"ESTUDO DA POLARIZAÇÃO EM CRIS-
TAIS DE META-NITROANILINA".

Marcos Dias da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Fí-
sica e Química de São Carlos, para a obten-
ção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Milton Soares de Cam -
pos

Colaborador: Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal
Ferreira

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1984

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

MARCOS DIAS DA SILVA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21 DE março DE 1934.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. MILTON SOARES DE CAMPOS - Orientador

Dr. GUILHERME FONTES LEAL FERREIRA

Dr. HARI MOHAN GUPTA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Milton Soares de Campos pela orientação e apoio.

Ao Prof.Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira pela inestimável ajuda na condução do trabalho e na interpretação dos resultados.

Ao Prof.Dr. Juliusz Sworakowski pela sugestão do trabalho e ajuda no início do mesmo, bem como pelas informações prestadas e valiosas discussões.

Aos técnicos Dante e Marcos pelos trabalhos concernentes à montagem do arranjo experimental.

À Prof.Mariangela Tassinari, ao Valdeci e ao Valdir pela colaboração na execução dos trabalhos de computação.

À Yvone pela excelente datilografia deste trabalho.

Aos Professores e colegas do grupo de Eletretos "Prof.Bernard Gross", pela colaboração e apoio no "dia a dia".

A todos os Professores e funcionários do IFQSC pela sempre prestativa colaboração encontrada em todos os setores desse Instituto.

Aos meus pais Raimundo e Anele, a minha esposa Sirlei e filhos Fernando, Eduardo e Priscila.

Este trabalho foi realizado com apoio da FAPESP.

ÍNDICE

Lista de ilustrações	I
Lista de tabelas	III
Resumo	IV
Abstract	V
Introdução	1
Capítulo I - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 - Mecanismos da Polarização	3
1.2 - Evolução Temporal da Polarização pa ra um Processo de Relaxação Singu - lar de Debye	4
1.3 - Despolarização Termoestimulada(TSD) de um Processo Singular de Relaxa - ção tipo Debye	7
1.4 - Distribuição da Susceptibilidade em um Intervalo Contínuo de Tempos de Relaxação	11
1.4.1 - Identificação da distribuição de sus ceptibilidade através do comportamen to da corrente de despolarização iso térmica (IDC)	12
1.4.2 - Corrente de despolarização termoesti mulada (TSD)	15
1.4.3 - Temperatura do máximo da corrente de despolarização termoestimulada(TSD)	17
1.4.4 - Manipulações com a relação do máxi- mo da corrente de TSD	17
1.4.5 - Adaptação do tratamento de Bucci e Fiesch ao caso da distribuição	29
1.4.6 - Limitações no intervalo da distri -	

	buição	30
1.5	- Corrente de Condução em Função da Temperatura	38
Capítulo	II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
2.1	- Sistema de Medidas	40
2.2	- Criostato	42
2.3	- Sistema de Climatização da Amostra	47
2.4	- Sistema de Aquecimento e Resfriamento da Amostra	48
2.5	- Preparação das Amostras	49
2.6	- Métodos de Medidas	50
2.7	- Procedimento nas Medidas de TSD	52
2.8	- Procedimento nas Medidas de IDC	53
2.9	- Medidas Suplementares	54
Capítulo	III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO	55
3.1	- Corrente Devido a Despolarização Isotérmica (IDC)	55
3.1.1	- Cálculo da energia de ativação, E, e da amplitude, B	58
3.1.2	- Dependência de B com a voltagem	63
3.2	- Corrente de Despolarização Termoestimulada (TSD)	67
3.2.1	- Medidas da corrente de TSD em amostras não submetidas a temperaturas elevadas.	67
3.2.2	- Amostras submetidas a altas temperaturas	76
3.2.3	- Medidas de polarização termoestimulada (TSP)	89
3.3	- Medidas da Corrente de Condução em Função da Temperatura	91

	3.4 - Medidas de Absorção Ótica	93
Capítulo	IV - COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE OS RESULTADOS	95
	Sugestões Para Trabalhos Futuros	100
	Bibliografia	101

