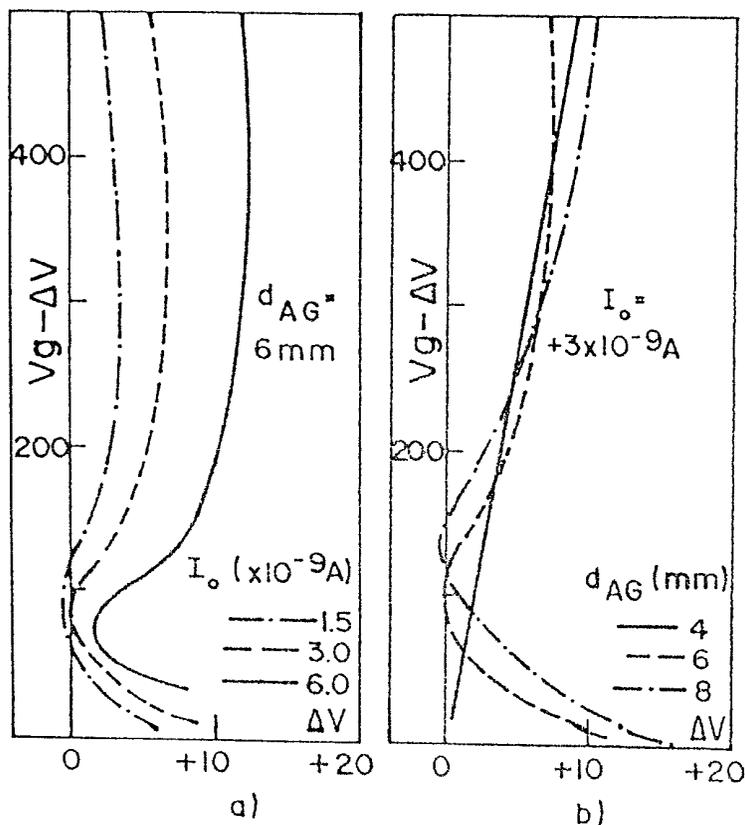


Fig.II-11 - Curvas de correção devido a presença de carga espacial entre a amostra e a grade. a) Correções em função da corrente de carga, para um valor fixo de  $d_{AG}$  (distância grade-amostra). b) Correções em função de  $d_{AG}$  para uma corrente de carga fixa.

Nas medidas experimentais observa-se que as correções na medida do potencial dependem de vários parâmetros do sistema como a distância entre grade-amostra, umidade na câmara, corrente de carga usada e da polaridade da corona. Na medida das correções, primeiro é feito a leitura do sinal devido a  $V_g$  sem corona aplicando-se em seguida a corrente de corona para se observar a variação do sinal devido à carga espacial. Na figura (II-11) mostramos as variações  $\Delta V$  do sinal em função do potencial medido pelo Lock-In  $V_g - \Delta V$  para o caso de descarga corona positiva. É convencionalizado que a variação  $\Delta V$  positiva corresponde a um decréscimo do sinal alternado em relação ao sinal esperado. Para determinar o potencial verdadeiro da amostra toma-se o valor medido pelo Lock-In, que é  $V_g - \Delta V$ , adiciona-se o valor da variação  $\Delta V$  dada pela figura (II-11).

Na figura (II-11.a) é mostrada a dependência das correções em função da corrente de carga, para uma distância entre grade-amostra fixa. As correções estão em geral na direção prevista pela Eq.II-7 e são maiores quanto maior for a corrente de carga usada. Pode-se ver que para altos potenciais de grade as correções são percentualmente desprezíveis. Na figura (II-11.b) tem-se as correções em função da distância grade-amostra, para uma corrente de carga fixa. Para distâncias pequenas as correções são menores e essencialmente diferentes das obtidas com distâncias da grade maiores. As curvas de correções para corona negativa são omitidas por serem similares às curvas com corona positiva.

O efeito de carga espacial nas medidas e seus mecanismos de estabelecimento estão sendo investigados como um trabalho independente desta tese.

## 2.7- Método de carga com um pulso de corona

Como há muito interesse em estudar os decaimentos do potencial em amostras carregadas com uma descarga corona rápida (pulso de corona), procuramos adaptar a montagem para a realização de descargas corona de alta intensidade, para com isso obter a carga das amostras em um tempo curto.

No sistema por nós usado, a carga com um pulso de corona é feita sem o controle de corrente descrito anteriormente. Para obtê-la aplica-se na ponta de corona uma tensão da ordem de 15 kV. Com essa voltagem de corona é possível carregar as amostras até o potencial de  $\pm 3$  kV, num intervalo de tempo da ordem de 30 segundos, correspondendo a uma corrente de carga média da ordem de  $10^{-7}$  A.

## 2.8- Ruidos nas medidas

Durante as medidas de carga da amostra observa-se o aparecimento de pulsos no registro da curva do potencial. A origem desses pulsos está na amostra, pois quando ela é retirada, eles não são observados.

O estudo desses pulsos será o objetivo do capítulo (VIII). Pode ser verificado que embora numerosos os pulsos não causam perda de carga<sup>(28)</sup> (e de voltagem, conseqüentemente) apreciável. A frequência do ruído depende da amostra em estudo e as curvas apresentadas neste trabalho, delas já se subtraiu o ruído, sendo portanto, curvas médias.

## 2.9- Preparação das amostras

Os polímeros usados neste trabalho foram Teflon FEP, Te-

flon PTFE , PVDF e Mylar.

A estrutura e composição química desses materiais é encontrada no livro Electrets<sup>(1)</sup>.

As amostras normalmente usadas nas medidas tem apenas uma das suas faces metalizadas. O lado metalizado contém o eletrodo central de medida e o anel de guarda com as dimensões dadas no ítem 2.

As folhas dos polímeros as vezes já são vendidos com uma das suas faces metalizadas com alumínio. Neste caso a retirada do metal para separar o anel de guarda do eletrodo central é feita raspando-se suavemente a região desejada. Caso contrário, a metalização é feita pela evaporação em vácuo de metais como alumínio, ouro ou índio. O filamento é inicialmente pré-aquecido numa posição longe da amostra. Após isto o filme é colocado na posição para receber a evaporação. Entre o filamento e o filme coloca-se uma grade metálica polarizada positivamente para evitar a deposição de ions positivos gerados pelo filamento aquecido<sup>(29)</sup>.

### CAPÍTULO III

#### RELAÇÕES GERAIS APLICÁVEIS AO MÉTO DO DE CARGA COM CORRENTE CONSTANTE

##### 3.1- Introdução

No método de corona por nós empregado, a corrente de carga  $I(t)$  da amostra é constante. Nestas condições a análise da curva experimental do potencial de superfície versus tempo é facilitada, permitindo ela inferência, dentro de hipóteses bem gerais, sobre o movimento de carga no interior da amostra. As relações obtidas a seguir são baseadas nas equações de Poisson e da continuidade da corrente, sendo portanto independente de qualquer modelo. Essas relações serão usadas nos próximos capítulos, a medida que forem necessárias, para a análise dos resultados experimentais obtidos nas medidas.

##### 3.2- Determinação da corrente de condução média

A partir das equações de Poisson e da continuidade da corrente pode-se mostrar que a corrente total através de uma amostra de área  $A$  e espessura  $L$ , pode ser escrita<sup>(30)</sup> como:

$$I(t) = I_c(x,t) + \epsilon A \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (\text{III-1})$$

onde  $I_c(x,t)$  é a corrente de condução,  $E(x,t)$  o campo elétrico e  $\epsilon$  a constante dielétrica. Supõe-se também que o campo elétrico e a polarização dielétrica estejam em fase.

Usando que a diferença de potencial entre o eletrodo trasseiro e a superfície da amostra é dado por:

$$V(t) = \int_0^L E(x,t) dx \quad (\text{III-2})$$

e integrando a equação (III-1) sobre  $x$  com a corrente  $I(t) = I_0$  tem-se que:

$$I_0 = \frac{1}{L} \int_0^L I_c(x,t) dx + \frac{CdV(t)}{dt} \quad (\text{III-3})$$

onde  $C = A\epsilon/L$  é a capacitância da amostra. O primeiro termo da direita da expressão (III-3) é a corrente de condução média, que será representada por:

$$\bar{I}_c(t) = \frac{1}{L} \int_0^L I_c(x,t) dx \quad (\text{III-4})$$

Ela pode ser determinada<sup>(31)</sup> experimentalmente pela expressão a - baixo, a partir dos valores de  $I_0$ ,  $C$  e  $dV(t)/dt$

$$\bar{I}_c(t) = I_0 - \frac{CdV(t)}{dt} \quad (\text{III-5})$$

### 3.3- Determinação da capacitância da amostra

Quando a corrente de condução  $I_c(x,t)$  for nula, temos pela equação (III-3)

$$I_0 = CdV(t)/dt \quad (\text{III-6})$$

Neste caso  $dV(t)/dt$  é constante durante o processo de carga. Portanto  $C$  é facilmente determinada pela equação (III-6).

No caso de haver corrente de condução, a capacitância da amostra pode ainda ser determinada pela derivada inicial  $dV(t=0)/dt$ , pois:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \bar{I}_c(t) = \lim_{t \rightarrow 0} (1/L) \int_0^L I_c(x, t) dx = 0 \quad (\text{III-7})$$

Um procedimento mais geral para a determinação da capacidade pode ser feito pelo seguinte método. A integração da equação (III-3) no tempo fornece:

$$V'(t) = V(t)/t = \frac{I_0}{C} + \frac{1}{tC} \int_0^t \bar{I}_c(t) dt \quad (\text{III-8})$$

Tomando-se o limite para  $t \rightarrow 0$ , o segundo termo tende a zero, portanto:

$$\frac{I_0}{C} = \lim_{t \rightarrow 0} V'(t) = \lim_{t \rightarrow 0} V(t)/t \quad (\text{III-9})$$

Este resultado mostra que a partir da curva  $V(t)/t$ , a capacitância da amostra é determinada pela extrapolação da curva para o tempo zero, conforme é mostrado na figura (III-1).

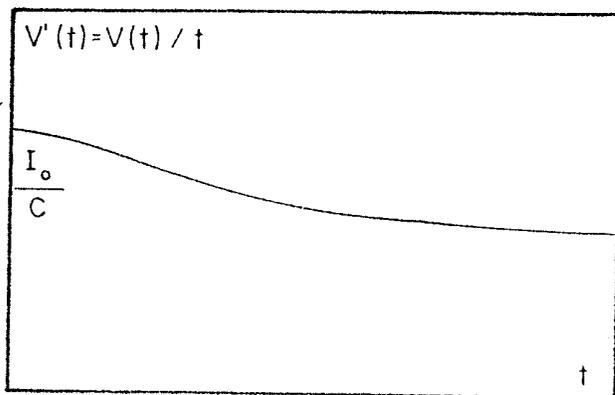


Fig. III-1 - Figura esquemática mostrando a determinação da capacitância  $C$  da amostra por extrapolação da curva  $V(t)/t$ .  $I_0$  é a corrente de carga.

### 3.4- Determinação do centróide das cargas

O centróide das cargas fornece a posição média da distribuição de cargas na amostra. É definido<sup>(32)</sup> por:

$$r(t) = \frac{\int_0^L x \rho(x,t) dx}{\int_0^L \rho(x,t) dx} \quad (\text{III-10})$$

onde  $\rho(x,t)$  é a densidade de cargas no dielétrico.

A sua determinação pode ser feita pelo método do pulso térmico de Collins<sup>(33)</sup> ou pelo método do pulso de pressão<sup>(34)</sup> sobre a amostra. No nosso caso de corrente constante o centróide é determinado diretamente da medida do potencial de superfície da amostra<sup>(31)</sup>.

Para o cálculo do centróide toma-se como referência a superfície da amostra. Por integração da equação abaixo:

$$\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = - E(x,t) \quad (\text{III-11})$$

e com o uso da equação de Poisson, temos que:

$$V(t) = \frac{1}{\epsilon} \int_0^L (L-x) \rho(x,t) dx \quad (\text{III-12})$$

Quando não há perda de cargas pelo eletrodo traseiro, isto é, para tempos menores que o tempo de trânsito  $t_r$ , pode-se escrever que:

$$\int_0^L \rho(x,t) dx = \frac{1}{A} \int_0^t I_0 dt = \frac{I_0 t}{A} \quad (\text{III-13})$$

A substituição das equações (III-12) e (III-13) na equação (III-10) fornece:

$$\frac{r(t)}{L} = 1 - \frac{CV(t)}{I_0 t}, \quad t \leq t_r \quad (\text{III-14})$$

A partir de  $C$ ,  $I_0$ ,  $V(t)$  e  $t$  pode-se determinar a evolução do centróide de cargas em função do tempo. Embora o lado direito da equação (III-14) forneça o centróide somente para tempos menores que o tempo de trânsito  $t_r$ , definiremos a equação (III-14) como dando o centróide, em geral. Isto é necessário fazer-se porque  $t_r$  é desconhecido, ou melhor quer se determinar  $r(t)$   $x$   $t$ . Como será visto daqui a pouco, essa determinação é, em princípio, possível. No caso em que as cargas depositadas são localizadas na superfície da amostra, temos com ajuda da equação (III-6) que  $r(t)/L = 1$ .

### 3.5- Determinação do tempo de trânsito dos portadores

A corrente de condução média  $\bar{I}_c(t)$  é uma função contínua no tempo, mesmo no instante  $t_r$  (tempo de trânsito), quando a frente de portadores toca o eletrodo oposto. Este fato implica, pela equação (III-3), que tanto o potencial de superfície como a sua derivada no instante  $t_r$  são também funções contínuas no tempo. Entretanto  $d\bar{I}_c(t_r)/dt$  não é uma função contínua<sup>(31)</sup>, conforme é mostrado a seguir.

Se a posição da frente de cargas é  $x_f(t)$  podemos escrever a partir da definição de  $\bar{I}_c(t)$  que:

$$\begin{aligned} \bar{I}_c(t_r^-) &= \frac{1}{L} \int_0^{x_f} I_c(x, t) dx \\ \bar{I}_c(t_r^+) &= \frac{1}{L} \int_0^L I_c(x, t) dx \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

onde  $t_r^-$  e  $t_r^+$  correspondem aos instantes imediatamente anteriores

e posteriores a chegada dos portadores no eletrodo traseiro.

As derivadas de  $I_c(t)$  em relação ao tempo podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \dot{\bar{I}}_c(t_r^-) &= \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\partial I_c(x,t)}{\partial t} dx + \frac{1}{L} I_c(L,t) \dot{x}_f(t_r^-) \\ \dot{\bar{I}}_c(t_r^+) &= \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\partial I_c(x,t)}{\partial t} dx \end{aligned} \quad (\text{III-16})$$

Portanto a descontinuidade no instante  $t_r$  é:

$$\Delta \dot{\bar{I}}_c(t_r) = \dot{\bar{I}}_c(t_r^+) - \dot{\bar{I}}_c(t_r^-) = - \frac{1}{L} I_c(L,t) \dot{x}_f(t_r) \quad (\text{III-17})$$

Diferenciando duas vezes a expressão que dá o centróide, (III-14), usando-se a equação (III-5) e o fato de que  $V(t)$  e  $dV(t)/dt$  são funções contínuas em  $t_r$ , temos:

$$\frac{\Delta \ddot{r}(t_r)}{L} = - \frac{C}{I_0 t_r} \Delta \ddot{V}(t_r) = \frac{\Delta \dot{\bar{I}}_c(t_r)}{I_0 t_r} \quad (\text{III-18})$$

Portanto a descontinuidade de  $\dot{\bar{I}}_c(t_r)$  implica que a segunda derivada da evolução do centróide é também descontínua.

A determinação do tempo de trânsito é feita usando-se o resultado da expressão (III-18). Se a subida do potencial for sublinear, a curva de  $r(t)$  poderá apresentar algo semelhante a um ponto de inflexão em  $t = t_r$ , pois a segunda derivada de  $r(t)$  é descontínua neste ponto. É possível, porém que devido a redução do número de portadores livres devido ao aprapamento, a descontinuidade acima mencionada seja de difícil detecção, tanto mais que as derivadas devem ser obtidas graficamente.

3.6- Relação entre os valores de  $dV(t)/dt$  no final da carga e no início do decaimento

Se a corona for desligada no instante  $t_d$ , pode-se determinar a partir da curva experimental as derivadas do potencial  $dV_s(t_d)/dt$  no final do processo de carga e  $dV_d(t_d)/dt$  no início do decaimento, conforme é mostrado esquematicamente na figura (III-2).

A relação teórica entre as duas derivadas pode ser determinada<sup>(35)</sup> considerando que a corrente média de condução nos instantes imediatamente antes e depois de  $t_d$  tem o mesmo valor. Portanto usando a equação (III-5) podemos escrever que:

$$I_o = \bar{I}_c(t_d) + \frac{CdV_s(t_d)}{dt} \tag{III-19}$$

$$0 = \bar{I}_c(t_d) + \frac{CdV_d(t_d)}{dt}$$

Subtraindo as duas equações temos

$$\frac{I_o}{C} = \frac{dV_s(t_d)}{dt} - \frac{dV_d(t_d)}{dt} \tag{III-20}$$

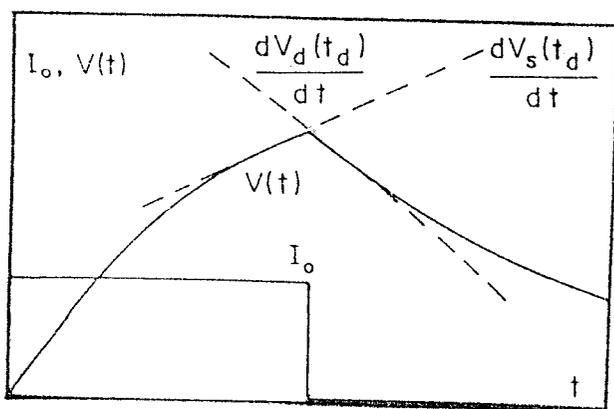


Fig. III-2 - Figura esquemática mostrando a determinação das derivadas  $\frac{dV_s}{dt}$  no final do processo de carga e  $\frac{dV_d}{dt}$  no início do decaimento.  $I_o$  é a curva da corrente de carga.

Usando o fato de que a derivada inicial da subida do potencial no instante  $t = 0$  é  $dV_i(t=0)/dt = I_0/C$  pode-se escrever ainda que:

$$C(dV_s(t_d)/dt - dV_d(t_d)/dt) = I_0 = C dV_i(t=0)/dt \quad (\text{III-21})$$

A relação (III-21) pode não ser aplicável em alguns casos. Por exemplo, se o tempo de trânsito tiver se tornando pequeno, também o deve ser a quantidade de carga livre dentro da amostra. Assim ao se desligar a corona, a corrente de condução desaparece num tempo pequeno na escala de medida empregada, sem gerar apreciável mudança no potencial. No próximo capítulo será mostrado que no caso de transporte dominado por armadilhas profundas e com mobilidade alta, a relação (III-21) será:

$$dV_s(t_d)/dt - dV_d(t_d)/dt = 0$$

## CAPÍTULO IV

### MODELOS TEÓRICOS

#### 4.1- Introdução

Os trabalhos teóricos sobre transporte de carga, publicados na literatura, referem-se apenas ao decaimento do potencial de superfície para amostras supostamente carregadas com um pulso de cargas. Nestes casos é admitido que no instante  $t=0$  todas as cargas são superficiais, sendo posteriormente injetadas no volume. Os modelos desenvolvidos para explicar resultados experimentais de decaimentos tem coberto um variado número de condições, das mais simples às mais complexas, de transporte do excesso de cargas depositadas na amostra. Abaixo citamos os principais casos analisados:

- a) transporte de cargas livres com injeção total<sup>(36)</sup> ou parcial<sup>(37)</sup> dos portadores depositados na superfície,
- b) transporte na presença de armadilhas profundas com injeção total<sup>(38,39)</sup> ou parcial<sup>(40,41)</sup>,
- c) com injeção de cargas superficiais dependente do tempo<sup>(42)</sup>,
- d) na presença de armadilhas profundas<sup>(42)</sup>, com liberação de portadores,
- e) transporte de cargas livres com mobilidade dependente do campo elétrico<sup>(44)</sup>.

Como a medida do potencial de superfície durante a carga da amostra é uma técnica recente, não existe na literatura modelos teóricos para a determinação da subida do potencial de superfície. No caso de carga com corrente constante, as equações básicas podem em alguns casos serem integradas analiticamente<sup>(45)</sup>. Os cálculos são mais difíceis para determinar  $V(t)$  na subida do que no decaimento após um pulso de carga.

É evidência experimental crescente que em muitos polímeros a superfície tem um papel importante, acumulando no início da carga e depois a liberando para o interior da amostra.

#### 4.2- Equações diferenciais

Para o caso de carga livre as equações que descrevem o problema são dadas por:

$$\epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) \quad (\text{IV.1})$$

$$J_0 = \mu \rho(x,t)E(x,t) + \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV.2})$$

$$\mu \frac{\partial (\rho(x,t)E(x,t))}{\partial x} = - \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV.3})$$

onde (IV.1) é a equação de Poisson, (IV.2) é a corrente total através da amostra e (IV.3) a equação da continuidade. Nestas equações  $E(x,t)$ ,  $\rho(x,t)$  representam respectivamente o campo elétrico e a densidade de carga livre na amostra;  $\epsilon$  é a constante dielétrica;  $\mu$  a mobilidade dos portadores;  $J_0$  a densidade da corrente de carga, que é constante no tempo.

O potencial de superfície  $V(t)$  é determinado pela condição de circuito aberto:

$$V(t) = \int_0^L E(x,t) dx \quad (\text{IV.4})$$

onde  $L$  é a espessura da amostra.

Integrando-se a equação (IV.2) em  $x$  e usando as equações (IV.1) e (IV.4) chega-se a uma equação diferencial para o potencial de superfície, dada por:

$$J_o L = \frac{\epsilon \mu}{2} \left[ E^2(L,t) - E^2(0,t) \right] + \epsilon \frac{dV(t)}{dt} \quad (IV.5)$$

onde  $E(L,t)$  e  $E(0,t)$  são respectivamente o campo elétrico no eletrodo traseiro e na superfície da amostra. Desde que se determine os seus valores em função do tempo, o potencial de superfície da amostra é determinado pela solução da equação diferencial (IV.5).

#### 4.3- Transporte de carga livre na presença de carga superficial $\sigma(t)$

Naturalmente que o processo superficial de carga tem sua própria dinâmica e portanto os seus parâmetros que, como dissemos antes, influenciam bastante o comportamento do potencial. No que segue evitaremos a definição mais exata dos processos superficiais, admitindo simplesmente que a densidade superficial de carga seja uma dada função do tempo,  $\sigma(t)$ .

O campo elétrico  $E(0,t)$  é determinado usando-se a lei de Gauss

$$E(0,t) = \sigma(t)/\epsilon$$

##### 4.3.1- Potencial até o tempo de trânsito $t_r$

Para que se possa integrar a equação (IV.5) precisa-se ainda determinar o campo  $E(L,t)$ . Desde que o tempo de carga seja menor que o tempo de trânsito dos portadores,  $E(L,t)$  é dado pela carga total depositada até um determinado instante. Portanto usando a lei de Gauss tem-se:

$$E(L,t) = J_o t / \epsilon \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (IV.7)$$

Substituindo os valores de  $E(0,t)$  e  $E(L,t)$  na equação (IV.5) temos a equação diferencial:

$$J_{0L} = \frac{\mu J_0^2 t^2}{2\epsilon} - \frac{\mu \sigma^2(t)}{2\epsilon} + \epsilon \frac{dV(t)}{dt} \quad (\text{IV.8})$$

Uma vez conhecida a dinâmica que define o acúmulo das cargas superficiais, o potencial de superfície até o tempo de trânsito pode ser determinado integrando-se a equação IV.8.

#### 4.3.2- Potencial para $t \gg t_r$

Para um tempo de carga maior que o trânsito  $t_r$  o campo  $E(0,t)$  continua a ser dado pela relação (IV.6), enquanto que  $E(L,t)$  já não é mais dado pela relação (IV.7). A sua determinação agora é mais elaborada e como será visto, não é possível escrever  $E(L,t)$  de forma explícita, mesmo que a dinâmica da carga superficial seja relativamente simples.

A derivada total do campo elétrico em relação ao tempo, que dá a variação do campo sobre um portador em movimento, é escrita como:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.9})$$

usando o conceito de linha de fluxo<sup>(46)</sup>, definida pela relação

$$dx/dt = \mu E \quad (\text{IV.10})$$

e as equações (IV.1) e (IV.2) encontra-se que:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = J_0/\epsilon \quad (\text{IV.11})$$



que integrada no tempo fornece:

$$E(x,t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon} + \frac{J_0}{\epsilon}(t-t_e) \quad (\text{IV.12})$$

onde  $t_e$  é o tempo de emissão de um portador ao longo de uma linha de fluxo.

Integrando a equação (IV.10) e usando (IV.12) temos que a posição de uma carga ao longo da linha de fluxo é dada por:

$$x(t) = \frac{\mu}{\epsilon} \int_{t_e}^t \sigma(t) dt + \frac{\mu J_0}{2\epsilon} (t-t_e)^2 \quad (\text{IV.13})$$

Para determinar  $E(L,t)$  a partir da equação (IV.12) é necessário fazer  $x(t)=L$  na expressão (IV.13) e com isso encontrar o valor do tempo de emissão  $t_e$ .

A obtenção do valor de  $t_e$  a partir de (IV.13), dificilmente pode ser feita de maneira analítica. Para mostrar isto é analisado o caso em que a injeção de portadores é proporcional a carga superficial  $\sigma(t)$  existente na amostra. Este processo é dado pela equação:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = J_0 - k\sigma(t) \quad (\text{IV.14})$$

onde  $k$  é o fator de injeção de portadores. Portanto a carga superficial em função do tempo é dada por:

$$\sigma(t) = \frac{J_0}{k}(1 - e^{-kt}) \quad (\text{IV.15})$$

Substituindo  $\sigma(t)$  na equação (IV.13) com  $x(t)=L$  e integrando, chega-se a equação transcendental para  $t_e$  dada abaixo, que só pode ser resolvida numericamente.

$$\frac{2Lk^2 \epsilon}{\mu J_0} = 2k(t-t_e) + k^2(t-t_e)^2 + 2(e^{-kt} - e^{-kt_e}) \quad (\text{IV.16})$$

Da análise feita podemos ver que a evolução do potencial de superfície durante a carga só pode ser determinada analiticamente para o intervalo de tempo menor que o tempo de trânsito dos portadores. Deve-se lembrar ainda que o modelo de carga livre com cargas superficiais é um dos modelos mais simples que podemos analisar. Se for considerada a existência de armadilhas no material os cálculos são ainda mais difíceis.

#### 4.4- Modelo para carga superficial

Em alguns materiais, como o Teflon FEP carregado em baixos potenciais com corona negativa, as cargas depositadas não são injetadas no volume<sup>(8)</sup> da amostra. Neste tipo de material tem-se apenas uma distribuição superficial de cargas na amostra.

A evolução do potencial de superfície é determinada usando o fato de que a corrente de condução através da amostra é nula. Integrando-se a equação da corrente (III-5), com  $\bar{I}_c(t) = 0$ , temos:

$$V(t) = \frac{I_0}{C} t \quad (\text{IV.17})$$

onde C é a capacitância da amostra. A expressão (IV.17) mostra que a subida do potencial neste caso é linear no tempo. Este resultado também pode ser obtido a partir da equação (IV.5) com a condição  $E(L,t) = E(0,t)$ , o que corresponde por sua vez a condição da existência de cargas superficiais apenas.

#### 4.5- Modelo de carga livre

A seguir é determinada a evolução do potencial de super-

fície para o caso de carga livre, onde não será considerada a existência de carga superficial, isto é, injeção total das cargas depositadas. Como é mostrado a seguir, o problema tem solução analítica.

#### 4.5.1- Cálculo do potencial até o tempo de trânsito

Por simplicidade de notação são usadas as unidades reduzidas definidas abaixo:

$$\begin{aligned}
 x' &= Lx \\
 V'(t') &= L \sqrt{\frac{J_0 L}{\mu \epsilon}} V(t) & \rho'(x', t') &= \sqrt{\frac{J_0 \epsilon'}{\mu L}} \rho(x, t) \\
 E'(x', t') &= \sqrt{\frac{J_0 L}{\mu \epsilon}} E(x, t) & t' &= \sqrt{\frac{L \epsilon}{J_0 \mu}} t
 \end{aligned}
 \tag{IV.18}$$

onde as variáveis com índice linha representam as unidades reais.  $\rho(x, t)$  é a densidade de carga livre na amostra.

