INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"TECNICA DE CORRENTES TERMO-ES-
TIMULADA EM CIRCUITO ABERTO.
APLICAÇÃO AO ESTUDO DO TRANSPORTE
DE CARGAS NO POLIMERO PETP."

José Antonio Malmonge

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

Orientador

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 037
FÍSICA

OK
102 / 1988 / 88
6-2-88/84

SÃO CARLOS

1988

I/2

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
José Antonio Malmonge APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE julho DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Alberto Giacometti Orientador

Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

Dr. Sérgio Mergulhão

Dedico esta dissertação a meus
pais, José e Natair; a meus
irmãos, Maria Angélica, Luis
Francisco e Ednilson; e também
a Mônica F. Ruiz.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. José Alberto Giacometti, pelo apoio científico, discussões, sugestões e por proporcionar um ótimo clima de trabalho devido a compreensão, paciência e amizade.

Ao prof. Guilherme L. Fontes Ferreira, por sua disposição no acompanhamento deste trabalho através de sugestões, discussões e proposta dos modelos Teóricos.

Ao prof. Rene A. Moreno, pelas sugestões e discussões tão valiosas para o andamento deste trabalho.

Ao prof. Oswaldo N. Oliveira Junior (chô), por meio de quem cheguei ao grupo de Eletretos, pela ajuda principalmente nos laboratórios.

A todos professores do Grupo de Eletretos Prof. Bernhard Gross, pelo apoio e coleguismo.

Ao amigo Alfredo Jorge, não só pela ajuda nos problemas computacionais, mas também no dia a dia de minha estadia aqui em São Carlos e pela nossa grande amizade.

Ao amigo Neri Alves, insubstituível companheiro, pela troca de experiências acadêmicas, coleguismo e pela nossa grande amizade.

Ao amigo José M. Póvoa, pelas sugestões e discussões.

Ao meu irmão Luiz F. Malmonge, meu grande amigo.

A amiga Ivone Biason pelos serviços prestados e também pelo coleguismo.

Ao amigo Dante Chinaglia não só pela sua valiosa ajuda na construção e montagem experimental, como também pelo excelente convívio.

Ao Nibio e Marco Semenzato pelos serviços prestados e amizade.

A "Benê", pela confecção dos desenhos.

Ao amigo Marco A. A. da Silva, a quem devo a minha vinda ao IFQSC, pelo incentivo e pela participação na minha formação acadêmica.

A amiga Lenilda (Lena), pelo companherismo.

Ao amigo Vanderlei do Nascimento (Macaubal), pela grande ajuda quando aqui no IFQSC cheguei.

A todos os colegas do Grupo de Eletretos e também do DFCM pela amizade.

Aos colegas do Departamento de Ciências da UNESP - Ilha Solteira, pelo incentivo e apoio.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do CNPq, da FAPESP e da TELEBRAS.

INDICE

LISTA DE FIGURAS -----	I
RESUMO -----	III
ABSTRACT -----	IV
CAPITULO I	
I - INTRODUÇÃO -----	1
1.1 - Técnicas de processos termo esti- mulados -----	1
1.2 - Polyethylene Terephthalate (PETP)	2
1.3 - Comentários gerais -----	3
CAPITULO II	
II - MONTAGEM EXPERIMENTAL -----	4
2.1 - Introdução -----	4
2.2 - Descrição do sistema de DTE -----	4
2.2.1 - Estufa -----	5
2.2.2 - Suporte de medida -----	7
2.3 - Instrumentos de medidas -----	8
2.4 - Controle de temperatura -----	8
2.5 - Curvas de temperatura versus tem- po -----	9
2.6 - Preparação das amostras -----	9
2.7 - Processo de deposição de cargas na amostra -----	11
2.8 - Comentários -----	12
CAPITULO III	
III - OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA -----	14
3.1 - Introdução -----	14
3.2 - Definições básicas -----	15
3.3 - Cálculo da corrente de DTE -----	17
3.4 - Calibração do sistema -----	18
3.5 - Ruídos nas medidas de DTE -----	19

	3.6 - Comportamento da corrente próximo a temperatura ambiente -----	21
	3.7 - Corrente anômala -----	23
	3.7.1 - Introdução -----	23
	3.7.2 - Influência da corrente anômala nas medidas de DTE -----	24
CAPITULO IV	IV - COMPORTAMENTO GERAL DO POLIMERO PETP-----	27
	4.1 - Introdução -----	27
	4.2 - Alguns aspectos gerais sobre o PETP-----	27
	4.3 - Efeito da umidade nas curvas de DTE -----	29
	4.4 - Resumo dos resultados obtidos --	32
CAPITULO V	V - COMPORTAMENTO ELETRICO DO PETP---	33
	5.1 - Introdução -----	33
	5.2 - Medidas com amostras carregadas positivamente e negativamente ---	33
	5.3 - Medidas com pulso térmico -----	34
	5.4 - Injeção de carga do eletrodo tra-seiro -----	35
	5.5 - Injeção de carga da superfície para o eletrodo e condução superficial -----	36
	5.6 - Medidas de DTE variando o potencial inicial da amostra -----	37
	5.7 - Resumo dos resultados -----	39
CAPITULO VI	VI - MODELOS TEORICOS -----	40
	6.1 - Introdução -----	40
	6.2 - Modelo A - Transporte por saltos-	41
	6.3 - Modelo B - Transporte por saltos incluindo a teoria de volume livre -----	44
	6.4 - Modelo C - Dissociação iônica ---	47

6.5 - Ajustes das curvas de corrente obtidas a temperatura constante variando a voltagem -----	55
CAPITULO VII VII - CONCLUSAO -----	58
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS -----	61
APENDICE A -----	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema do sistema de DTE em circuito aberto -----	1
Figura 1.2 - Estrutura molecular do Mylar -----	2
Figura 2.1 - Diagrama do sistema de DTE -----	5
Figura 2.2 - Desenho do sistema de medidas (corte lateral)-----	6
Figura 2.3 - Desenho do formato das câmaras do sistema -	6
Figura 2.4 - Suporte da amostra -----	7
Figura 2.5 - Placa sensora -----	8
Figura 2.6 - Eletrodo usado para as medidas em circuito fechado -----	8
Figura 2.7 - Curvas de aquecimento obtidas com o novo sistema de DTE -----	10
Figura 2.8 - Suporte com a amostra metalizada numa das faces -----	11
Figura 2.9 - Suporte com a amostra metalizada em ambas as faces -----	11
Figura 2.10- Esquema do triodo de corona -----	12
Figura 3.1 - Esquema da montagem do sistema de DTE com o eletreto-----	16
Figura 3.2 - Medida simultânea da corrente, da carga e também o decaimento de potencial da amostra em função da temperatura -----	19
Figura 3.3 - Termograma de uma medida de DTE com amostra de Teflon FEP carregada negativamente por descarga corona -----	20
Figura 3.5 - Variação da constante dielétrica do Teflon em função da temperatura. Referência [11] --	23
Figura 3.6 - Esquema do sistema de DTE para realizar medidas simultânea de carga e da corrente e também com o sistema polarizado -----	23
Figura 3.7 - Curva típica de DTE mostrando a corrente anômala obtida com amostra de Teflon FEP virgem com o sistema polarizado -----	25
Figura 3.8 - Curvas obtidas com 3 amostras de Teflon FEP carregadas a +1500V por descarga corona ----	26
Figura 4.1 - Medidas de DTE com uma amostra de Mylar carregada a -300V -----	28

Figura 4.2 - Influência do envelhecimento térmico sobre o DTE -----	29
Figura 4.3 - Influência da umidade no termograma de medida de DTE -----	30
Figura 5.2 - Curvas obtidas usando a técnica de pulso térmico obtida com uma única amostra mostrando que o centróide sempre permanece na superfície durante o processo de descarga -----	34
Figura 5.3 - Curvas de DTE feitas em circuito aberto com a amostra metalizadas em uma e em ambas as faces -----	37
Figura 5.4 - Curvas de DTE obtidas para diferentes potenciais -----	38
Figura 5.5 - Variação da temperatura do pico em função do potencial inicial -----	38
Figura 6.1 - Mecanismo de condução -----	42
Figura 6.2 - Ajuste usando o modelo de transporte por saltos -----	43
Figura 6.3 - Curva típica de histerese para volume e variação do volume em função da temperatura. referência [31] -----	45
Figura 6.4 - Ajuste obtido usando a teoria do volume livre para o transporte por saltos -----	48
Figura 6.5 - Ajuste obtido a partir do modelo de dissociação iônica -----	50
Figura 6.6 - Ajuste obtido usando o modelo de dissociação iônica levando em conta o congelamento do volume livre para temperatura abaixo de T_g -----	54
Figura 6.7 - Esquema do sistema de medida em circuito fechado -----	55
Figura 6.8 - Ajustes obtidos a partir do modelo de dissociação iônica usando a teoria de volume livre para medidas isotérmicas realizadas em circuito fechado -----	57
TABELA 3.4 - -----	20
Figura I - Arranjo experimental do pulso térmico -----	63

RESUMO

Foi construída uma nova versão de um sistema para medidas de correntes termo-estimuladas em circuito aberto (DTE). Mostrou-se que no Teflon FEP, carregado com corona negativa, os ruídos que aparecem nas curvas de DTE, que são devidos a micro rupturas elétricas na amostra, causam uma variação de potencial considerável na mesma. Verificou-se também que a corrente "anômala" originada pelo deslocamento de cargas na camada de ar entre a amostra e a placa sensora pode perturbar as medidas de DTE com amostras virgens carregadas positivamente. A inversão de polaridade da corrente nas medidas de DTE na região próxima a temperatura ambiente, foi explicado como sendo devido a variação da capacitância da amostra em função da temperatura.

Medidas de DTE, realizadas com o polímero PETP (Mylar), mostraram que o processo de transporte que dá origem ao pico de corrente acima de 100 °C é devido a uma condutividade intrínseca originária da geração de portadores em centros neutros de ionização. Essa geração possui uma dependência com o campo elétrico do tipo Poole-Frenkel e a mobilidade dos portadores livres, depende do volume livre o qual tem valor maior que o de equilíbrio abaixo da temperatura da transição vítrea.

controlada. Aquecendo o eletreto, ocorre um movimento de portadores de carga no mesmo, e conseqüentemente uma corrente é medida no circuito externo pois há variação da carga induzida na placa P. Procura-se aquecer a amostra linearmente com o tempo para facilitar os cálculos teóricos. Colocando a placa P em contato com a amostra e adicionando uma fonte DC ao circuito, tem-se a condição de circuito fechado. Neste trabalho também fez-se algumas medidas com o sistema nesse modo, a quais serão apresentadas no capítulo VI.

Para melhor visualização, neste trabalho todas as curvas de correntes foram apresentadas em módulo, não se preocupando com o seu sinal real.