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	-	Comportamento típico da corrente de despolarização Isotérmica	6
Figura 2	-	Formação do termoeletreto e despolarização termo - estimulada	10
Figura 3	-	Soluções da relação transcendental entre $(\delta+1)$ e n	20
Figura 4	-	$\ln(\delta+1) \times n$	20
Figura 5	-	Curvas teóricas de TSD, tendo n como parâmetro variável	24
Figura 6	-	Curvas teóricas de TSD, tendo como parâmetro variável a energia de ativação	25
Figura 7	-	Curvas teóricas de TSD, tendo como parâmetro variável a taxa de aquecimento	26
Figura 8	-	Curvas teóricas de TSD, tendo como parâmetro variável o tempo de polarização	27
Figura 9	-	Curvas teóricas de TSD, tendo como parâmetro variável a temperatura de polarização.....	28
Figura 10	-	Curva teórica de TSD	31
Figura 11	-	$\ln(P/J) \times 1/T$ e $\ln J \times 1/T$ para uma curva teórica de TSD	32
Figura 12	-	Esquema do sistema de medidas	41
Figura 13	-	Vista superior do criostato	43
Figura 14	-	Vista frontal do interior do criostato	44
Figura 15	-	Ponta térmica	46
Figura 16	-	Sistema de climatização da amostra	47
Figura 17	-	Sistema de aquecimento e resfriamento	48
Figura 18	-	Modos de medida e respectivos circuitos	51
Figura 19	-	Medida de TSD	53
Figura 20	-	Medida de IDC	54
Figura 21	-	$\ln(I) \times \ln(t)$ para uma medida de IDC e método gráfico	

	co para determinação de n	57
Figura 22	- $\ln(I) \times \ln(t)$ para medidas de IDC à temperaturas distintas	59
Figura 23	- $\ln I(t_0) \times 1/KT$ para medidas de IDC à temperaturas distintas	60
Figura 24	- $\ln I \times \ln t$ para uma medida de IDC	62
Figura 25	- $\ln I(t_0) \times 1/KT_p$ para medidas de IDC à temperaturas distintas	64
Figura 26	- $\ln I(t_0) \times \ln V_p$ para medidas de IDC em função da voltagem de polarização	66
Figura 27	- Medidas de TSD e da corrente de fundo em uma amostra não submetida à temperaturas elevadas	69
Figura 28	- Comparação entre uma medida de TSD e curvas teóricas	70
Figura 29	- $\ln(P/J) \times 1/KT$ e $\ln I \times 1/KT$ para uma medida de TSD ..	72
Figura 30	- Medidas de TSD e da corrente de fundo	74
Figura 31	- Comparação entre uma medida de TSD e uma curva teórica	75
Figura 32	- Espéctro típico de TSD de uma amostra "superaquecida"	78
Figura 33	- TSD de uma amostra num estágio intermediário de aquecimento	79
Figura 34	- $\ln P/J \times 1/T$ e $\ln I \times 1/T$ para uma medida de TSD realizada sobre uma amostra num estágio intermediário de aquecimento	81
Figura 35	- TSD em função do tempo de polarização	83
Figura 36	- TSD em função da tensão de polarização	84
Figura 37	- TSD em função da temperatura de polarização	86
Figura 38	- TSD à baixas temperaturas sobre uma amostra previamente "superaquecida"	87
Figura 39	- $\ln P/J \times 1/T$ e $\ln I \times 1/T$ para o pico de TSD à baixas	

III

	temperaturas	88
Figura 40	- Corrente de polarização termoestimulada	90
Figura 41	- Corrente de condução em função da temperatura ..	92
Figura 42	- Espéctro de absorção ótica	94

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Resumo de características de curvas teóricas em função dos parâmetros envolvidos	23
----------	---	----

RESUMO

Este trabalho consiste num estudo da polarização em monocristais de meta-Nitroanilina na direção do eixo cristalino b.

As técnicas experimentais empregadas foram essencialmente as de medida da corrente durante a despolarização isotérmica e durante a despolarização termestimulada. Os resultados foram interpretados em termos de uma distribuição de processos de relaxação de Debye. O modelo é analisado detalhadamente no capítulo teórico.