Portanto as equações que descrevem o problema, em unidades reduzidas são:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} &= \rho(x, t) \\
 1 &= \rho(x, t) E(x, t) + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \\
 \frac{\partial [\rho(x, t) E(x, t)]}{\partial x} &= - \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}
 \end{aligned}
 \tag{IV.19}$$

$$\frac{dx}{dt} = E(x, t)$$

A equação diferencial que fornece o potencial é a (IV.5), que é reescrita como:

$$\frac{dV}{dt} + \frac{E^2(1,t)}{2} = 1 \quad (\text{IV.20})$$

onde já foi usado  $E(0,t)=0$  pois não há carga superficial. O campo elétrico  $E(1,t)$  até o tempo de trânsito  $t_r$  é dado por (IV.7), ou seja:

$$E(1,t) = t \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (\text{IV.21})$$

Integrando a equação diferencial (IV.20) temos o potencial até o tempo de trânsito:

$$V(t) = t - \frac{t^3}{6} \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (\text{IV.22})$$

O tempo de trânsito dos portadores é determinado pela integração da equação que define a linha de fluxo:

$$x(t) = \int_0^t E(x,t) dt \quad (\text{IV.23})$$

Para  $t = t_r$ , temos que  $x(t) = 1$ . Usando que o campo elétrico na frente dos portadores é  $E(1,t)=t$  encontra-se que:

$$t_r = \sqrt{2} \quad (\text{IV.24})$$

4.5.2- Determinação do campo elétrico  $E(x,t)$  e da densidade de carga livre  $\rho(x,t)$ .

Na região da amostra que ainda não foi percorrida pela carga o campo elétrico é dado pela equação (IV.21), sendo válida até o instante  $t_r$ .

Para se encontrar o campo no interior do pulso de cargas

toma-se a derivada total do campo em relação ao tempo:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV.25})$$

Usando a equação da continuidade, da corrente total na amostra, a definição da linha de fluxo; e integrando o resultado chega-se:

$$E(x,t) = t - t_e \quad (\text{IV.26})$$

onde  $t_e$  é o tempo de emissão de um portador. Integrando a equação da linha de fluxo temos também:

$$t - t_e = \sqrt{2x} \quad (\text{IV.27})$$

eliminando-se  $(t-t_e)$  das equações (IV.26) e (IV.27) encontra-se que o campo elétrico na região já percorrida pelo pulso de cargas é dado por:

$$E(x,t) = \sqrt{2x} \quad (\text{IV.28})$$

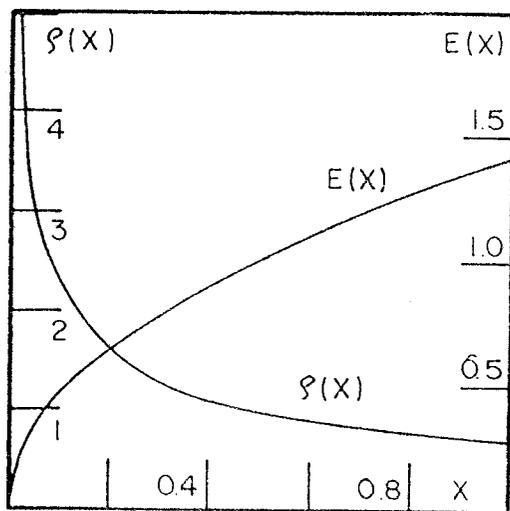


Fig.IV.1 - Distribuição de carga livre  $\rho(x)$  e campo elétrico  $E(x)$  na amostra, quando já foi atingido o estado estacionário.

Usando o mesmo raciocínio acima encontra-se que a densidade de carga livre  $\rho(x,t)$  é dada por:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2x}} = \frac{1}{E(x,t)}, \quad 0 < x < t_r \quad (\text{IV.29})$$

Na figura (IV.1) é mostrado  $\rho(x)$  e  $E(x)$  em função da posição, quando a frente de cargas já tocou o eletrodo traseiro da amostra.

É interessante notar que a densidade de carga livre num ponto já alcançado pela frente de cargas é estacionário no tempo. Tudo se passa como se a carga trazida pela corrente incidente fosse adicionada à frente. Naturalmente que as coisas não se passam assim; talvez uma melhor ilustração seria apelarmos para o regime estacionário na injeção de carga a partir de um eletrodo ohmico<sup>(47)</sup> cuja distribuição de cargas é a mesma que a obtida aqui, na região já alcançada pelas cargas. Quando a primeira frente de portadores - aqueles com tempo de emissão zero - atinge o eletrodo traseiro, a situação é estacionária e o potencial não mais varia com o tempo.

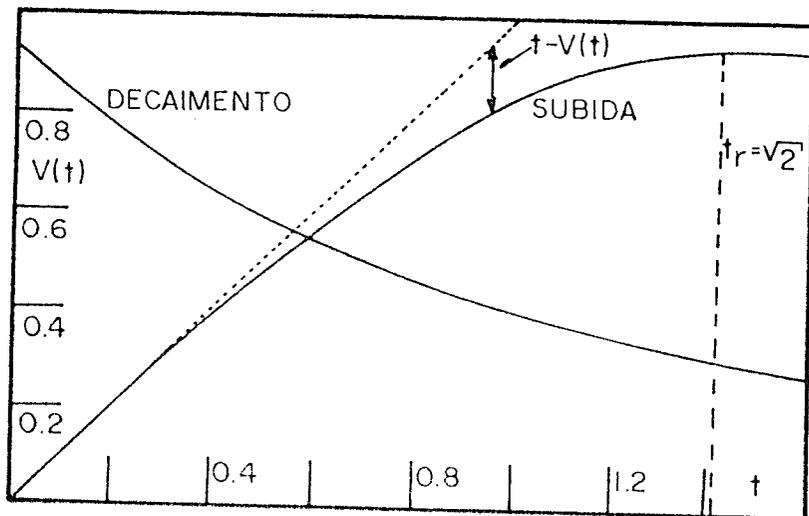


Fig.IV.2-Subida do potencial durante a carga da amostra e o seu decaimento. A origem do tempo para o decaimento é tomado quando a corrente é desligada.

O potencial no estado estacionário tem o valor dado por

$$V(t) = \int_0^1 E(x,t) dx = \sqrt{2} \int_0^1 x^{1/2} dx = \frac{2}{3}\sqrt{2} \quad t \geq t_r \quad (\text{IV.30})$$

Na figura (IV.2) é mostrado, nas unidades reduzidas usadas, a evolução do potencial durante a carga que é determinada pelas expressões (IV.22) e (IV.30). A maneira mais fácil de testar a aplicabilidade do modelo a um determinado resultado experimental é lançar a curva  $t - V(t)$  em função do tempo, o que corresponde a diferença entre a curva do potencial que seria observada se não houvesse injeção de portadores no volume e a curva do potencial realmente obtida, veja figura (IV.2). De acordo com a equação (IV.22), quando o transporte no material em estudo for de carga livre, a curva  $[t-V(t)] \times t$  obtida da experiência deve ser uma função de  $t^3$ .

#### 4.5.3- Decaimento do potencial

Quando o tempo de carga da amostra é maior que o tempo de trânsito dos portadores, a expressão que fornece o decaimento do potencial de superfície da amostra já foi determinada<sup>(48)</sup> e pode ser escrita como:

$$V(t) = \frac{1}{3}(t^2 + 2)^{3/2} - \frac{t^3}{3} - t \quad (\text{IV.31})$$

Nesta expressão o valor  $t=0$  é tomado no instante em que é desligada a corona. Na figura (IV.2) é plotado também o decaimento do potencial. Para um tempo muito grande de decaimento o potencial da amostra tende para o valor zero, pois toda a carga é livre.

#### 4.5.4- O potencial em unidades reais

Usando as unidades reduzidas definidas por (IV.18) temos que a subida do potencial nas variáveis reais é dado por:

$$V(t) = \frac{I_0 L t}{A \epsilon} - \frac{I_0 \mu}{A^2 \epsilon^2} \frac{t^3}{6} \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (IV.32)$$

$$V(t) = \sqrt{\frac{8}{9} \frac{I_0 L^3}{A \epsilon \mu}} \quad t \gg t_r$$

onde o tempo de trânsito é:

$$t_r = \sqrt{\frac{2L\epsilon A}{I_0 \mu}} \quad (IV.33)$$

Da mesma maneira o decaimento é escrito como:

$$V(t) = \sqrt{\frac{I_0 L^3}{9 \epsilon \mu A}} \left( \frac{I_0 \mu}{A L \epsilon} t^2 + 2 \right)^{3/2} - \frac{I_0^2 \mu}{3 A^2 \epsilon^2} t^3 - \frac{L I_0}{A \epsilon} t \quad (IV.34)$$

O leitor deve notar que nas expressões acima as variáveis sem o índice linha são usadas como variáveis em unidades reais.

Uma relação que nos será útil para a análise dos resultados experimentais é a derivada inicial do decaimento do potencial  $dV_d(t=0)/dt$ . Usando a expressão (IV.34) com decaimento encontra-se que:

$$\frac{dV_d}{dt}(t=0) = \frac{L I_0}{A \epsilon} = - \frac{9}{8} \mu \left( \frac{V_0}{L} \right)^2 \quad (IV.35)$$

onde  $V_0$  é o potencial inicial em que o decaimento foi iniciado. A relação (IV.35) é válida somente no caso em que o tempo de carga da amostra é maior que o tempo de trânsito dos portadores. Ela permite, quando aplicável, a determinação da mobilidade dos portadores na amostra, sendo similar a relação encontrada no caso em que a amostra é carregada com um pulso de corona.

Para este modelo de carga livre é interessante analisar ainda a validade da relação (III.21) entre as derivadas da subida e do decaimento do potencial no instante em que a corona é desli-

gada. Usando o fato de que o potencial atinge o estado estacionário no final da carga e usando a derivada inicial do decaimento, dada pela equação (IV.35), temos que:

$$C(dV_s/dt - dV_d/dt) = CL I_0/A = I_0$$

temos ainda pela expressão (IV.32) que:

$$C dV_i(t=0)/dt = I_0$$

Vê-se portanto destes resultados que para o modelo de carga livre a relação (III.21) entre as derivadas  $dV_d/dt$  e  $dV_s/dt$  é aplicável.

#### 4.6- Transporte na presença de armadilhas com captura rápida

Um outro modelo que foi desenvolvido completamente é o de pulso de carga que propaga num isolante com densidade uniforme<sup>(45)</sup> de armadilhas profundas, cujo tempo de captura é zero. Isto significa que as cargas mais a frente do pulso vão se depositando nas armadilhas profundas.

Os cálculos que mostramos a seguir referem-se ao mesmo modelo adaptado às condições de contorno de corrente constante. Seja  $\rho(x,t)$  a densidade de carga livre; a densidade de cargas presas nas armadilhas é  $\rho_T' = e n_T$ .

Por conveniência são usadas as unidades reduzidas definidas por (IV.18), sendo que a variável  $\rho_T'(x',t')$  é definida da mesma maneira que  $\rho'(x',t')$ .

Desprezando correntes por difusão, as equações diferenciais que fornecem a evolução do potencial são respectivamente a equação de Poisson, a equação da corrente total e a equação da continuidade. Na presença de armadilhas elas são escritas como:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) + \rho_T(x,t) \quad (\text{IV.36})$$

$$1 = \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \rho(x,t)E(x,t) \quad (\text{IV.37})$$

$$\frac{\partial [\rho(x,t)E(x,t)]}{\partial x} = - \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV.38})$$

Sendo o tempo de captura zero e desprezando a liberação de portadores das armadilhas profundas, temos na região já percorrida pelo pulso de cargas, que  $\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = 0$ . Portanto a equação da continuidade (IV.38) é escrita como:

$$\frac{\partial [\rho(x,t)E(x,t)]}{\partial x} = - \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV.39})$$

#### 4.6.1- Equação diferencial para o potencial

Neste caso é possível também escrever uma equação para o potencial, similar a equação (IV.5). Manipulando-se as equações (IV.36) e (IV.37) pode-se escrever:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + E(x,t) \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} - E(x,t)\rho_T = 1 \quad (\text{IV.40})$$

Integrando esta equação em x, usando a equação (IV.4) e o fato de a superfície da amostra ser injetora, isto é,  $E(0,t)=0$ , tem-se que:

$$\frac{dV(t)}{dt} - \rho_T V(t) + \frac{E^2(1,t)}{2} + \rho_T E(1,t)(1-x_f(t)) = 1 \quad (\text{IV.41})$$

onde  $x_f$  é a posição da frente de cargas e  $E(1,t)$  é o campo elétrico no eletrodo traseiro, conforme é mostrado na figura (IV.3). A equação diferencial (IV.41) fornece a evolução do potencial de superfície desde que se determine  $x_f(t)$  e  $E(1,t)$ .

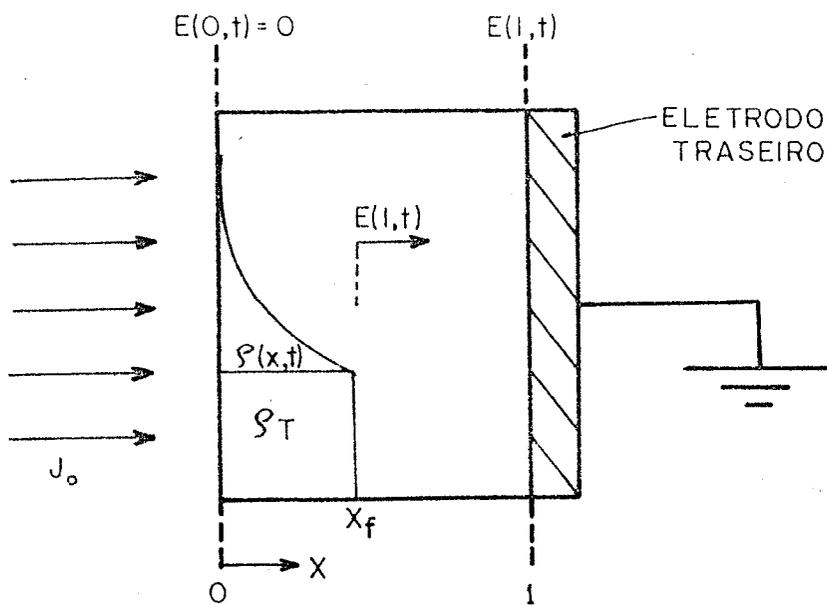


Fig.IV.3 - Figura esquemática mostrando os campos elétricos e a distribuição de carga na amostra.

Para um tempo de carga menor que o tempo de trânsito  $t_r$  da frente dos portadores, o campo elétrico  $E(l,t)$  é determinado considerando que na região  $l > x > x_f$  não existe cargas. Portanto da integração da equação (IV.37), com  $\rho(x,t)=0$  temos:

$$E(l,t) = t \tag{IV.42}$$

#### 4.6.2- Cálculo do campo elétrico e da densidade de carga livre

Na região que já foi percorrida pela frente dos portadores, todas as armadilhas foram preenchidas, pois o tempo de captura dos portadores é zero. A densidade de carga livre e o campo elétrico nessa região são determinados pelo seguinte procedimento.

A derivada total de  $\rho(x,t)$  em relação ao tempo, ao longo de uma linha de fluxo é escrita como:

$$\frac{d\rho(x,t)}{dt} = \frac{\partial\rho(x,t)}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} \tag{IV.43}$$

Usando a equação (IV.10) em unidades reduzidas, a equação da continuidade (IV.39) e (IV.36), tem-se que:

$$\frac{d\rho(x,t)}{dt} = -\rho(x,t) [\rho(x,t) + \rho_T] \quad (\text{IV.44})$$

que por sua vez integrada, com a condição de  $\rho(x=0)=\infty$  , (pois  $E(0,t)=0$ , fornece:

$$\rho(x,t) = \rho_T \frac{e^{-\rho_T(t-t_e)}}{[1 - e^{-\rho_T(t-t_e)}]} \quad (\text{IV.45})$$

onde  $t_e$  é o tempo de emissão de um portador numa linha de fluxo .

Usando o mesmo raciocínio encontra-se que o campo elétrico  $E(x,t)$  é dado por:

$$E(x,t) = \frac{1}{\rho_T} [e^{\rho_T(t-t_e)} - 1] \quad (\text{IV.46})$$

O parâmetro  $t_e$  pode ser eliminado integrando-se a equação (IV.46). Daí resulta:

$$t - t_e = E(x,t) - x\rho_T \quad (\text{IV.47})$$

A substituição de  $(t - t_e)$  na equação (IV.46) fornece:

$$\rho_T E = e^{\rho_T E - x\rho_T^2} - 1 \quad (\text{IV.48})$$

Pode-se também mostrar que usando as equações (IV.45) e (IV.46) , que  $E = 1/\rho$ . Portanto obtemos uma relação entre  $E$  e  $x$  dada por uma equação transcendental independente do tempo. Isto significa que, como no caso de carga livre (4.5) , a distribuição de carga é estacionária durante o processo, e que, ao atingir a primeira frente de cargas o eletródio traseiro, o sistema encontra-se em regime estacionário. Na figura (IV.4) são mostrados o campo elétrico e a distribuição de carga livre em função da posição quando foi atingido o estado estacionário.

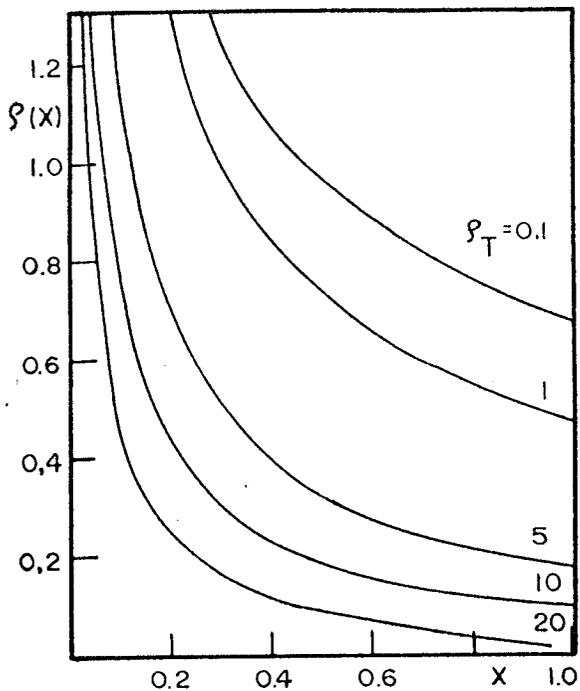


Fig.IV.4a - Distribuição de carga livre da amostra, para  $t \geq t_r$ , tendo como parâmetro  $\rho_T$  (unidades reduzidas).

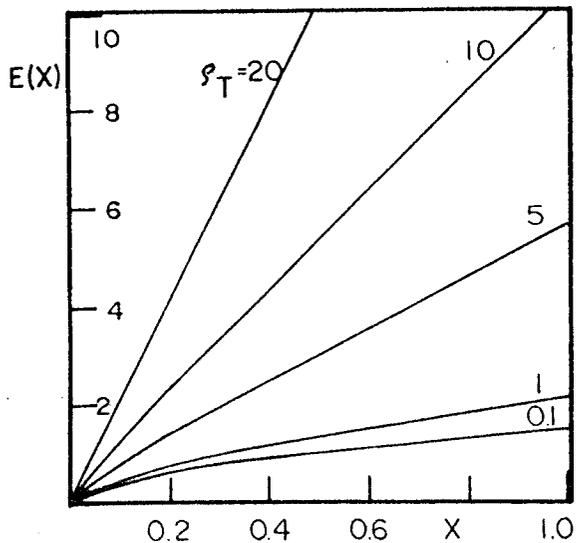


Fig.IV.4b - Campo elétrico na amostra em função da posição, para  $t \geq t_r$ . Parâmetro  $\rho_T$ . Unidades reduzidas.

4.6.3- Cálculo da posição da frente de carga  $x_f$  e o tempo de trânsito  $t_r$ .

Para determinarmos o potencial de superfície resta-nos encontrar a evolução da frente de cargas no interior da amostra. Usando o fato de que o campo elétrico na região que ainda não foi percorrida pelos portadores é dado por  $E(1,t)=t$ , para  $t \leq t_r$ , e

introduzindo-se  $x = x_f$  na equação (IV.48) tem-se:

$$x_f(t) = t/\rho_T - (1/\rho_T^2) \ln(1+t\rho_T) \quad (IV.49)$$

O tempo de trânsito  $t_r$  da frente dos portadores é imediatamente determinado pela equação (IV.49) com  $x_f=1$ , ou seja:

$$t_r - \rho_T = \frac{1}{\rho_T} \ln(1 + t_r \rho_T) \quad (IV.50)$$

Na figura (IV.5) é mostrado o tempo de trânsito, calculado pela equação (IV.50), em função da densidade de armadilhas existente no material. Para baixas densidades de armadilhas o tempo de trânsito tende para o valor  $t_r = \sqrt{2}$ , o que corresponde ao caso de carga livre, analisado na seção 4.5.1.

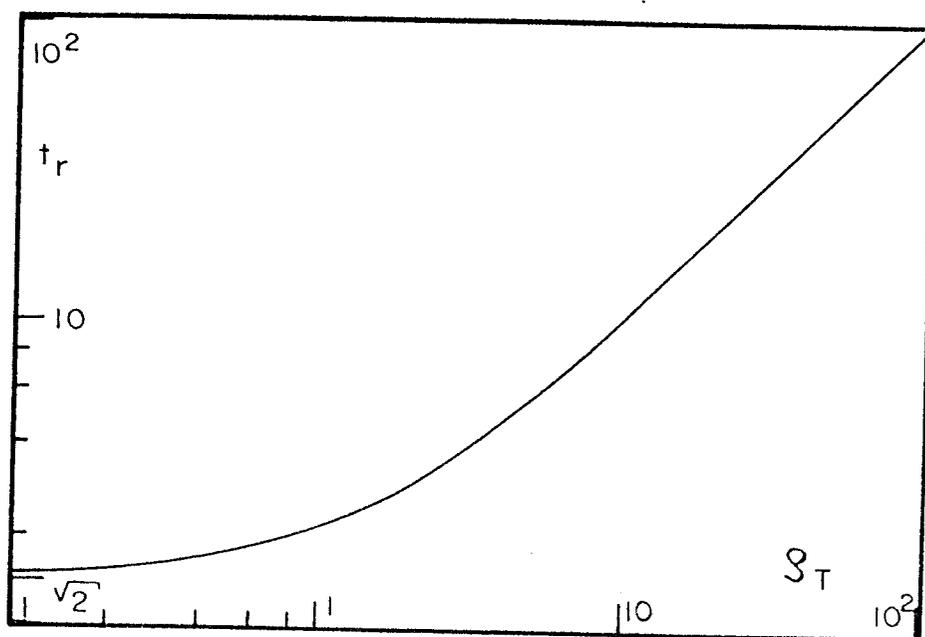


Fig.IV.5 - tempo de trânsito  $t_r$  em função da densidade de armadilhas  $\rho_T$ .

#### 4.6.4- Determinação do potencial $V(t)$

Uma vez conhecidos o campo elétrico  $E(l,t)$  e a posição da frente de carga  $x_f(t)$  substitue-se os seus valores na expressão (IV.41) resultando:

$$\frac{dV(t)}{dt} - \rho_T V(t) = 1 + \frac{t^2}{2} - \rho_T t - \frac{t}{\rho_T} \ln(1 + t\rho_T) \quad (IV.51)$$

Portanto a evolução do potencial de superfície até o tempo de trânsito  $t_r$  é dado pela solução da equação diferencial IV. 51, ou seja:

$$V(t) = 1 - \frac{1}{\rho_T^3} \left[ \frac{1}{2} (t\rho_T)^2 + t\rho_T - (1+t\rho_T) \ln(1+t\rho_T) \right] \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (IV.52)$$

Para  $t > t_r$  o potencial atingiu o estado estacionário , pois já vimos que  $\rho(x,t)$  e  $E(x,t)$  são funções apenas da posição , ou seja, quando a frente dos portadores toca o eletrodo traseiro a distribuição de carga e o campo elétrico no interior da amostra são independentes do tempo. Portanto:

$$V(t) = V(t = t_r) \quad t \geq t_r \quad (IV.53)$$

onde o tempo de trânsito é determinado a partir da equação transcendental (IV.50).

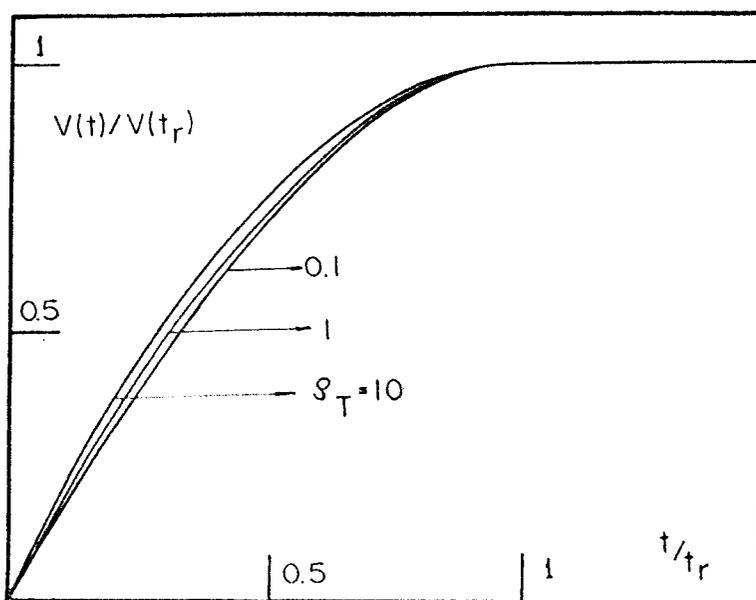


Fig.IV.6 - Evolução do potencial  $V(t)/V(t_r)$  em função de  $t/t_r$ , tendo como parâmetro  $\rho_T$ .  $V(t_r)$  é o potencial no tempo e  $t_r$  é o tempo de trânsito.

A evolução do potencial de superfície em função da densi

dade de armadilhas é mostrado na figura (IV.6). É importante notar que na figura a escala do potencial é normalizada pelo potencial de superfície  $V(t=t_r)$  atingido no tempo de trânsito, que é função da densidade de armadilhas. A escala do tempo é também normalizada pelo tempo de trânsito  $t_r$ . Para valores de  $\rho_T$  maiores que 10 as curvas do potencial tornam-se praticamente coincidentes com a curva correspondente a  $\rho_T=10$  e similarmente a curva com  $\rho=0.1$  passa a ser coincidente com as de valores de  $\rho_T < 0.1$ , aproximando-se neste caso à curva relativa ao transporte de carga livre. É interessante notar na figura (IV.5) que a curva com  $\rho_T=0.1$  (carga livre) e a curva com  $\rho_T=10$  (atrapamento muito severo), mostram que existe um comportamento quase-universal de  $V(t)/V(t_r) \times t/t_r$ , pelo menos no caso estudado aqui em que não há acumulação de carga na superfície da amostra. Por outro lado, este comportamento quase-universal de  $V(t)/V(t_r) \times t/t_r$  torna o gráfico construído a partir de dados experimentais inapto para distinguir entre os processos de transporte que acontecem no interior da amostra, pois qualquer outro processo em que as armadilhas entram em jogo as curvas devem situar-se intermediariamente entre a de carga livre e a com atrapamento muito severo.

Quando a corrente de carga for interrompida o potencial superfície da amostra decai até que toda a carga livre seja eliminada para o eletrodo traseiro da amostra. Após este processo o potencial atinge o valor estacionário e será devido somente às cargas presas nas armadilhas.

#### 4.6.5- O potencial em unidades reais

Substituindo na expressão (IV.51) as unidades reduzidas pelas correspondentes unidades reais, dadas nas relações (IV.18), temos que:

$$V(t) = \frac{L}{\epsilon A} I_0 t - \frac{\epsilon I_0^2}{A^2 \mu \rho_T} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t \right)^2 + \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t - \left( 1 + \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t \right) \ln \left( 1 + \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t \right) \right] \quad 0 \leq t \leq t_r$$

(IV.54)

Onde  $I_0$  e  $A$  são respectivamente a corrente de carga e a área da amostra. Para simplicidade de notação usamos novamente a partir daqui as unidades reais sem o índice linha.

Para  $t \geq t_r$  o valor do potencial estacionário é dado por:

$$V(t) = V(t = t_r) \quad t \geq t_r \quad \text{(IV.55)}$$

O tempo de trânsito  $t_r$  é dado pela solução da equação transcendental IV.50, que em unidades reais pode ser escrita:

$$\rho_T t_r - \frac{LA}{I_0} \rho_T^2 = \frac{\epsilon}{\mu} \ln \left( 1 + \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t_r \right) \quad \text{(IV.56)}$$

#### 4.7- Caso particular do modelo com armadilhas - Mobilidade Alta

Um caso extremo do modelo anterior acontece quando o processo de transporte é dominado exclusivamente pelo preenchimento das armadilhas<sup>(28,49)</sup>, isto é, a densidade de cargas livres é totalmente desprezível comparada a densidade de cargas presas nas armadilhas. Para isto é necessário que a mobilidade dos portadores seja suficientemente alta para fazer o transporte de cargas da superfície para a posição  $x_f$  da frente do pulso de portadores em tempo muito pequeno.