1.2- Polyethylene Terephthalate (PETP)

Nesta dissertação trabalhou-se basicamente com o polímero PETP, fabricado pela DU Pont S.A, comercialmente chamado de Mylar. Constituído de carbono, hidrogênio e oxigênio, sua estrutura molecular se dispõe como mostrada na figura 1.2. Há vários tipos de Mylar, cada um deles possuindo propriedades diferentes, atendendo as necessidades industriais. O usado neste trabalho foi o Mylar tipo A (Mylar-A), biaxialmente estirado e semi-cristalino. Ele foi escolhido entre os demais por ser o melhor isolante, e conseqüentemente um bom candidato a eletreto. Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho é investigar suas propriedades de armazenamento e transporte de carga. O entendimento desses fenômenos torna-se indispensável para o

FIGURA 1.2 - Estrutura molecular do Mylar

desenvolvimento de melhores eletretos. O nosso interesse por este material, vem pela sua grande utilização industrial como por exemplo capacitores. Suas notáveis propriedades mecânicas, óticas e elétricas, justificam sua grande importância no cenário tecnológico.

1.3- Comentários gerais

No capítulo II, é feita uma descrição detalhada do sistema de medidas e também da preparação das amostras que compreende desde a sua metalização até o processo de carga.

No capítulo III são apresentadas definições básicas para as medidas de descarga termo-estimuladas, a calibração do sistema, um estudo sobre os ruídos que aparecem nas medidas de corrente termo-estimuladas obtidas com amostras de Teflon FEP. Também estudou-se a influência da corrente causada pelo deslocamento de cargas na camada de ar oriunda da amostra de Teflon FEP (corrente anômala). Analisa-se também neste capítulo o comportamento das amostras de Teflon FEP na região de temperaturas próximas a ambiente.

No capítulo IV é feita a apresentação do comportamento geral do polímero PETP e a influência da absorção de água nas curvas de DTE.

No capítulo V é feito um estudo detalhado do comportamento elétrico do PETP, onde se procura discernir qual o processo de transporte de carga no mesmo e no capítulo VI são apresentados os modelos teóricos com o quais foram explicados os resultados experimentais obtidos. Por fim, no capítulo VII é feita uma conclusão geral.

CAPITULO II

MONTAGEM EXPERIMENTAL

2.1 - Introdução

Como primeiro passo desse trabalho, foram feitas várias adaptações no sistema de medida em circuito aberto, construído por Mariz^[4] para sua tese de mestrado. Essas adaptações visaram introduzir melhorias principalmente no que diz respeito a: aumento da taxa de aquecimento, diminuição do gradiente de temperatura sobre a amostra e redução dos ruídos nas medidas de corrente. Entretanto, essas adaptações não apresentaram resultados desejados, levando-se assim à construção de outro sistema com o qual fosse possível alcançar taxas de aquecimento desejadas, que pudesse ser usado tanto para fazer medidas em circuito aberto como em circuito fechado e também que permitisse medir simultaneamente a corrente elétrica no circuito e a carga correspondente. A importância destas opções será vista durante o transcorrer desta dissertação.

A seguir será apresentada a descrição completa do novo sistema de DTE.

2.2 - Descrição do novo sistema de DTE

Na figura 2.1, é apresentado o diagrama de bloco do sistema de DTE. Cada bloco será apresentado como se segue:

FIGURA 2.1 - Diagrama do sistema de DTE

2.2.1 - Estufa

Na figura 2.2 tem-se o desenho técnico do sistema de medida de DTE. A câmara interna (CI), tem a base com o formato octavado de 16.5cm de altura, e suas dimensões laterais podem ser vistas na figura 2.3. Esse formato foi escolhido por motivo técnico de construção. As resistências de aquecimento usadas foram as de ferro de solda, tipo machadinha, 220V - 250W. Ao todo elas são 12, distribuídas de maneira que oito estão fixas nos 4 lados do octavado e as restantes se encontram presas na parte inferior (assoalho) e na tampa do sistema. Elas foram assim distribuídas para minimizar o gradiente de temperatura dentro da estufa. A potência total do conjunto é de 625W. Fixou-se 4 aletas (AL) de cobre na câmara interna para melhorar a difusão do calor e portanto melhorar a homogeneidade de temperatura dentro da mesma. As hastes (HI) para sustentação da placa sensora e suporte da amostra, possuem um comprimento de 25.5cm e foram feitas de aço inóx. A câmara interna está fixa na câmara externa (CE), que também possui a base com o formato octavado de 26cm de altura, por três hastes de sustentação (HL). O isolamento térmico entre as câmaras CI e CE foi feito com uma camada de amianto de

aproximadamente 7cm de espessura.

FIGURA 2.2- Desenho do sistema de medidas (corte lateral)

$$S = 6.0 \text{ cm}$$

$$L = 7.5 \text{ cm}$$

FIGURA 2.3- Desenho do formato das câmaras do sistema

2.2.2 - Suportes de medida

Na figura 2.4, tem-se o desenho do suporte, feito de aço inóx, onde é colocada a amostra para a realização das medidas. O suporte é um eletrodo cujo anel (AN) tem 3.8 cm de diâmetro externo e o pino (P) fica em contato com a face metalizada da amostra. Esse suporte é usado tanto para medidas em circuito aberto como em circuito fechado.

FIGURA 2.4 - Suporte da amostra

Para as medidas em circuito aberto é usada uma placa sensora desenhada na figura 2.5. A placa - que é toda furada para aumentar a convecção do ar - possui 5 cm de diâmetro. Sua altura em relação a amostra pode ser variada por meio de duas porcas (C) como pode ser visto na figura 2.2.

Para as medidas em circuito fechado, simplesmente troca-se a placa sensora por um outro eletrodo, mostrado na figura 2.6. A mola (M) é usada para pressionar levemente o pino (PI) sobre a amostra para se obter um bom contato elétrico.

FIGURA 2.5 - Placa sensora

FIGURA 2.6- Eletrodo usado para as medidas em circuito fechado

2.3- Instrumentos de medida

Para medir carga e/ou a corrente foram usados eletrômetros fabricados pela Keithley Instruments modelo 610C, com os quais é possível medir correntes elétricas de 10A a 10^{-15}A e carga de 10^{-5}C a 10^{-13}C . Os eletrômetros são conectados nas saída UHF dos eletrodos por cabos coaxiais de 100pF/m , com 20cm de comprimento. A carga e/ou corrente e a voltagem do termopar de medida da temperatura foram registradas com um registrador de três penas fabricado pela Equipamentos Científicos do Brasil Industria e Comércio (ECB).

2.4 - Controle de temperatura

Para obter-se variação de temperatura a uma razão constante dentro da estufa, usou-se um controlador de temperatura acoplado a um programador de voltagem, ambos construídos no IFQSC. Para a medida da temperatura, usou-se um termopar de chromel-alumel com ponta de referência a 0°C (água + gelo). Esse

termopar foi escolhido entre os demais tipos por apresentar a melhor linearidade da temperatura em função da voltagem.

2.5 - Curvas de temperatura versus tempo

Nas figuras 2.7a e b, estão apresentadas algumas curvas da temperatura em função do tempo, obtidas com o novo sistema de DTE. Como pode ser visto, podem ser alcançadas taxas acima de 4.0°C/min , o que não era possível no sistema antigo (taxa máxima de 1.5°C/min). Observa-se que no início a curva não é linear, fato este devido a inércia do sistema. Para taxas acima de 4.0°C/min , as curvas já não são bem lineares, limitação esta imposta pelo controlador de temperatura. Atualmente o controle de temperatura da estufa já vem sendo feito por um microcomputador Apple, conseguindo-se taxas de aproximadamente 6°C/min .

2.6 - Preparação das amostras

Para as medidas em circuito aberto os filmes foram cortados em forma circular com 5cm de diâmetro e metalizados numa das faces com uma camada de alumínio de aproximadamente $1000\text{ \AA}$, numa evaporadora fabricada pela Metal-Lux, modelo ML-468 - 78UF. Algumas amostras foram metalizadas com outros tipos de metais fato este será citado no momento adequado. Depois de metalizados, os filmes foram presos em bastidores feitos de alumínio com um diâmetro de 4.5cm, como mostra a figura 2.8.

Para as medidas em circuito fechado as amostras foram metalizadas em ambas as faces. Nessas medidas, dependendo da amostra, poderá ocorrer o movimento de cargas em sua superfície, originando assim uma corrente superficial indesejável. Para eliminá-la, usa-se um anel de guarda^[5], o qual faz com que a corrente de fuga escoe para o terra, não sendo portanto

FIGURA 2.7- Curvas de aquecimento obtidas com o novo sistema de DTE

registrada pelo amperímetro. Outra maneira de evitar a corrente superficial é metalizar uma pequena região de cada face da

amostra. Nesse caso o caminho que a carga deve percorrer sobre o material isolante, até chegar na outra face e alcançar a região metalizada é muito grande, tornando-se um processo muito pouco provável. Para as medidas feitas em circuito fechado apresentadas nessa dissertação, as amostras cuja a área é de 14.5 cm^2 , foram metalizadas apenas 7.0 cm^2 de cada face como mostra a figura 2.9.

FIGURA 2.8 - Suporte com a amostra metalizada numa das faces

FIGURA 2.9 - Suporte com a amostra metalizada em ambas as faces

2.7 - Processo de deposição de cargas na amostra

Para medidas em circuito aberto, a face não metalizada das amostras foi carregada com ions positivos ou negativos, gerados por uma descarga corona no ar. Para tal, usou-se um triodo que está esquematizado na figura 2.10.

Aplicando uma alta tensão (cêrca de- 7KV), entre a ponta (P) e o eletrodo (E), obtem-se a ionização do ar perto da ponta, e subsequentemente as cargas são depositadas sobre a amostra, que é colocada sobre o eletrodo (E) ligado ao terra. A grade (G) é usada para controlar o potencial de superfície da amostra e também a uniformidade de carga sobre a mesma. Um estudo mais aprofundado sobre o método de corona, pode ser encontrado na tese de doutoramento de Moreno [6], Giacometti [7] e também na

P - ponta de corona
 E - eletrodo
 G - grade de controle
 A - amostra
 Va, Vb - fontes de alta tensão

FIGURA 2.10 - Esquema do triodo de corona

dissertação de mestrado de Oliveira Junior^[8]. O tempo de descarga sobre as amostras variou entre 1 a 3 minutos, e a grade foi mantida aproximadamente a 0.5cm da amostra. Para certificar-se que as amostras estavam carregadas aos valores desejados, mediu-se também seus potenciais através de um voltímetro eletrostático modelo 144S-4, fabricado pela Monroe Electronics Inc..

2.8 - Comentários

Um dos motivos que também levou à construção desse novo sistema de DTE, foi que no antigo presenciava-se uma corrente espúria que crescia com a temperatura (amplitude máxima da ordem de $0.5 \cdot 10^{-13}$ A), não se podendo assim fazer medidas refinadas. Verificou-se que essa corrente espúria, era devido a gradiente de temperatura sobre arruelas de Teflon existente dentro dos cabos coaxiais, que se encontravam em sua maior parte dentro da estufa. Muito foi o esforço desenvolvido para eliminar tal problema, mas não se obteve sucesso. Com essas informações em mãos, o novo sistema de DTE foi projetado de tal modo a usar o mínimo de material isolante. Como pode ser visto pela figura 2.2, o Teflon é usado apenas nos dois conectores de UHF e as hastes que estão

conectadas com os mesmos foram feitas de inóx para minimizar o gradiente de temperatura sobre o Teflon.