O comportamento isotérmico pode ser descrito por uma distribuição em frequências naturais associadas a tempos de relaxação tipo Arrhênus. As medidas de despolarização termestimulada não permitiram definir claramente o comportamento não isotérmico e consequentemente assegurar a validade do modelo. Entretanto as dificuldades encontradas aqui não são incomuns em trabalhos atuais na área, de maneira que os resultados mereceram ser reportados e analisados.

O trabalho contém ainda alguns resultados de medidas de polarização termestimulada, da corrente de condução em função da temperatura e de absorção ótica.

ABSTRACT

This work consists in a study of the polarization in monocystals of meta-Nitroaniline in the b-axis direction.

The experimental technics employed were essentially , those of current measurements during isothermal depolarization and during thermally stimulated depolarization. The results were interpreted as a superposition of Debye relaxation processes. The model was analysed in detail in the theoretical part.

The isothermal behavior can be described by a distribution of natural frequencies, associated with Arrhênus relaxation times. The thermally stimulated measurements however did not allow to define clearly the non isothermal behavior and consequently to assure the vality of the model. However the difficulties found here not are uncommon in works of this area, so that the results did deserve to be reported and analysed.

The work also contains results on thermoestimated polarization, of conduction current as a function of the temperature and of optical absorption.

INTRODUÇÃO

Meta-Nitroanilina é uma substância molecular que cristaliza em rede ortorrômbica⁽¹⁾, possuindo um plano de clivagem definido pelos eixos cristalográficos a e c, e apresenta momento de dipolo permanente na direção do eixo c.

Visando o levantamento e interpretação do comportamento da polarização nesses cristais, ao longo do eixo b, foram realizadas uma série de medidas de corrente durante a despolarização isotérmica (IDC) e durante a despolarização termoestimulada (TSD). Os resultados foram analisados a luz de processos de relaxação do tipo Debye, distribuídos em um intervalo contínuo de tempos de relaxação. O trabalho contém uma análise teórica detalhada sobre o modelo, com a inclusão de alguns tópicos que, embora não foram utilizados na interpretação de nossos resultados, envolvem aproximações que podem ser úteis para a interpretação de trabalhos futuros.

O comportamento isotérmico é compatível com o de um processo distribuído em frequências naturais de tempos de relaxação tipo Arrhenius. Não foi possível determinar com precisão o comportamento não isotérmico a partir das medidas de TSD. Quando submetidas à variação de temperatura, as amostras apresentam uma corrente de fundo, possivelmente de origem piroelétrica, geralmente da mesma ordem de grandeza daquela devido à despolarização e com um comportamento inconstante mesmo numa única amostra. Observou-se também que o aquecimento das amostras modifica as suas características elétricas.

Esses fatores não permitiram assegurar a extensão do modelo ao caso não isotérmico, mas apesar disso foi feita uma análise das medidas no sentido de se avaliar as possibilidades de validade do modelo.

Foram realizadas ainda algumas medidas de polarização termoestimulada na tentativa de se extrair alguma informação adicional para o comportamento não isotérmico. Reportamos também alguns resultados de observações da corrente de condução em função da temperatura e de absorção ótica.

No capítulo I apresentamos um resumo teórico voltado para a interpretação dos resultados experimentais; no capítulo II descrevemos o sistema de medidas e o procedimento experimental adotado; no capítulo III reportamos os resultados experimentais e os analisamos segundo o modelo teórico proposto; finalmente, no capítulo IV fazemos um comentário dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo discorreremos sobre o modelo empregado na interpretação dos resultados. Inicialmente apresentaremos a versão de Debye para um processo de relaxação singular e posteriormente estenderemos o modelo para o caso de um processo distribuído em frequências naturais.

1.1- Mecanismos da Polarização

Polarização em um dielétrico é um fenômeno que ocorre devido a deslocamentos microscópicos ou macroscópicos de cargas em seu interior. Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, vários mecanismos⁽²⁾ podem originar uma polarização. Existem os que geram uma polarização que quase instantaneamente atinge o equilíbrio em função do campo aplicado; são eles a deformação da nuvem eletrônica dos átomos do material, com um tempo de equilíbrio da ordem de 10^{-15} seg, definindo a constante dielétrica ótica, e os deslocamentos dos átomos nas moléculas que compõem o material, com tempos de equilíbrio entre 10^{-12} e 10^{-14} seg. Outros mecanismos originam polarizações que evoluem no tempo, como a polarização dipolar, resultante da orientação de dipolos já existentes no material, e a polarização devido à translação parcial de cargas intrínsecas ~~perto~~ perto dos eletrodos, originando uma distribuição espacial de cargas, em materiais contendo íons ou elétrons livres. Existem ainda outros processos de polarização, relacionados com defeitos estruturais ou com injeção de cargas externas no material.