Este modelo é o caso particular do modelo anterior, quando toma-se a condição limite de mobilidade infinita. A evolução do potencial é determinada tomando-se o limite de  $\mu \rightarrow \infty$  da expressão (IV.54), obtendo-se:

$$V(t) = \frac{LI_0 t}{\epsilon A} \left(1 - \frac{I_0 t}{2A\rho_T L}\right) \quad 0 \leq t \leq t_r \quad (\text{IV.57})$$

O tempo de trânsito da frente é dado pelo tempo gasto para preencher todas as armadilhas existentes na amostra. Portanto a partir da equação transcendental (IV.56), com  $\mu \rightarrow \infty$ , tem-se:

$$t_r = \frac{LA}{I_0} \rho_T \quad (\text{IV.58})$$

O potencial para  $t \geq t_r$  é estacionário e independente da corrente de carga usada pois ele é devido apenas as cargas presas nas armadilhas. Seu valor é dado por:

$$V(t) = V(t = t_r) = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\epsilon} \rho_T \quad t \geq t_r \quad (\text{IV.59})$$

Neste modelo quando a corona é interrompida o potencial da amostra não decai, pois não há carga livre e foi assumido que as armadilhas são profundas e não liberam portadores.

Para que este modelo de transporte seja satisfeito, a mobilidade dos portadores não precisa necessariamente ser infinita, mas deve ter um valor mínimo<sup>(48)</sup>. Esta condição é determinada em função dos parâmetros da amostra, reescrevendo-se a equação (IV.56) como:

$$1 - \frac{LA\rho_T}{I_0 t_r} = \frac{\epsilon}{\mu\rho_T t_r} \ln\left(1 + \frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t_r\right) \quad (\text{IV.60})$$

Tomando-se agora o limite de  $\mu \rightarrow \infty$  chega-se a condição:

$$\frac{\epsilon}{\mu\rho_T t_r} \ln\left(\frac{\mu}{\epsilon} \rho_T t_r\right) \ll 1 \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{\mu\rho_T t_r}{\epsilon}\right) \ll \frac{\mu\rho_T t_r}{\epsilon} \quad (\text{IV.61})$$

Para que esta desigualdade seja satisfeita é suficiente que o ar

gumento do logaritimo seja bem maior que a unidade, ou seja :

$$\mu \gg \frac{\epsilon I_0}{\rho_T LA}$$

Nas unidades reduzidas, definidas por (IV.18), esta condição pode ser reescrita como  $\rho_T^2 \gg 1$ . Quando a condição de mobilidade alta for satisfeita o campo elétrico no interior da amostra é linearmente dependente da posição, pois foi assumido que:

$\rho(x) = \text{cte}$  e  $\rho(x) \ll \rho_T$ . Na figura (IV.4b) podemos ver quando nos aproximamos de  $\rho_T = 20$  o campo é linear com a posição, já satisfazendo assim a condição de mobilidade alta.

Para este modelo a relação (III.21) entre as derivadas no final da carga  $dV_s/dt$  e  $dV_d/dt$  no início do decaimento não é aplicável, pois  $dV_s/dt = dV_d/dt = 0$ , quando foi atingido o estado estacionário durante a carga da amostra. Este resultado é esperado uma vez que neste modelo, a corrente de condução, quando a corona é desligada, extingue-se imediatamente, não sendo válida a hipótese de conservação da corrente de condução ao ser desligada a corona. Aliás, como dissemos anteriormente, é o pequeno valor do tempo de trânsito no momento de se desligar a corona, segundo pensamos, que pode explicar a não validade da relação (III.21). Entretanto quando a corona é desligada antes do potencial atingir o estado estacionário a derivada  $dV_s/dt$  é diferente de zero, portanto se aproximando mais do valor  $I_0/C$  esperado para a relação (III.21), mas ainda não satisfazendo-a.

## CAPÍTULO V

### TRANSPORTE DE CARGAS EM FLUOROETILENOPROPILENO (TEFLON FEP)

#### 5.1 - Introdução

Experiência com Teflon FEP carregados negativamente com injeção de elétrons<sup>(50)</sup>, por corona<sup>(51)</sup>, e por contato líquido<sup>(52)</sup> mostraram que as cargas negativas depositadas ou injetadas são extremamente estáveis. O tempo de relaxação observado à temperatura ambiente, é da ordem de décadas. Os resultados encontrados mostram que os elétrons no FEP são rapidamente capturados por armadilhas profundas localizadas na superfície da amostra.

Antes de iniciarmos a apresentação dos resultados com corona negativa, são mostradas algumas medidas nas quais são comparadas as curvas de subida do potencial para corona positiva e negativa e um teste de desempenho do método de carga com corrente constante.

Na Figura (V-1) são mostradas as curvas de subida do potencial em amostras de 25  $\mu\text{m}$  de espessura, carregadas com a técnica de corrente constante, com corona positiva e negativa. Na amostra carregada negativamente o potencial cresce praticamente linear até -3kV, enquanto que a carregada com corona positiva apresenta uma subida sublinear. Após a interrupção da corona o potencial da amostra com carga positiva apresenta um decaimento mais acentuado do que a carregada negativamente. Observa-se que para uma corrente de carga de  $10^{-9}$  A, o potencial de superfície das amostras carregadas até 3kV decai após 4 horas de 40% na amostra carregada com corona positiva e 10% na amostra com carga negativa. Note-se porém que os decaimentos tendem a se tornar cada vez mais lentos para tempos crescentes.

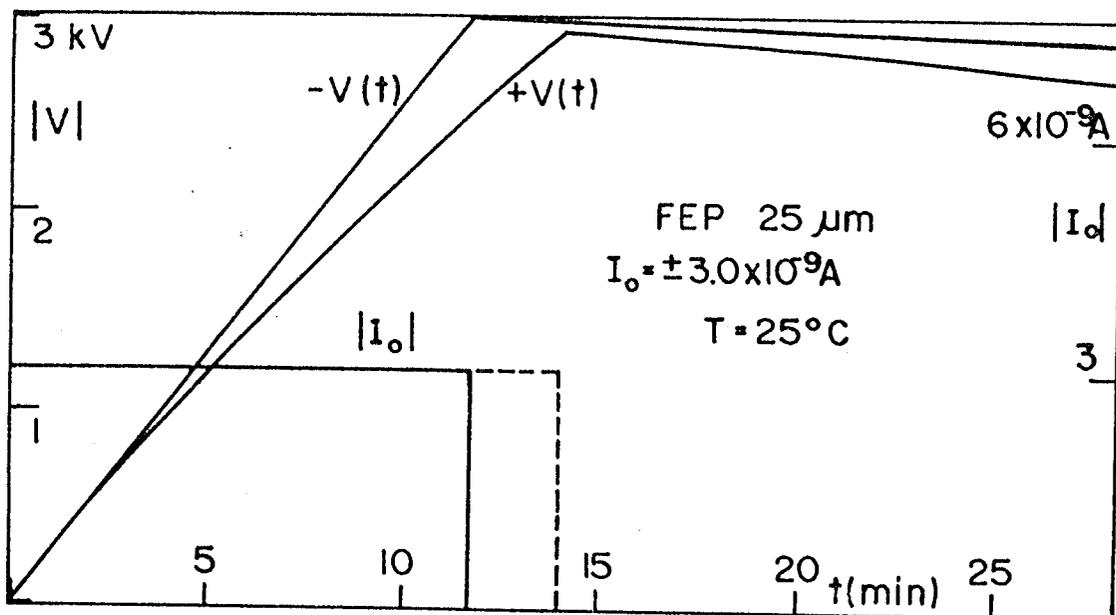


Fig.V.1 - Curvas características da subida do potencial, mostrando uma subida linear para a amostra carregada com corona negativa e sublinear para a positiva.  $|I_0|$  é a amplitude da corrente de carga.

Estas medidas no FEP com corrente de carga constante , mostram que na carga negativa os elétrons são capturados junto à superfície da amostra enquanto que os portadores positivos são mais facilmente injetados. Confirma-se os resultados publicados na literatura, que mostram que a corrente de condução no FEP é devido em quase sua totalidade ao movimento de buracos<sup>(53)</sup>.

#### 5.1.1- Determinação da capacitância da amostra

Um teste de desempenho do método de corrente constante é feito determinando-se a capacitância da amostra pela extrapolação da curva  $V(t)/t$  no limite de  $t \rightarrow 0$ , conforme a equação(III-9). O resultado obtido é comparado com o valor medido por uma ponte de capacitância.

Na Figura (V.2) é mostrada a curva  $V'(t)=V(t)/t$  em função do tempo para uma amostra de Teflon FEP com  $25\mu\text{m}$  de espessura. O filme foi carregado com uma corrente  $I_0 = + 10^{-9}\text{A}$  até  $+600\text{V}$ . Por extrapolação da curva  $V'(t \rightarrow 0)$  encontra-se uma capacitância de  $800\text{pF}$ , enquanto que o valor medido na ponte de capacitância é  $820\text{pF}$ .

Estes resultados mostram que neste caso há um desvio de  $2\%$  no valor medido pelos dois métodos. Em outras medidas o desvio máximo observado é da ordem de  $5\%$ .

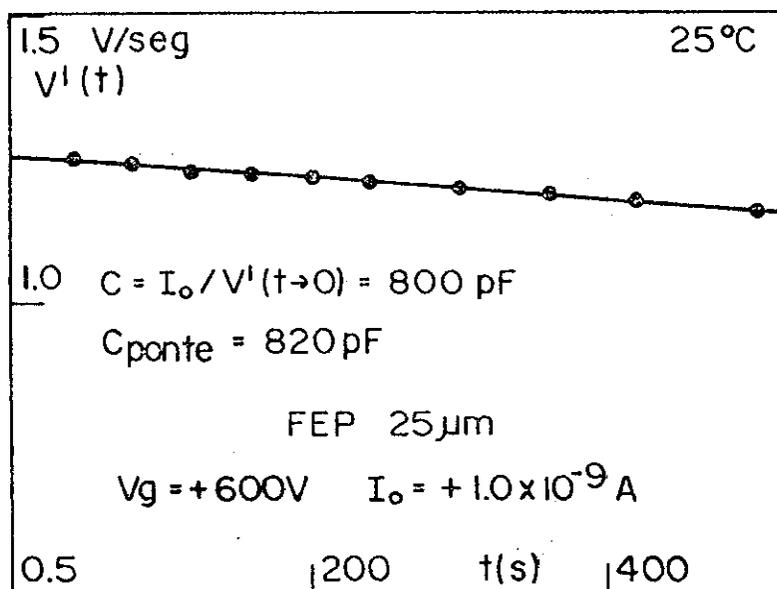


Fig.V.2 - Curva  $V'(t)=V(t)/t$  em função do tempo, usada para a determinação da capacitância da amostra por extrapolação.

## 5.2- Resultados com corona negativa

### 5.2.1- Curvas de potencial durante a carga

As amostras de Teflon FEP (DUPONT) foram carregadas com correntes negativas com valores entre  $-10^{-9}$  a  $-6 \times 10^{-9}\text{A}$ . Como pode ser visto na Figura (V.3) o potencial de superfície, para a amostra de  $50\mu\text{m}$  de espessura, sobe linearmente até o potencial de  $-3\text{kV}$ , correspondendo no término da carga ao campo elétrico de  $0.6\text{MV/cm}$ . Para a espessura de  $25\mu\text{m}$  do campo elétrico no final da

carga é de 1.2MV/cm, sendo a subida do potencial linear até -2.8kV e a partir deste ponto sublinear. Esta não linearidade não aparece claramente na Figura (V.3). Na Figura a escala do tempo das curvas de subida são reduzidas pelo fator f, cujos valores são dados na tabela da Figura (V.3). O valor f=1 é escolhido arbitrariamente para a amostra de 25µm, carregada com a corrente de  $-10^{-9}$ A.

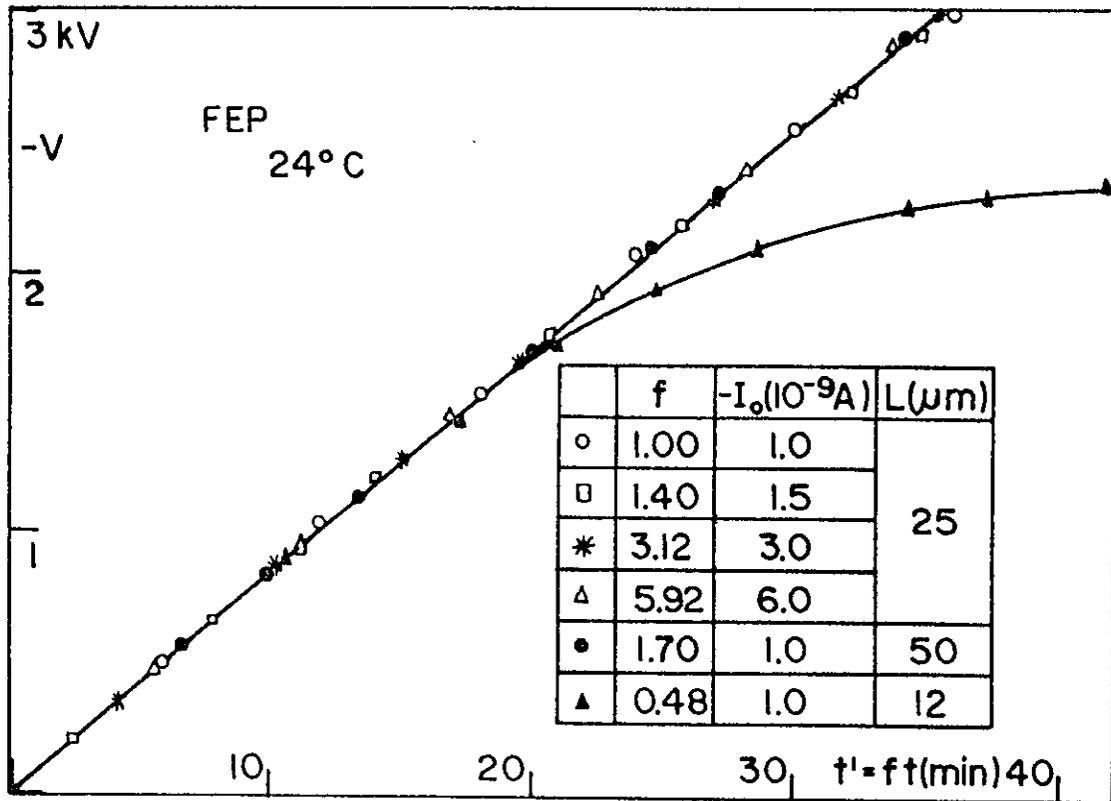


Fig.V.3 - Curva universal para amostras carregadas com corona negativa. Na tabela são fornecidas o fator de normalização da escala do tempo, as correntes de carga usadas e as espessuras L das amostras.

Na amostra de 12µm de espessura carregada com a corrente de  $-10^{-9}$ A, a evolução do potencial é linear até a tensão de -1.4kV, conforme é mostrado na Figura (V.3), para de - pois atingir o valor constante de -2.4kV, o que corresponde ao campo elétrico máximo de 4MV/cm. Observa-se também que a ten-

são em que a subida começa a ser sublinear é praticamente independente da corrente usada para a carga das amostras. A curva do potencial para essa amostra, com  $I_0 = -1 \times 10^{-9} \text{ A}$ , também é normalizada na escala do tempo pelo fator  $f$ , dado na tabela da Figura.

A subida linear da voltagem para as amostras de 25 e 50  $\mu\text{m}$  mostra que neste caso, não há corrente de condução através dos filmes, para potenciais de superfície menores que  $-3 \text{ kV}$ . Como já vimos no capítulo IV, no caso em que a corrente média da condução  $\bar{I}_c(t)$  é nula, a subida do potencial é dada pela relação (IV-17), ou seja:

$$V(t) = \frac{I_0 t}{C} \quad (\text{V-1})$$

onde  $C$  é a capacitância da amostra. Desta equação pode-se ver que se a corrente de condução for nula, a evolução do potencial é linear no tempo, o que é observado experimentalmente.

A equação V-1 mostra que as curvas do potencial podem ser transformadas à uma curva universal, desde que se normalize a escala do tempo pelo fator  $f$ , dado abaixo:

$$t' = I_0 t / C = f t \quad (\text{V-2})$$

Se o fator  $f_1$  corresponde à amostra da capacitância  $C_1$  carregada com a corrente  $(I_0)_1$  e  $f_2$  para a amostra de capacitância  $C_2$  e corrente  $(I_0)_2$ , temos pela relação (V-2) que os fatores  $f$  para curvas diferentes estão relacionados entre si por:

$$f_2 = f_1 \frac{(I_0)_2 C_1}{(I_0)_1 C_2} = f_1 \frac{(I_0)_2 L_2}{(I_0)_1 L_1} \quad (\text{V-3})$$

onde  $L_2$  e  $L_1$  são as correspondentes espessuras. Este resultado mostra que fator  $f$  de uma determinada curva em relação à outra é di

retamente proporcional a razão entre as correntes e as espessuras.

Na tabela da Figura V-3 é mostrado que para as amostras de mesma espessura de  $25\mu\text{m}$  o fator  $f$  para cada curva é aproximadamente igual a relação entre as correntes usadas para a carga das amostras, conforme é previsto pela relação teórica (V-3). Para as amostras de diferentes espessuras carregadas com a mesma corrente, os fatores  $f$  são também proporcionais à razão entre as espessuras. Os pequenos desvios nos valores de  $f$  em relação aos valores esperados, devem-se a que as espessuras dos filmes variam ligeiramente em relação ao valor dado pelo fabricante.

A subida do potencial para a espessura de  $12\mu\text{m}$  é dominado inicialmente pela capacidade da amostra (parte linear da curva). No final do processo de carga o potencial de superfície tende a se estabilizar, mostrando assim o efeito da injeção de elétrons no volume. Esse efeito de saturação do potencial no final da carga não é obtido para as amostras de 25 e  $50\mu\text{m}$ , pois o limite para a tensão máxima de carga do sistema é  $-3\text{kV}$ , o que resulta no final da carga num campo elétrico bem menor, do que na amostra de espessura de  $12\mu\text{m}$ .

Foi investigada também a dependência do potencial no estado estacionário, para as amostras de  $12\mu\text{m}$  de espessura, em função da corrente  $I_0$  de carga. Como observou-se que nestas medidas não existe uma boa reprodutividade dos resultados, usou-se uma única amostra, que inicialmente é carregada com a menor corrente. Após atingido o estado estacionário aumenta-se a corrente para um valor maior para novamente obter o estado estacionário e assim sucessivamente. Os resultados mostrados na Figura (V-4), indicam que o potencial estacionário  $V_0$  tem uma tendência a saturar para correntes altas, sendo isto observado para duas amostras diferentes. Entretanto para correntes maiores que as mostradas na Figu-

ra, as medidas são difíceis de serem realizadas, pois devido ao alto campo elétrico começam a aparecer rupturas nas amostras, levando assim a resultados duvidosos.

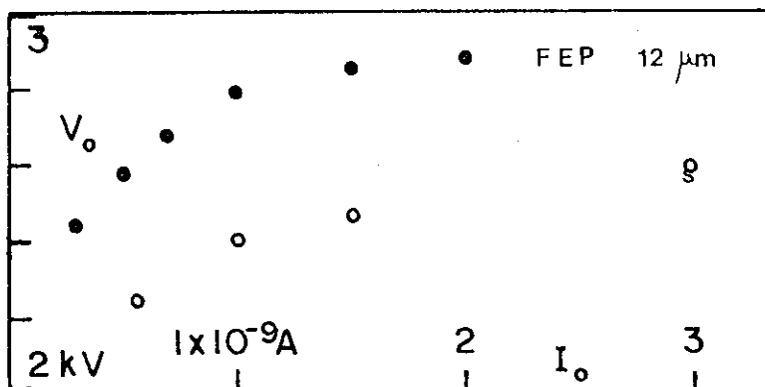


Fig.V-4 - Potencial  $V_o$  no estado estacionário para duas amostras de Teflon FEP,  $12\mu\text{m}$ , carregadas sucessivamente ao estado estacionário com várias correntes. Pode-se ver daqui que para amostras diferentes, os resultados não são reproduzíveis.

Para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , valor máximo que o sistema de aquecimento pode ser operado, não foi possível observar nenhuma mudança nas curvas das amostras de espessura de  $25\mu\text{m}$  em relação a temperatura ambiente. Isto concorda com os resultados conhecidos de que no FEP carregado com corona negativa, a injeção de portadores presos na superfície da amostra, é termo-estimulada a partir da temperatura da ordem de  $130^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2- Decaimento do potencial

Como é mostrado na Figura (V-5) a amostra com  $50\mu\text{m}$  de espessura, carregadas até o potencial de  $-3\text{kV}$ , não apresenta decaimento do seu potencial de superfície, após o término da descarga corona. A amostra de  $25\mu\text{m}$  de espessura apresenta um decaí

mento lento. Esta variação confirma que há injeção de elétrons para altos campos elétricos, mas essa injeção é pequena demais, afetando somente a subida linear a partir do potencial de -2.8kV.

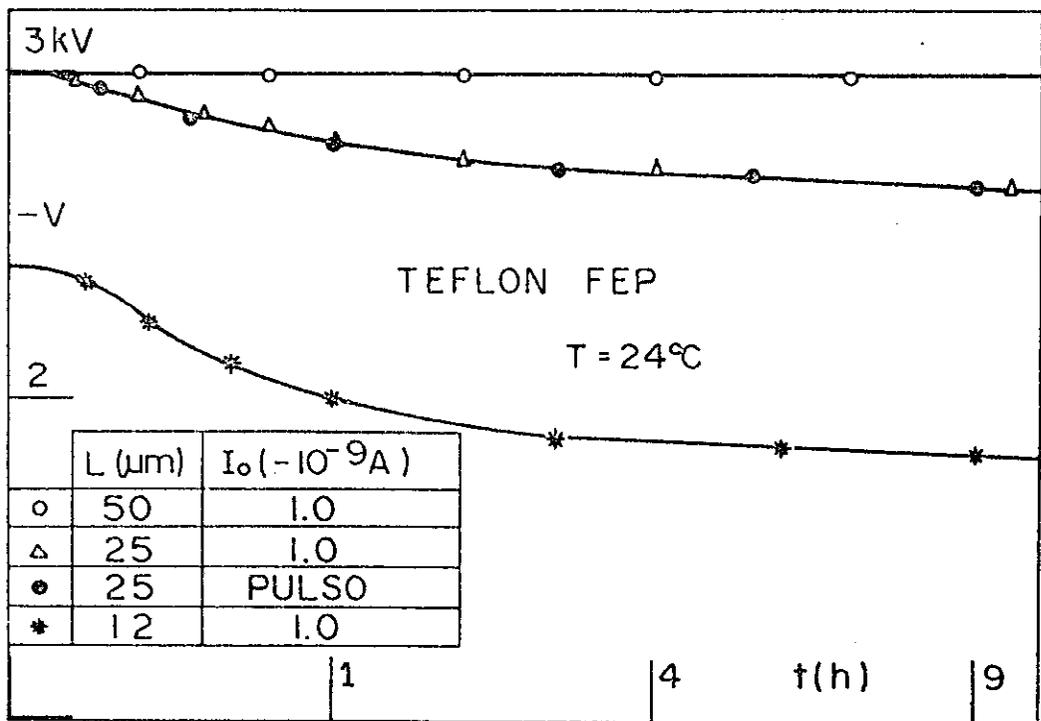


Fig.V-5 - Curvas de decaimento do potencial para as amostras de 50, 25 e 12μm de espessura carregadas com corona negativa. A amostra de 12μm foi carregada até o estado estacionário. Note que a escala do tempo é quadrática.

Para as amostras de 25μm de espessura carregadas negativamente o decaimento do potencial é independente da corrente de carga e portanto independente do tempo de carga. Na Figura(V-5) é

mostrado que o decaimento da amostra carregada com  $-10^{-9}$  A é o mesmo de uma amostra carregada com um pulso de corona, que corresponde a uma corrente de carga da ordem de  $-10^{-7}$  A. Este resultado é compreensível usando-se o fato de que as cargas depositadas localizam-se essencialmente na superfície da amostra durante o processo de deposição, e admitindo-se que a perda de carga é essencialmente proporcional à própria carga — ou potencial — da superfície.

Para a amostra de  $12\mu\text{m}$  de espessura, como pode ser visto na Figura (V-5), o potencial tem um decaimento acentuado nas primeiras horas, para depois começar a variar lentamente como no decaimento das amostras com  $25\mu\text{m}$  de espessura. Para um tempo longo de decaimento o potencial tende para o valor em torno de  $-1.4\text{kV}$ , o qual corresponde ao potencial em que a curva de subida começa a ser sublinear.

Outro resultado interessante é obtido com o uso da equação (III-21), que relaciona a derivada  $dV_s/dt$  no final do processo de carga da amostra e o  $dV_d/dt$  no instante inicial do decaimento. Ela é dada por:

$$C(dV_s/dt - dV_d/dt) = I_o = C dV_i/dt \quad (\text{V-4})$$

onde  $dV_i/dt$  é a derivada da curva do potencial no instante inicial do processo de carga.

Para as amostras de  $50$  e  $25\mu\text{m}$  de espessura, observa-se que a relação (V-4) é aplicável. Para  $50\mu\text{m}$  temos que  $dV_d/dt = 0$ , pois não há decaimento e  $dV_i/dt = dV_s/dt$  pelo fato da subida do potencial ser sempre linear, veja Figura (V-3). Para as amostras de espessura de  $25\mu\text{m}$  os valores obtidos para  $dV_s/dt$ ,  $dV_d/dt$  e  $dV_i/dt$  a partir das curvas experimentais das amostras carregadas com corrente constante, mostradas na figura (V-3), mostram sempre

a validade da relação (V-4).

Entretanto para as amostras de 12µm de espessura, a situação é totalmente diferente. Na Figura (V-6) vê-se, que para uma amostra carregada sucessivamente a vários potenciais, com a corrente  $I_0 = -1.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ , a relação (V-4) começa a afastar-se do valores esperado, que é a linha tracejada mostrada na Figura, a partir do potencial da ordem de -1.6kV. A região de validade da relação restringe-se apenas para a parte linear da curva de subida do potencial, que corresponde a região da carga em que não há injeção de portadores. É observado também que no estado estacionário o afastamento da relação (V-4), tende a crescer para as correntes maiores.

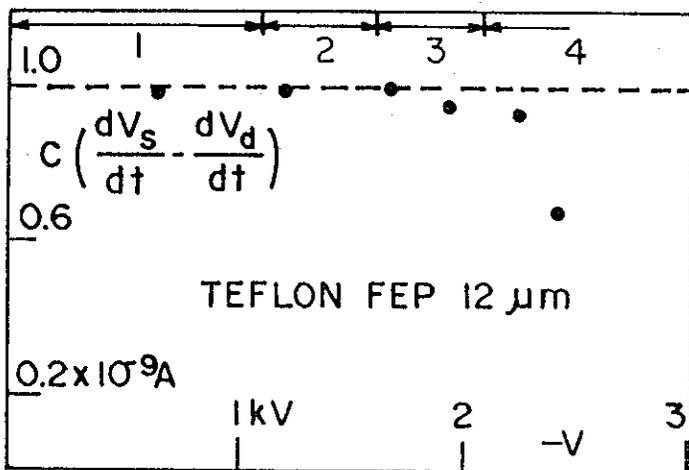


Fig.V-6 - Relação  $C\left(\frac{dV_s}{dt} - \frac{dV_d}{dt}\right)$  em função do potencial de carga V, quando a corona negativa é desligada. Esta medida é feita para uma amostra de Teflon FEP, 12µm, carregada com a corrente de  $-10^{-9} \text{ A}$ , a sucessivos potenciais.

### 5.3- Discussão dos resultados - corona negativa

As discussões que seguem são baseadas praticamente nos resultados obtidos com as amostras de 12µm de espessura. Entretanto as curvas do potencial para as amostras de 12 e 25µm começam a apresentar uma subida sublinear a partir do mesmo campo elétrico, cujo valor é de 1.2 MV/cm, mostrando até este campo as propriedades elétricas são muito parecidas.

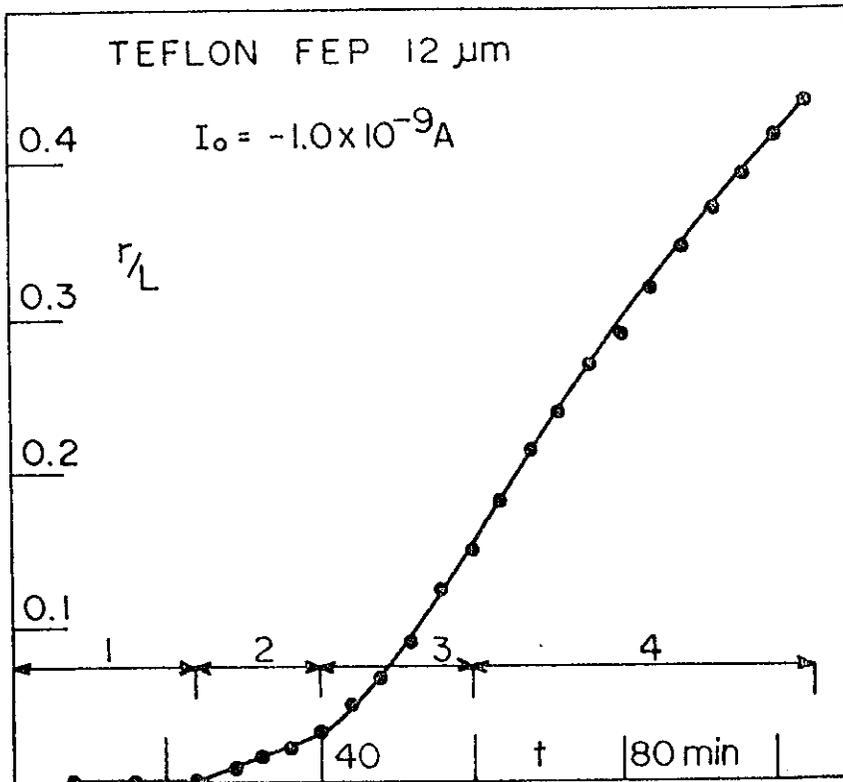


Fig.V-7 - Evolução do centróide das cargas em função do tempo de carga, corresponde a curva do potencial para a amostra de Te flon FEP de 12μm mostrado na Figura (V-3).