Para verificar se havia alguma corrente espúria usou-se como amostra um pedaço de papel alumínio preso em um bastidor. Colocou-se os dois eletrômetros no modo corrente na escala de 10^{-15}

A. Num ciclo usual de aquecimento, uma corrente menor que 0.5×10^{-14} A foi observada, a qual pode ser tranquilamente desprezada perante as correntes que são obtidas nas medidas de DTE (da ordem de pA).

Em outra medida foi verificado também, se havia fuga de carga do suporte da amostra ou da placa sensora para o terra. Para isto foram usados os dois eletrômetros (veja figura 2.1) no modo carga e aqueceu-se a estufa contendo uma amostra de Mylar carregada. O resultado não foi satisfatório, pois as cargas lidas nos eletrômetros, em módulo, foram ligeiramente diferentes, sendo a carga fornecida pelo eletrômetro conectado na placa sensora de menor amplitude do que o conectado no suporte da amostra. Como não se encontrou nenhum ponto de fuga de corrente, concluiu-se que havia algumas linhas do campo elétrico, originárias na amostra carregada, que terminavam na parede do sistema. Assim as variações de cargas induzidas nas paredes, não eram registradas pelo eletrômetro. Para resolver este problema foi aumentado o diâmetro da placa (P), para 5.0cm, que até então tinha o mesmo diâmetro da amostra (4.3cm).

Na construção do novo sistema, preocupou-se também em minimizar o gradiente de temperatura sobre amostra, porque além de causar incerteza na temperatura, o mesmo pode ocasionar possíveis picos de corrente nas curvas de DTE. [9] Nesse novo sistema, para taxas de 3.5°C/min o gradiente medido foi de 0.5°C/mm , diminuindo para taxas menores. Esse gradiente pode muito bem ser desprezado, pois as espessuras das amostras usadas nas medidas são geralmente menores que 25um de espessura.

CAPITULO III

OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

I- Introdução

[4]
No trabalho de Mariz, observou-se que uma grande quantidade de ruídos aparecem nas curvas de DTE, obtidas com amostras de Teflon FEP carregadas negativamente com descarga corona. Geralmente esses ruídos possuem o mesmo sentido da corrente associada ao decaimento do potencial da amostra, mas para algumas amostras também aparecem ruídos em sentido contrário. Segundo Mariz os ruídos são causados por efeitos de pré-ruptura dielétrica ou por emissão de carga da superfície da amostra para fora do dielétrico. O primeiro processo explicaria os ruídos cujo sentido é o mesmo da corrente medida, e o segundo processo explicaria aqueles em que os ruídos possuem o sentido contrário da corrente medida. Mariz verificou que para certas amostras de Teflon FEP, a perda de voltagem devido ao ruído chegava por volta de -30V, contribuindo consideravelmente para o decaimento de potencial da amostra. Deve-se salientar aqui que esses ruídos não são reprodutíveis de amostra para amostra e que para as amostras carregadas positivamente eles não aparecem. Uma medida direta da quantidade de carga associada a estes ruídos não era possível de ser feita no sistema de DTE construído por Mariz. Usando o novo sistema de DTE com o qual é possível medir simultaneamente a corrente e a correspondente carga, o problema foi reconsiderado e estudado.

Outra característica que apresentam algumas amostras de Teflon FEP, que também foi observada por Mariz, é que em certas condições, cargas elétricas podem mover no espaçamento de ar entre a amostra e a placa sensora, correspondendo a uma liberação de cargas positivas da superfície da amostra; contribuindo para a

$\epsilon_2 E_2(t) - \epsilon_1 E_1(L,t) = \bar{V}(t)$ (3.2)

FIGURA 3.1 - Esquema da montagem do sistema de DTE com o eletreto

A lei de Poisson é escrita como

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t)$$
 (3.3)

A solução para $E_2(t)$, usando as equações acima é [10],

$$E_2(t) = (-V_0 + L\bar{V}(t)/\epsilon)/(d + L\epsilon/\epsilon_0)$$
 (3.4)

onde

$$\bar{V}(t) = V(t) + (1/L) \int_0^L x \rho(x,t) dx$$
 (3.5)

é denominada de densidade superficial equivalente de carga, que produz o mesmo campo elétrico externo que a distribuição de cargas reais no eletreto. Se todas as cargas do eletreto forem substituídas pela densidade superficial equivalente de carga $\bar{Q}$, pode-se introduzir um campo uniforme efetivo $E_1(t)$ para o interior do dielétrico, que produz o mesmo potencial em L que a distribuição original. Então a equação 3.2 pode ser reescrita como

$$\epsilon_0 E_2(t) - \epsilon_1 E_1(t) = \bar{V}(t)$$
 (3.6)

Portanto;

$$E_1(t) = -(V_0 + (t)d/\epsilon_0)/(L + \epsilon d/\epsilon_0)$$
 (3.7)

Observa-se que os campos E_1 e E_2 tem direções opostas e à medida que a placa P se afasta do dielétrico, $E_1(t)$ tende para o valor máximo $\bar{\sigma}(t)/\epsilon$, enquanto $E_2(t)$ tende para zero. Para $d \rightarrow \infty$ define-se o potencial superficial em circuito aberto equivalente a densidade superficial equivalente de carga $\bar{\sigma}(t)$ como,

$$V(t) = L \bar{\sigma}(t)/\epsilon \quad (3.8)$$

Na prática o potencial $V(t)$ pode ser determinado usando uma fonte de tensão que deve ser ajustada de tal maneira a cancelar o campo $E_2(t)$ no espaço de ar (método de Kelvin). Quando isto ocorrer, a equação 3.4 pode ser escrita como

$$E_2 = (L\bar{\sigma}(t)/\epsilon - V)/(d + L\epsilon/\epsilon) = 0 \quad \text{ou}$$

$$V = L\bar{\sigma}(t)/\epsilon \quad (3.9)$$

que é igual a expressão 3.8.

Volta-se agora a discutir a técnica de DTE.

3.3- Cálculo da corrente de DTE

Considerando que o eletreto esteja carregado com cargas positivas, então a densidade de carga $\bar{\sigma}_p(t)$ na placa superior é dada por;

$$\bar{\sigma}_p(t) = -\epsilon E_2(t) \quad (3.10)$$

A corrente que circula no circuito externo é então,

$$I(t) = -A d\bar{\sigma}_p(t)/dt = A \epsilon dE_2(t)/dt \quad (3.11)$$

Usando as equações (3.11), (3.4) e (3.8) tem-se que a corrente é dada por,

$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (3.12)$$

onde $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_a} = \frac{d}{A\epsilon} + \frac{L}{A\epsilon}$. Observa-se que V não

aparece na expressão da corrente, portanto não influenciando na corrente medida. Considerando que a variação de temperatura na amostra seja da forma, $T = T_0 + Bt$, onde B é a taxa de aquecimento, e que $C_a \gg C_g$, a equação 3.12 pode ser escrita como ,

$$I(T) = C_g B dV(T)/dT \quad (3.13)$$

Integrando a equação 3.13 resulta;

$$Q_m(T) = C_g (V(T) - V(T_0)) \quad (3.14)$$

$$\text{onde } Q_m = 1/B \int_{T_0}^T I(T) dT \quad (3.15)$$

é a carga total medida no circuito externo, $V(T_0)$ o potencial inicial o qual a amostra foi carregada e $V(T)$ é o potencial a temperatura T . Através da equação 3.14, pode-se determinar a capacitância C_g do sistema de medida. Uma vez determinado C_g e medido o valor da carga para cada temperatura, é possível obter a variação do potencial de superfície da amostra através da equação 3.14, a qual pode ser reescrita como ;

$$V(T) = V(T_0) + Q_m(T)/C_g \quad (3.16)$$

A figura 3.2, mostra uma curva típica de corrente (curva I), em função da temperatura para uma amostra de Mylar com tratamento térmico, carregada negativamente com descarga corona. A curva II mostra a carga que circula no circuito e a curva III, a variação do potencial de superfície da amostra obtida a partir da equação 3.16

3.4- Calibração do sistema.

Para fazer a calibração do sistema usou-se como amostra o Mylar de 25um de espessura. Esse polímero foi escolhido, porque a sua curva de DTE não apresenta ruídos. Para a realização das medidas, as amostras foram carregadas negativamente a diferentes

potenciais e aquecida em circuito "aberto". Para cada medida a corrente e a carga foram registradas simultaneamente, e no término de cada medida, a curva de corrente foi integrada e

FIGURA 3.2 - Medida simultânea da corrente e da carga e também o decaimento de potencial da amostra em função da temperatura. Amostra de Mylar - A, $V = -300V$

comparada com a carga medida diretamente pelo eletrômetro. Em todas, o erro relativo foi sempre menor que 3.0% e a capacitância do sistema encontrada foi de aproximadamente $C = 3.1pF$. Salienta-se que o valor encontrado para C foi sempre independente do potencial inicial e polaridade da carga. Também se verificou que a presença de uma fonte de polarização no sistema não altera os resultados. Portanto, isto levou-se a assumir que com o Mylar os resultados obedecem as equações deduzidas, o que não ocorre com o Teflon FEP como será visto.

Com o sistema calibrado, passou-se então a averiguar os ruídos que aparecem nas curvas de DTE obtidas com o Teflon FEP.

3.5- Ruídos nas medidas de DTE

Como já foi mencionado na introdução deste capítulo, as curvas de DTE obtidas com Teflon FEP carregado negativamente por descarga corona no ar, exibe uma grande quantidade de ruídos. Neste trabalho preocupou-se com o efeito macroscópico que pode causar esses ruídos nas medidas de DTE.

Com o Teflon FEP, foram feitas diversas medidas usando o mesmo procedimento adotado acima, isto é, diversas amostras foram carregadas negativamente a diferentes potenciais e a corrente e a carga foram medidas simultaneamente. Uma medida característica mostrando os ruídos é apresentada na figura 3.3. No fim de cada medida, o potencial residual, o qual passará a ser chamado de V_r , foi medido. A curva de corrente foi integrada para obter a carga e esta comparada com a carga medida no eletrômetro. Os resultados estão mostrados na tabela 3.4.

FIGURA 3.3 - Termograma de uma medida de DTE com amostra de Teflon FEP virgem carregada negativamente por descarga corona.
 $V_o = -600V$ e $V_r = -150V$

TABELA 3.4

potencial inicial (V)	potencial residual (V)	carga medida (nC)	carga integrada (nc)	$\frac{Q_{me}-Q_o}{Q_{me}}$
300	40	0,83	0,80	3,6
470	120	1,10	1,06	3,6
600	150	1,40	1,33	5,0
700	160	1,65	1,55	6,0
930	185	2,30	2,20	4,4
1500	220	4,10	3,92	4,4

Resultados das medidas de DTE com amostras de Teflon FEP carregado negativamente

Como pode ser visto, a carga total obtida integrando a curva da corrente é sempre menor que a carga medida no eletrômetro. A causa dessa diferença pode ser atribuída à existência dos ruídos, isto é, a curva integrada não leva em conta a carga associada aos ruídos. Para a curva mostrada na figura 3.3, aproximadamente 80 picos foram observados e da tabela 3.4, tem-se que o valor da carga associada ao ruído é aproximadamente 70pC. Usando a equação 3.16, obtem-se que essa carga corresponde a uma queda de aproximadamente 23V do potencial da amostra, que não é levado em conta quando se analisa a curva de corrente.