1.2- Evolução Temporal da Polarização Para um Processo de Relaxação Singular de Debye

Nesta secção faremos um breve resumo do modelo de Debye⁽³⁾, voltados para a interpretação do decaimento isotérmico das correntes de polarização e despolarização.

A polarização dipolar, geralmente obedece ao modelo de Debye⁽³⁾, que prevê a rotação livre de dipolos, ou ao modelo de Fröhlich⁽³⁾, baseado em uma barreira simétrica de potencial. Os dois modelos, sob o ponto de vista macroscópico, apresentam resultados semelhantes, com a polarização sendo linearmente dependente do campo aplicado.

A polarização devido a carga espacial pode se comportar macroscopicamente segundo esses modelos. Embora esse processo tem sido caracterizado por uma dependência não linear com o campo, não pode ser excluída a possibilidade de um comportamento linear, o que o torna indistinguível da polarização dipolar em experimentos de TSD ou IDC.

A evolução temporal da polarização dipolar em um dielétrico é um processo de competição entre a ação orientadora do campo aplicado e a ação desordenadora devido ao movimento térmico. Assumindo que as interações eletrostáticas entre os dipolos são irrelevantes e que o equilíbrio é caracterizado por um tempo de relaxação singular, a evolução temporal da polarização dipolar em um dielétrico submetido a ação de um campo elétrico F_p , segundo o modelo de Debye é descrito pela equação:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha F_p}{\tau} - \frac{P}{\tau} \quad (1)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $\alpha = \epsilon_0 x$ é o produto entre a susceptibilidade, x , e a permissividade do vácuo, ϵ_0 ; adiante pas -

saremos a mencionar α simplesmente como susceptibilidade.

A uma temperatura de polarização constante, T , a resposta determinada pela equação (1), com as condições de contorno $P=0$ para $t=0$ e $P=\alpha F_p$ para $t=\infty$, é expressa por:

$$P = \alpha F_p (1 - e^{-t/\tau}) = P_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

$P_0 = \alpha F_p$ constitui então a polarização estática de equilíbrio, descrita por Lengevin^(2,3) através da expressão:

$$P_0 = \frac{s N \mu^2 F_p}{K T_p} \quad (3)$$

onde N é a densidade de dipolos, μ o momento dipolar, F_p o campo aplicado, T_p a temperatura de polarização, K a constante de Boltzmann e s um fator geométrico dependente da concepção espacial dos dipolos; para o modelo de Debye, tridimensional, $s = 1/3$.

O tempo de relaxação no modelo de Debye ou Fröhlich, é geralmente descrito pela expressão de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{+E/KT} \quad \tau = \tau_0 e^{U/KT} \quad (4)$$

onde E é a energia de ativação dos dipolos e τ_0 está relacionado com a frequência de vibração dos dipolos.

Voltando às equações (1) e (2), a densidade de corrente de polarização isotérmica, J_p , é dada por:

$$J_p = + \frac{dP}{dt} = + \frac{P_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (5)$$

Se o material apresenta corrente de condução, a densidade total de corrente observada é :

$$J = J_p + J_c \quad (6)$$

onde J_c é a densidade de corrente de condução e J_p é conhecida também como "corrente anômala" na teoria de dielétricos.

Se o material é polarizado durante um tempo suficiente para que seja atingida a polarização de equilíbrio P_0 e então é colocado em curto circuito, a corrente de despolarização isotérmica é expressa pela solução homogênea da equação (1):

$$J_o = -\frac{P_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (7)$$

A Fig.1 mostra o comportamento da corrente de polarização e despolarização a uma temperatura constante.

FIG.1 - Comportamento típico da IDC num dielétrico de Debye.