A primeira característica das curvas de subida do potencial, que chama a atenção, é a subida linear até o potencial de -2.8kV e -1.4kV para as espessuras de 25 e 12μm respectivamente. Este comportamento inicial só pode ser explicado pela captura de elétrons em armadilhas superficiais profundas com um tempo de captura muito pequeno. Para mostrar que não há injeção de portadores na região linear, mostramos na Figura (V-7) a evolução do centróide de cargas em função do tempo de carga, para a curva do potencial mostrada na Figura (V-3), amostra de 12μm de espessura. Vê-se da Figura que o centróide permanece localizado na superfície da amostra nos primeiros 24 minutos de carga, que corresponde a região linear da curva de carga. Depois dessa região o centróide começa a avançar para o interior da amostra. A densidade superficial de cargas é calculada pela relação  $\sigma_s = I_0 t / A$ . Substituindo os valores numéricos  $I_0 = -10^{-9} \text{ A}$ ,  $t = 24 \text{ min.}$  e  $A = 10.7 \text{ cm}^2$ , temos que  $\sigma_s = 1.3 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ .

Outro resultado importante é que as curvas de carga apresentam quatro regiões distintas. Estas regiões podem ser visualizadas na Figura (V-8) em que é plotado a derivada do poten-

cial durante a carga da amostra de  $12\mu\text{m}$ . A primeira região, até o tempo de carga de 24 minutos, é caracterizada pelo fato de  $dV/dt$  ser constante (região em que não ocorre injeção de elétrons). As demais regiões, nas quais os elétrons já estão penetrando no volume, são caracterizadas pela dependência linear de  $dV/dt$  em função do tempo, em cada região. Elas são demarcadas pelos números 1, 2, 3 e 4, tanto na Figura (V-7), que mostra o centróide, como na curva de  $dV/dt$  em função de  $t$ , Figura (V-8). O resultado que  $dV/dtat$ , é característico de um processo em que há o preenchimento uniforme de armadilhas no volume do material. Como temos as regiões 2, 3 e 4, que  $dV/dt$  com inclinações diferentes, acreditamos que temos uma distribuição não uniforme de armadilhas no volume.

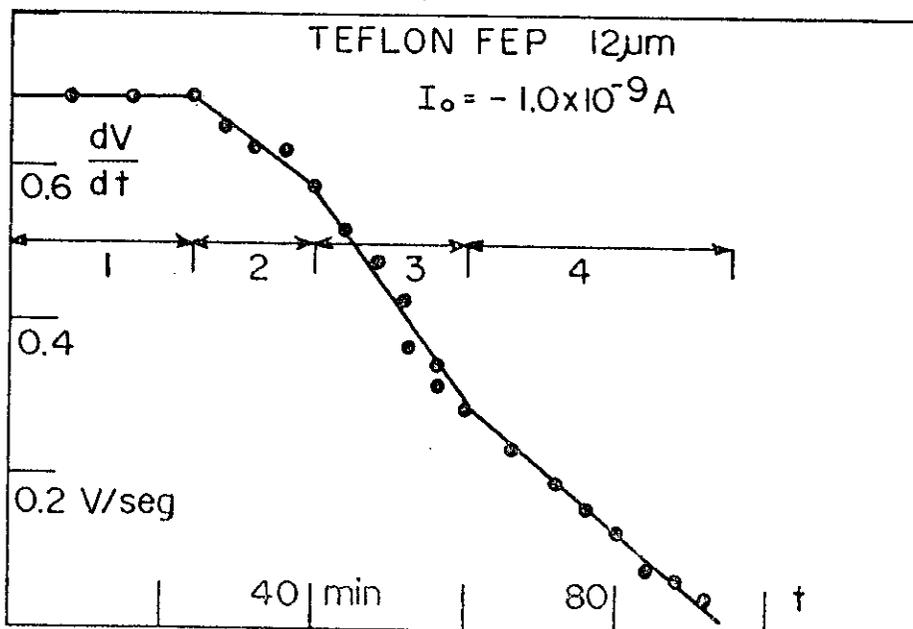


Fig.V-8 - Dependência da derivada do potencial em função do tempo de carga da amostra de  $12\mu\text{m}$ , com corona negativa. Os números 1, 2, 3 e 4 correspondem as várias regiões, as quais são referidas no texto.

É conhecido<sup>(54)</sup> que as armadilhas para elétrons no Te - flon FEP são distribuídas de maneira não uniforme tanto no volume como em energia. Na Tabela I é mostrada a distribuição obtida em medidas de correntes termo-estimuladas e a técnica do pulso térmico, em que as amostras foram irradiadas com elétrons ou carrega -

das com o método de corona. Os resultados da tabela mostram a existência de armadilhas superficiais e de volume. A localização das superficiais é suposta estarem distribuídas até a profundidade de  $0.5\mu\text{m}$ , que é a resolução da técnica do pulso térmico. Entretanto os nossos resultados mostram que existem armadilhas superficiais localizadas estritamente na superfície da amostra (note que o centróide permanece na superfície da amostra nos primeiros 24 minutos de carga, veja Figura (V-7)). Após o preenchimento dessas armadilhas superficiais, que são profundas e possuem um tempo de captura muito pequeno, começa a injeção de elétrons no volume do material.

TABELA I

DISTRIBUIÇÃO DAS ARMADILHAS EM ENERGIA E EM VOLUME NO FEP COM  $25\mu\text{m}$  DE ESPESSURA <sup>(54)</sup>

Localização a partir da superfície da amostra ( $\mu\text{m}$ )	Energia de Ativação (eV)	Tipos de Armadilhas	Densidade $\text{cm}^{-3}$
0 - 25	1.0	Armadilhas rasas na condição de preenchimento total (TFL)	Desconhecida
0 - 0.5	1.2	Armadilhas superficiais	$> 10^{12}$
0.5 - 1.8	1.2	Armadilhas quase superficiais	Desconhecida
$> 1.8$	1.8	Armadilhas de volume	$1.4 \times 10^{14}$

### 5.3.1- Transporte e armazenamento de portadores no volume

Usando o fato de que nossos resultados parecem indicar que a medida que a frente de portadores avança pela amostra, e-la deixa as regiões preenchidas uniformemente, procurou-se de-terminar a posição do centróide para cada região. A primeira re-gião de carga superficial, que corresponde a deposição da carga  $Q_1 = I_0 t = 1.44 \times 10^{-6} \text{C}$ , é óbvio da Figura (V-7) que  $r/L=0$ . Para as demais regiões não se pode tomar o valor do centróide, dire-tamente da Figura (V-7), no término de cada região, pois temos de levar em conta a existência da região precedente, de densida-de de carga diferente.

Tomando a definição do centróide das cargas, equação (III-10), mostra-se que no caso de várias distribuições arbi-trárias de carga  $\rho_i(x)$ , estarem superpostas ou justapostas o cen-tróide  $r_T$  correspondente as várias distribuições é dado por:

$$Q_T r_T = \sum_i r_i Q_i \quad (V-5)$$

onde  $Q_T$  é a carga total armazenada e  $r_i$  e  $Q_i$  são respectivamen-te o centróide e a carga da distribuição.

#### a) Centróide da região 2

Com referência a Figura (V-7) temos que no final da re-gião 2 os seguintes dados:  $Q_T = 2.4 \times 10^{-6} \text{C}$ ;  $r_T = 3.6 \times 10^{-5} \text{cm}$  e  $Q_2 = 8.4 \times 10^{-7} \text{C}$ . Portanto pela equação (V-5) temos que  $r_2 = Q_T r_T / Q_2 = 1 \mu\text{m}$ . Se admitirmos que essas armadilhas tenham distribuição u-niforme, elas portanto estariam distribuídas até a profundida-de de  $2 \mu\text{m}$ , o que concorda muito bem com os resultados mostra-dos na tabela I, para as armadilhas quase-superficiais.

#### b) Centróide da região 3

Novamente com referência a Figura (V-7) temos no fi -

nal da terceira região os seguintes dados:  $Q_T = 3.6 \times 10^{-6} \text{C}$ ;  $r_T = 1.8 \times 10^{-4} \text{cm}$  e  $Q_3 = 1.2 \times 10^{-6} \text{C}$ . Portanto usando a relação (V-5), tem-se:

$$r_3 = Q_T r_T / Q_3 - Q_2 r_2 / Q_3 = 4.7 \text{ } \mu\text{m},$$

que corresponde, a aproximadamente a metade da espessura da amostra, ou seja, as cargas ocupam praticamente toda a amostra, no caso da distribuição ser uniforme. Essas armadilhas poderiam ser as mostradas na tabela I, com profundidades de 1.0 ou 1.8eV em energia. Como o potencial das amostras carregadas decai após a interrupção da corona, pode-se dizer que pelo menos as armadilhas de profundidade de 1.0eV são preenchidas, pois as demais não podem devido as suas profundidades, dar origem aos decaimentos observados.

Se olharmos com atenção para a curva do centróide, Figura (V-7), vê-se que no final da 3ª região ( $t=60\text{min}$ ), ele parece indicar uma inflexão, o que corresponderia a uma descontinuidade de sua derivada segunda, veja equação (III-18), e portanto determinaria o tempo de trânsito da frente dos portadores na amostra. Isto concorda com o fato de que no final da 3ª região os elétrons já ocupam praticamente toda a amostra. O resultado da relação  $C(dV_s/dt - dV_d/dt)$ , veja Figura (V-6), mostra que na quarta região ela deixa de ser aplicável, indicando que já é iniciado um processo de transporte rápido de portadores, e portanto perda de elétrons no eletrodo traseiro.

Nos cálculos dos centróides acima feitos, assumiu-se que não há perda de cargas no eletrodo traseiro. Na região 1 e 2 vê-se da Figura (V-4) que a relação (V-4) é aplicável, e por isso acreditamos que ainda não há perda de cargas. Entretanto na região 3, a relação (V-4) é aproximadamente válida, o que nos le

va a supor que há uma pequena perda de cargas no eletrodo traseiro, e portanto o centróide determinado para esta região pode ser ligeiramente maior que o determinado pelos nossos cálculos.

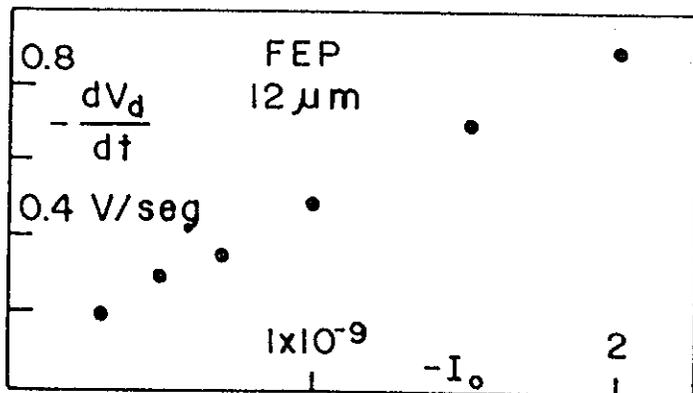


Fig.V-9 - Dependência da derivada inicial do decaimento,  $\frac{dV_d}{dt}$ , em função da corrente de carga  $-I_0$ . A amostra de Teflon FEP,  $12\mu m$ , é carregada sucessivamente com várias correntes até o potencial estacionário.

Inicialmente pensou-se que o modelo com preenchimento total de armadilhas fosse aplicável aos nossos resultados referentes ao estado estacionário. O modelo seria aplicável devido ao pequeno tempo de captura dos elétrons como foi deduzido de medidas de condutividade induzida por radiação<sup>(53)</sup>. Além disto o fato da relação (V-4) não valer no estado estacionário, indica que os portadores tem um tempo de trânsito muito pequeno, característica essa própria daquele modelo, como discutido anteriormente. Entretanto o modelo teve de ser abandonado pelas seguintes razões: a) como pode ser visto da solução do modelo, equação (IV-59), o potencial estacionário independe da corrente  $I_0$  de carga. Entretanto como é mostrado na Figura (V-4), experimentalmente  $V_0$  depende de  $I_0$ . A hipótese de que o aumento do potencial fosse devido ao acúmulo de carga livre é excluída pela não aplicabilidade da relação (V-4); b) não deveria ser observado decaimento se todas as armadilhas fossem profundas. Mesmo que houvesse um detrapping lento, o decaimento deveria ser independente da corrente  $I_0$ . Esta característica também não é encontrada nos decaimentos observados, pois dos re -

sultados, mostrados na Figura (V-9), vê-se que a derivada inicial  $dV_d/dt$  dos decaimentos parece ser linearmente proporcional a  $I_0$ .

### 5.3.2- Dinâmica de Transporte dos elétrons

Entretanto se for admitido que no estado estacionário  $\rho$  de-se estar perto da condição de preenchimento total das armadilhas, ver-se-á que é possível descrever de maneira satisfatória os resultados experimentais. A equação que fornece a dinâmica para as armadilhas é escrita como:

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = \frac{\rho}{\tau} \left(1 - \frac{\rho_T}{en_{T_0}}\right) - k\rho_T \quad (V-6)$$

onde  $\rho$  é a densidade de carga livre;  $n_{T_0}$  a concentração de armadilhas no material ( $\rho_{T_0} = e n_{T_0}$ );  $\tau$  o tempo de captura e  $k$  a frequência de escape dos portadores. Escrevendo-se que  $\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{\rho_T}{\rho_{T_0}}\right)$ , vê-se que  $\tau'$  representa o tempo de captura efetivo, que tende a aumentar a medida que as armadilhas vão se enchendo mais (diminui a probabilidade de captura dos portadores). Se o aumento da corrente de carga leva  $\rho_T$  a crescer cada vez menos, deve observar-se uma dependência fraca do potencial estacionário  $V_0$  em função de  $I_0$ . O 2º termo de equação (V-6), que corresponde ao detrapping, dará origem ao decaimento do potencial no instante em que a corrente é desligada.

Quando é atingida a condição de equilíbrio para o potencial, tem-se que  $\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = 0$  e  $J_0 L = \mu \rho V_0$ , sendo esta última relação determinada da equação da corrente (III-1), com  $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$ . Portanto a partir da equação (V-6) pode-se escrever que:

$$\rho_T = \frac{\rho_{T_0} J_0 L}{k \mu \tau \rho_{T_0} V_0 + J_0 L} \quad (V-7)$$

Como as armadilhas superficiais e quase-superficiais , que são profundas, dão uma contribuição  $V_s$  para o potencial de superfície da amostra, temos que:

$$V_o = V_s + \rho_T L^2 / 2\epsilon \quad (V-8)$$

Substituindo o valor de  $\rho_T$  dado na equação (V-7) chega-se a seguinte expressão:

$$\frac{V_o (V_o - V_s)}{I_o} = \frac{-L}{A\mu\tau k\rho_{T_o}} V_o + \frac{L}{A\mu\tau k\rho_{T_o}} (V_s + \rho_{T_o} L^2 / 2\epsilon) \quad (V-9)$$

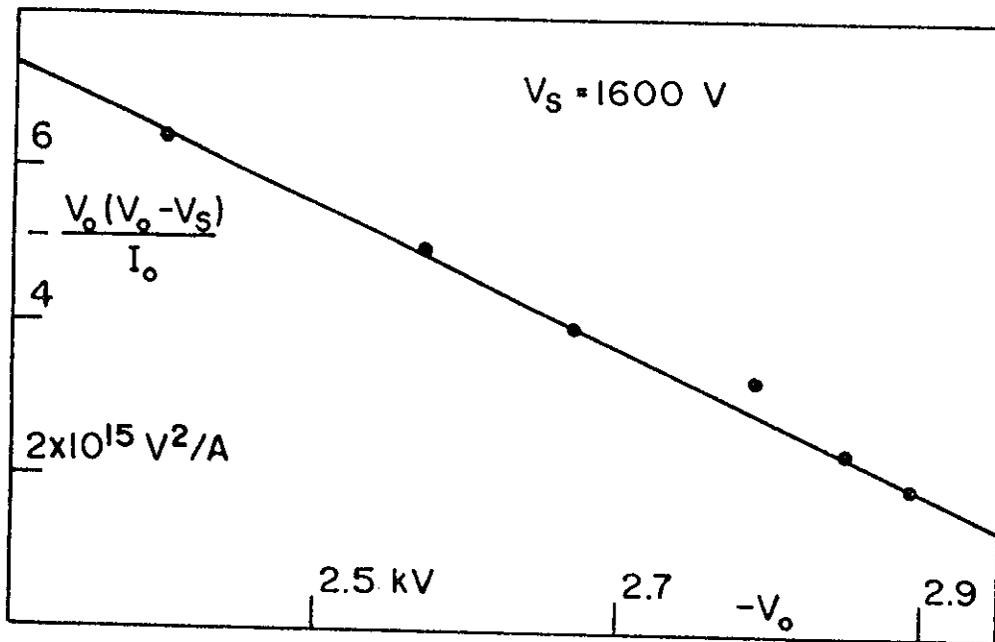


Fig.V-10) - Dependência linear de  $-\frac{V_o (V_o - V_s)}{I_o}$  em função do potencial estacionário  $V_o$ . O valor do parâmetro,  $V_s$  é  $-1600V$ . A inclinação da reta tem o valor  $-9.1 \times 10^{+12} V/A$  e da extrapolação de  $V_o=0$  é encontrado o valor  $-\frac{V_o (V_o - V_s)}{I_o} = 2.7 \times 10^{16} V^2/A$ .

Os parâmetros desconhecidos desta equação são  $V_s, \mu, \tau, k,$  e  $\rho_{T_o}$ . Para verificar se esta equação é aplicável escolheu-se o valor de  $V_s$  sendo aproximadamente a contribuição ao potencial das armadilhas profundas (superficial e quase-superficial). Na Figu-

ra (V-10) mostramos que se  $V_s = 1600V$ , a dependência dos resultados experimentais está razoavelmente de acordo com a equação (V-9). Da inclinação da reta obtem-se que  $\mu k \rho_{T_0} = 1.2 \times 10^{-17} C/Vseg.cm$ . Da extrapolação da reta para  $V_0 = 0$ , encontra-se que  $\rho_{T_0} = 3.6 \times 10^{-4} C/cm^3$  correspondendo a uma concentração de armadilhas com o valor  $n_{T_0} = 2.2 \times 10^{15} cm^{-3}$ .

Nos cálculos acima feitos é admitido que  $\rho_T$  é constante no volume, hipótese esta razoável quando está perto do preenchimento total das armadilhas. É assumido também que  $\rho_T \gg \rho$  onde  $\rho$  é constante no volume da amostra, sendo que estas duas últimas condições vem do fato da relação (V-4), entre as derivadas no final da carga e no início do decaimento, não é aplicável no estado estacionário, ou seja, a carga livre desloca-se através da amostra com um tempo de trânsito muito pequeno, não contribuindo para o potencial de superfície. A condição  $\rho_T \gg \rho$  permite determinar qual a mobilidade mínima dos portadores que deve existir no material. Usando a equação (V-7) e que  $J_0 L = \mu V_0$  obtem-se que:

$$\mu \gg \frac{k \mu \rho_{T_0} V_0 + J_0 L}{\rho_{T_0} V_0} \quad (V-10)$$

Com os valores numéricos  $I_0 = -2 \times 10^{-9} A$ ,  $V_0 = -2890V$ , e  $k \mu \rho_{T_0}$  determinados anteriormente encontra-se que a mobilidade dos elétrons deve ser:

$$\mu \gg 2.5 \times 10^{-13} cm^2/Vseg.$$

Visto que já se tem uma descrição razoável do comportamento do potencial durante a carga, procurou-se também explicar os decaimentos do potencial usando a dinâmica dada pela equação (V-6). Como o decaimento é devido ao detrapping dos portadores das armadilhas, a primeira tentativa foi supor que os portadores libera -

dos podiam atravessar a amostra livremente, isto é, sem captura. Entretanto a hipótese não leva a resultados compatíveis com os obtidos na análise anterior. Como o cálculo do decaimento com re-trapping não é fácil de ser realizado, é usado um artifício que veremos a seguir, com o qual é possível determinar, pelo menos, a dependência do decaimento inicial  $dV_d/dt$  em função dos parâmetros  $I_0$  e  $V_0$  da carga.

Suponha um elétron, gerado pela corrente corona, que entra na amostra e caminha pelo seu interior, impulsionado pelo campo, sendo eventualmente capturado por uma armadilha. Para que o potencial de superfície se mantenha no estado estacionário, deve um outro elétron anteriormente capturado ser liberado. Seguindo este raciocínio para o estado estacionário, vê-se que a variação do potencial devido a captura dos portadores, que caminham no interior da amostra, deve ser igual em módulo a variação correspondente à liberação dos portadores das armadilhas. O artifício usado aqui é calcular a variação do potencial ao se desligar a corona pela variação do potencial devido a captura dos portadores no regime estacionário. No caso extremo em que a contribuição da carga livre para a variação do potencial, for totalmente desprezível, o decaimento inicial do potencial pode ser determinado pela expressão:

$$-\frac{dV_d}{dt} = \frac{I_0}{C} (1 - e^{-t_r/\tau'}) \quad (V-11)$$

onde  $t_r$  e  $\tau'$  são respectivamente o tempo de trânsito dos elétrons e o tempo de captura efetivo. Espera-se que a condição de carga livre nula seja mais verdadeira para valores mais altos do potencial estacionário, nos quais a relação (V-4) mais se afasta do valor esperado.

Integrando-se a equação  $dx/dt = \mu E_0$ , com  $E_0 = E_s + \rho_T x/\epsilon$ ,

determina-se que o tempo de trânsito dos elétrons é dado por:

$$t_r = \frac{\epsilon}{\mu\rho_T} \ln \left( \frac{E_s + \rho_T L / \epsilon}{E_s} \right) \quad (V-12)$$

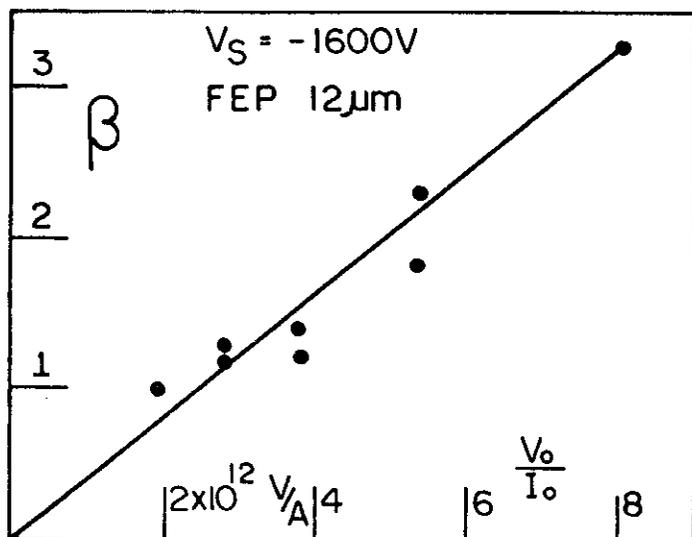
onde  $E_s$  é o campo elétrico devido aos elétrons presos nas armadilhas profundas da superfície e perto dela. Substituindo o valor de  $t_r$  na equação (V-11) encontra-se que:

$$\ln \left( 1 + \frac{C}{I_0} \frac{dv_d}{dt} \right) = \frac{\epsilon}{\mu\rho_T \tau'} \ln \left( \frac{E_s}{E_s + \rho_T L / \epsilon} \right) \quad (V-13)$$

Como na condição de equilíbrio  $\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = 0$  tem-se da equação (V-6) que  $k\rho_T = \rho / \tau'$ . Usando  $\rho$  dado por  $J_0 L = \mu\rho V_0$  e a equação (V-8) chega-se à seguinte expressão:

$$\beta = \frac{\ln \left( 1 + \frac{C}{I_0} \frac{dv_d}{dt} \right)}{\ln \left( \frac{V_s}{2V_0 - V_s} \right)} = kC \frac{V_0}{I_0} \quad (V-14)$$

Fig.V-11 Dependência de  $\beta =$



$\frac{\ln \left( 1 + \frac{C}{I_0} \frac{dv_d}{dt} \right)}{\ln \frac{V_s}{2V_0 - V_s}}$  em função de  $\frac{I_0}{V_0}$ , quando  $V_0$  é estacionário o parâmetro  $V_s$  usado tem o valor -1600V. O valor da inclinação da reta é  $4 \times 10^{-13} V/A$ , sendo a capacitância desta amostra  $C = 1.35 \times 10^{-9} F$ .

Usando o valor de  $V_s = -1600V$ , mostramos na Figura(V-11) a curva obtida para a expressão  $\beta$  em função de  $I_0/V_0$ . Como se po-

de notar, mesmo para valores menores de  $V_0$ , o valor de  $\beta$  não se afasta da reta traçada. Usando a inclinação da reta, veja equação (V-14), determina-se que o valor da frequência de escape é  $k = 3.0 \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$ . A profundidade energética  $U$  das armadilhas é relacionada com valor de  $k$  por:

$$k = v_T e^{-U/kT} \quad (V-15)$$

Usando  $v_T = 10^{13} \text{seg}^{-1}$  e  $kT = 0.026 \text{eV}$ , para a temperatura ambiente, tem-se  $U = 0.99 \text{eV}$ . Este valor corresponde ao mostrado na Tabela I, para as armadilhas de volume, que são as mais rasas existentes no material.

Outra grandeza que pode ser calculada a partir dos resultados até agora obtidos, é o produto  $\mu\tau$ . Usando os valores numéricos  $\mu\tau\rho_{T_0}k = 1.1 \times 10^{-17}$ ,  $\rho_{T_0} = 3.6 \times 10^{-4}$ , tem-se que  $\mu\tau = 1.2 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$ . Esse valor para  $\mu\tau$  concorda muito bem com resultados publicados de  $\tau = 0.5 \text{seg}$  e  $\mu = 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vseg}$ , obtidos em medidas de corrente termo-estimuladas<sup>(55)</sup>. Se é usado esse valor para  $\mu$ , o tempo de trânsito dos portadores livres para  $V_0 = 2800 \text{V}$ , seria da ordem de  $0.5 \text{seg}$ , justificando a hipótese inicial feita aqui, que a dissipação da carga livre é quase instantânea comparada com o tempo de escape  $t_{es}$  dos portadores das armadilhas, cujo valor por nós encontrado nas medidas é  $t_{es} = 1/k = 55 \text{ minutos}$ .

O modelo aqui usado pode não ser a verdade final sobre o transporte e o armazenamento de elétrons no Teflon FEP. Entretanto ele nos dá uma visão satisfatória do problema, mostrando que para campos baixos as armadilhas dominam todo o processo. A medida que o potencial tende para o estado estacionário as armadilhas se aproximam do preenchimento total, iniciando-se também o transporte de elétrons livres para o eletrodo traseiro.

Tem-se a intenção de continuar a investigar este material, no caso de carga negativa, usando outras técnicas de medida, co

mo a determinação do centróide das cargas pelo método do pulso térmico e medidas de corrente termo-estimuladas em circuito aberto, sempre em associação com a carga das amostras com corrente constante.

### 5.3.3- Interpretação da relação (V-4) entre $dV_s/dt$ e $dV_d/dt$

A não aplicabilidade da relação (V-4) entre a derivada  $dV_s/dt$  no final da carga e a derivada  $dV_d/dt$  no início do decaimento, foi interpretada na seção 3.6 pela dissipação muito rápida da carga livre existente na amostra, sem que ela contribua para a variação do potencial no início da queda. O tempo de extinção da corrente de condução devida à carga livre deve ser muito maior que, por exemplo, o tempo de detrapping das armadilhas distribuídas pelo volume. Nesta seção procura-se ir um pouco mais fundo no problema, sob o ponto de vista teórico, com o objetivo de se obter um resultado concreto no caso em que a relação (V-4) não é aplicável.

Suponhamos o processo que acreditamos ocorrer no Teflon FEP carregado negativamente até o estado estacionário. Da corrente total  $I_0$  que chega na amostra a fração  $(1 - \alpha)I_0$  é capturada pelas armadilhas de volume e a outra fração  $\alpha I_0$  é transportada com um tempo de trânsito muito pequeno. Das armadilhas preenchidas acredita-se que há um detrapping muito lento devendo ele contribuir com a corrente  $(1 - \alpha)I_0$ , para que o potencial seja estacionário. Como a fração de carga capturada é proporcional a probabilidade de captura das armadilhas identifica-se que  $(1 - \alpha)$  é a probabilidade de captura, que chamaremos de  $P$ .