Para amostras de Teflon FEP carregadas positivamente as curvas de DTE, não apresentam ruídos, mas podem sofrer a influência de um outro efeito, da corrente anômala, como será visto no item 3.6. A seguir será analisado o comportamento da curva de DTE, para o Teflon FEP, no intervalo de temperatura próximo ao ambiente.

3.6- Comportamento da corrente próxima a temperatura ambiente.

Como mostra a figura 3.3, para o Teflon, no início da curva a corrente tem o sinal oposto à corrente devido ao decaimento de carga. Tentando dar uma explicação a tal fenômeno, serão incluído na equação (3.13) os termos que levam em conta a variação da espessura da amostra e de sua permissividade dielétrica com a temperatura. A variação da área é suposta muito pequena e portanto desprezada.

Partindo da equação 3.11 e com auxílio da equação 3.4 chega-se a seguinte expressão,

$$I(t) = \frac{d}{dt} [((-V_0 + L(t)\bar{G}(t)/\epsilon(t)) / (1/C_g(t) + 1/C_a(t))] \quad (3.17)$$

Fazendo agora a mudança de variável do tempo para a temperatura e usando a condição experimental que a capacitância da amostra C é muito maior que a capacitância do espaçamento de ar e ^a que $C(T) \approx C(T)$ tem-se:

$$I(T) = \frac{Bd}{dT} \left[\frac{C(T)Q(T)}{C(T)} - V_o \right] \quad (3.18)$$

onde Q é a carga superficial equivalente da amostra ($Q(T) = A\bar{\epsilon}$). Derivando a equação 3.18, $I(T)$ pode ser escrito como

$$I(T) = B \left(\frac{C}{C} \right) \left(\frac{dQ(T)}{dT} \right) - B \left(\frac{C}{C} \right) Q(T) \left(- \frac{1}{L} \right) \quad (3.19)$$

onde $\alpha_\epsilon = (1/\epsilon) d\epsilon/dT$ e $\alpha_L = (1/L) dL/dT$ são respectivamente os coeficientes de temperatura da permissividade da amostra e da expansão térmica.

Com auxílio da equação 3.19 é possível mostrar que a corrente troca de sinal no intervalo de temperatura próxima a da ambiente. Como mostra a figura 3.5 obtida da referência [11], a constante dielétrica para o Teflon FEP diminui com o aumento da temperatura, isto é, possui uma variação negativa. Como α_L é maior que zero consequentemente tem-se o valor negativo para o termo $(\alpha_\epsilon - \alpha_L)$. Da equação 3.19 vê-se que este fato é responsável pela mudança do sinal da corrente, já que para temperaturas próximas a da ambiente o decaimento de carga é desprezível, não dando portanto contribuição para $I(t)$.

Para o Mylar esse fenômeno aparece em algumas amostras e usualmente é bem menos expressivo do que Teflon. Como a permissividade dielétrica do Mylar aumenta com a temperatura ^[12], isto é, α_ϵ é positivo, então para que a corrente inverta, α_L deve ser menor que α_ϵ . Conclui-se portanto, que a variação de potencial devido a dilatação da amostra é compensada pelo aumento da constante dielétrica.

FIGURA 3.5 - Variação da constante dielétrica do Teflon em função da temperatura. Referência [11]

3.7 - Corrente anômalas

3.7.1 - Introdução

Em algumas amostras virgens de Teflon FEP descarregadas, quando aquecidas em circuito aberto com tensão aplicada externamente ao circuito (sistema polarizado positivamente, ver figura 3.6 com a chave na posição 1), uma corrente é registrada pelo eletrômetro colocado no circuito externo. Essa corrente foi observada por Mariz em seu trabalho de mestrado [4], a qual ele denominou de "corrente anômala". A corrente anômala só aparece quando o campo elétrico no espaço de ar estiver orientado para cima, sendo sua reprodutibilidade

FIGURA 3.6 - Esquema do sistema de DTE para realizar medidas com o sistema polarizado

muito pobre de amostra para amostra. Para o sistema polarizado

negativamente ela não aparece. Segundo Mariz a corrente anômala é devida ao movimento de cargas no espaçamento de ar; cargas positivas saem da amostra e vão para a placa de medida. Esta afirmativa será comentada no próximo item, onde serão apresentadas algumas medidas relacionadas a esta corrente anômala. Neste trabalho, preocupou-se apenas em ver a perturbação que esta corrente causa nas medidas de DTE para as amostras de Teflon FEP e não sobre sua origem microscópica.

3.7.1- Influência da corrente anômala nas medidas de DTE

Na figura 3.7 mostra-se algumas curvas de corrente anômala obtidas com amostras de Teflon FEP virgens e descarregadas. Para as três curvas o sistema foi polarizado com; curva I: +400V, curva II: +800V e curva III: +1200V. Como mostra a figura, a temperatura onde ocorre o pico de corrente situa-se entre 210 a 240 °C, sendo a corrente proporcional ao campo elétrico na camada de ar. Da curva III, pode se estimar uma carga de aproximadamente 0.45nC, a qual corresponderia a uma variação de potencial de 145V na amostra, se a equação 3.16 fosse aplicável. Entretanto no transcorrer das medidas apresentadas na figura 3.7, verificou-se que após a realização das mesmas as amostras continuavam descarregadas. Esse resultado sugere que a corrente anômala seja devida ao deslocamento de carga na camada de ar como mostrado por Mariz [4], pois quando o sistema está polarizado negativamente (ver figura 3.6, com a chave na posição 2), tal corrente não aparece, indicando assim que a corrente anômala não deve ser causada pelo deslocamento de cargas dentro do material. Desta maneira deve-se adicionar na equação 3.13 ou 3.19 uma corrente devida ao movimento de cargas no espaçamento de ar acima da amostra.

FIGURA 3.7 - Curva típica de DTE mostrando a corrente anômala obtida com amostra de Teflon FEP virgem com o sistema de medida polarizado

curva I - polarizada externamente com $V_b = +400V$
 curva II - polarizada externamente com $V_b = +800V$
 curva III - polarizada externamente com $V = +1200V$
 b

A participação da corrente anômala numa medida usual de DTE, pode ser observada através da figura 3.8, a qual contém três curvas obtidas com amostras de Teflon FEP virgem, carregadas a +1500V com descarga corona positiva no ar. A curva I corresponde ao caso em que fez-se a DTE sem polarização externa. Na curva II e na III, o sistema foi respectivamente polarizado com -600V e +600V. Observa-se que o final da curva III cai mais acentuadamente do que a curva II. Isso ocorre porque a corrente medida (curva III) é a soma de duas contribuições; a corrente negativa causada pela variação do potencial, e a corrente anômala que é positiva (movimento de cargas para cima). A melhor comparação fica entre a curva II (caso ideal) e a curva I (típica para o Teflon FEP), mostrando claramente a perturbação da corrente anômala no espectro de DTE.

Como foi visto, deve-se tomar cuidado quanto a análise das curvas de DTE obtidas com amostras de Teflon FEP carregadas

positivamente, pois adicionada a corrente devida ao decaimento de carga depositada por descarga corona, tem-se a corrente anômala.

FIGURA 3.8 - Curvas obtidas com 3 amostras de Teflon FEP carregadas a +1500V por descarga corona.
 curva I - sem polarização externa
 curva II - polarizada externamente a -600V
 curva III - polarizada externamente a +600V

Um aquecimento prévio das amostras elimina tal corrente, mas em contrapartida, o comportamento elétrico do material é alterado [13]. Portanto, para se evitar a perturbação da corrente anômala nas medidas de DTE, basta polarizar negativamente o sistema, ou seja, aplicar um campo no espaçamento de ar, orientado da placa sensora para a amostra.

CAPITULO IV

COMPORTAMENTO GERAL DO POLIMERO PETP

4.1- Introdução

Neste capítulo será feita uma análise sobre a influência da umidade no comportamento do polímero PETP e também averiguada a reprodutibilidade das curvas de DTE. Todas as medidas realizadas foram feitas em circuito aberto, usando amostras de Mylar A com 25um de espessura e carregadas com descarga corona no ar. Os resultados encontrados serviram para delinear alguns procedimentos experimentais que foram usados para as medidas apresentadas no próximo capítulo. Mas antes de descrever tais medidas, serão feitos alguns comentários gerais a respeito do primeiro pico de corrente. Salienta-se que não se preocupou em dar interpretações microscópicas sobre os resultados encontrados.

4.2-Alguns aspectos gerais sobre o PETP

A curva de corrente termo estimulada em circuito aberto obtida com amostras virgens de Mylar - A, carregada com descarga corona negativa ou positiva, apresenta dois picos como pode ser visto pela curva I da figura 4.1. O primeiro aparece por volta de 76°C , que corresponde a transição vítrea T_g da fase amorfa do PETP [15,16], e o outro a temperatura acima de 100°C . Se a amostra for aquecida acima da temperatura de transição T_g e recarregada o primeiro pico não aparece na descarga subsequente (ver curva II da figura 4.1).

Num trabalho feito por D. Broemme e col. [15], observaram que após armazenarem amostras de PETP por diversas semanas à temperatura ambiente, o primeiro pico reaparece e que sua recuperação depende da temperatura na qual as amostras

ficaram armazenadas, temperatura esta que variou entre a ambiente e T . A figura 4.2, retirada da referência [15], ilustra tal observação.

FIGURA 4.1-Medidas de DTE com uma amostra de Mylar carregada -300V
 curva I - amostra virgem
 curva II - amostra tratada termicamente por 1h a 130 C

No trabalho de D. Broemme e col. a presença e o desaparecimento do primeiro pico do polímero PETP, foi justificado como sendo devido à orientação de dipolos no campo das cargas espaciais depositadas pela descarga corona. A medida que a temperatura aumenta os dipolos tornam-se móveis em função do aumento do volume livre dentro do material (é definido como volume livre o espaço livre entre as cadeias moleculares). Uma vez aumentado o volume livre, este permanece ainda dilatado mesmo quando a amostra é esfriada. Assim quando a amostra é novamente carregada, os dipolos se orientam à temperatura ambiente e consequentemente o pico não aparece na curva de DTE. A influência

FIGURA 4.2 - Influência do envelhecimento térmico sobre a DTE
Referência [15]

do tempo e da temperatura sobre o "envelhecimento" da amostra é acelerar a relaxação do volume livre. Consequentemente o primeiro pico reaparece novamente.

Outra característica encontrada no PETP é que o potencial residual é sempre zero independente da polaridade e do potencial inicial ao qual a amostra foi carregada. Esse resultado mostra que nenhuma carga é retida pelo material. Em alguns polímeros isso não acontece, como exemplo pode ser citado o Teflon FEP, (veja tabela 3.4 do capítulo III), sempre no final das medidas de DTE mede-se um potencial residual, que geralmente aumenta à medida que o potencial inicial aumenta.

4.3 - Efeito da umidade nas curvas de DTE

Muitos são os polímeros que absorvem água do meio ambiente [18,14] e entre eles está o polímero PETP. No trabalho feito por Faria e col. [17], foi estudado a influência da umidade nas curvas de absorção dielétrica do PETP, realizando-se medidas no vácuo e no ar. Faria verificou-se que se o vácuo é

estabelecido durante a polarização feita no ar, uma inversão na corrente é observada.