Se durante a polarização é atingido o valor de equilíbrio P_0 , a corrente de despolarização é a imagem da corrente de polarização, descontada a corrente de condução.

A polarização originada por translação parcial de cargas livres já existentes no interior do material, resultando numa distribuição espacial de cargas, pode se comportar segundo o modelo de Debye, sendo possível associar à ela uma polarização de equilíbrio, P_0 , e um tempo de relaxação.

Um fator de distinção entre as polarizações dipolar e translacional é que a dipolar apresenta dependência linear com o campo, enquanto a translacional geralmente apresenta um comportamento não linear. Entretanto, em algumas regiões de campo, a translacional pode apresentar comportamento linear, de maneira que a linearidade não define por si só uma polarização dipolar.

1.3- Despolarização Termoestimulada (TSD) de um Processo Singular de Relaxação Tipo Debye.

Nesta secção reportaremos as interpretações de Bucci e Fiesch⁽⁴⁾ e de Garlick e Gibson⁽⁵⁾ para a corrente de despolarização termoestimulada de um processo singular de relaxação.

Segundo o modelo descrito na secção anterior, quanto maior a temperatura de polarização, T_p , mais rapidamente é atingida a polarização de equilíbrio, P_0 , uma vez que o tempo de relaxação, τ , diminui exponencialmente com a temperatura. Se um dielétrico é polarizado, até o equilíbrio, à uma temperatura T_p e posteriormnete resfriado, com o campo que originou a polarização ainda aplicado, a uma temperatura $T_0 \ll T_p$, tal que $\tau(T_0)$ é muito maior que o tempo do experimento, então a polarização, P_0 , pode ser considerada "congelada" e não se desfaz mesmo colocando-se o dielétrico em curto circuito. Nestas condições o dielétrico

trico é considerado num estado de Termoeletreto⁽²⁾. Cabe observar⁽²⁾ que a polarização de equilíbrio, P_0 , pode ser modificada de seu estado inicial, $P_0(T_p)$, durante o processo de resfriamento e durante o tempo que a amostra permanece à temperatura T_0 , porém não levaremos em conta essa alteração, que normalmente é irrelevante para tempos pequenos de formação do termoeletreto.

A técnica de TSD utiliza esse recurso de "congelamento" da polarização e consiste na medida da corrente de despolarização de um termoeletreto durante o seu aquecimento.

Consideremos então um dielétrico polarizado à temperatura T_p e levado ao estado de termoeletreto à temperatura T_0 , onde é colocado em curto-circuito e então aquecido à uma taxa constante β , tal que

$$T = T_0 + \beta t \quad / \quad (8)$$

A sua despolarização é descrita pela parte homogênea da equação (1):

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} - \frac{P}{\tau} e^{-E/KT} \quad ; \quad \tau = \tau_0 e^{+E/KT}$$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} = -\frac{P}{\tau_0} e^{-E/KT} \quad (9)$$

então:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{\tau_0} e^{-E/KT} dt \quad (10)$$

da expressão (8) temos: $dt = \frac{dT}{\beta}$, portanto

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' \quad (11)$$

e finalmente:

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' \right] \quad (12)$$

A densidade da corrente de despolarização termoeestimulada, $J_D = -dP/dt$, é então descrita por:

$$J_D = - \frac{P_0}{\tau_0} e^{-E/KT} \cdot \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' \right] \quad (13)$$

A expressão (13) descreve um pico de corrente, cuja subida a baixas temperaturas é governada pelo decaimento exponencial do tempo de relaxação e a descida a altas temperaturas está relacionada com o "esgotamento" da polarização contida no material.

Derivando-se a expressão (13) podemos determinar a posição do máximo desse pico, que será dado pela expressão:

$$\frac{KT_m^2}{\tau_0 \beta E} = e^{+E/KT_m} \quad I = \int y dx \quad (14)$$

onde T_m é a temperatura do máximo do pico.

A Fig. 2 mostra o processo de formação de um termoeletreto e a subsequente despolarização termoeestimulada originando um pico de corrente descrito pela expressão (13)

Uma vez estabelecido o modelo teórico que descreve as curvas de TSD, a questão que se apresenta agora é como obter os parâmetros característicos do processo de polarização envolvido.