No instante em que a corona for desligada admite-se que a fração  $\alpha I_0$  da corrente (corrente de condução) extingue-se imediatamente não contribuindo para a queda do potencial. Portanto da equação da corrente total pode-se escrever que:

$$P = 1 - \alpha = - \frac{C}{I_0} \frac{dV_d}{dt} \quad (V-16)$$

Como a probabilidade de captura é dado por  $P = (1 - e^{-t_r/\tau'})$ ; pode-se escrever que:

$$\frac{t_r}{\tau'} = \ln\left(\frac{1}{1 + \frac{C}{I_0} \frac{dV_d}{dt}}\right) \quad (V-17)$$

onde  $\tau'$  é o tempo de captura efetivo, já definido anteriormente.

Na figura (V-12) mostramos que a dependência de  $t_r/\tau'$  é decrescente em função do potencial estacionário  $V_0$ , para a amostra de Teflon FEP 12 $\mu$ m. Este resultado é esperado pois: a) o tempo de trânsito diminui quando a voltagem é aumentada; b) como  $\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{\rho_T}{\rho_{T_0}}\right)$ , o valor de  $\tau'$  tem a tendência de crescer em função de  $V_0$ , uma vez que  $\rho_T$  tende a crescer também.

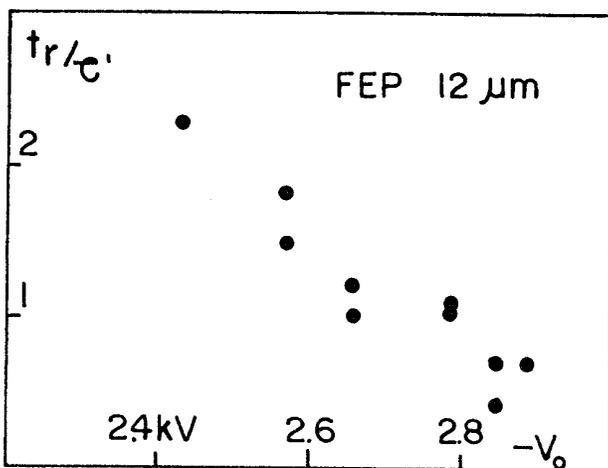


Fig.V-12 - Quociente do tempo de trânsito  $t_r$  com o tempo de captura efetivo em função do potencial estacionário  $V_0$  para a amostra de FEP 12  $\mu$ m.

## CAPÍTULO VI

### TRANSPORTE DE CARGAS POSITIVAS NO FEP

#### 6.1- Introdução

A corrente de condução no Teflon FEP é devida quase totalmente ao transporte de buracos<sup>(53)</sup>. Como pode ser visto na figura (V.1), para a amostra de 25  $\mu\text{m}$  de espessura, a curva do potencial durante a carga com corona positiva apresenta uma subida sublinear, mostrando que a injeção é bem maior que no caso de corona negativa. Devido a essa subida sublinear mais acentuada é possível obter-se algumas informações sobre o transporte de cargas no volume da amostra.

A geração de buracos na superfície da amostra é feita pelo processo de captura de elétrons da banda de valência do material pelos ions positivos depositados pela corona. Esses buracos assim gerados podem mover-se pela banda de valência do material.

As medidas foram realizadas com o contato metálico inferior de alumínio, com excessão de algumas que foram realizadas com contatos de ouro ou de índio. Estas últimas medidas não mostraram nenhum desvio significativo em relação as medidas realizadas com alumínio. Deste resultado podemos concluir que a emissão de portadores pelo eletrodo traseiro pode ser desprezada.

#### 6.2- Subida do potencial (curva universal)

As amostras de Teflon FEP (Dupont) com espessura de 25  $\mu\text{m}$  foram carregadas com correntes variando entre os valores  $+10^{-9}$

$+6 \times 10^{-9}$  A. Como pode ser visto da figura (VI.1) a subida do potencial para as várias correntes até +3kV é fortemente sublinear. As curvas correspondentes às várias correntes foram normalizadas para uma curva universal em que a escala do tempo é reduzida por um fator  $f$ , cujo valor é aproximadamente proporcional a corrente de carga  $I_0$ . Se  $V_1(t)$  é a curva do potencial para a corrente  $(I_0)_1$  e  $V_2(t)$  a curva para a corrente  $(I_0)_2$ , temos que a relação entre as duas curvas é dada por :

$$V_2(t) = V_1 \left| t \times (I_0)_2 / (I_0)_1 \right| \tag{VI.1}$$

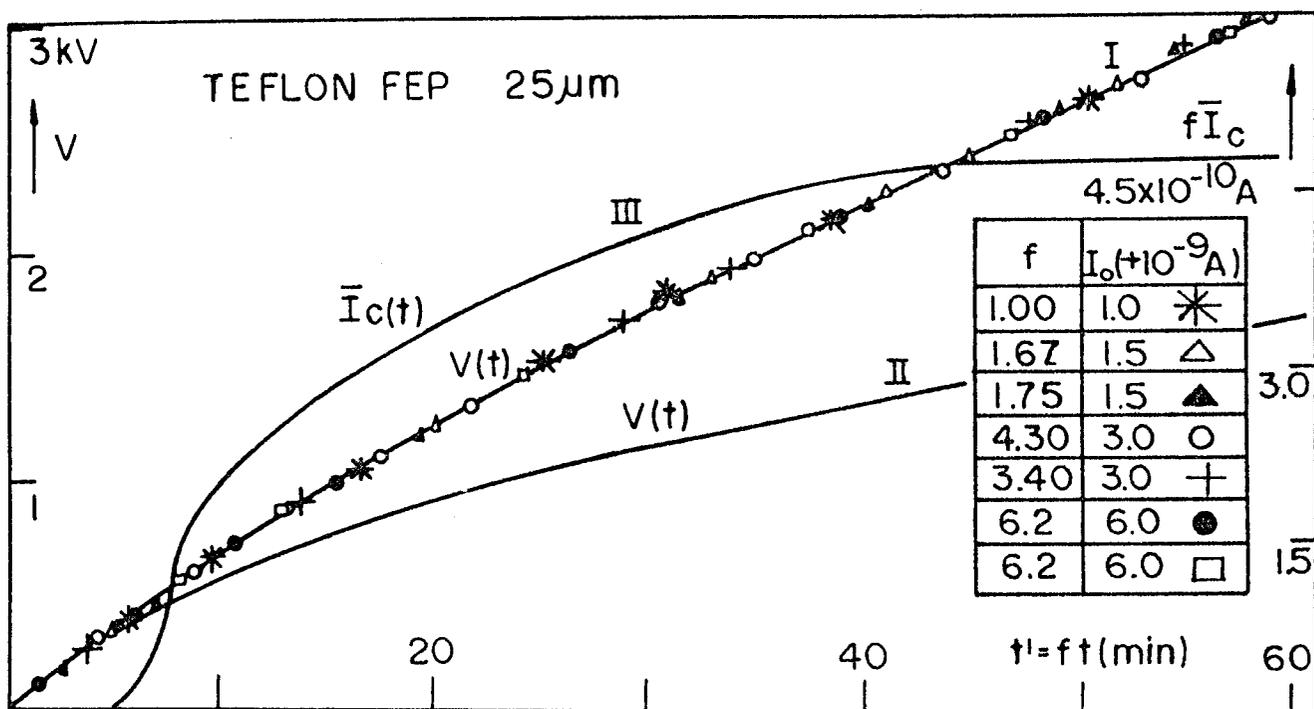


FIG.VI.1 - Curvas de carga para corona positiva.

I - curva universal da subida de potencial para várias correntes na temperatura ambiente. O fator  $f$  de normalização da escala do tempo, é determinado tomando-se como referência o potencial de 1.5 kV, sendo eles mostrados na tabela da figura. II - curva de subida, na temperatura de  $53^{\circ}\text{C}$ , corona positiva,  $I_0 = +1.0 \times 10^{-9}$  A, mostrando a maior penetração dos portadores. III - corrente média de condução para a curva universal, note que a escala da corrente é  $f \bar{I}_c$ .

A curva universal é mostrada na figura (VI.1); na tabela da figura são dados os fatores de escala no tempo  $f = (I_0)_2 / (I_0)_1$ , para cada corrente de carga usada. Esta curva universal é caracterizada por três fases distintas. A primeira se caracteriza por uma subida inicial linear com derivada  $dV_i/dt$  constante até a voltagem da ordem de 300V. A partir deste ponto a derivada começa a diminuir até atingir o potencial da ordem de 1.5 kV. A partir de 1.5 kV; que é a última fase, o potencial sobe novamente com a derivada constante  $dV_f/dt$ , mas com  $dV_f/dt < dV_i/dt$ .

Para a temperatura de 53°C a curva de subida do potencial, como está mostrado também na figura (VI.1), apresenta um crescimento semelhante ao das amostras carregadas na temperatura ambiente. A diferença fundamental é que a derivada  $dV_f/dt$  no final da subida é menor para a temperatura de 53°C. Portanto conclui-se que no caso do transporte de portadores positivos, a temperatura facilita o processo de injeção desses portadores.

Na figura (VI.1) é mostrado também a corrente média de condução  $\bar{I}_c(t)$ , para a curva universal, calculada pela equação (III.5), ou seja,  $\bar{I}_c(t) = I_0 - C dV/dt$ . Para baixos potenciais  $\bar{I}_c(t)$  tem um crescimento inicial rápido, enquanto que para altas voltagens, em que a subida ocorre com  $dV_f/dt = \text{cte}$ , a corrente média de condução tem valor constante, para cada corrente de carga, é dado por  $\bar{I}_c = f \times 5.0 \times 10^{-10} \text{ A}$ .

Estes resultados indicam a presença de efeitos de superfície e de volume. Como a subida inicial é linear ela é determinada por  $dV_i/dt = I_0/C$ , sendo que os primeiros portadores depositados são capturados em armadilhas na superfície da amostra. À medida que a deposição continua, o campo elétrico na frente dos portadores aumenta, sendo iniciado o processo de injeção de portadores para o volume do material, causando conseqüentemente o decréscimo de  $dV/(t)/dt$ . A captura dos portadores continua até

que o trânsito  $t_r$  dos portadores livres, diminua para um tempo igual ao valor do tempo  $\tau$  de captura das armadilhas de volume. Como o tempo de trânsito dos portadores, é dado por  $t_r = L^2/\mu V$ , a voltagem crítica  $V_c$  em que a captura começa a diminuir é definida pela condição  $t_r = \tau$ . Substituindo os valores  $\mu = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vseg}$  (56) e  $\tau = 7 \text{ seg}$  (53), temos que  $V_c = 450 \text{ V}$ , que é o valor aproximado da posição do joelho da curva universal mostrada na figura (VI.1). A partir deste potencial a captura dos portadores no volume começa a diminuir e para tensões suficientemente altas praticamente todas as cargas injetadas são transferidas para o eletrodo traseiro. Este fato ocorre devido ao tempo de trânsito ser muito menor que o tempo de captura, o que diminui a probabilidade de captura dos portadores. Desta maneira se todas as cargas depositadas na amostra forem injetadas no material e transferidas para o eletrodo traseiro seria de se esperar que o potencial atingisse um valor estacionário. Entretanto na figura (VI.1) podemos ver que a voltagem continua a crescer muito além do valor  $V_c = 450 \text{ V}$ . Portanto este resultado mostra que apenas uma fração das cargas depositadas são injetadas no volume, enquanto que a fração restante é capturado por armadilhas superficiais. O efeito dessas cargas superficiais causa a subida do potencial com derivada constante  $dV_f/dt = I_o/c$ , onde  $c$  tem a dimensão de capacitância. Durante o estágio final apenas metade da corrente  $I_o$  é injetada no volume, pois  $\bar{I}_c/I_o = 0.5$ , e transferida para o eletrodo traseiro, sem que os portadores sejam capturados por armadilhas de volume. A outra metade de  $I_o$  é depositada na superfície da amostra.

Atribuindo-se ao estágio final da subida do potencial, com derivada constante, exclusivamente ao acúmulo de cargas superficiais  $\sigma(t)$ , temos que:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \frac{\epsilon dE(t)}{dt} = \frac{\epsilon}{L} \frac{dV_f(t)}{dt} = \left(\frac{C}{c}\right) \frac{I_o}{A} \quad (\text{VI.2})$$

Este resultado mostra que o número de portadores capturados na superfície da amostra é proporcional à corrente de carga, pois  $C/c$  é independente da corrente  $I_0$ .

### 6.3- Determinação do centróide das cargas

A evolução do centróide das cargas durante a deposição pode fornecer algumas informações úteis para a análise do processo de transporte no material. O centróide em função do tempo é calculado pela expressão (III.14), ou seja:

$$r/L = 1 - CV(t)/I_0 t = 1 - \frac{CV(t)}{Q(t)} \quad (VI.3)$$

onde  $Q(t)$  é a carga depositada até o instante  $t$ .

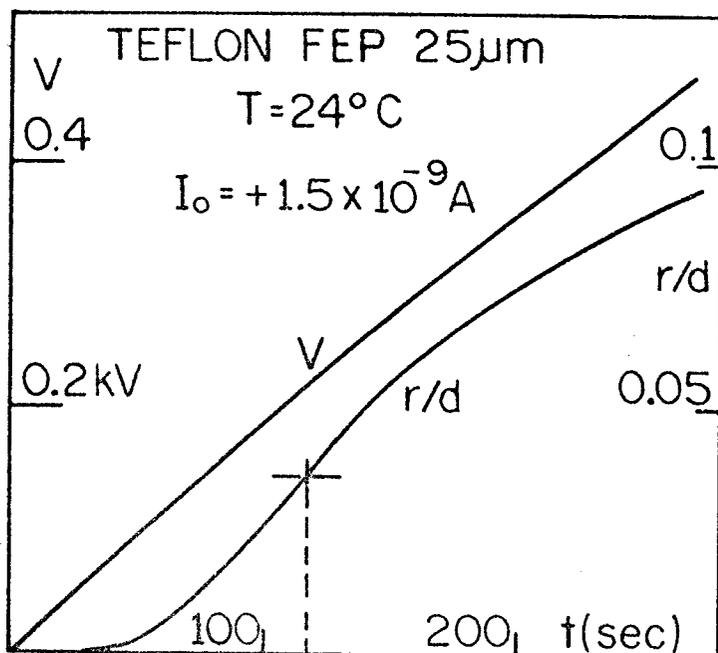


Fig.VI.2 - Evolução do potencial  $V(t)$  e do centróide  $r/L$  das cargas. Amostra de Teflon 25µm carregada com corona positiva até +500V.

Na figura (VI.2) é mostrado a curva do potencial e a correspondente evolução do centróide, dado pela expressão (VI.3), para uma amostra de Teflon FEP de  $25\mu\text{m}$  de espessura carregada com uma corrente  $I_0 = +1.5 \times 10^{-9} \text{ A}$ , até o potencial de  $+500\text{V}$ . Como já foi discutido no capítulo III a discontinuidade da derivada da corrente média de condução  $\bar{I}_c(t)$  no instante  $t_r$  no qual a frente dos portadores toca o eletrodo traseiro, causa também a discontinuidade da derivada segunda do centróide, como é mostrado pela equação (III.18). Portanto a curva do centróide obtida a partir da experiência pode mostrar um ponto de inflexão para  $t = t_r$ . Da figura (VI.2) pode-se ver que o ponto de inflexão é dado por  $t_r = 120 \text{ seg}$  e  $V_1 = 180 \text{ V}$ . Portanto  $t_r = 120 \text{ seg}$  e o tempo de trânsito dos portadores modulado pelas armadilhas do material.

É interessante notar que para o tempo de trânsito encontrado o valor do centróide ainda está localizado muito próximo da superfície da amostra, pois  $r/L = 0.05$ , indicando a acumulação de cargas superficiais. Se a captura fosse de volume seria de se esperar que a localização do centróide estivesse mais no interior da amostra. Outro fato é que o potencial continua a crescer para  $t > t_r$ , indicando novamente a acumulação de cargas superficiais, uma vez que a captura fosse de volume seria de se esperar a estabilização do potencial para  $t > t_r$ .

#### 6.4- Experiência com reversão de voltagem

Experimentalmente a presença da carga superficial pode ser detetada com outro tipo de medida. Inicialmente uma amostra é carregada lentamente com corona positiva até o potencial  $+V_0$ . Então a polaridade da corona é rapidamente invertida e a amostra é carregada com um pulso de corona até o potencial negativo  $-V_0$ . Para esta experiência pode-se distinguir duas situações:

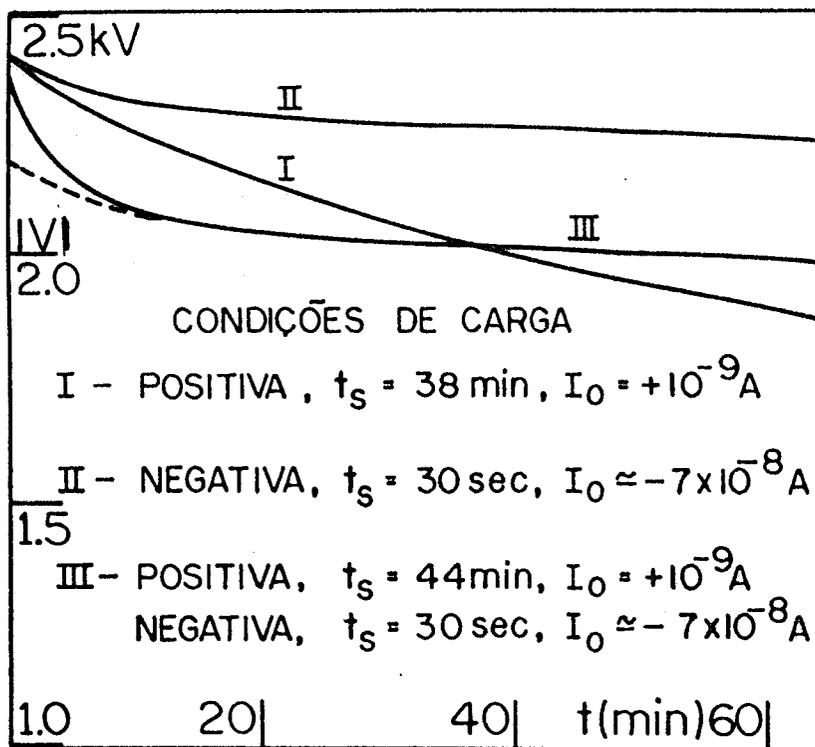


Fig.VI.3 - Experiência de reversão de voltagem. I - decaimento da amostra carregada com  $I_0 = 4.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ . II - amostra carregada com um pulso de corona negativa. III - decaimento da amostra carregada inicialmente com  $I_0 = 4.0 \times 10^{-9} \text{ A}$  e depois revertida com um pulso de corona negativa até  $-2.4 \text{ kV}$ . A curva pontilhada é a extrapolação que é referida no texto.

a) no final da primeira deposição a localização das cargas positivas é puramente superficial. Portanto a corona negativa cancela a carga positiva quando  $V=0$ , tendo-se apenas cargas negativas quando o potencial for  $-V_0$ . Desta maneira quando a carga terminar o potencial decai da mesma maneira que uma amostra carregada negativamente. Entretanto a experiência com reversão de voltagem, figura VI.3, mostra que o decaimento encontrado, curva III, está longe de ser igual a da amostra carregada negativamente. Portanto no nosso caso as cargas positivas não podem ter sua localização somente restrita à superfície da amostra.

b) para se prever o resultado quando as cargas são de volume, vamos utilizar a relação entre o centróide  $r$ , a carga  $Q_+$  e o potencial  $V_0$ , equação (VI.3),  $(1 - r/L)Q_+ = CV_0$ . Para um dado potencial  $V_0$ , a carga  $Q_+$  é maior para maiores  $r$ , isto é, quanto mais penetrar a carga na amostra, maior quantidade dela é necessária para dar à superfície o potencial  $V_0$ . Quando agora o potencial vai ao valor  $-V_0$ , por ação da corona negativa, este potencial  $-V_0$  é devido às cargas positivas já presentes e as cargas negativas superficiais  $-Q_-$ :

$$-V_0 = -\frac{Q_-}{C} + V_0 \quad \text{ou} \quad Q_- = 2CV_0 = 2(1-r/L)Q_+ \quad (\text{VI.4})$$

Como o centróide  $r$ , pela forma como a amostra foi carregada, deve ser inferior a  $L/2$ , concluímos que  $Q_- > Q_+$ . Portanto a carga positiva deve ser atraída para a superfície carregada negativamente, deixando ao final do processo de neutralização um saldo de carga negativa  $Q_-^f = Q_- - Q_+$  igual a:

$$Q_-^f = (1 - 2r/L)Q_+ \quad (\text{VI.5})$$

a que corresponde o potencial final  $-V_f = -Q_-^f/C$  :

$$V_f = \frac{(1 - 2r/L)V_0}{1-r/L} \quad (\text{VI.6})$$

Da medida de  $V_f$  é possível acharmos  $r/L$ . No nosso caso, podemos somente nos limitar a uma estimativa pois o potencial das cargas negativas também decai. Extrapolando o potencial dado pela curva III, figura (VI.3), paralelamente à curva II, obtemos  $V_f = 2180$  V. Como  $V_0 = 2410$ , obtem-se da relação acima para  $r/L$ :

$$r/L = \frac{1 - V_f/V_0}{2 - V_f/V_0} = 0.087 \quad (\text{VI.7})$$

Concluimos daqui que mesmo após a carga lenta, a maior parte da carga positiva se situa perto da superfície aonde as cargas da corona são depositadas. Note-se entretanto que é assumido que todos os portadores positivos existentes no volume são atraídos para a superfície da amostra, o que não é bem verdade para os portadores presos nas armadilhas. Neste tipo de cálculo não é possível levar em conta este fato pois, desconhece-se a densidade das cargas presas no volume.

#### 6.5- Dinâmica da carga superficial

Todos os resultados até agora obtidos com descarga corona positiva mostram que o acúmulo de cargas na superfície da amostra exerce um papel fundamental no armazenamento dos portadores e na evolução do potencial durante o processo de carga. Em trabalho recentemente publicado<sup>(57)</sup> mostra-se também a existência de armadilhas superficiais e de volume, conforme é resumido na tabela II.

TABELA II

Localização geométrica e energética de armadilhas no Teflon FEP (25 $\mu$ m)<sup>(57)</sup>

Localização das armadilhas ( $\mu$ m)	Energia de ativação (eV)	Tipo de armadilha
0 - 4	? - 1.25	superficiais
0 - 25	1.5	volume

Para explicar semiquantitativamente a evolução do potencial de superfície durante a carga e do decaimento, que será analisado na próxima seção, temos de supor dois tipos diferentes de armadilhas superficiais. As do primeiro tipo, responsáveis pela carga superficial  $\sigma_1(t)$ , são localizadas na superfície da amostra, ou perto dela (armadilhas quase superficiais), geram uma dinâmica para  $\sigma_1(t)$  similar a descrita pela equação (IV.14) que aqui é escrita como:

$$\frac{d\sigma_1(t)}{dt} = \alpha J_0 - k\sigma_1(t) \quad (\text{VI.8})$$

onde  $\alpha J_0$  é a fração da corrente de carga que chega a essas armadilhas e  $k$  é o fator de injeção dos portadores para o volume. O segundo tipo de armadilhas, responsáveis pela carga superficial  $\sigma_2(t)$ , são profundas, de localização restrita à superfície da amostra, com uma concentração muito alta; e gera uma dinâmica para  $\sigma_2(t)$  descrita pela equação (VI.2), ou seja:

$$\frac{d\sigma_2(t)}{dt} = (1 - \alpha)J_0 \quad (\text{VI.9})$$

Portanto estas armadilhas retêm a fração  $(1 - \alpha)J_0$  restante da corrente de carga, sem liberação de portadores durante o tempo de medida. Este mecanismo está mostrado esquematicamente na figura (VI.4), onde  $J_1$  é a densidade de corrente injetada no volume, pela liberação de portadores das armadilhas quase superficiais.

Quando é iniciado o processo de carga da amostra as cargas depositadas são capturadas por ambas as armadilhas, havendo simultaneamente a injeção de portadores no volume de acordo com a dinâmica dada pela equação (VI.8). Estes portadores injetados podem ser capturados pelas armadilhas existentes no volume da amostra.

tra. A medida que a carga continua  $\sigma_1(t)$  atinge a condição de equilíbrio, dada por  $d\sigma_1(t)/dt = 0$ , ou seja  $\sigma_1 = \frac{\alpha J_0}{k}$ . Quando isto ocorre todas essas armadilhas estão preenchidas e então a fração da corrente de carga  $\alpha J_0$  passa a ser totalmente transferida para o volume. A fração restante das cargas correspondentes a corrente  $(1-\alpha)J_0$  continua a ser capturada pelas armadilhas profundas da superfície, causando agora a subida linear do potencial no final do processo de carga das amostras, como é observado experimentalmente, pois  $\sigma(t) = (1 - \alpha)J_0 t$ . Encontra-se também das curvas que o valor de  $\alpha$  é 0.5. Está implícito nesta discussão que na última fase da carga a captura de portadores no volume é desprezível, devido ao tempo de trânsito ser muito menor que o tempo de captura.

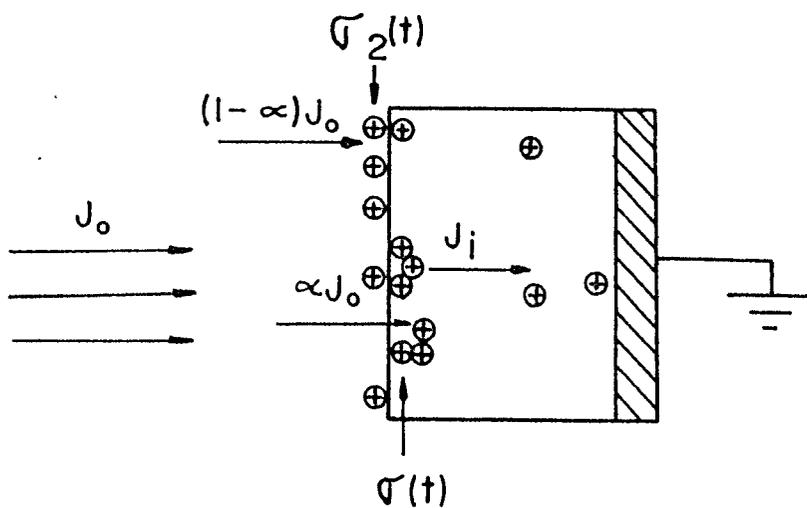


Fig.VI.4-Esquema mostrando o mecanismo de injeção de cargas no material.  $\sigma_2(t)$  é a densidade superficial de cargas devido à presença de armadilhas profundas localizadas na superfície da amostra,  $\sigma_1(t)$  carga superficial devido as armadilhas quase superficiais.  $J_i$  é a componente da corrente que é injetada no volume.  $J_0$  é a densidade da corrente de carga.

É importante salientar que o modelo teórico acima prevê a validade da relação (III.21) entre as derivadas no final da carga e no início do decaimento. Isto é fácil de perceber pois quem

determina a corrente de condução através da amostra são as armadilhas superficiais tanto durante a carga como no decaimento. Os valores encontrados para o termo  $C(dV_s/dt - dV_d/dt)$ , a partir das curvas experimentais, para a carga até +3kV, mostram uma tendência de ser da ordem de 5% menor que a corrente de carga  $I_0$ . Esta pequena discrepância é explicada pela extinção muito rápida do excesso de carga livre no interior da amostra, pois para  $V = +3$  kV,  $\mu = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ <sup>(56)</sup>, temos que o tempo de trânsito é da ordem de 1 segundo.

#### 6.6- Decaimento do potencial

Como as curvas de queda do potencial de superfície em função do tempo, após o término do período de carga, fornecem também informações a respeito do transporte de portadores no material, procurou-se investigá-las tanto para as amostras de FEP carregadas com corrente controlada, como para as carregadas com um pulso de corona. A análise teórica será também qualitativa, sendo proposta a mesma dinâmica que foi utilizada para explicar a evolução do potencial durante a carga.

##### 6.6.1- Decaimentos no caso de amostras carregadas com corrente controlada.

As amostras de FEP carregadas com descarga corona positiva apresentam decaimentos do potencial de superfície mais rápidos que os filmes carregados com corona negativa, conforme é mostrado na figura (VI.5). (Note que a escala do tempo é quadrática). Para a carga até o potencial final de +3kV, os decaimentos para as amostras carregadas com correntes de  $1.0 \times 10^{-9}$  e  $6.0 \times 10^{-9}$  A são mostrados na figura (VI.5). Estes resultados são interessantes pois

mostram que a queda do potencial é dependente da corrente de carga usada, sendo mais rápida para a corrente maior. Para ilustrar melhor este efeito é plotado na figura (VI.6) a dependência linear da derivada inicial  $dV(t=0)/dt$  do decaimento, em função da corrente  $I_0$ .