Foi verificado que a umidade altera os termogramas de DTE em circuito aberto. Para tal, deixou-se uma amostra a 150 °C por uma hora e em seguida a amostra foi carregada à temperatura ambiente a -300V e a curva de DTE foi registrada. Após a medida a amostra foi deixada em um recipiente saturado com vapor de água por 12 horas e então carregada a -300V e a curva de DTE novamente obtida. Terminada a medida a amostra foi outra vez carregada a -300V e a curva de DTE registrada. Na figura 4.3, tem-se o termograma das medidas de DTE com a amostra "seca", curva I e com a amostra úmida, curva II.

FIGURA 4.3 - Influência da umidade no termograma da medida de DTE

Comparando a curva II com a I, observa-se que a presença de água no polímero PETP reflete-se principalmente na subida inicial do pico de corrente; tornando-o mais largo e de menor amplitude. Verifica-se também que o pico se desloca para uma temperatura mais baixa. A curva obtida após a medida com a amostra úmida, não apresentada na figura 4.3, mostrou ser idêntica a curva I, mostrando assim que um rápido aquecimento elimina praticamente toda a água absorvida pelo polímero.

Em outra medida, carregou-se uma amostra previamente

aquecida a -700V, e obteve-se a curva de DTE. Terminada a medida, a amostra foi deixada exposta ao meio ambiente do laboratório onde a umidade oscilou entre 60 a 80% por 12 horas. Após esse período a amostra foi novamente carregada e a curva de DTE obtida. O resultado mostrou que o polímero absorveu grande quantidade de água do meio ambiente pois a curva de DTE obtida apresentou o mesmo comportamento da curva II, mostrado na figura 4.3.

Esses resultados vem mostrar que se deve ter cuidado com as amostras, no que diz respeito à umidade, para não se obter resultados errôneos. Como foi mostrado aqui, grande é a perturbação causada nas curvas de DTE devido a absorção de água pelo polímero. Para minimizar tal problema, deve-se sempre guardar as amostras em lugares com baixa umidade ou então aquecê-las antes de qualquer medida.

Depois de ter analisado a participação da absorção de água nas medidas, passou-se a estudar a reprodutibilidade das curvas de DTE em circuito aberto. Para tal carregou-se uma amostra previamente aquecida a -300V e a curva de DTE foi obtida. Em seguida a mesma amostra foi novamente carregada a -300V e o processo de medida repetido. Usando esse procedimento foram obtidas quatro curvas de DTE com a mesma amostra. O resultado mostrou que as curvas são bem reprodutíveis. O mesmo resultado foi encontrado para amostras de PETP tiradas da mesma folha e de folhas diferentes. Conclui-se portanto, que os resultados são reprodutíveis. Esse comportamento não é comumente encontrado com outros polímeros. Como exemplo pode-se citar o PVDF [5,14,19], o qual fornece resultados bem diferentes entre amostras obtidas do mesmo lote. Portanto para o Mylar com uma única amostra é possível realizar diversas medidas, facilitando assim a caracterização da amostra em função de vários parâmetros.

4.4 - Resumo dos resultados obtidos

Como foi visto neste capítulo, a curva de DTE obtida em circuito aberto, com amostras de Mylar carregada com descarga corona no ar apresentam dois picos; o primeiro em torno de 76°C e o segundo acima de 100°C . Verificou-se que fazendo o tratamento térmico o primeiro pico é eliminado.

Observou-se que as curvas de DTE são muito bem reprodutíveis para diferentes amostras e também quando as medidas são repetidas com a mesma amostra, podendo-se portanto fazer várias medidas com uma única amostra. Outro aspecto abordado neste capítulo foi a influência da umidade no espectro de DTE. Verificou-se que grande cuidado deve ser tomado no que diz respeito a absorção de água pelo polímero PETP, pois constatou-se que tal fenômeno altera consideravelmente os termogramas da medida de DTE.

CAPITULO V

COMPORTAMENTO ELETRICO DO PETP

5.1- Introdução

Como foi mostrado no capítulo anterior, o Mylar apresenta dois picos nas curvas de DTE. Um dos objetivos deste trabalho é de averiguar o processo de transporte, o qual é responsável pelo aparecimento do segundo pico neste material. Não houve preocupação em analisar a origem do primeiro pico, pois o processo que dá origem ao mesmo já se encontra descrito na literatura [15].

As medidas apresentadas aqui foram feitas em circuito aberto e também foi usada a técnica de pulso térmico. Todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio antes de qualquer medida. O objetivo foi o de eliminar o primeiro pico e, também possíveis traços de água que a amostra tenha absorvido, já que estas interferem nas curvas de DTE, como visto no capítulo anterior.

Todas as amostras usadas foram de Mylar tipo A, de 25um de espessura e a taxa de aquecimento nas medidas de DTE foi de 2 C/min.

5.2- Medidas com amostras carregadas positivamente e negativamente

O polímero PETP, apresenta o mesmo comportamento elétrico tanto para amostras carregadas com cargas positivas como com cargas negativas. Uma perfeita independência do termograma com a polaridade utilizada foi constatada entre +100V a +900V.

Para medir a posição do centróide das cargas no polímero, usou-se a técnica de Pulso Térmico a qual encontra-se

descrita no Apêndice A.

5.3- Medidas com Pulso Térmico

Para as medidas de pulso térmico adotou-se o seguinte procedimento: primeiro carregou-se uma amostra previamente aquecida, a um potencial de $-300V$ e fez-se a medida com o pulso térmico. Depois a mesma amostra foi aquecida com uma taxa de $2.4^{\circ}C/min.$ até a temperatura de $101^{\circ}C$ e em seguida deixada esfriar até a temperatura ambiente, e novamente foi feita a medida do centróide de carga. Logo após essa medida a amostra foi novamente aquecida até a temperatura $109^{\circ}C$ onde ocorre o máximo do segundo pico, e deixada esfriar até a temperatura ambiente, e então repetiu-se a medida. O mesmo procedimento foi usado para a mesma amostra carregada a $-100V$, $-500V$ e $-700V$.

Na figura 5.2, estão mostradas as medidas de pulso térmico, obtidas com uma amostra carregada a $-700V$. Observa-se, que durante todo o processo de descarga, o centróide de carga sempre permanece na superfície e que isto ocorre independentemente da temperatura. Esse mesmo resultado foi obtido para a amostra carregada a outras voltagens, como citadas acima.

FIGURA 5.2 - Curvas obtidas usando a técnica de Pulso Térmico feitas com uma única amostra mostrando que o centróide sempre permanece na superfície durante o processo de descarga

Como não foi detectada carga no interior da amostra pensou-se nos seguintes processos que poderiam explicar o decaimento da carga da amostra. O primeiro deles seria uma

condutividade. Nesse caso, portadores intrínsecos do material, ativados termicamente, movem-se sob ação do campo elétrico produzido pela carga espacial que foi depositada por descarga corona. O segundo processo poderia ser injeção de cargas da superfície para o eletrodo, com mobilidade muito alta e sem captura. Assim o tempo de trânsito (definido como sendo o tempo que uma carga leva para atravessar a amostra), seria muito pequeno e conseqüentemente uma quantidade insignificante permaneceria no volume. O terceiro processo seria similar ao segundo, sendo que as cargas seriam emitidas do eletrodo traseiro. O quarto processo seria o de condução superficial. Neste caso, as cargas migrariam através da superfície da amostra até atingirem o eletrodo traseiro. Medidas experimentais foram feitas procurando-se uma evidência que pudesse identificar, dos processo acima, quais deles seriam os responsáveis pelo decaimento de potencial do polímero. Estas medidas serão apresentadas e discutidas nos próximos itens.

5.4- Injeção de carga do eletrodo traseiro da amostra

Uma das maneiras pela qual é possível verificar se há ou não injeção de cargas nas amostras através do seu eletrodo traseiro, é comparando medidas de DTE usando eletrodos bloqueante e não bloqueante. Sabe-se da literatura [23] que o alumínio não injeta cargas no Teflon FEP. Com essa informação, tentou-se conseguir um eletrodo bloqueante para o Mylar, colocando-o sobre uma amostra de Teflon tendo esta uma das faces metalizada. A face não metalizada ficou em contato com a amostra de Mylar. Essa tentativa não foi bem sucedida pois surgiram diversos problemas, tais como: bolhas de ar na interface entre os dois polímeros, e enrugamento do Teflon. Partiu-se então para outro caminho, onde procurou-se explorar o fato que materiais diferentes possuem

[24]

funções trabalho diferentes . Nesse sentido, usou-se diferentes metais para os contatos elétricos, tais como, estanho, índio e cromo. As amostras foram carregadas ao potencial de -300V e as curvas de DTE obtidas. As curvas obtidas mostraram-se semelhantes, fato este indica que os eletrodos parecem não participar no processo de descarga. Para voltagem acima de -600V este comportamento não é mais observado. Dos resultados aqui obtidos fica descartada a possibilidade das cargas saírem do eletrodo traseiro da amostra e caminharem rapidamente até a superfície para cancelar as cargas ali existentes.

Dando continuidade nas medidas, a seguir será investigada a segunda hipótese mencionada no item 5.3.

5.5- Injeção de carga da superfície para o eletrodo e condução superficial

Como fora mencionado no item 5.3, as outras maneiras pela qual o Mylar poderia descarregar seria através de injeção de carga da superfície, ou por condução superficial. Com o intuito de verificar tais hipóteses fez-se as seguintes medidas:

Primeiro carregou-se uma amostra a -400V e o espectro da corrente termo estimulada foi obtida. Após a medida a mesma amostra foi metalizada na outra face (onde foram depositados os ions) com alumínio numa área correspondente ao diâmetro de 3cm, ficando assim com ambas as faces metalizadas. Depois foi carregada a -400V usando uma fonte DC (como se carrega um capacitor) e a DTE foi realizada. Como mostra a figura 5.3, as curvas são praticamente iguais.

Como mencionado no item anterior, para voltagens de até -600V não há injeção dos eletrodos no processo de descarga do Mylar. No item 5.2 mostrou-se que esse polímero possui o mesmo comportamento tanto para cargas negativas como positivas. Com

FIGURA 5.3 - Curvas de DTE feitas em circuito aberto, com a amostra metalizadas em (□) uma e em (+) ambas as faces.

essas informações, mais as obtidas na figura 5.4, conclui-se que o Mylar não se descarrega por um processo de injeção de cargas da superfície. Se isto ocorresse, certamente as curvas da figura 5.3 não seriam semelhantes. Esse resultado também elimina a hipótese de um possível transporte por condução superficial, pois o fato da amostra ficar com ambas as faces metalizadas facilitaria a condução superficial (a distância percorrida pelas cargas foi encurtada consideravelmente).

A partir das medidas apresentadas e discutidas até então conclui-se, por eliminação dos outros processos, que o decaimento de carga no polímero PETP ocorre por um processo de condutividade intrínseca.

5.6- Medidas de DTE variando o potencial inicial da amostra

Durante as medidas de DTE feitas em circuito aberto, observou-se que a temperatura do segundo pico de corrente dependia do potencial inicial da amostra. Para averiguar este comportamento foi feita uma série de medidas, onde manteve-se a

taxa de aquecimento constante de $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e variou-se o potencial. Na figura 5.4, tem-se algumas curvas obtidas.