O primeiro dado que é fornecido pela curva TSD é a polarização P_0 , que consiste na área envolvida pela curva de corrente.

$$P_0 = \int_0^{\infty} \frac{1}{A} I(t) dt = \int_{T_0}^{\infty} \frac{1}{A} I(T) \frac{dT}{\beta} \quad (15)$$

onde A é a área dos eletrodos da amostra.

FIG. 2 - Formação do termoeletreto e despolarização termoeestimulada.

Se a polarização for dipolar e obedecer ao modelo de Debye ou Fröhlich, podemos calcular o momento de dipolo via expressão de Lengevin, admitindo um valor compatível para o número de dipolos.

Outros dois parâmetros possíveis de se avaliar são a energia de ativação e o fator pré exponencial do tempo de relaxação. τ_0 , caracterizando assim o tempo de relaxação τ do processo.

Vários métodos foram desenvolvidos para se extrair esses parâmetros (2,4,5,6,7) um dos mais conhecidos é o método da subida inicial de Garlich e Gibson⁽⁵⁾, baseado no fato que na subida inicial do pico à baixas temperaturas a polarização é pouco al

terada de seu valor inicial P_0 , sendo então a corrente governada principalmente pela variação do tempo de relaxação. Dessa maneira a expressão (13) pode ser aproximada por:

$$J_D \approx \frac{P_0}{\tau_0} e^{-E/KT} \quad (16)$$

Sendo assim, um gráfico de $\ln I \times \frac{1}{KT}$ se apresenta como uma reta, na região da subida inicial, cujo coeficiente angular tem o valor de $-E$. O valor de τ_0 pode ser estimado através da expressão (14) do máximo do pico de TSD.

Outro método bastante utilizado é o de Bucci e Fiesch⁽⁴⁾, desenvolvido diretamente da equação (9):

$$J = - \frac{dP}{dt} = + \frac{P}{\tau} \quad (9)$$

portanto $\tau = \tau_0 e^{E/KT} = P/J$

então: $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E/KT}$
 $W = W_0 e^{-E/KT}$

7. 5 A

$$\ln \tau = \ln \left(\frac{P}{J} \right) = \ln \tau_0 + E/KT \quad (17)$$

Assim, um gráfico de $\ln(Q/I) \times \frac{1}{KT}$ apresenta uma reta cujo coeficiente angular é E . Uma vez obtido E , o valor de τ_0 pode ser estimado a partir de qualquer ponto da reta.

1.4- Distribuição da Susceptibilidade em um Intervalo Contínuo de Tempos de Relaxação

Em grande parte dos materiais estudados, empregando-se o modelo de Debye, os resultados experimentais não são satisfatoriamente explicados associando-se ao processo de polarização um úni-

co tempo de relaxação. Este problema tem sido contornado em várias ocasiões admitindo-se a existência de um intervalo contínuo de tempos de relaxação, sobre o qual a susceptibilidade é distribuída⁽⁸⁾, e que o modelo de Debye é válido para cada intervalo infinitesimal de tempos de relaxação. Em nossos experimentos de I.D.C., por exemplo, a corrente decai proporcionalmente a t^{-n} e não a $e^{-t/\tau}$ como era de se esperar se o processo fosse regido por um único tempo de relaxação. Esse comportamento sugere a existência de uma distribuição nos tempos de relaxação, a qual procuraremos identificar a seguir, tomando por base nossos resultados experimentais.

1.4.1- Identificação da distribuição de susceptibilidade através do comportamento da corrente de despolarização isotérmica (I.D.C.)

Inicialmente definiremos algumas variáveis utilizadas para facilidade de acompanhamento:

P = polarização total da amostra, que consiste na soma das polarizações devido a cada tempo de relaxação.

$\omega = \omega_0 e^{-u} = 1/\tau$, com $u=E/KT$; são as frequências de relaxação.

E = energia de ativação

T = temperatura

$p = \partial P / \partial \omega_0$ = densidade de polarização

$\alpha(\omega) = \partial(\epsilon_0 x) / \partial \omega_0$ = densidade de susceptibilidade

$j d\omega = - (\partial p / \partial t) d\omega$ = contribuição para a corrente devido a cada tempo de relaxação

$J = \int j d\omega = - \partial P / \partial t$ = densidade de corrente total

t_p = tempo de polarização.