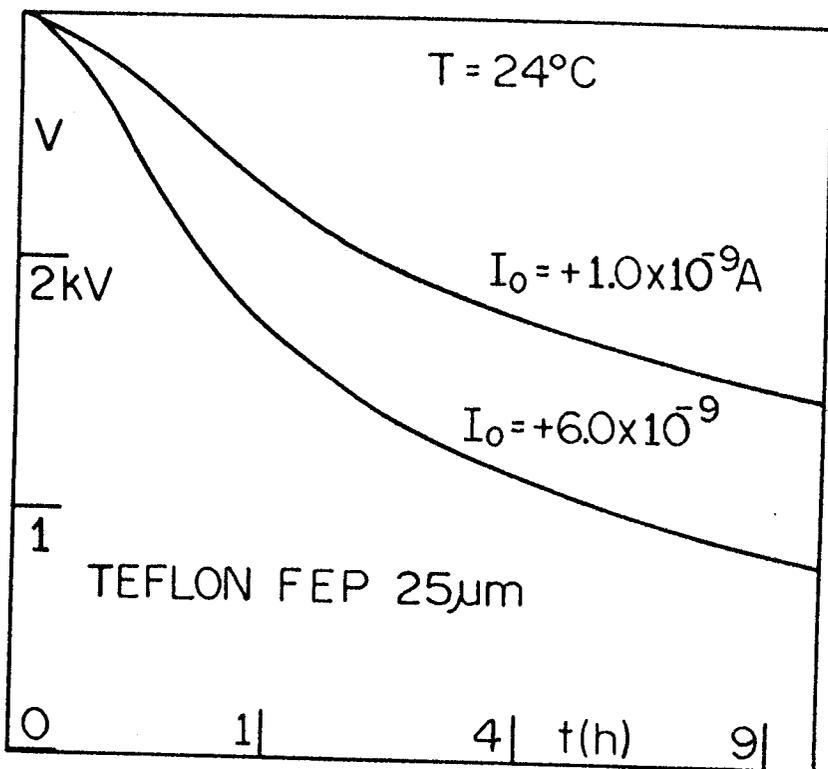


Fig.VI.5 - Decaimentos do potencial para amostras carregadas com as correntes de  $10^{-9}\text{A}$  e  $6 \times 10^{-9}\text{A}$ . A escala de tempo usada é quadrática.

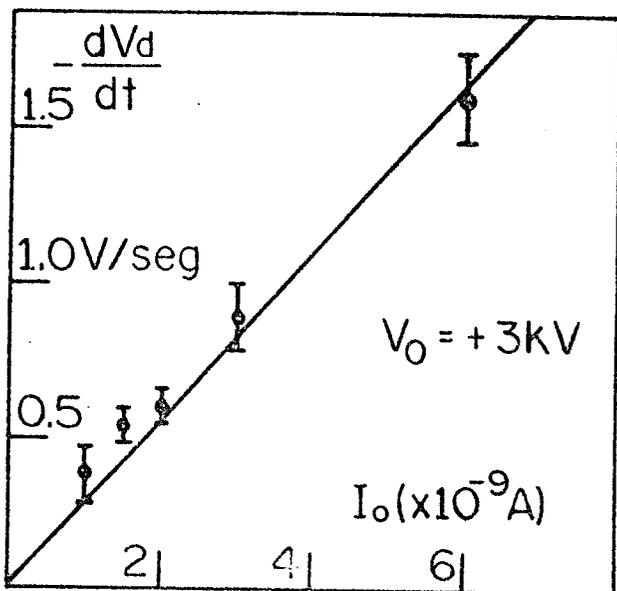


Fig.VI.6 - Derivada inicial do decaimento em função da corrente de carga  $I_0$ , tendo como parâmetro fixo o potencial final de carga  $V_0 = +3\text{kV}$ . Amostras de Teflon FEP de  $25\mu\text{m}$ .

Este comportamento da derivada inicial do decaimento é explicado usando a dinâmica descrita pela equação (VI.8). Admitte-se que tanto as armadilhas profundas da superfície como os portadores existentes no volume, não participam do processo inicial do decaimento. Como o potencial final da carga é +3kV, as armadilhas quase superficiais já atingiram, durante a carga, a condição de equilíbrio, dada por  $\sigma_1 = \frac{\alpha J_0}{k}$ . Quando a corona é desligada o termo  $\alpha J_0$  da corrente de carga desaparece da equação (VI.8), temos para  $t=0$  que:

$$d\sigma_1(t=0)/dt = k\sigma_1 = -J_0\alpha \quad (VI.10)$$

que em termos do potencial é escrito como:

$$dV(t=0)/dt = -\frac{L\alpha J_0}{\epsilon} \quad (VI.11)$$

Como a condição de equilíbrio, durante a carga, implica uma densidade de portadores nas armadilhas quase superficiais proporcional à corrente de carga, vê-se da equação (VI.11) que o decaimento inicial também é diretamente proporcional a corrente, como é observado nas medidas experimentais.

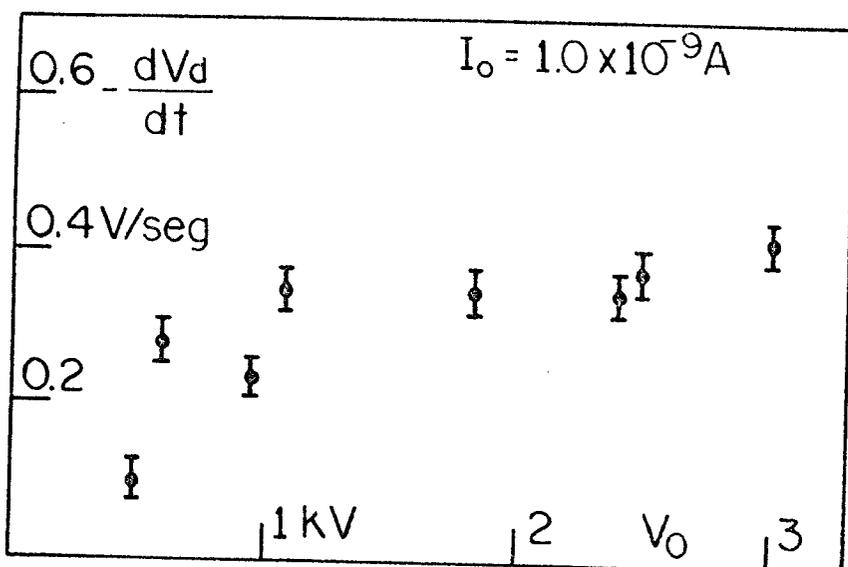


Fig.VI.7 - Derivada inicial do decaimento em função do potencial  $V_0$  no final da carga, tendo como parâmetro fixo a corrente de  $I_0 = +1.0 \times 10^{-9}$  A. Amostras de Te - flon FEP de 25 $\mu$ m

A confirmação desse modelo ainda é feita com outro tipo de medida em que os filmes são carregados com a mesma corrente, mas a diferentes potenciais finais  $V_0$ . A equação (VI.11) mostra que neste caso,  $dV(t=0)/dt$  deve ser independente de  $V_0$ , desde que as armadilhas quase superficiais tenham já atingido a condição de equilíbrio. Na figura (VI.7) os resultados experimentais mostram que  $dV(t=0)/dt$  é praticamente independente de  $V_0$ , para  $V_0 > 1kV$ . Para valores menores de  $1kV$  existe a dependência de  $dV(t=0)/dt$  com  $V_0$  porque o tempo de carga da amostra não foi suficiente para que se atingisse o equilíbrio, não valendo portanto a equação (VI.11).

Para tempos longos o decaimento do potencial é possivelmente devido também a liberação de portadores das armadilhas superficiais que inicialmente foram consideradas profundas para os intervalos de tempo usados na carga das amostras. Não é descartada a possibilidade de haver também uma contribuição devido ao movimento de portadores que estavam localizados no volume. A medida que a carga superficial se esgota, cresce em importância a captura de portadores nas armadilhas de volume devido ao crescente tempo de trânsito. Esta captura causa, por seu turno, um decréscimo mais lento do potencial.

#### 6.6.2- Decaimento no caso de amostras carregadas rapidamente

Para as amostras de FEP carregadas com um pulso de corrente positiva, de duração da ordem de 20 seg., as cargas depositadas estão localizadas na superfície da amostra. Portanto a distribuição inicial das cargas depositadas é razoavelmente diferente, no começo da queda do potencial, daquela em que a amostra foi carregada lentamente.

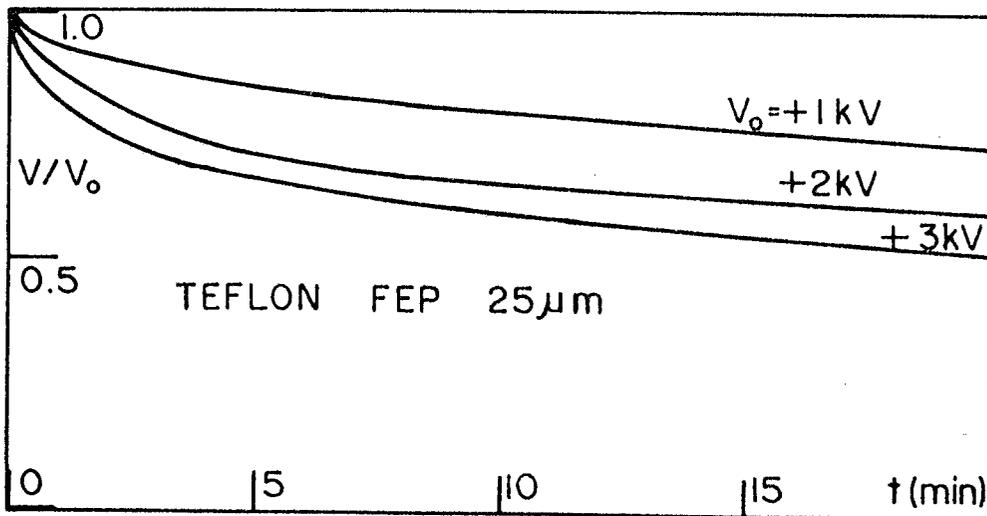


Fig.VI.8 - De -  
caimento de po-  
tencial obtidos  
com amostras de  
Teflon, 25µm ,  
carregadas com  
pulso de corona  
positiva, de du-  
ração da ordem  
de 20 seg.

Os decaimentos observados nestas medidas são muito mais rápidos, quando comparados com os de carga com corrente controlada. Na figura (VI.8) são mostradas as curvas da queda do potencial para amostras carregadas com potenciais iniciais de 1,2 e 3kV, onde a escala da voltagem é normalizada em relação ao potencial inicial  $V_0$ . Como pode ser visto, nos primeiros 5 minutos aproximadamente, há uma queda rápida do potencial, para então iniciar um decaimento mais lento.

Os decaimentos com carga rápida podem ser explicados usando-se as dinâmicas das armadilhas superficiais. De acordo com as equações (VI.8) e (VI.9) é de se esperar, que no instante final da carga, a quantidade de portadores proporcional a  $(1 - \alpha)$  estão localizados nas armadilhas profundas e a parte restante proporcional a  $\alpha$  estejam nas armadilhas rasas, onde  $\alpha$ , como já vimos, é igual a 0.5. No instante em que o decaimento se inicia as armadilhas rasas começam a injetar portadores causando assim o decaimento do potencial. Para calcular a variação inicial do potencial usa-se a equação de Hecht que fornece o caminho médio  $\bar{x}$  percorrido por um portador até ser atrapado por uma armadilha, com o tempo de captura  $\tau$ . A equação de Hecht é escrita como<sup>(58)</sup>:

$$\bar{x} = \lambda(1 - e^{-L/\lambda}) \tag{VI.12}$$

onde  $\lambda = \mu\tau V/L$  é o schubweg dos portadores. O  $dV_d/dt$  inicial será proporcional a carga inicial depositada e ao deslocamento médio dos portadores. Portanto tem-se que:

$$\frac{dV_d}{dt} = -\beta V_0 \frac{\mu\tau V_0}{L} (1 - e^{-L^2/\mu V_0 \tau}) \tag{VI.13}$$

onde  $\beta$  é a constante que relaciona o potencial  $V_0$  com a carga  $Q_0$  depositada no instante  $t = 0$ .

Se considerarmos a condição de  $V_0$  grande, pode-se escrever a equação (VI.13) como:

$$\frac{dV_d}{dt} = -\beta L(V_0 - L^2/2\mu\tau) \tag{VI.14}$$

Portanto se tomarmos a curva em potenciais altos e extrapolarmos para  $dV_d/dt = 0$ , tem-se de acordo com a equação (VI.14),  $V_0^e = L^2/2\mu\tau$ .

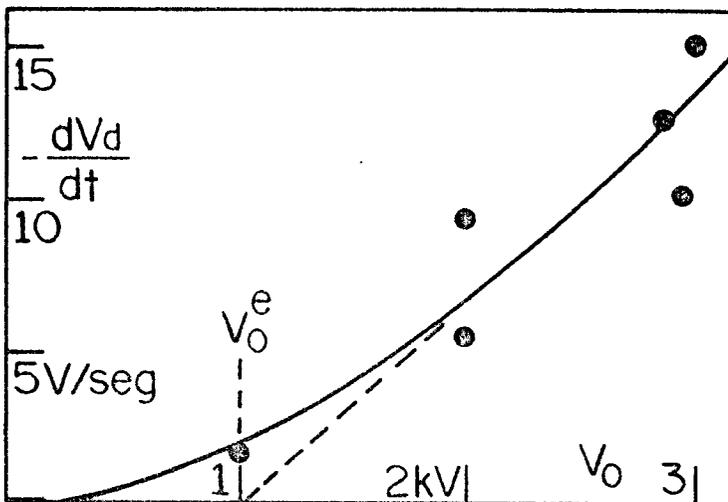


Fig.VI.9 - Derivada inicial do decaimento em função do potencial inicial  $V_0$ , para amostras de Teflon 25  $\mu$ m, carregadas com um pulso de corona positiva.

Na figura (VI.9) são mostrados os resultados experimentais obtidos para  $dV_d/dt$  em função do potencial, para amostras carregadas com um pulso de corona. Se assumirmos que a equação (VI.13) é aplicável, vê-se da figura, que apesar da dispersão dos pon

tos, da extrapolação da curva para altos potenciais tem-se  $V_0^e = 1000V$ . Portanto o produto  $\mu\tau$  seria da ordem de  $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/V$ . Concordando dentro de uma ordem de grandeza com o valor de  $1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/V$ , calculado dos resultados conhecidos de  $\mu = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/V\text{seg}$ . e  $\tau = 7 \text{ seg}$ .

Um fato importante que vem a confirmar a validade de assumirmos que as cargas estão distribuídas inicialmente em partes iguais nos dois tipos de armadilhas, é que o potencial da amostra carregada até +3kV, decai até a metade para o tempo da ordem de 20 minutos, conforme é mostrado na figura (VI.8). Este fato é esperado porque as armadilhas superficiais profundas, descritas pela dinâmica dada pela equação (VI.9), não liberam os portadores capturados no intervalo de tempo de 20 minutos. Portanto se metade dos portadores estavam, no final da carga, nas armadilhas rasas e a probabilidade de captura no volume é pequena (potencial alto), tem-se que todos esses portadores são praticamente eliminados da amostra, causando assim a queda do potencial até  $\sim 1.5kV$ . Para potenciais iniciais menores a captura de portadores no volume passa a ser apreciável, não valendo as discussões acima.

#### 6.7 - Cross-over das curvas de decaimento no FEP

O cruzamento das curvas do decaimento do potencial (cross-over) observado com amostras de polietileno<sup>(59)</sup>, carregadas a diferentes potenciais iniciais, tem sido atribuído ao aumento da eficiência da injeção de cargas nas amostras devido a presença de moléculas excitadas<sup>(60)</sup> geradas pela descarga corona.

Nas medidas realizadas com Teflon FEP, com carga positiva, observou-se que a presença de moléculas excitadas não altera as curvas do decaimento do potencial. Essa experiência é feita pe

lo seguinte procedimento:

- a) carrega-se a amostra pelo método usual
- b) ao desligar a corona liga-se a grade à terra
- c) aplica-se novamente a descarga corona

Com este procedimento é possível manter a corona ligada sem que os ions cheguem na amostra, pois o campo entre a grade e a amostra é contrário ao movimento dos ions positivos. Como a geração de ions e moléculas excitadas é mantida durante o decaimento, qualquer efeito destas últimas deve refletir na velocidade do decaimento do potencial. Estas medidas foram feitas tanto para amostras carregadas com baixas correntes, bem como para amostras carregadas com um pulso de corona, onde não foi observado nenhuma diferença no decaimento em relação aos decaimentos obtidos sem corona aplicada.

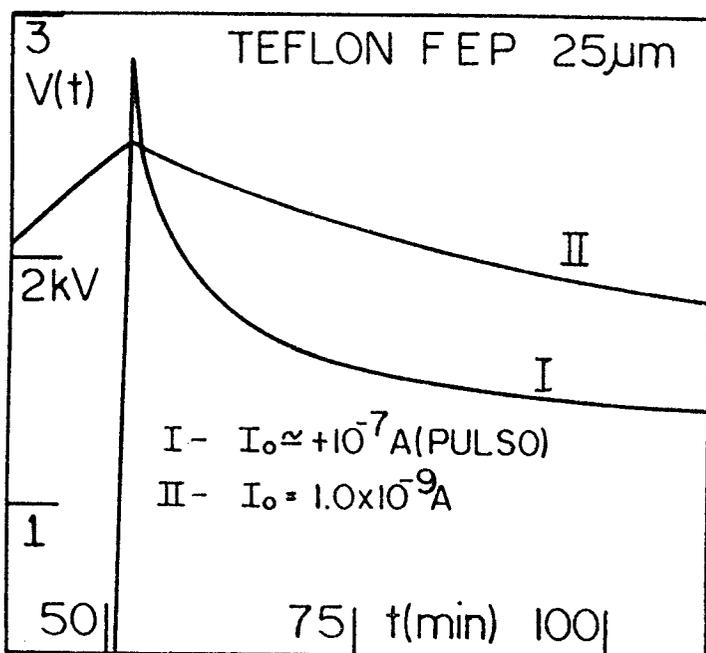


Fig.VI.10 - Cross-over -  
Decaimento do potencial de  
amostras carregadas com um  
pulso de corona positivos  
( $\sim 20$  seg) e com a corren-  
te de  $+10^{-9} \text{ A}$ .

Entretanto é possível obter o cross-over nas amostras de FEP carregadas com corona positiva, variando-se apenas o tempo de carga das amostras. Na figura (VI.10) é mostrado o fenômeno, sendo a curva I correspondente a amostra carregada com um pulso, até o potencial de  $+2.8 \text{ kV}$ ; a curva II é a da amostra com  $I_0 = +10^{-9} \text{ A}$

até +2.5kV. Como já discutimos, nas amostras carregadas com um pulso de corona, a porção  $(1-\alpha)$  dos portadores estão localizados, no instante  $t=0$ , nas armadilhas profundas e a parte restante, proporcional a  $\alpha$ , nas armadilhas rasas. Se o potencial inicial de carga for alto, a probabilidade de captura de portadores injetados no volume é pequena, conseqüentemente ocorre o decaimento rápido do potencial de superfície.

Este tipo de cross-over é de natureza diferente do observado no polietileno<sup>(59)</sup>, pois o tempo de carga usados são aproximadamente os mesmos e os resultados são explicados supondo que há um aumento da eficiência de injeção devido a presença de moléculas excitadas<sup>(60)</sup>. As nossas medidas servem para ilustrar a importância que o tempo de carga pode ter nos decaimentos, fato este que não tem sido considerado por alguns pesquisadores.

#### 6.8 - Conclusões para as amostras carregadas com corona positiva.

Os resultados por nós observados para as amostras de Teflon FEP carregadas com corona positiva mostram que a subida e o decaimento do potencial são determinados principalmente pela captura e liberação de portadores perto da superfície da amostra. O modelo semi-quantitativo, apesar de ser muito simples, descreve de maneira geral, o comportamento das curvas de subida do potencial, bem como os decaimentos para as cargas com corrente controlada e as cargas rápidas, constituindo assim um ponto de partida para a futura elaboração de uma análise mais detalhada.

Durante a carga da amostra, a equação diferencial que determina a evolução do potencial pode ser escrita sem maiores

dificuldades. Usando-se as dinâmicas das armadilhas, dadas pelas equações (VI.8) e (VI.9), para determinar o acúmulo de carga na superfície da amostra e a equação de Hecht (VI.12), para se levar em conta a carga capturada no volume, encontra-se que:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_0 L}{\epsilon} - \frac{\alpha J_0 \mu V \tau}{\epsilon} (1 - e^{-kt}) (1 - e^{-L^2 / \mu V \tau}) \quad (\text{VI.15})$$

As curvas teóricas obtidas com a equação (VI.15), usando-se os valores de  $\mu = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vseg.}$ ,  $\tau = 7 \text{ seg.}$ , e  $\alpha = 0.5$ , mostraram que o potencial evolui com as mesmas características das curvas experimentais. O valor para a frequência de escape  $k$  encontrada em ajustes preliminares, é da ordem de  $10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ , correspondendo assim a um tempo de escape da ordem de 20 minutos que é aproximadamente o mesmo encontrado no decaimento da amostra carregada rapidamente até 3kV, para que o potencial atinja metade do valor inicial, veja seção 6.6.2.

Fica como sugestões para um trabalho futuro, a análise detalhada das curvas de subida do potencial, a realização de novas medidas, nas quais devem ser variadas as espessuras das amostras e a temperatura de carga dos filmes. Além disto medidas de correntes termo estimuladas em circuito aberto poderão ser úteis para conhecer-se melhor a dinâmica e a estrutura das armadilhas.

## CAPÍTULO VII

### TRANSPORTE DE CARGAS NO PVDF

#### 7.1- Introdução

O polímero PVDF (Polyvinylidene fluoride) apresenta uma estrutura semi cristalina contendo regiões amorfas e cristais lamelares. Nos filmes vendidos comercialmente existe pelo menos dois tipos diferentes de cristais, denominados como fase  $\alpha$  (Forma 1) e fase  $\beta$  (Forma 2) <sup>(61)</sup>. É conhecido também que este material tem dipolos com diferentes tempos de relaxação, que podem ser orientados pela aplicação de campo elétrico <sup>(62)</sup> ou por uma descarga corona <sup>(63)</sup>.

Como o PVDF exhibe propriedades piezoelétricas <sup>(64)</sup> e piroelétricas <sup>(61)</sup> muito intensas, elas tem sido extensivamente estudadas pelo interesse de usar este polímero em transdutores acústicos como microfones, alto falantes, monitores de coração, etc.. Entretanto pouca atenção tem sido dada ao estudo dos processos de transporte de excesso de cargas depositadas nos filmes.

Apesar da estrutura muito complexa do PVDF procuramos estudar o comportamento das curvas do potencial, quando ele é carregado com corona, usando a técnica de corrente constante.

#### 7.2- Análise tentativa dos resultados - Modelo de carga livre

Na Figura (VII-1) é mostrada a subida do potencial durante a carga e o correspondente decaimento para uma amostra de  $58\mu\text{m}$  de espessura, carregada com a corrente de  $-6.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ , até o estado estacionário. A curva de decaimento, cuja origem do tempo

foi deslocada para coincidir com o início da carga, mostra que o potencial de superfície tende num tempo longo para o valor nulo. Vê-se da curva que  $t = 90$  minutos o potencial tem apenas 2% do seu valor inicial. Observa-se também que após a amostra estar completamente descarregada, um novo ciclo de carga levam a curvas de subida quase iguais as obtidas na primeira carga.

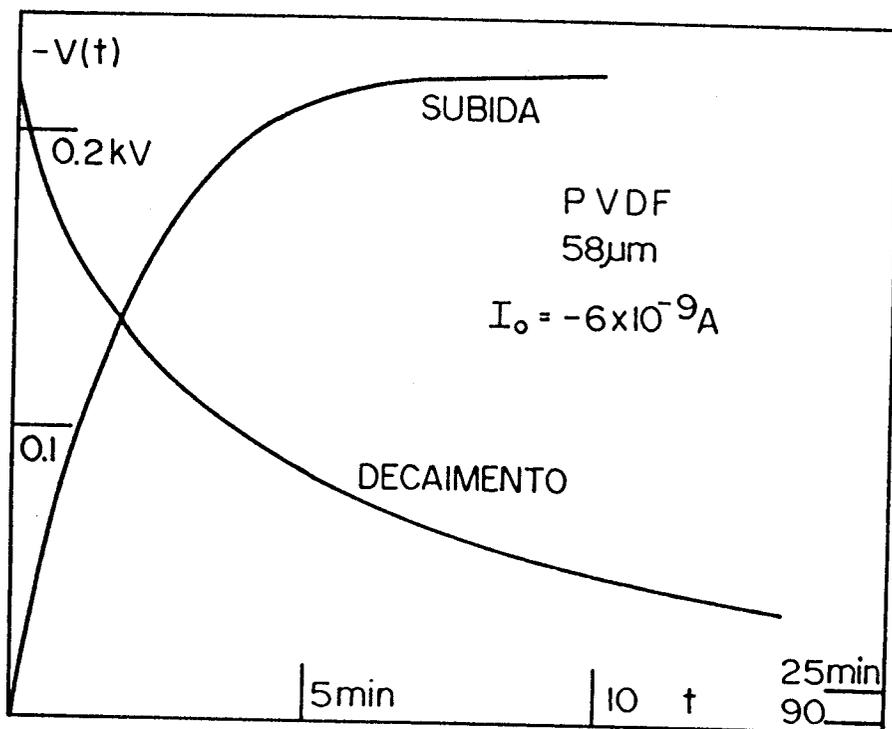


Fig.VII-1 - Curvas de subida e decaimento no PVDF. Corrente de carga  $I_0 = 6 \times 10^{-9}$  A. A origem do tempo para a curva do decaimento é deslocada para o início da carga. Após 90 minutos de decaimento o potencial praticamente tem valor zero.

Investigamos também a dependência do potencial estacionário  $V_0$  e da derivada inicial  $dV_d/dt$  em função da corrente de carga  $I_0$ . Como é mostrado na figura (VII-2), para o caso estacionário, a derivada do decaimento inicial é proporcional à corrente  $I_0$ , enquanto que  $I_0$  é proporcional a  $V_0^2$ . Considerando que o potencial das amostras carregadas tende para zero e as dependências de  $dV_d/dt$  e  $V_0$  mostradas na figura (VII-2), poder-se-ia inferir que o processo de transporte neste material é do tipo carga livre, veja equações (IV-32) e (IV-35). Outro fato favorável a

este modelo é que a relação (III-21) entre as derivadas no final da carga e no início do decaimento é válida experimentalmente.

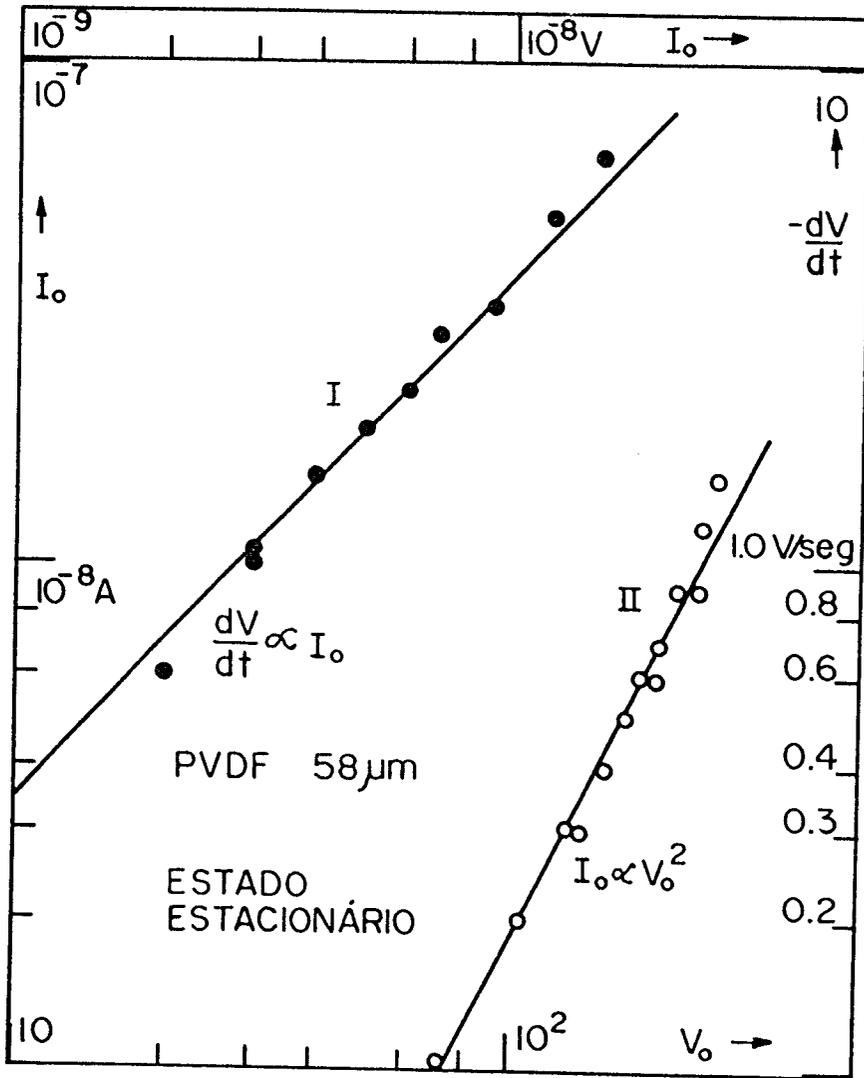


Fig. VII-2 - Curva II - Dependência da corrente de carga  $I_0$  em função do potencial estacionário  $V_0$ . As escalas para esta curva são: a ordenada da esquerda e a abcissa inferior. Curva I - Dependência da derivada inicial do decaimento em função da corrente  $I_0$  (amostras carregadas no estado estacionário). As escalas para esta curva são: ordenada da direita e abcissa superior.