Observa-se que à medida que o potencial aumenta, o pico desloca-se para temperaturas menores. Este comportamento, pode ser melhor visualizado na figura 5.5, onde tem-se a temperatura

FIGURA 5.4 - Curvas de DTE obtidas para diferentes potenciais iniciais.

FIGURA 5.5 - Variação da temperatura do pico em função do potencial inicial

do pico em função do potencial inicial. Observa-se que para potenciais acima de -600V, a temperatura do pico parece tender a um valor mínimo. Para voltagem acima de -1000V, os picos de DTE, começam a ficar achatados, tornando-se muito imprecisa a determinação da temperatura do pico. Para amostras carregadas positivamente, o mesmo comportamento foi observado.

5.7 - Resumo dos resultados

Como foi visto neste capítulo, para as amostras de Mylar constatou-se, usando a técnica de pulso térmico, que o centróide de carga sempre permanece na superfície, independente da temperatura e do potencial inicial. Verificou-se também que a forma do pico de corrente essencialmente é independente da polaridade, da natureza do eletrodo e, se a amostra é ou não metalizada nas duas faces. Outro resultado importante é que a temperatura do pico varia com o potencial inicial. Esses resultados indicam que o decaimento de potencial ocorre devido a mobilidade de portadores intrínsecos na amostra, ou seja um processo de condutividade.

CAPITULO VI

MODELOS TEORICOS

6.1- Introdução

Diversos estudos têm sido feitos sobre a condução elétrica nos polímeros, mas os mecanismos associados aos processos são ainda obscuros. Muitos trabalhos são encontrados na literatura, os quais especulam a respeito da condução iônica e/ou eletrônica no polímero PETP. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Amborski^[25], o qual sugeriu que a corrente no PETP, a alta temperatura (acima de 120 °C), é devido a ativação térmica de íons que movem entre sítios separados por uma distância que varia linearmente com a temperatura. Já num trabalho feito por Lengyel^[26] ele propõe que a condução no PETP, é devido a injeção de elétrons do eletrodo, obedecendo uma lei parecida com a de Richardson-Schottky^[27]. Yasushi Hoshimo e colaboradores^[28] sugeriram que o decaimento do potencial no PETP carregado por descarga corona, é devido à injeção de cargas negativas da superfície (acentuada pelo efeito Poole-Frenkel), com um tempo de trânsito muito pequeno. Seggern^[16] também propôs que as curvas de DTE podiam ser explicadas qualitativamente por um modelo de condutividade e polarização.

No capítulo anterior conclui-se que o decaimento de carga no polímero PETP ocorre por um processo de condutividade intrínseca, pelo menos na região de baixo campo. Neste trabalho propõem-se interpretar os resultados obtidos com amostras tratadas termicamente na região de baixo campo. Serão apresentados e discutidos neste capítulo alguns modelos teóricos, bem como a comparação com os resultados experimentais.

onde n é o número de portadores por unidade de volume.

A densidade de corrente é dada por $J = gE$. Por outro lado $J = -d\sigma/dt$ onde σ é a densidade superficial de carga da

6.2 - Modelo A - Transporte por saltos

O modelo de transporte por saltos foi originalmente formulado para cristais iônicos, mas pode muito bem ser usado em outros materiais. Nele, supõe-se que o material é representado por uma série de poços de potenciais de profundidade U e separação a como mostra a figura 6.1a, sendo a probabilidade por unidade de tempo para um portador saltar do poço dada por $\nu = \nu_0 e^{-U/KT}$, onde ν_0 é o fator de frequência, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Na presença de um campo elétrico E , a barreira de potencial é abaixada de $eaE/2$ na direção do campo, como mostra a figura 6.1b, e aumentada do mesmo valor na direção oposta. Consequentemente, a probabilidade do portador saltar na direção do campo é aumentada e na direção contrária é diminuída. A probabilidade líquida é então a diferença de tais probabilidades, dada por;

$$\Delta P = \nu_0 [\exp(U/KT - eaE/2KT) - \exp(-U/KT + eaE/2KT)]$$

ou seja,

$$\Delta P = 2\nu_0 \exp(-U/KT) \sinh(eaE/2kT) \quad (6.1)$$

A mobilidade é então dada por [27];

$$\mu = \Delta P a / E = 2\nu_0 a [\exp(-U/KT) \sinh(eaE/2KT)] / E \quad (6.2)$$

onde E é o campo elétrico na amostra e e a carga elementar. A condutividade g é dada por;

$$g = n\mu e \quad (6.3)$$

Então,

$$g(E, T) = 2ne\nu_0 a [\exp(-U/KT) \sinh(eEa/2KT)] / E \quad (6.4)$$

onde n é o número de portadores por unidade de volume.

A densidade de corrente é dada por $J = gE$. Por outro lado $J = -d\sigma/dt$ onde σ é a densidade superficial de carga da

amostra. Como $E = \sigma/\epsilon$, $E = V/L$ (onde ϵ é a permissividade dielétrica, V o potencial e L a espessura da amostra) e, considerando que a amostra é aquecida linearmente no tempo ($T = T_0 + Bt$), tem-se

FIGURA 6.1 - Mecanismo de condução. (a) arranjo da barreira de potencial antes da aplicação do campo, (b) arranjo da barreira de potencial na presença do campo elétrico

$$dV/dT = -(L/\epsilon B)J = -(gEL)/(\epsilon B) \quad \text{ou}$$

$$dV/dT = -\frac{1}{2} n e \sqrt{a} L B^{-1} [\exp(-U/KT) \sinh(eVa/2LKT)] \quad (6.5)$$

Da equação 6.5, pode-se obter o decaimento do potencial da amostra em função da temperatura. Usando a equação 3.13 do capítulo III tem-se a corrente de DTE

$$I = C B (dV/dT) = -\frac{1}{2} C n e \sqrt{a} [\exp(-U/KT) \sinh(eaV/L2KT)] \cdot \epsilon^{-2} \quad (6.6)$$

A equação 6.5, foi resolvida numericamente pelo método de "Runge Kutta", obtendo-se o potencial V para cada temperatura T , os quais eram lançados na equação 6.6 para o cálculo da corrente.

Nas figuras 6.2a e b, tem-se duas curvas teóricas obtidas usando a expressão 6.6, junto com as respectivas curvas experimentais. Observa-se que o modelo não é satisfatório, pois além do mau ajuste das curvas, verifica-se que o pico não se desloca da maneira esperada quando o potencial é aumentado. Para que o deslocamento seja compatível com o observado experimentalmente, o parâmetro a deve ser grande, da ordem de

170Å. Além desta inconveniente, o fator $\sinh(eEa/2kT)$, torna-se grande alargando as curvas de DTE, mesmo aquelas de baixa voltagem.

(a)

(b)

FIGURA 6.2 - Ajuste obtido usando o modelo de transporte por saltos. Os parâmetros usados foram: $n = 1.27 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ para $\nu_0 = 10 \text{ Hz}$, $U = 1.5 \text{ eV}$, $a = 56 \text{ Å}$ e $C = 3.4 \text{ pF}$.

6.3- Modelo B - Transporte por saltos, incluindo a teoria de volume livre

Nesse segundo modelo, também de transporte por saltos, foi considerado que a mobilidade dos portadores livres depende do volume livre [29], o qual é maior que o valor de equilíbrio, abaixo da temperatura de transição vítrea.

A frequência de pulso, incluindo a dependência do volume livre [30] é dada por ;

$$V = V_o [\exp(-xU/KT)] \exp[-(1-x)U/KT^*] \quad (6.7)$$

onde U é a energia de ativação, x é um parâmetro que depende do material e T* é dado por,

$$T^* = T + \frac{v - v_\infty}{\Delta \tilde{\alpha}} \quad (6.8)$$

sendo o subscrito ∞ referente ao estado de equilíbrio T.

Para maior compreensão do que venha a ser v, v_∞ , $\Delta \tilde{\alpha}$, tem-se o auxílio da figura 6.3a e b, (da referência [31]), onde são mostrados o volume específico (v) e o coeficiente de dilatação $\tilde{\alpha} = dv/dT$, ambos em função da temperatura. O gráfico do volume específico em função da temperatura é obtido segundo o seguinte ciclo isobárico. Inicialmente o material, já em equilíbrio térmico a temperatura T_o, é esfriado até T₁, além da temperatura de transição vítrea, a uma taxa constante. Posteriormente após um período de tempo (nessa temperatura) ou imediatamente, o material é aquecido com a mesma taxa. Tal ciclo apresenta um efeito de histerese de volume, como é mostrado na figura 6.3a. Define-se a temperatura T_i, como sendo a intersecção da linha estacionária extrapolada (v_∞^g) no resfriamento com a linha vítrea (V_i) também extrapolada no resfriamento. Para um dado estado na região vítrea, especificado pela coordenada (v, T),

atribui-se uma temperatura fictícia T^* definida como sendo a temperatura a qual a linha de equilíbrio $v_\infty(T)$ intercepta a linha passando através do ponto (v, T) com inclinação $\tilde{\alpha}$. Outra grandeza definida é a T_g^m , que é a temperatura em que v_g passa por um máximo (ver figura 6.3b), no aquecimento. Verifica-se experimentalmente [32] que T_g^m só depende da razão de esfriamento desde que $T \gg T_g^m$ e T_g^m depende não somente sobre a razão de aquecimento como também da história térmica do material. É igual a $\tilde{\alpha}_L - \tilde{\alpha}_g$, sendo $\tilde{\alpha}_L$ o coeficiente de dilatação acima de T_g^m e $\tilde{\alpha}_g$ o coeficiente de dilatação abaixo de T_g^m . A partir da figura 6.3a, e com as definições dos parâmetros T^* , $\Delta\tilde{\alpha}$, v , v_∞ mencionados acima verifica-se a expressão 6.8 apresentada no início desse item.

FIGURA 6.3 - a) curva típica de histerese para o volume e b) variação do volume em função da temperatura. Referência [34]. T_r é uma constante arbitrária.