Assumindo que cada processo de polarização, relacionado a cada tempo de relaxação, obedece ao modelo de Debye temos:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \omega \alpha(\omega) - \omega p \quad (\text{campo elétrico considerado unitário})$$

Considerando inicialmente que $0 \leq \omega \leq \infty$:

$$P = \int_0^{\infty} p d\omega$$

durante a polarização isotérmica temos:

$$p = \alpha(\omega) (1 - e^{-\omega t}) \quad (18)$$

na despolarização

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\omega p \Rightarrow p = p_0 e^{-\omega t}$$

e assim

$$j = -\frac{\partial p}{\partial t} = \omega p_0 e^{-\omega t} \quad (19)$$

onde $p_0 = \alpha(\omega) [1 - e^{-\omega t_p}]$ é a "carga" armazenada durante a polarização num tempo finito t_p .

portanto

$$j = \omega \alpha(\omega) [e^{-\omega t} - e^{-\omega(t_p+t)}] \quad (20)$$

Sendo t contado a partir do início da despolarização,

$$\text{Se } t_p \rightarrow \infty \Rightarrow j = \omega \alpha(\omega) e^{-\omega t}$$

e então:

$$J = \int_0^{\infty} \omega \alpha(\omega) e^{-\omega t} d\omega \quad (21)$$

$$\text{Temos encontrado: } J = k(T) t^{-n} \quad (22)$$

Assumindo que as frequências de relaxação envolvidas no processo são do tipo Arrhênus, $\omega = \omega_0 e^{-E/KT}$, e que a distribuição de susceptibilidades é uma função apenas do fator pré-exponencial, ω_0 , possuindo os "dipolos" a mesma energia de ativação, E , de (21) e (22) temos:

$$J = \int_0^{\infty} \omega_0 e^{-u} \alpha(\omega_0) e^{-\omega_0 (e^{-u}) t} d\omega_0 = k(T) t^{-n} \quad (23)$$

A integral acima define uma transformada de Laplace do espaço ω_0 para o espaço t , cuja inversa nos identifica $\alpha(\omega_0)$:

$$\alpha(\omega_0) = \frac{k(T) e^{(1-n)u}}{\gamma(n)} \omega_0^{(n-2)} \quad (24)$$

onde $\gamma(n)$ é a função gama de n ; $0 < n < 1$

Despresando uma possível dependência fraca de $\alpha(\omega_0)$ com a temperatura e definindo $B = k(T) e^{(1-n)u}$, essa grandeza deve ser uma constante; portanto:

$$\alpha(\omega_0) = \frac{B}{\gamma(n)} \omega_0^{(n-2)} \quad (25)$$

e assim

$$k(T) = B e^{(n-1)u} \quad (26)$$

1.4.2- Corrente de despolarização termoeestimulada (TSD)

Valendo-se do modelo de Debye, a equação que descreve a despolarização para cada intervalo infinitesimal de frequência de relaxação em torno de um certo ω , continua sendo:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\omega p$$

Considerando uma taxa de aquecimento β , constante, tal que $T = T_0 + \beta t$, temos:

$$p(\omega_0) = p_0(\omega_0) \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{\omega}{\beta} dT'\right) \quad (27)$$

Em (27), p_0 é a "carga" armazenada durante a polarização isotérmica num tempo finito t_p , a uma temperatura T_p ; de (18), $p_0 = \alpha(\omega_0) [1 - e^{-\omega_p t_p}]$, onde $\omega_p = \omega_0 e^{-u_p}$, com $u_p = E/KT_p$. Assim:

$$j(\omega_0) = \alpha(\omega_0) [1 - e^{-\omega_0 (e^{-u_p}) t_p}] \omega_0 e^{-u} \cdot \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{\omega_0}{\beta} e^{-u} dT'\right)$$

portanto

$$J = B e^{-u} \int_0^{\infty} \frac{\omega_0^{(n-1)}}{\gamma(n)} [1 - e^{-\omega_0 t_p e^{-u_p}}] e^{-\omega_0 z} d\omega_0 \quad (28)$$