Admitindo-se por um instante que o transporte de carga livre é o que ocorre no PVDF, pode-se calcular a partir dos dados da figura (VII-2) e da equação (IV-35) a mobilidade dos portadores, ou seja:

$$\mu = \frac{9}{8} \frac{L^2}{V_0^2} \frac{1}{\left| \frac{dVd}{dt} \right|} \quad (\text{VII-1})$$

usando os valores numéricos, encontra-se que  $\mu = 2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vseg}$ . Conhecendo-se agora o valor de  $\mu$  pode-se determinar o tempo de trânsito pela equação (IV-33)

$$t_r^2 = 2LA\epsilon/\mu I_0 \quad (\text{VII-2})$$

Com referência a figura (VII-1), cuja curva de subida foi obtida carregando-se a amostra com  $I_0 = -6 \times 10^{-9} \text{ A}$ , temos que  $t_r = 90 \text{ seg}$ . No cálculo o valor usado para a constante dielétrica relativa é  $\epsilon = 12^{(61)}$ . Na figura (VII-1) vê-se que o potencial entra no estado estacionário para um tempo de carga da ordem de 7 minutos, que corresponderia no caso de carga livre ao tempo de trânsito observado na medida. Como será visto depois, verifica-se que durante a carga da amostra, a evolução do potencial de superfície não obedece a expressão (IV-34) como seria o caso de carga livre.

### 7.3- Outros resultados experimentais obtidos no PVDF

Com o objetivo de se obter uma melhor visão dos processos que ocorrem no PVDF, procurou-se fazer uma série de medidas, que serão descritas a seguir, onde se estuda o comportamento do potencial durante a carga das amostras em várias condições experimentais.

É importante salientar que nas medidas com o PVDF a reprodutibilidade dos resultados de amostra para amostra é muito pobre. Este fato portanto introduz uma dificuldade muito grande para uma análise quantitativa dos resultados. As medidas feitas com as espessuras de  $58 \mu\text{m}$  e  $25 \mu\text{m}$ , mostram que elas tem um comportamento pareci

do, mas a comparação dos resultados é dificultada pela imperfeita reprodutibilidade.

Com o objetivo de verificar se o contato de alumínio é bloqueante ou não, carrega-se uma amostra que possui inicialmente um eletrodo. Após o potencial ter decaído para zero, metaliza-se a outra face e novamente carrega-se a amostra nas mesmas condições que no caso anterior. Observa-se nas medidas, para ambas as polaridades de corona, que o potencial de superfície da amostra com as duas faces metalizadas tem a tendência de subir menos que na carga com um eletrodo. Mostra-se portanto que o eletrodo de alumínio é injetor de portadores, o que não permite a aplicação dos modelos teóricos convencionais, que geralmente supõe que o metal do eletrodo traseiro é bloqueante. Além dos resultados acima, verifica-se que as amostras com ambas as faces metalizadas, quando carregadas com corona positiva ou negativa, dão origem a curvas de subida muito iguais.

Os resultados mostraram que, dentro da reprodutibilidade das medidas, para uma mesma amostra com 58 $\mu$ m de espessura, a carga com corona positiva e negativa dão origem a curvas de subida do potencial quase iguais. Este comportamento não ocorre comumente no transporte de portadores nos polímeros, veja por exemplo os resultados obtidos no Teflon FEP. É interessante notar também que as curvas de carga obtidas são independentes de ser usado como contato metálico inferior a ouro ou alumínio.

Apesar de que a figura (VII-1) parece indicar que é atingido o estado estacionário para um tempo da ordem de 8 minutos, observa-se que mantendo a corona aplicada o potencial continua a subir muito lentamente com uma razão linear. Para exemplificar isto, verifica-se que para uma amostra de 58 $\mu$ m de espessura, carregada com a corrente  $I_0 = -10^{-8}$  A, o potencial continua a subir com  $dv/dt = 1.5 \times 10^{-2}$  V/seg. Pelo menos para um tempo de carga da or -

dem de uma hora não foi observada nenhuma tendência do potencial saturar. Quando a corona é interrompida, após a subida lenta, observa-se que o potencial de superfície da amostra cai para zero, como nas amostras carregadas até o estado estacionário aparente. Ao se recarregar esta amostra vê-se que ao invés do potencial subir rapidamente, até o estado estacionário aparente observado na primeira carga, ele cresce muito rapidamente até um valor ligeiramente menor do que o atingido anteriormente. Isto indicaria , pelo menos a primeira vista, que a amostra sofreu um processo irreversível.

Outro resultado, diga-se de passagem surpreendente, é que se recarregarmos uma amostra com a polaridade oposta a daquela antes empregada (apresentando o potencial mencionada subida linear lenta), observa-se que o potencial sobe rapidamente até um valor com amplitude ligeiramente menor ao obtido na primeira carga para depois começar a decrescer, numa razão também muito lenta. Para uma amostra, já empregada em várias cargas, chegou-se a observar que após a subida rápida o potencial começou a diminuir, passando por um valor mínimo, para então começar a crescer novamente.

Pelo que foi mostrado até agora, fica claro que no PVDF não se atinge um estado estacionário verdadeiro durante a carga. Medidas mais cuidadosas com as amostras de  $58\mu\text{m}$  de espessura , mostraram que a dependência do potencial estacionário (aparente) em função da corrente de carga é menor que a quadrática para as baixas correntes, passando depois para a forma quadrática, veja figura (VII-2) e depois maior que a quadrática. Para as correntes maiores já se vê da figura (VII-2) o afastamento dos pontos experimentais da dependência  $V_0^2$ .

7.4- Medida sem deposição de portadores na superfície sem eletrodo.

Outra experiência realizada consistiu em colocar sobre a amostra de PVDF de 58 $\mu$ m uma outra amostra de Teflon FEP de 25 $\mu$ m e então submeter este artefato à corona negativa. Para evitar a existência de uma camada de ar entre as duas amostras, elas foram unidas com uma camada fina de água. Admite-se que a água faz o papel de condutor elétrico (pela sua condutividade e alta constante dielétrica).

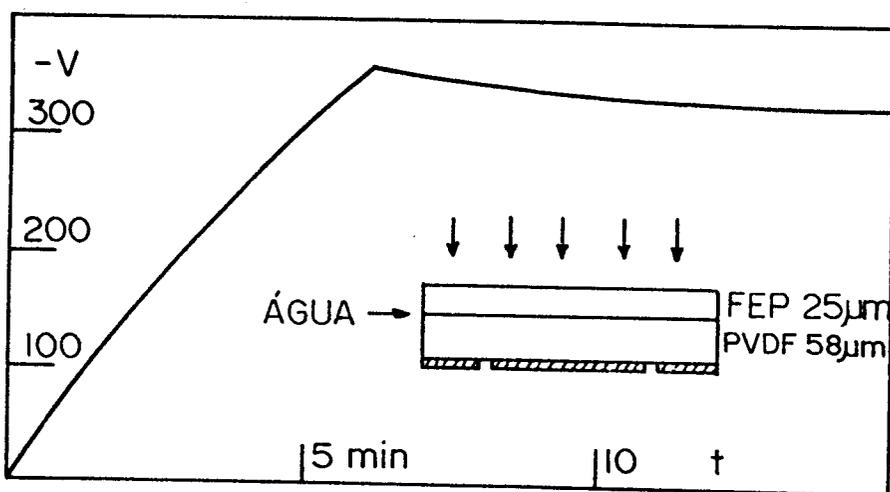


Fig.VII-3 - Curva da subida e decaimento do potencial de superfície do artefato constituído por uma amostra de Teflon colocada sobre uma de PVDF.

Como para a corona negativa não há injeção de elétrons no Teflon, garante-se que não há injeção de portadores na superfície sem eletrodo da amostra de PVDF. Na figura (VII-3) pode-se ver que no início da carga do artefato o potencial cresce linearmente, passa por um estágio sublinear e depois novamente linear. No instante em que a corona é desligada o potencial de superfície do artefato decai, tendendo para um valor estacionário.

Em medidas anteriores determinara-se, em separado, as capacitâncias do Teflon e do PVDF, sendo respectivamente  $C_T = 6.3 \times 10^{-10} F$  e  $C_P = 2.7 \times 10^{-9} F$ . Da curva mostrada na figura (VII-3) verificou-se que usando a subida inicial linear encontra-se uma

capacitância que corresponde bem aproximadamente ao valor da soma das capacitâncias das duas amostras em série,  $C_s = 5.1 \times 10^{-10}$  F. Do final da curva de carga (parte linear) encontra-se uma capacitância igual a da amostra de Teflon. Daqui conclui-se que no final da carga do artefato não há mais corrente capacitiva no PVDF. Além disto quando o artefato foi desmontado, após o potencial ter atingido no decaimento um valor constante, verificou-se que o potencial residual na amostra de PVDF era praticamente nulo, enquanto que na de Teflon é muito aproximadamente o valor do potencial final do artefato.

Numa outra experiência a amostra de PVDF foi colocada sobre a amostra de Teflon; observou-se que para este artefato o comportamento da subida e do decaimento do potencial é similar ao observado na medida anterior.

#### 7.5- Análise dos resultados

Das experiências feitas com os artefatos e com as amostras metalizadas em ambas as faces, poder-se-ia concluir que no PVDF haveria uma polarização muito forte ou uma condutividade. Entretanto se o processo for somente de polarização, não é possível explicar os resultados experimentais anteriormente descritos, como será visto a seguir.

Os trabalhos publicados de medidas de polarização por aplicação de voltagem constante, mostraram que no PVDF existe um processo de polarização rápido, mesmo a temperatura ambiente<sup>(62)</sup>. No trabalho em desenvolvimento<sup>(65)</sup> no nosso laboratório observa-se que a corrente de polarização decai com  $t^{-n}$ , onde  $n \approx 0.7$ .

Os cálculos feitos a partir das medidas, com baixos campos elétricos, indicam que o aumento da constante dielétrica, devido à polarização rápida, é da ordem de 30% em tempos da ordem

de minutos sobre o valor  $\epsilon=12$ . Portanto a presença do efeito de polarização rápido pode afetar as curvas do potencial durante a carga das amostras com corona. Nos cálculos da constante dielétrica, feitos a partir da subida inicial da curva do potencial, sempre foi encontrado um valor maior que o esperado, isto é  $\epsilon \approx 16$ . Esta discrepância poderia ser atribuída ao efeito da polarização rápida.

Considerando agora somente a polarização rápida na amostra de PVDF, esperar-se-ia que, ao interromper a carga das amostras o potencial de superfície decaísse pouca coisa, mantendo-se, depois disso num valor fixo. Entretanto como é mostrado na figura (VII-1) o potencial decai e vai a zero.

Este resultado, juntamente com aqueles obtidos com os artefatos, nos levaram a supor que além da polarização pode existir simultaneamente a condutividade.

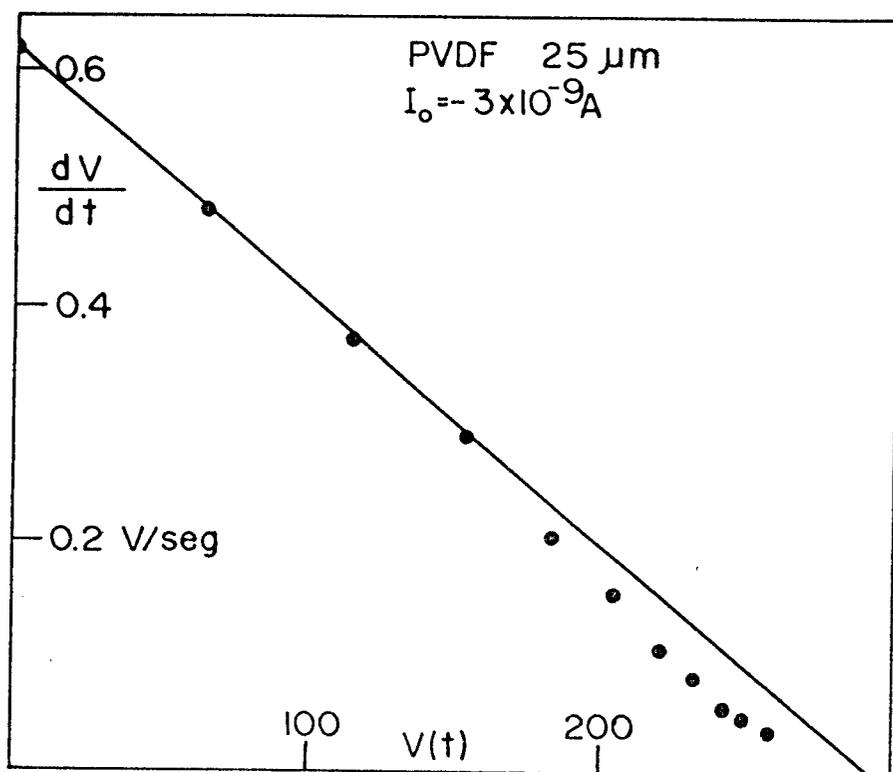


Fig. VII-4 - Dependência da derivada do potencial  $\frac{dV}{dt}$ , durante a carga da amostra, em função da voltagem

Realmente as curvas da derivada  $\frac{dV}{dt}$  em função de  $V$ , durante a carga das amostras de 25  $\mu$ m de espessura, mostram que para voltagens até a ordem de 100V elas tem uma dependência linear com a voltagem, veja figura (VII-4). Isto é o que se esperaria se a car

ga depositada se acumulasse na superfície da amostra e esta tivesse uma condutividade  $\sigma$ . Neste caso  $I_o = \frac{A\sigma}{L}V + C \frac{dV}{dt}$  e a dependência na figura (VII-4) estaria facilmente explicada. A condutividade resultante é de  $1 \times 10^{-15}$  mho/cm nesta amostra, embora valores cerca de três vezes maior resultariam de análise semelhante realizada com as curvas das amostras de  $58 \mu\text{m}$ .

Acontece porém, que medidas d.C indicam a existência de uma polarização, neste caso a corrente total seria<sup>(66)</sup>:

$$I_o = \frac{A\sigma V}{L} + C \frac{dV}{dt} + \int_0^t \frac{dV}{d\tau} \psi(t - \tau) d\tau \quad (\text{VII-3})$$

onde  $\psi(t) = kt^{-n}$  é a derivada em relação ao tempo da polarização quando um degrau unitário de voltagem é aplicado. Em face do resultado da figura (VII-4) devemos concluir que o último termo do lado direito da Eq. (VII-3) ou é pequeno, ou, o que é mais provável, contribue no intervalo de interesse com um termo constante e outro lentamente variável que se superporia ao de condutividade.

É possível que a condutividade seja iônica<sup>(62)</sup> e nesse caso a variação lenta do potencial se observa após o estabelecimento do "estado estacionário" poderia ser devida à formação de uma região de excesso de carga (negativa no caso de corona negativa) junto ao eletródio metálico, a qual cresceria pela contínua retirada de ions positivos que constituem a corrente elétrica.

O PVDF é um material difícil de ser estudado. Acreditamos que os nossos resultados indicam com razoável segurança a presença de um mecanismo de condutividade.

## CAPÍTULO VIII

### RUIDO NAS CURVAS DE VOLTAGEM

#### 8.1- Introdução

Conforme já foi citado na seção 2.8, em algumas curvas de subida do potencial observa-se o aparecimento de uma grande quantidade de ruídos. Neste capítulo procura-se mostrar a origem desses ruídos bem como analisá-los.

Nas amostras de Teflon FEP e PTFE, carregadas a potenciais acima de 1kV, a ocorrência dos ruídos nas curvas do potencial é muito frequente. Na figura (VIII-1) são mostradas duas curvas do potencial observadas no registrador, conectado na saída do Lock-in, para amostras de Teflon FEP carregadas com corrente positiva e negativa, cuja amplitude da corrente de carga é de  $3 \times 10^{-9}$  A. Como se pode ver na Figura, a frequência da ocorrência, a amplitude e o sentido dos ruídos, não parecem indicar nenhuma regularidade, característica de um fenômeno repetitivo. Além disto, a curva de subida do potencial não é afetada pela presença dos ruídos. Este fato é verificado por comparação das evoluções do potencial de uma amostra em que não foi observado ruídos durante a carga e com outra que a presença dos ruídos era muito forte. A primeira hipótese que surgiu, foi atribuir os ruídos a um efeito inerente ao sistema de medidas e não às amostras. Entretanto todas as tentativas de eliminar o problema não tiveram sucesso.

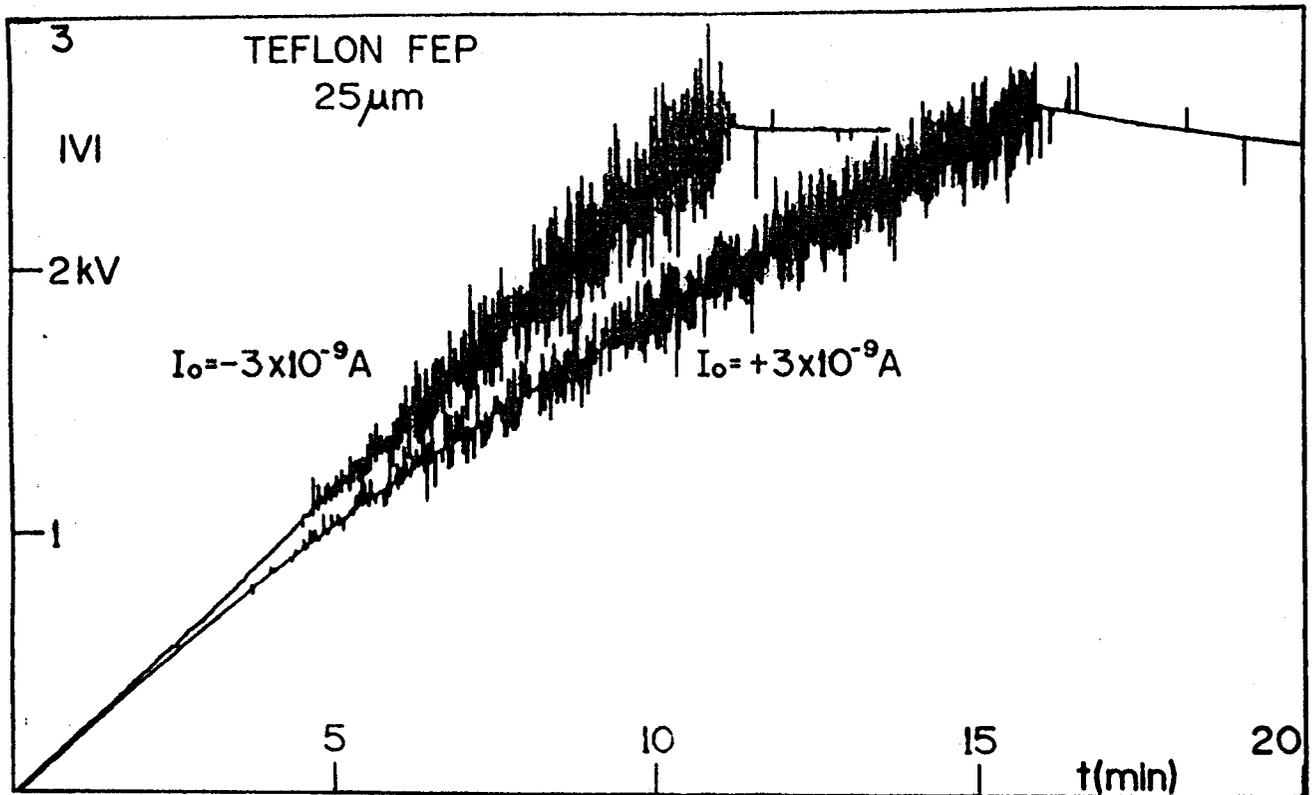


Fig.VIII - 1 - Ruidos na curva de subida do potencial, para o Te - flon FEP com espessura de 25µm carregada com corona positiva . O sinal é registrado da saída do Lock-in, operando com uma constante de tempo de 30mseg. Quando a corona é desligada, alguns pulsos podem ser observados na condição de circuito aberto.

É conhecido na literatura que dielétricos irradiados com um feixe de elétrons podem apresentar efeitos de ruptura dielétrica<sup>(67)</sup> . 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 continuamente submetida ao feixe de elétrons. Estas experiências<sup>(68,69,70)</sup> mostraram 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 da superfície do dielétrico. Em nosso caso em que as amostras são carregadas com corona, verificamos que a existência dos ruidos nas medidas pode ser atribuída<sup>(28)</sup> a efei -

tos 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 como protetores térmicos em satélites artificiais. Os satélites colocados em órbita da Terra são submetidos a um constante bombardeamento de elétrons<sup>(71)</sup>, que podem causar rupturas nos dielétricos. As ondas eletromagnéticas geradas pela descarga elétrica interferem com o sistema de comunicação e nos circuitos eletrônicos do satélite<sup>(72)</sup>. Em alguns casos já foi observado a queima de componentes eletrônicos sensíveis, impossibilidade de comunicação e mesmo a perda total de alguns satélites.

## 8.2- Características gerais dos ruídos nas curvas de voltagem

Para assegurar que os pulsos não provêm do sistema, procurou-se investigar o comportamento do sinal medido no Lock-in sem a presença da amostra, nas mais diversas condições experimentais. Uma das possibilidades é que quando a grade é polarizada a potenciais altos pode produzir pequenas descargas coronas na forma de pulsos. A outra é que a ponta de corona quando em operação pode gerar pulsos, pela sua própria natureza (pulsos de Tri-chel)<sup>(73,74)</sup>. Entretanto quando variamos a distância grade-amostra, tensão de polarização da grade, polaridade da grade e da corona, cobrindo as condições mais diversas de medida, não foi observado nenhum pulso nas medidas feitas no Lock-in. Isto evidencia que os ruídos são produzidos por descarga na amostra e transmitidos ao sistema de medida.

Os pulsos são observados frequentemente no Teflon FEP e PTFE carregados tanto com corona positiva ou negativa. Para o PTFE carregado negativamente com correntes com amplitude menor que  $3 \times 10^{-9}$  A, praticamente nenhum ruído é observado. Nas medidas

com outros polímeros como Polietileno e Mylar são também observados os ruídos, mas com menor intensidade. As medidas que serão apresentadas a seguir se referirão apenas ao Teflon FEP.

Para a espessura de 25 $\mu$ m, Teflon FEP, os pulsos começam a ocorrer a partir do potencial da ordem de 750V, que corresponde ao campo elétrico de  $3 \times 10^5$  V/cm, enquanto para a amostra de 6 $\mu$ m, Teflon PTFE, o ruído inicia na voltagem de 200V ou seja,  $3.3 \times 10^5$  V/cm.

Vê-se portanto que os pulsos são trigerados pelo campo elétrico e não pelo potencial de superfície. Como o potencial sobe sem ser afetado pelos pulsos tem-se a indicação que a perda de carga evento é muito pequena, como também foi encontrado nas medidas com irradiação de elétrons<sup>(75)</sup>.

Quando a corona é desligada a frequência dos pulsos diminui abruptamente tendendo a desaparecer, conforme é mostrado na Figura (VIII-1). O mesmo efeito ocorre quando o potencial de superfície da amostra, durante a carga, começa a entrar no estado estacionário, indicando assim um processo de cura das regiões da amostra afetadas pelas descargas (self-healing).

Os pulsos observados no Lock-in apenas indicam a sua frequência de ocorrência. Quando são aplicados pulsos no eletrodo central, com um gerador de pulsos, vê-se que a amplitude e o sentido correspondente do sinal observado, são deformados tanto pelo circuito amplificador do Lock-in como pelo circuito de medida do sistema, veja Figura (II-6), que consiste do capacitor de 16nF em série com o resistor de 0.5M $\Omega$ .

### 8.3- Forma dos pulsos e análise

Como o sentido e a amplitude dos pulsos são deformados quando vistos na curva obtida no registrador, substituímos o circuito de medida normal, usado até agora, por apenas um ou mais re-

sistores. É claro que deixa-se de controlar a corrente de carga da amostra. Conectado ao resistor usa-se agora um osciloscópio que tem um tempo de resposta máximo de 3 nanosegundos. As medidas foram feitas usando dois tipos de configurações. A primeira, que chamaremos de eletrodo simples, na qual o anel de guarda e o eletrodo central são colocados em curto e ligados à terra através de um único resistor. A segunda, com dois eletrodos, onde o anel de guarda e o eletrodo central do suporte de medida são ligados à terra através de dois resistores independentes, podendo-se assim medir os sinais em cada um deles.

### 8.3.1- Eletrodo simples

A configuração de eletrodo simples usada para a medida dos pulsos está mostrada na Figura (VIII-2), consistindo ela em se ligar o eletrodo traseiro da amostra para a terra, através do resistor R, onde é medida a queda de voltagem correspondente ao pulso.

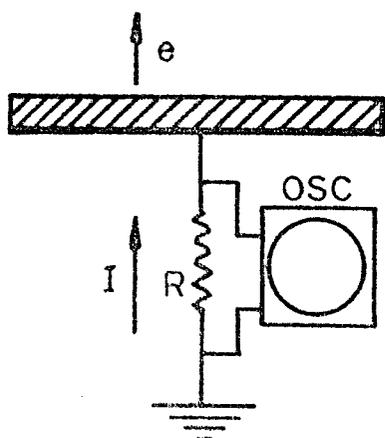


Fig.VIII-2 - Sistema com um eletrodo para a medida dos pulsos com osciloscópio (OSC). I e a corrente para terra; e a emissão de elétron e  $R = 100\Omega$ .

Com esta configuração é interessante notar que os pulsos são observados quase que exclusivamente quando a amostra é carregada com corona positiva, para a carga negativa raramente os pul-

so são observados. Outro fato já conhecido<sup>(76)</sup>, é que a duração dos pulsos é dependente dos valores usados para a resistência  $R$ , sendo maior para valores de  $R$  maiores. Entretanto observa-se que a quantidade de carga escoada para a terra é independente do valor de  $R$ . Para valores de  $R$  menores que  $100\Omega$  verifica-se que a duração dos pulsos é independente de  $R$ , concluindo-se que a forma dos pulsos já não é determinada pelo RC do circuito de medida, mas sim por uma propriedade intrínseca da descarga. A Figura (VIII-3) mostra pulsos obtidos durante a carga de uma amostra com corona positiva, usando-se  $R=100\Omega$ , onde podem ser vistos pulsos de curta duração, com uma constante para o tempo de decaimento  $\tau$ , da ordem de  $10\text{nseg}$ , e pulsos de longa duração, com  $\tau$  da ordem de  $40\text{nseg}$ , sendo eles muito parecidos com os observados com irradiação com elétrons<sup>(68,68)</sup>. As amplitudes dos pulsos são da ordem de  $60\text{mV}$  ou em termos de corrente,  $6 \times 10^{-4}\text{A}$ . A quantidade de carga medida varia normalmente entre os valores de  $5 \times 10^{-11}$  a  $5 \times 10^{-12}\text{C}$ .

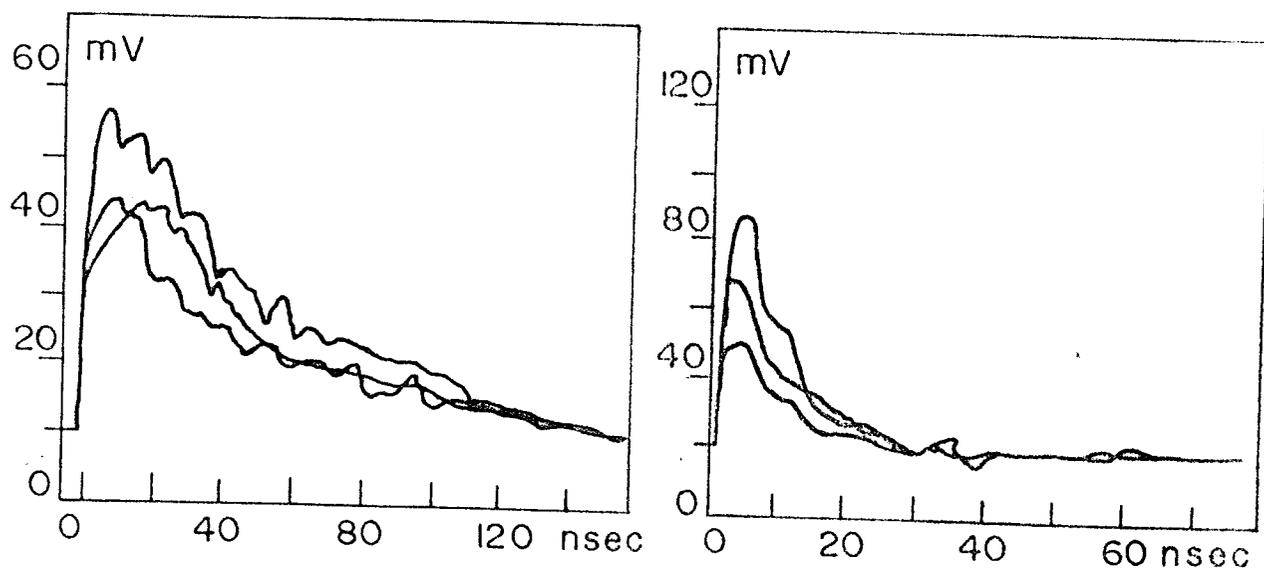


Fig.VIII- 3 - Pulsos obtidos com o sistema mostrado na Figura (VIII-4), para o caso de corona positiva. A-pulsos de longa duração ( $\tau=40\text{nseg}$ ). B - pulsos de curta duração ( $\tau \approx 15\text{nseg}$ ). Os pulsos aqui são devidos a emissão de elétrons.