Como se está interessado em ver o efeito da variação do volume livre no comportamento das curvas de corrente, será desprezado aqui o efeito da histerese do volume, isto é, para os cálculos serão usados apenas as retas de equilíbrio, ou seja, a

reta v_{∞} para $T > T_g$ e a reta vítrea (v_i) para $T < T_g$ (ver figura 6.3a). Nesse caso pode-se escrever:

$$v_{\infty} = v_o + \bar{\alpha}_L T \quad (6.9)$$

$$v = v_o + \bar{\alpha}_g T \quad \text{abaixo de } T_g \quad (6.10)$$

$$v = v_o + \bar{\alpha}_L T \quad \text{acima de } T_g \quad (6.11)$$

definindo $v(T_g) = v_g$, então

$$v_g = v_o + \bar{\alpha}_L T_g = v_o + \bar{\alpha}_g T_g \quad (6.12)$$

substituindo 6.12 em 6.9 e em 6.12 em 6.11, tem-se

$$v_{\infty} = v_g (1 + \bar{\alpha}_L' \Delta T) \quad (6.13)$$

$$v = v_g (1 + \bar{\alpha}_g' \Delta T) \quad \text{para } T < T_g \quad (6.14)$$

$$v = v_g (1 + \bar{\alpha}_L' \Delta T) \quad \text{para } T > T_g \quad (6.15)$$

sendo $\Delta T = T - T_g$, $\bar{\alpha}_g' = \alpha_g / v_g$ e $\bar{\alpha}_L' = \alpha_L / v_g$

Substituindo 6.13, 6.14 em 6.8, tem-se

$$T^* = T_g \quad \text{para } T < T_g \quad (6.16)$$

$$T^* = T \quad \text{para } T > T_g \quad (6.17)$$

Como no modelo anterior, a presença de um campo elétrico E abaixa a barreira de potencial de $eaE/2$ na direção do campo e aumenta do mesmo valor na direção contrária. Considerando a frequência de pulso dada pela expressão 6.7 encontra-se que a mobilidade é dada por;

$$(E, T) = \left(\bigvee_o a/E \right) \left[\exp(-(x/KT)(U - eaE/2)) - \left((1-x)/KT^* \right) (U - eaE/2) \right. \\ \left. - \exp(((-x/KT)(U + eaE/2)) - \left((1-x)/KT^* \right) (u + eaE/2)) \right] \quad (6.18)$$

A condutividade g é então,

$$g(E, T) = (b \epsilon_0 / E) \left[\exp\left(-\frac{x}{KT}\right) (U - eaE/2) - \left(\frac{(1-x)}{KT}\right) (U - eaE/2) \right] \\ - \exp\left(-\frac{x}{KT}\right) (U + eaE/2) - \left(\frac{(1-x)}{KT}\right) (U + eaE/2) \right] \quad (6.19)$$

onde $b = ne \nu_a / \epsilon_0$

Nas figuras 6.4 a e b, mostra-se os ajustes obtidos usando a corrente obtida a partir da expressão (6.19). Como pode ser visto, o modelo descreve muito bem a subida inicial do pico, mostrando assim que a corrente nessa região depende do volume livre. Esse modelo deixa a desejar em dois aspectos: ao número de portadores livres e em relação a distância de pulo. No que diz respeito a distância de pulo, o valor encontrado é muito grande quando comparado com os parâmetros de rede, que são geralmente menores que 10 Å. Com os parâmetros mostrados nas figuras 6.4a e b, o produto n_o encontrado foi aproximadamente de $10^{38} / \text{s.cm}^3$. Para uma frequência de 10^{14} Hz, n é da ordem de $10^{24} / \text{cm}^3$. Note-se que para uma densidade de portadores estimada acima é de se esperar que a distância de pulo fosse bem menor que a encontrada, mostrando a incongruência do modelo.

6.4- Modelo C - Dissociação iônica

O outro modelo usado, foi proposto por V. Adamec e J.H. Calderwood [33]. Nele é suposto que a condução é causada pela geração térmica de portadores de carga em centros neutros de ionização, o qual pode ser modificado, na presença do campo elétrico. Uma vez dissociados, os portadores são presos em poços de potenciais neutros e ocasionalmente pulam por ativação térmica de uma posição de equilíbrio para outra. Para calcular a condutividade é levado em conta a densidade de portadores livres e a sua mobilidade. A densidade é determinada considerando que a probabilidade dos portadores escaparem dos centros de ionização é

igual em todas as direções. Essa geração de portadores é descrita pelo mecanismo de Poole-Frenkel tridimensional. Portanto a corrente é devida aos portadores que pulam sobre a barreira de

(a)

(b)

FIGURA 6.4 - Ajuste obtido usando a teoria do volume livre para o transporte, por saltos. Os parâmetros usados foram : $b = 2.8 \times 10^3 \text{ V/m.s}$, $a = 8 \times 10^{-3} \text{ m}$, $x = 0.6$, $U = 1.8 \text{ eV}$, $T_g = 370\text{K}$ e $C_g = 3.4 \text{ pF}$.

potencial na direção do campo elétrico, ou na direção oposta.

Segundo V. Adamec e J.H. Calderwood[33], a concentração

de portadores presentes é dada por:

$$n = (4N/6)[\exp(-U_1/2KT)] + N/6[\exp(-U_1 + B_f E)/2KT] + N/6[\exp(-U_1 - B_f E)/2KT)] \quad (6.20)$$

onde $B_f = (e/\hbar \xi \xi)^{1/2}$, N é a concentração de centros ionizáveis, U_1 energia de ionização e B_f é o parâmetro de Poole-Frenkel. Os dois últimos termos correspondem a geração de portadores na direção do campo elétrico e o primeiro a geração nas outras direções.

A condutividade encontrada [29,34] é dada por;

$$g(E) = (PR \epsilon / (A T))^2 [\exp(-(U_1 + 2U_2)/2KT)] [(1 + A \sinh(A) - \cosh(A))] \quad (6.21)$$

onde $A = 49.17(V)^{1/2} / T$ e

$$PR = (Ne \sqrt{a})^2 / (3K \xi). \quad (6.22)$$

Para determinar a corrente usou-se o mesmo procedimento de integração numérica mencionado no item 6.2.

Nas figuras 6.5a e b, estão mostradas duas curvas obtidas com esse modelo. Embora o pico desloque adequadamente em função do potencial inicial, o início das curvas experimentais não pode ser ajustado adequadamente. Como visto no modelo anterior, usando o conceito de volume livre é possível ajustar muito bem o início das curvas. Tendo esse resultado em mente, adicionou-se no modelo de V. Adamec e J.H. Calderwood a contribuição da corrente devido a variação do volume livre. Para tal substituiu-se a equação 6.7 na 6.22 obtendo-se a seguinte expressão para a condutividade;

$$g(E, T) = [(PR \epsilon / (A T))^2 \exp(-U_1/2KT) \exp((-U_2 x/KT) - U_2(1-x)/KT)] (1 + A \sinh(A) - \cosh(A)) \quad (6.23)$$

onde T^* obedece as condições citadas no item 2, ou seja, equações

6.16 e 6.17.

FIGURA 6.5 - Ajuste obtido a partir do modelo de dissociação iônica. Os parâmetros usados foram; $PR = 1.5 \times 10^{-6} \text{ KV/cm.s}$, $U_1 = 0.3\text{eV}$, $U_2 = 1.7\text{eV}$ e $C = 3.4\text{pF}$.

Os resultados do ajustes estão mostrados nas figuras 6.6a,b,c,d,e e f, junto com os parâmetros U_1 , U_2 e x . Como pode ser visto, o modelo levando em conta as duas contribuições ajusta muito bem as curvas, principalmente para baixas voltagens. Apesar do bom ajuste das curvas observa-se que o modelo leva a um

fator de frequência relativamente alto. Para uma distância de pulo de $10 \text{ \AA}$ e de $N=10^{22-3} \text{ cm}^{-3}$, encontra-se a partir da equação 6.22 e com os dados obtidos dos ajustes, $\sqrt{10^{22-1} \text{ s}}$. Para altas voltagens o modelo não é satisfatório pois experimentalmente (a figura 5.7 do capítulo V) observa-se que acima de -600 V a temperatura do pico praticamente permanece constante. Medidas preliminares indicaram que nessa região, começa a haver injeção de portadores de carga, o que não é considerado no modelo aqui proposto. As medidas não foram apresentadas por terem pouco grau de confiabilidade. A compreensão dos fenômenos envolvidos na região de campos maiores que os aqui analisados, fica proposto como um trabalho futuro.

Nesse modelo ajustou-se as curvas para a mesma taxa de aquecimento. Para outras taxas, certamente a temperatura T deverá ser mudada, pois como foi mencionado no item 6.3, T depende da taxa de aquecimento e da história térmica do material. A análise do modelo para diferentes taxas de aquecimento fica também proposto como um trabalho futuro.

Os parâmetros encontrados para os ajustes apresentados neste item não são os únicos. Esse modelo fornece um conjunto de valores para U_1 , U_2 e x , que fornece o mesmo ajuste. Para que isto ocorra é necessário que a expressão (23) satisfaça a

$$\frac{e^{-U_1/2KT}}{e^{-A_1/KT}} = \frac{e^{-U_2 x/KT}}{e^{-A_2 y/KT}} = \frac{e^{-U(1-x)/KT}}{e^{-A(1-y)/KT}} \quad (6.24)$$

Para que a igualdade seja satisfeita, os dois primeiros termos do lado esquerdo da expressão que contém a temperatura T , devem ser iguais aos dois primeiros termos do lado direito contendo também a temperatura T . Os termos contendo T^* também devem ser iguais para que a igualdade seja estabelecida. Usando os valores dos parâmetros que ajustaram as curvas em circuito aberto e

substituindo-se na expressão 6.24 tem-se

$$e^{-0,4/2KT} e^{-1,8.0,6/KT} = e^{-A_1/KT} e^{-A_2y/KT} \tag{6.25}$$

$$e^{((1-0,6)1,8)/KT^*} = e^{((1-y)A_2)/KT^*} \tag{6.26}$$

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

FIGURA 6.6 - Ajuste obtido usando o modelo de dissociação iônica levando em conta o congelamento do volume livre para temperatura abaixo de T_g . Os parâmetros usados foram: $U_1=0.4\text{eV}$, $U_2=1.8\text{eV}$, $T_g=370\text{K}$, $x=0.6$ e $PR=1.5 \times 10^{-8} \text{ KV/cm.s.}$ Para (a) $C_g=3.2\text{pF}$ e para (b), (c), (d), (e) e (f) $C=3.4\text{pF}$. . .

g

Das expressões 6.25 e 6.26 obtém-se

$$1.28 = A_1 + A_2 y \quad (6.27)$$

$$0.72 = A_2 (1 - y) \quad (6.28)$$

de onde

$$A_1 + A_2 = 2.0 \quad (6.29)$$

Substituindo 6.29 em 6.27 encontra-se $0.72 = A_2 (1-y)$, que é igual a expressão 6.28. Portanto restam as expressões 6.29 e 6.28, que fornecem um conjunto de valores para o mesmo ajuste. Para saber qual seria o conjunto de parâmetros correto seria necessário um estudo mais detalhado.

Para se obter mais uma evidência da consistência do modelo, ajustou-se também as medidas de correntes isotermas feitas em circuito fechado, como será visto a seguir.

6.5- Ajustes das curvas de corrente obtidas a temperatura constante variando a voltagem.

Foram feitas algumas medidas em circuito fechado onde variou-se a tensão aplicada na amostra mantendo a temperatura constante. O circuito de medida está mostrado na figura 6.7.

Para realizar as medidas, uma amostra de Mylar de 25 μ m de espessura, foi metalizada em ambas as faces, como descrito no item 2.6 do capítulo II, submetida a um tratamento térmico

FIGURA 6.7 - Esquema do sistema de medida em circuito fechado.

(durante 2:45h a 137 °C). Depois a amostra foi deixada esfriar até a temperatura ambiente, repetindo assim o procedimento adotado nas medidas de DTE. Posteriormente a temperatura foi elevada para 81 °C e uma tensão de 10V foi aplicada e a corrente no circuito externo monitorada. A leitura da corrente foi feita após treze minutos, quando esta já tinha praticamente atingido um valor constante. Para a mesma amostra e temperatura, a tensão foi variada até 1000V e a leitura da corrente feita sempre aos treze minutos. Esse procedimento foi adotado para as temperaturas de 81, 90, 113, 117 °C sempre usando a mesma amostra. Os resultados estão mostrados nas figuras 6.8a,b,c e d juntamente com as curvas teóricas obtidas através do modelo C. Salienta-se que usou-se os mesmos parâmetros que foram usados para ajustar as curvas em circuito aberto.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 6.8 - Ajustes obtidos a partir do modelo de dissociação iônica usando a teoria de volume livre para medidas isotérmicas realizadas em circuito fechado. Os parâmetros usados foram: $x=0.6$, $U_1=0.4\text{eV}$, $U_2=1.8\text{eV}$ e $PR=1.5 \times 10^5 \text{ KV/cm s}$. Para (a) e (b) $T_g=370\text{K}$, para as demais, T_g é igual a respectivas temperatura de polarização. $C = 8 \times 10^{-10} \text{ F}$.

g

Observa-se que o modelo ajusta razoavelmente bem as curvas para baixas voltagens. A medida que a tensão aumenta as curvas teóricas se afastam das experimentais. Como já foi mencionado anteriormente, acredita-se que para alta voltagem, além da condutividade intrínseca, começa a haver injeção de portadores.

CAPITULO VII

CONCLUSAO GERAL

Como foi visto nesta dissertação, grande foi o sucesso conseguido com o novo sistema de DTE. Com ele é possível realizar medidas em circuito aberto, em circuito fechado, com o sistema polarizado e também medir simultaneamente a carga e a corrente, que circula no circuito externo. Taxas acima de $4.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com um gradiente de temperatura desprezível, podem ser conseguidas.

Verificou-se que a presença dos ruídos nas curvas de correntes obtidas em circuito aberto com amostras de Teflon FEP virgem, podem levar a interpretações errôneas das mesmas. Por exemplo, como visto no capítulo III, para a amostra carregada com um potencial inicial de -600V , verificou-se que a perda da voltagem associada aos ruídos foi de aproximadamente de -23V , o que, em geral, não é levado em conta quando se analisa as curvas de DTE. Para as amostras carregadas positivamente não foi observado a presença dos ruídos nas curvas de DTE.

Verificou-se também que nas medidas de DTE feitas com amostras de Teflon FEP, virgens e carregadas positivamente com descarga corona, aparece uma corrente anômala (corrente na camada de ar entre a amostra e a placa sensora), que causa grande perturbação nas curvas de DTE. Ela pode ser evitada aplicando um campo na camada de ar no sentido da placa sensora para a amostra. Para amostra carregada negativamente a corrente anômala não aparece.

A corrente em sentido oposto à corrente obtida devido ao decaimento de cargas próxima a temperatura ambiente, nas amostras de Teflon FEP, foi explicado como sendo devida a

variação da constante dielétrica (negativa) e a variação da espessura com a temperatura.

No que consiste ao efeito de absorção de água pelo polímero PETP, verificou-se que ela causa grande perturbação nas curvas de DTE. Concluiu-se que antes de cada medida deve-se aquecer o polímero para eliminar as moléculas de água. Uma maneira de evitar que o polímero absorva água é guarda-lo em um recipiente contendo ar "seco", como por exemplo, um recipiente contendo sílica gel.

Quanto ao comportamento geral das curvas de DTE do Mylar, verificou-se que apenas um tratamento térmico é o suficiente para eliminar o primeiro pico que é causado pela orientação dipolar. Quanto ao segundo pico, concluiu-se que este é causado devido a uma condutividade intrínseca originada pela geração de portadores em centros neutros de ionização. Esta geração possui uma dependência com o campo elétrico do tipo Poole-Frenkel. Este modelo foi proposto por V. Adamec e J.H. Calderwood [35]. No nosso trabalho o modelo foi estendido levando em conta que a mobilidade dos portadores depende do volume livre, o qual permanece congelado abaixo da transição vítrea. Com este modelo ajustou-se as curvas obtidas em circuito aberto bem como as obtidas em circuito fechado. Os parâmetros usados em ambos os casos foram os mesmos e salienta-se que o modelo é aplicável para campos elétricos menores que aproximadamente 200KV/cm.

Como trabalho futuro, propõe-se a análise do modelo proposto neste trabalho, para diferentes taxas de aquecimento. Propõe-se também um estudo do comportamento elétrico do Mylar na região de alto campo. Nessa região acredita-se que além da condutividade intrínseca há também injeção de portadores. Certamente o modelo a ser proposto deverá conter esses dois "ingredientes". Além disto a interpretação dos resultados obtidos

com amostras úmidas poderá aumentar o conhecimento geral do polímero.

Para finalizar, salienta-se que parte deste trabalho, basicamente o capítulo III, foi apresentado no 5-^o Simpósio Internacional de Eletretos (ISE 5) sendo posteriormente publicado na revista IEEE - Transactions on Dielectric Insulation. A parte que consiste no transporte de cargas no material, será apresentado no 6-^o Simpósio Internacional de Eletretos (ISE 6) a ser realizado este ano.

REFERENCIAS

- [1] - Sessler, G.M. - in ELECTRETS, edited by Sessler, G.M. (Springer, New York, 1980)
- [2] - Chen, R.; Kirsh, Y. - Analysis of Thermally Stimulated Process; Printed in Great Britain by A. Wheaton & Co. Ltd., Exeter (1981).
- [3] - Remke, R.L. and Seggern, H. von. - J. Appl. Phys. 54, 5262 (1983)
- [4] - Guimarães Neto, J.M. - Dissertação de mestrado, IFQSC - USP (1982).
- [5] - Jorge, A. - Dissertação de mestrado, IFQSC - USP (1987)
- [6] - Moreno, R.A. - Tese de doutoramento, IFQSC - USP (1977)
- [7] - Giacometti, J.A. - Tese de doutoramento, IFQSC - USP (1982)
- [8] - Oliveira Junior, O.N. - Dissertação de mestrado, IFQSC - USP (1984).
- [9] - Saworakowski, J.; Figueredo, M.T.; Leal Ferreira, G.F.; and Campos, M. - J. appl. Phys. 54, 4523 (1983)
- [10] - Sessler, G.M. - J. Appl. Phys. 43, 405 (1972)
- [11] - E.I. du Pont de Nemours & Co. (inc.) - Polymer Products Department, Wilmington, de 19898.
- [12] - Heffelfinger, J.C. and Knox, K.L. - Polyester Films, Chapter 14; Film Department E.I. du Pont de Nemours and Co. Circleville, Ohio.
- [13] - Cardoso, C.X. - Dissertação de Mestrado, IFQSC - USP (1986)
- [14] - Alves, N. - Dissertação de mestrado, IFQSC - USP (1987)
- [15] - Broeme, D.; Gerhard, R. and Sessler, G.M. - In 1981 Annual Report, Confer. Electr. Insul. and Diel. Phenom., (PA, USA), pp 129.
- [16] - Seggern von, H. - Electric Field Dipole Interaction in Polyethylene Terephthalate, At & T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974.
- [17] - Faria, R.M. and Leal Ferreira, G.F. - Proc. 5th Intern. Symp. Electrets; Heidelberg 1985; Anal. Prom IEEE, NY, pp 382.
- [18] - Tareiev, B.M. - Fisica de los Materiales Dielectricos, Editora Mir -Moscou.
- [19] - Aquino, H.A. - Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP (1983)
- [20] - Yoshida, M. - Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP (1983)
- [21] - Gross, B.; Sessler, G.M. and West, J.E. - J. Appl. Phys 48, 4309 (1977).

- [22] - Collins, R.E. - J. Appl. Phys. 51, 2073 (1980).
- [23] - Giacometti, J.A. - Tese de doutoramento, IFQSC-USP (1982), pp 114
- [24] - Dekker, A.J. - SOLID STATE PHYSICS, editora Prentice-Hall Inc..
- [25] - Ambroski, L.G. - J. Polym. Sci. 62, 331 (1962)
- [26] - Lengyel, M.A. - J. Appl. Phys. 37, 807 (1966)
- [27] - Wintle, H.J. - Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior. Engineering Dielectrics - Vol. IIA ASTM Publication, Philadelphia, (1983).
- [28] - Wada, Y.; Perlman, M.M. and Kokado, H. - Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics With Their Application Elsevier (1979), pp 332-336.
- [29] - Narayanaswamy, O.S. - J. Am. Ceram. Soc., 54, 491 (1971)
- [30] - Kovacs, J.A., Hutchinson, J.M. and Aklonis, J.J.; PH Gasbell, Ed. Taylor-Francis, London, pp 153 (1977).
- [31] - Kovacs, A.J. and Hutchinson - J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed., 17, 2031 (1979).
- [32] - Moynihan, C.T., Easteal, A.J.; Wilder, J. and Tucker, J. - J. Phys. Chem. 78, 2673 (1974).
- [33] - Adamec, V.; and Calderwood, J.H. - J. Phys. D: Appl. 8, 551 (1975).
- [34] - Adamec, V.; and Calderwood, J.H. - J. Phys. D: Appl. 20, 803 (1987).

APENDICE A

Técnica de Pulso Térmico

A técnica de pulso térmico traz informações sobre a posição do centróide de carga e da quantidade de carga na amostra. Como essa técnica está descrita em detalhes na referência[20], descreve-se aqui apenas uma idéia geral da mesma. O arranjo experimental do pulso térmico está mostrado na figura I

FIGURA I - Arranjo experimental do pulso térmico

Uma tensão V é aplicada no eletrodo da amostra polarizada de maneira a cancelar o campo elétrico existente na camada de ar localizada entre a amostra e o eletrodo sensor. O campo elétrico é cancelado pelo princípio de Kelvin (citado no capítulo III equação 3.9), e o valor da voltagem V é a mesma da amostra, com polaridade contrária. Um pulso de luz, incide sobre a parte metalizada da amostra e o calor passa a ser difundido para seu interior. Devido ao aumento de temperatura, ocorre uma

pequena dilatação da amostra e como consequência, uma variação de potencial é detectada pelo eletrodo sensor. Com o auxílio de um osciloscópio com memória é registrada a variação da voltagem induzida no eletrodo sensor. O formato deste sinal traz informações sobre a posição do centróide. O centróide de carga para uma distribuição constante no tempo, é definido como sendo ^[21] ;

$$X = \frac{\int_0^L x \rho(x) dx}{\int_0^L \rho(x) dx} \quad (A.1)$$

onde $\rho(x)$ é a densidade de carga espacial e L a espessura da amostra. Encontra-se ^[22] que, em relação a face metalizada do eletreto, o centróide é dado por ^[20] ;

$$X = L \frac{\Delta V(t \approx T)}{\Delta V(t=0)} \quad (A.2)$$

sendo $\Delta V(t \approx T)$ o sinal obtido após o tempo de relaxação T da amostra, que é o tempo necessário para o pulso de calor se espalhar por toda a amostra, e $V(t=0)$ é o sinal inicial. No caso de uma distribuição superficial $X=L$, tem-se da equação 5.2 $\Delta V(t \approx T) = \Delta v(t=0)$, ou seja, o sinal visto no osciloscópio é uma reta de amplitude $\Delta V(t=0)$.