O sentido da corrente observada corresponde sempre a cargas positivas sendo transferidas da superfície da amostra para o eletrodo traseiro da amostra. Entretanto qualquer pulso correspondente a uma ruptura interna parcial, emissão de carga da superfície ou uma ruptura de superfície da amostra para o eletrodo traseiro, não poderiam ser observados na resistência para o terra, se estivéssemos na condição ideal de circuito aberto. Em nosso caso o sinal observado na resistência só pode ser devido a um acoplamento capacitivo externo ou a um acoplamento condutivo.

Se supusermos que uma ruptura da superfície da amostra para o eletrodo traseiro pode descarregar uma pequena área, pode-se estimar qual a quantidade de carga intrínseca que escoou na amostra em relação à carga medida no resistor R, devido ao acoplamento externo. Se a capacitância de acoplamento externo for  $C_g$  e a capacitância da amostra for C e a carga medida em R for  $\Delta Q_e$ , então a carga intrínseca é dada por:

$$\Delta Q_i = \Delta Q_e (1 + C/C_g)$$

como a capacitância do suporte de medida para o terra é da ordem de 20 pF e a capacitância da amostra de 25  $\mu$ m de espessura é  $2.4 \times 10^{-9}$  F, tem-se que  $C/C_g = 1.2 \times 10^2$ . Assim a carga intrínseca que deslocou na amostra está aproximadamente no intervalo  $\Delta Q_i = 2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-10}$  C. Ela é da ordem da carga depositada em 1 segundo pela corona, para a corrente de  $10^{-9}$  A, e deveria portanto afetar fortemente a subida do potencial, ou até mesmo levar a sua estabilização. Daqui pode-se dizer que existe um acoplamento externo condutivo, ou seja, elétrons são emitidos da superfície da amostra para a grade ou para as paredes do sistema. Neste caso a carga emitida é igual a carga medida no resistor R. O efeito de emissão de cargas da superfície é muito discutido atualmente nas me

didadas com irradiação por elétrons (68,69,70,77)

### 8.3.2- Medidas com dois eletrodos

Com o arranjo de um eletrodo, descrito no item anterior, pode-se medir apenas pulsos associados à emissão de elétrons, não podendo seguir alguns eventos, medidos com o sistema de dois eletrodos, que discutiremos a seguir. Com esta montagem, mostrada na Figura (VIII-4), pode-se discriminar e analisar os pulsos obtidos com a emissão ou não de elétrons.

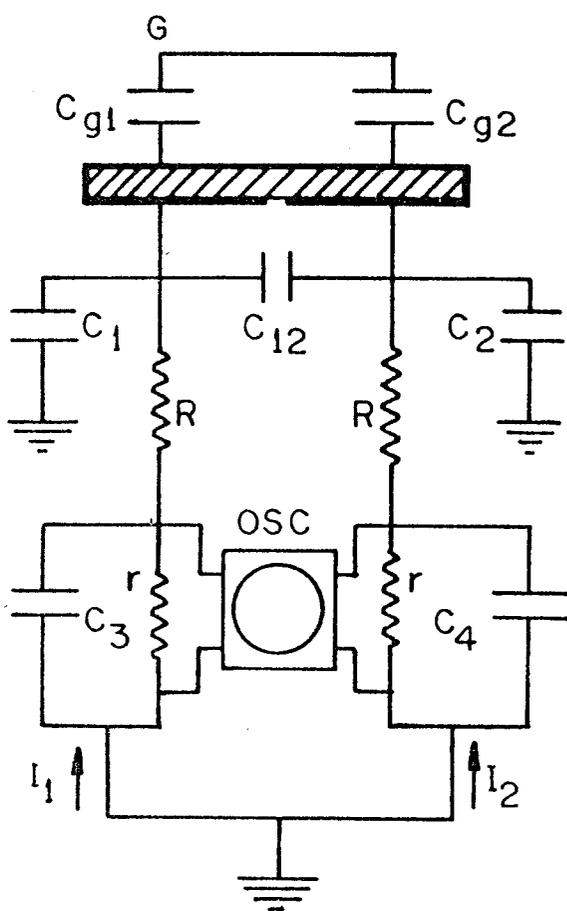


Fig.VIII-4 - Sistema de dois eletrodos. G grade;  $C_{g1}$  capacitância entre o anel de guarda e a grade (3pF);  $C_{g2}$  capacitância entre o eletrodo e a grade (2pF);  $C_{12}$  capacitância entre o eletrodo e o anel de guarda (2pF).  $C_1$  capacitância do anel para o terra (8pF);  $C_2$  capacitância do eletrodo para o terra (7pF), R resistência de retardo (1M $\Omega$ ); r resistor de medida (10k $\Omega$ );  $C_3$   $C_4$  capacitância dos cabos de medida (40pF)

As tensões nos resistores, que ligam o anel de guarda e o eletrodo central para o terra, são medidas simultaneamente usando o osciloscópio no modo "CHOP", sendo o tempo de chaveamento do

feixe, de um sinal para o outro, da ordem de  $1\mu\text{seg}$ . Como não dispúnhamos de um osciloscópio de dois feixes independentes, que pudessem medir dois pulsos simultâneos na região de nanosegundos, fomos obrigados a introduzir no sistema de medida resistências de retardo de  $1M\Omega$  em cada ramo de medida, para se obter assim pulsos mais demorados e portanto observá-los simultaneamente.

Se medíssemos os pulsos com o osciloscópio colocado sobre o resistor de  $1M\Omega$ , o RC do circuito de medida seria da ordem de  $50\mu\text{seg}$ , tempo este muito grande para as medidas. Para diminuir o tempo mede-se os pulsos no resistor de  $10k\Omega$ , colocado em série com a resistência de retardo de  $1M\Omega$ . Com este arranjo a constante de tempo do circuito de medida passa a ser da ordem de  $0.5\mu\text{seg}$ . As capacidades parasitas do ramo do anel de guarda e do eletrodo central são aproximadamente iguais e da ordem de  $10^{-11}\text{F}$ . Este valor é calculado considerando os valores dados na Figura (VIII-4). Considerando que a resistência para o terra é  $1M\Omega$ , temos portanto uma constante de tempo para este circuito da ordem de  $10\mu\text{seg}$ , que é a mesma encontrada nos decaimentos dos pulsos.

#### 8.3.2.1-Corona negativa

Para a carga com corona negativa observa-se, com o sistema de dois eletrodos, pulsos simultâneos no eletrodo central e no anel de guarda. Eles são caracterizados por serem de sentidos opostos e de mesma amplitude, conforme é mostrado na Figura (VIII-5). Como a carga total escoada pelos dois ramos é nula, tem-se a indicação da ocorrência de uma ruptura e o movimento superficial de cargas, sem a emissão de cargas. As correntes para este processo estão também indicados na Figura (VIII-5).



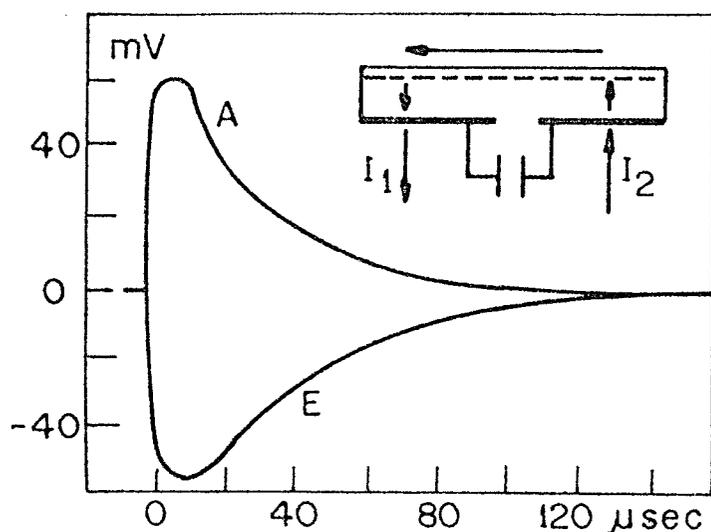


Fig.VIII-5 - Pulsos simétricos observados com o sistema de dois eletrodos  $R=1K\Omega$  e  $r=10V\Omega$ , para a carga com corona negativa. A pulso no anel de guarda; E pulso no eletrodo central. No esquema são mostradas as correntes associadas as rupturas na amostra, sem emissão de cargas.

Este processo de ruptura pode ser facilitado pela existência de um alto gradiente de campo elétrico na região que separa o anel de guarda do eletrodo central da amostra. É observado que a distribuição de carga na superfície da amostra nessa região não é uniforme, devido a descontinuidade dos contatos metálicos na superfície inferior da amostra. É conhecido que esta descontinuidade pode dar origem a processos de ruptura similares aos aqui observados <sup>(78)</sup>.

### 8.3.3.2- Corona positiva

Para a carga com corona positiva a maioria dos pulsos observados são assimétricos, conforme é mostrado na figura (VIII-6A). A corrente no ramo do anel de guarda A é do mesmo tipo que a observada com corona negativa (Figura VIII-5). A corrente no ramo do eletrodo E tem amplitude menor e apresenta uma mudança de sinal, com uma área sobre a curva aproximadamente nula. Isto mostra que a carga escoada por este ramo é nula. No caso dos pulsos assimétricos, considerando que a carga total escoada nos dois ramos é diferente de zero, a forma desses pulsos pode ser devida a uma ruptura com emissão de elétrons <sup>(68)</sup> no ramo A, (veja esquema das cor-

rentes na Figura (VIII-6A). A corrente no ramo E é atribuída a indução devida a presença da capacitância da ordem de 20pF, entre o eletrodo e o anel, explicando-se assim que neste ramo a carga escoada é nula.

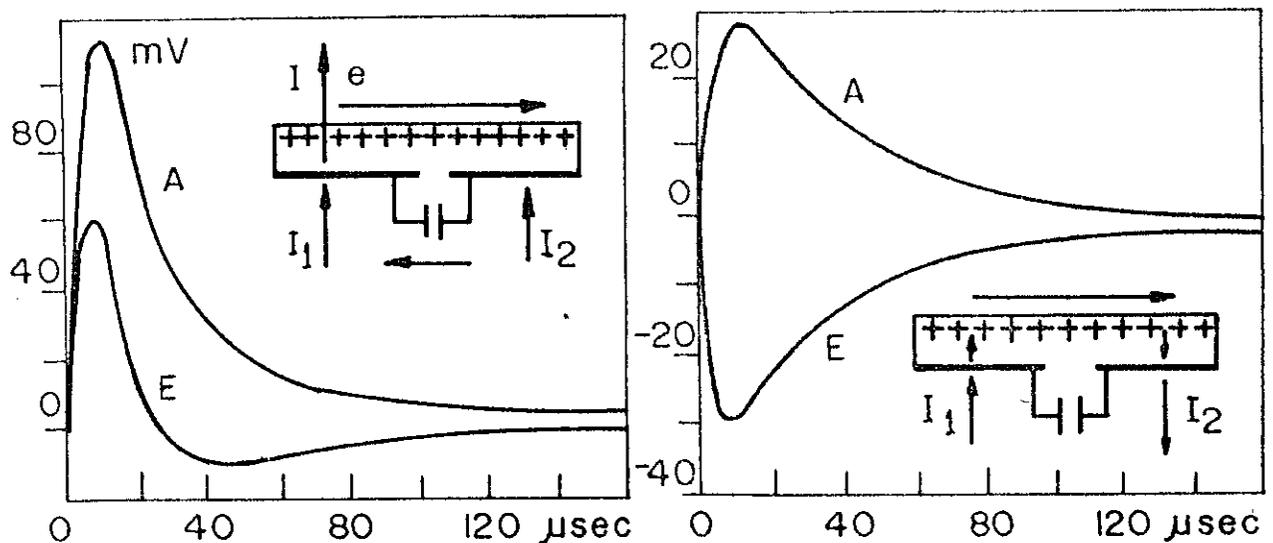


Fig.VIII-6 - Pulsos para o sistema de dois eletrodos, carga com corona positiva. A pulsos observados no anel e E no eletrodo central. Fig.A - pulsos assimétricos indicando emissão de elétrons. Fig.B - pulsos simétricos indicando a ausência de emissão. Nos esquemas são mostradas as correntes na amostra.

Como a carga emitida, área da curva A da Figura (VIII-6A), é aproximadamente  $6 \times 10^{-12} \text{C}$ , pode-se estimar qual a área descarregada na amostra. Assumindo que a carga emitida é da ordem de  $10^{-11} \text{C}$  e a voltagem, em que ocorreu a ruptura, de  $10^3 \text{V}$ , o valor da capacitância descarregada é  $C = 10^{-14} \text{F}$ . Portanto ela é  $10^5$  vezes menor que a capacitância da amostra. Pode-se concluir também que como a carga emitida é da ordem de  $10^{-11} \text{C}$ , ela é praticamente desprezível em comparação a carga depositada pela corona, razão pela qual as curvas de subida do potencial não são afetadas pelos pulsos.

Pulsos simétricos, como os mostrados na Figura (VIII-6B),

são também observáveis para o caso de carga positiva. Eles correspondem a uma ruptura sem emissão de elétrons, e portanto não podem ser observados quando é usado o sistema com apenas um eletrodo.

#### 8.4- Conclusão

É mostrado que os ruídos que aparecem nas curvas de voltagem não podem ser atribuídos a problemas elétricos no sistema de medida, mas sim para efeitos de descargas elétricas nas amostras. É assumido que as rupturas, que ocorrem tanto para as amostras carregadas com corona positiva ou negativa, são trigerados pelo alto campo elétrico no interior do dielétrico. Na amostra com carga positiva pode ocorrer a emissão de elétrons da superfície e provavelmente essa emissão parece iniciar no eletrodo traseiro, estimulada pelo campo das cargas positivas no dielétrico. Neste caso os pulsos observados nos dois ramos do circuito são assimétricos. Para o caso de carga com corona negativa os pulsos são simétricos devido a ausência de emissão de elétrons.

Nos estudos feitos com irradiação com elétrons verificou-se que as descargas ocorrem através de um canal vertical até a superfície da amostra onde pode ocorrer a emissão de elétrons. Através deste canal há o movimento de elétrons, sendo a quantidade de carga escoada proporcional a área da amostra<sup>(69)</sup>. Em alguns casos é observado também uma ruptura para o eletrodo traseiro da amostra podendo ser acompanhada emissão de elétrons. Este último resultado explicaria alguns pulsos assimétricos, que raramente aparecem nas nossas medidas, quando a amostra é carregada com corona negativa.

## CAPÍTULO IX

### CONCLUSÃO E RESULTADOS GERAIS OBTIDOS EM OUTROS MATERIAIS

#### 9.1- Conclusão

Como se pode ver das análises feitas neste trabalho, o método de carga das amostras com corrente constante é muito mais promissor do que o método de Moreno em que a corrente de carga não era controlada. Com este novo método ganha-se um controle bem maior da deposição dos ions e além disto introduz-se a simplificação de corrente constante na equação da corrente total, que por sua vez facilita a solução teórica das equações básicas que determinam a evolução do potencial de superfície.

No aspecto teórico, apesar da corrente total ser constante no tempo, a solução analítica das equações diferenciais só foi obtida nos casos extremos do transporte de carga livre e na presença de armadilhas profundas com um tempo de captura nulo. Nos outros casos intermediários provavelmente as soluções só poderão ser obtidas pela resolução numérica das equações diferenciais.

O método tem a grande vantagem de permitir distinguir da simples inspeção das curvas do potencial, desde que o material não seja polar, se há ou não injeção de portadores no volume da amostra. No caso das amostras de Teflon FEP carregadas com corona negativa é óbvio que a captura dos portadores é puramente superficial, enquanto o campo elétrico na amostra não é muito alto. No método de Moreno este fato foi inferido pelo cálculo da constante dielétrica do material durante a carga da amostra.

O ponto de vista adotado na análise dos resultados experimentais foi o de tentar obter o máximo de informações a respeito

to do transporte e armazenamento dos portadores nos materiais, analisando, em geral, apenas o comportamento das curvas do potencial em situações particulares permitidas pela nova técnica. Considerando a experiência adquirida durante este trabalho, a análise mais detalhada das curvas será portanto a continuação natural do trabalho.

No aspecto experimental alguns detalhes do sistema deverão ser aperfeiçoados. A principal dificuldade encontrada, conforme foi discutido no capítulo II, é a uniformização da deposição dos ions sobre a amostra em estudo. Como a grade dupla é construída manualmente, dificilmente poder-se-á otimizá-la. É necessário portanto buscar uma nova solução para este problema.

## 9.2- Resultados gerais obtidos em outros materiais

Estudamos com a técnica outros materiais - o Teflon PTFE e o Mylar - cujos resultados, de forma breve, passamos a relatar.

### 9.2.1- Teflon PTFE (polytetrafluoroethylene)

Como o Teflon PTFE tem uma estrutura molecular muito parecida com a do FEP, é de se esperar que o seu comportamento elétrico não seja muito diferente do FEP, como de fato é observado nas medidas realizadas. Para amostras com 25 $\mu$ m de espessura o potencial de superfície cresce linearmente até o valor de 3kV, independentemente da corrente de carga usada e da polaridade da corona. Após a interrupção da corona o potencial praticamente não decai. Vê-se portanto que há um grande número de armadilhas superficiais profundas e com um tempo de captura muito pequeno, que capturaram portadores negativos ou positivos. Para o potencial de 3kV temos uma densidade superficial de cargas  $\sigma = \pm 2.3 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$ .

As curvas de carga para corona negativa e positiva, obtidas com as amostras de  $6\mu\text{m}$  de espessura, mostraram que elas não tem uma densidade tão alta de armadilhas superficiais como as dos filmes de  $25\mu\text{m}$ , isto é, a injeção de portadores é iniciada a campos elétricos menores nas amostras de  $6\mu\text{m}$ . Embora ambas as amostras sejam do mesmo material, a natureza das suas superfícies são portanto diferentes.

Para as amostras de  $6\mu\text{m}$  carregadas com corona negativa o potencial de superfície tende para o valor estacionário, que por sua vez é pouco dependente da corrente de carga<sup>(28)</sup>. Observa-se que a relação entre as derivadas no final da carga e no início do decaimento não é aplicável. A dependência da derivada inicial dos decaimentos em função da corrente é do mesmo tipo que a mostrada na figura (V-9), obtida no FEP. No caso da carga com corona positiva o comportamento das curvas é da subida inicial linear, depois sublinear e no final da carga novamente linear, isto é, semelhante ao obtido no Teflon FEP. A subida final linear correspondia também ao acúmulo de carga superficial, com injeção simultânea de portadores para o volume.

Uma análise rápida dos resultados obtidos com este material indica que, provavelmente, um modelo semelhante ao usado para explicar os nossos resultados no Teflon FEP é adequado. Isto, no entanto, deve ser verificado.

#### 9.2.2- Mylar (polyethylene terephthalate)

As curvas de carga obtidas no Mylar com  $12\mu\text{m}$  de espessura, mostraram que o potencial de superfície das amostras atinge o estado estacionário, cujo valor é da ordem de  $-2550\text{V}$  para a corrente de carga de  $-10^{-9}\text{A}$ . Com a corrente de  $-3 \times 10^{-9}\text{A}$  não se chega à saturação do potencial. É interessante notar que a velocidade

dos decaimentos é maior para as correntes de carga menores e que o potencial de superfície cai praticamente para zero após alguns dias.

Os mesmos efeitos acima descritos ocorrem com amostras carregadas com corona positiva. Entretanto a comparação das curvas obtidas, mostram que o potencial de superfície, para uma mesma amplitude de corrente, sempre sobem mais com corona positiva. Esses resultados concordam com o fato conhecido de que os elétrons no Mylar possuem uma mobilidade maior que os buracos (79)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SESSLER,G.M. - Electrets. Amsterdam, Springer-Verlag, 1980.  
(Topics in Applied Physics, V.33)
- 2 - GROSS,B. ; SESSLER,G.M. ; WEST,J.E. - J.Appl.Phys. 45, 2841  
(1974)
- 3 - TYLER,R.W. ; WEBB,J.H. ; YORK,W.C. - J.Appl.Phys. 26, 61 (1955)
- 4 - GROSS; B. - J.Appl.Phys. 36, 1635 (1965)
- 5 - GROSS, B. - Endeavour 30, 115 (1971)
- 6 - EUGUCHI M. - Philos.Mag. 49, 178 (1925)
- 7 - SAHIN ,M.M. - J.Appl.Opt., Suppl. 3, 106 (1969)
- 8 - MORENO,R.A. - Tese de Doutorado, IFQSC - USP (1977)
- 9 - MORENO, R.A. & GROSS,B. - J.Appl.Phys. 47, 3397 (1976)
- 10 - SESSLER,G.M. - J.Appl.Phys. 43, 405 (1972)
- 11 - KELVIN,L. - Phil.Mag. 46, 82 (1898)
- 12 - ZISMAN,W.A. - Rev.Sci.Instrum. 3, 367 (1932)
- 13 - PERLMAN,M.M. & REEDKY,C.W. - J.Electrochem.Soc. 115, 45 (1968)
- 14 - Monroe Electronics Inc. Lyndoville N.Y. (USA)
- 15 - SECKER,P.E. - J.Electrostatics 1, 27 (1975)
- 16 - GROSS, B. - Am.J.Phys. 12, 324 (1944)
- 17 - SESSLER,G.M. & WEST, J.E. - Rev.Sci.Instrum. 42, 15 (1971)
- 18 - WINTLE, H.J. - J.Appl.Phys. 3, 334 (1970)
- 19 - DAVIES, D.K. - J.Sci.Instrum. 44, 521 (1967)
- 20 - FOORD, T.R. - J.Sci.Instrum. 2, 411 (1969)
- 21 - GIACOMETTI,J.A. - Tese de Mestrado. IFQSC (1977)
- 22 - SAITO,H. - Japan.J.Appl.Phys. 4, 886 (1975)
- 23 - CROSS,J.D. & SMALLEY,C. - J.Phys. E, 2 633 (1969)
- 24 - BALLIK,E.A. - J.Appl.Phys. 43, 302 (1972)
- 25 - MCFEE, J.H. ; BERGMAN,J.C. ; GRANE, G.R. - IEEE Trans. SU-19,  
305 (1972)



- 26 - WEINBERG; Z.A - MATTHIES, D.L.; JOHNSON, W.C.; LAMPERT, M.A. -  
Rev.Sci.Instrum. 46, 201 (1975)
- 27 - LAMPERT, M.A. & MARK - Current injection in solids. New  
York, Academic Press (1970)
- 28 - GROSS, B. ; GIACOMETTI, J.A. ; LEAL FERREIRA, G.F. - IEEE  
Transactions on Nuclear Science Vol.N.S. 28, 4513 (1981)
- 29 - SESSLER, G.M. & WEST, J.E. - Não publicado
- 30 - SESSLER, G.M., loc. cit.
- 31 - GROSS, B. ; GIACOMETTI, J.A. ; LEAL FERREIRA, G.F. - Confe -  
rence on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena -  
IEEE - October 1981 - USA - pag.39
- 32 - GROSS, B. ; SESSLER, G.M. ; WEST, J.E. - J.Appl.Phys. 48, 4303  
(1977)
- 33 - COLLINS, R.E. - J.Appl.Phys. 51, 2973 (1980)
- 34 - LAURENCEAU, P. ; DREYFUS, D. ; LEWINER, J. - Phys.Rev.Lett.  
38, 46 (1977)
- 35 - OLIVEIRA, L.N. - Não publicado
- 36 - WINTLE, H.J. - J.Appl.Phys. 41, 4004 (1970)
- 37 - PERLMAN, M.M. & SONNONSTINE, T.J. - J.Appl.Phys. 47, 5016  
(1976)
- 38 - KANAZAWA, K.K. & BATRA, I.P. - J.Appl.Phys. 43, 1845 (1972)
- 39 - REISER, A. ; LOCK, M.W. ; KNIGHT, J. - Trans.Faraday Soc.  
65, 2168 (1969)
- 40 - RUDENKO, A.I. - Sov.Phys.Solid State 14, 2706 (1973)
- 41 - CAMPOS, M. & GIACOMETTI, J.A. - J.Appl.Phys. 52, 4546 (1981)
- 42 - TOOMER, J. & LEWIS, T.J. - J.Phys. D.Appl.Phys. 13, 1343  
(1980)
- 43 - FIGUEIREDO, M.A. - Tese de Mestrado - IFQSC 1982
- 44 - PERLMAN, M.M. & SONNONSTINE, T.J. - J.Appl.Phys. 46, 3975  
(1975)
- 45 - MORENO, R.A. LEAL FERREIRA, G.F. ; GIACOMETTI, J.A. - Não pu

blicado.

- 46 - MANY, A. & RAKAVY, G. - Phys.Rev. 126, 1980 (1962)
- 47 - LAMPERT, M.A. & MARK, loc. cit.
- 48 - CAMARGO, D.C. & LEAL FERREIRA, G.F. - International Symposium on Electrets and Dielectrics. São Carlos, September 1975, p. 59
- 49 - GROSS, B.; GIACOMETTI, J.A.; LEAL FERREIRA, G.F.; MORENO, R.A. - Proc. Sec. Japan-Brasil Symposium on Science and Technology, October 13-18, 1980. Rio de Janeiro, p.166
- 50 - SESSLER, G.M. & WEST, J.E. - J. Electrostatics 1, 111 (1975)
- 51 - ANDERSON, E.W.; BLYLER, L.L.; JOHNSON, G.E.; LINK, G.L. - Electrets Charge Storage and Transport in Dielectrics, 1973. Electrochemical Society, p.424
- 52 - CHUDLEIGH, P.W.; COLLINS, R.E.; HANCOCK, G.D. - Appl. Phys. Lett. 23 211 (1973)
- 53 - GROSS, B.; FARIA, R.M.; LEAL FERREIRA, G.F. - J. Appl. Phys. 52, 571 (1981)
- 54 - VON SEGGERN, H. - J. Appl. Phys. 50, 2817 (1979)
- 55 - VON SEGGERN, H. - Annual Reports on Conf. Electric Insul. and Diel. Phenom. 1980 USA, p.345
- 56 - GROSS, B.; SESSLER, G.M.; VON SEGGERN, H.; WEST, J.E. - Appl. Phys. Lett. 34, 555 (1979)
- 57 - VON SEGGERN, H. - J. Appl. Phys. 52, 4081 (1981)
- 58 - LAMPERT, M.A. & MARK, loc. cit.
- 59 - IEDA, M.; SAWA, G.; SHINOHARA, U. - Japan J. Appl. Phys. 6, 793 (1967)
- 60 - TOOMER, R. & LEWIS, T.J. - J. Phys. D: Appl. Phys. 13, 1343 (1980)
- 61 - DAS-GUPTA, D.K. - Ferroelectrics 33, 75 (1981)
- 62 - DAS-GUPTA, D.K. ; DOUGHTY, K. ; BROCKLEY, R.S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 13, 2101 (1980)
- 63 - SOUTHGATE, P.D. - Appl. Phys. Lett. 28, 250 (1976)
- 64 - TAMURA, M. ; OGASAWARA, K. ; ONO, N. ; HAGIWARA, S. - J. Appl. Phys.

- 45, 3768 (1974)
- 65 - AQUINO,H.A. - Tese de Mestrado
- 66 - GROSS,B. - Phy.Rev. 57,57 (1940)
- 67 - GROSS,B. - J.Polym.Sci. 27, 135 (1958)
- 68 - YADLOWSKI,E.J. ; HAZELTON,R.C. ; CHURCHILL,R.J. -Spacecraft  
Charging Technology. NASA Conf.Publ. 2071, 632 (1978)
- 69 - BALMAIN,K.G. - Spacecraft Charging Technology. NASAConf.Publ.  
2071, 648(1978)
- 70 - BALMAIN,K.G. - AIAA Progress in Astonautics and Aeronautics.  
71, 276(1980)
- 71 - WENAAS,E.P. - IEEE Trans.Nucl.Sci. NS24, 2281 (1977)
- 72 - BOWER,S.P. IEEE Trans.Nucl.Sci. NS24, 2266 (1977)
- 73 - NASSER,E. - Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma  
Physics. Wiley - Interscience. New York , 1971
- 74 - HENSON,B.L. - J.Appl.Phys. 52, 709 (1981)
- 75 - FREDERICKSON,A.R. - Spacecraft Charging Technology. NASA Conf.  
Publ. 2071, 554 (1979)
- 76 - BORGUS,K.P. - Spacecraft Charging Technology. NASA Conf.Publ.  
487 (1977)
- 77 - BALMAIN,K.G. - IEEE Trans.Nucl.Sci.NS27, 1980
- 78 - STEVENS,N.J. ; PURVINS,C.K. ; STASKUS,J.V. IEEE Trans.Nucl.  
Sci. NS25, 1304 (1978)
- 79 - MARTIN,E.H. & HIRSCH,J. - J.Appl.Phys. 43,1001 (1972)