onde
$$Z = \int_{T_0}^T \frac{e^{-u(T')}}{\beta} dT'$$

Para $t_p \rightarrow \infty$, de (28)

$$J(t_p \rightarrow \infty) = B e^{-u} \int_0^\infty \frac{\omega_0^{n-1}}{\gamma(n)} e^{-\omega_0 Z} d\omega_0 = B e^{-u} Z^{-n} \quad (29)$$

para tempos, t_p , finitos de polarização; de (28):

$$J = J(t_p \rightarrow \infty) - B e^{-u} \int_0^\infty \frac{\omega_0^{n-1}}{\gamma(n)} e^{-\omega_0 [t_p e^{-u} p + Z]} d\omega_0$$

ou seja

$$J = B e^{-u} [Z^{-n} - (t_p e^{-u} p + Z)^{-n}] \quad (30)$$

O comportamento da corrente de Polarização Termoestimulada (TSP) para esse tipo de distribuição é expresso por:

$$J_{TSP} = B e^{-u} Z^{-n} \quad (31)$$

A expressão (31) é obtida sem dificuldades adotando-se o mesmo procedimento utilizado para o caso da despolarização (TSD). O cálculo detalhado pode ser encontrado no trabalho de Hermes e Guilherme⁽⁹⁾, onde utilizam esse mesmo modelo distribuído para descrever a polarização em filmes de PVDF.

Comparando (31) com (29) observamos que, analogamente ao caso isotérmico, se a polarização de equilíbrio é atingida, $t_p \rightarrow \infty$ em (29), a corrente de despolarização é a imagem da corrente de polarização.

1.4.3- Temperatura do máximo da corrente de despolarização termo-estimulada (TSD)

Derivando-se a densidade da corrente de TSD, expressão (30), em relação à temperatura, e igualando a zero para a suposta temperatura, T_m , do máximo da corrente de TSD, obtemos a expressão que nos relaciona T_m , com os parâmetros característicos da distribuição e das condições experimentais, ou seja:

$$\frac{\beta E}{KT_m^2} e^{E/KT_m} = n \frac{[Z_m^{-(n+1)} - (t_p e^{-u_p + Z_m})^{-(n+1)}]}{[Z_m^{-n} - (t_p e^{-u_p} + Z_m)^{-n}]} \quad (32)$$

onde

$$Z_m = \int_{T_0}^{T_m} \frac{e^{-E/KT'}}{\beta} dT'$$

A expressão (32) estabelece uma relação semelhante à obtida para um pico devido a um processo singular de Debye, expressão (14), na qual o lado direito se resume à $1/\tau_0$.

1.4.4- Manipulações com a relação do máximo da corrente de TSD

Nesta secção vamos apresentar um estudo sobre a relação do máximo da corrente, buscando formas práticas que auxiliem na interpretação dos resultados. Algumas aproximações incluídas aqui, embora não serão utilizadas na interpretação dos nossos resultados, podem ser úteis como referência para outros trabalhos.

A relação do máximo da corrente de TSD, expressão (32), pode ser reescrita da forma:

$$Z_m \frac{\beta E}{KT_r^2} e^{+E/KT_m} = n \frac{\left[1 - \left(\frac{t_p e^{-u_p}}{Z_m} + 1\right)^{-(n+1)}\right]}{\left[1 - \left(\frac{t_p e^{-u_p}}{Z_m} + 1\right)^{-n}\right]} \quad (33)$$

Se $T_0 \approx 0$ e $E \gg KT_m$, então:

$$Z_m \approx \frac{KT_m^2}{\beta E} e^{-E/KT_m} \left(1 - 2 \frac{K}{E} T_m + \dots\right) \quad (34)$$

Tomando-se somente o 1º termo da expansão (34) e substituindo-se a esquerda de (33) temos:

$$1 \approx n \frac{\left[1 - (\delta+1)^{-(n+1)}\right]}{\left[1 - (\delta+1)^{-n}\right]} \quad (35)$$

com $\delta = \frac{t_p e^{-u_p}}{Z_m}$

Em primeira aproximação, δ constitui um parâmetro dependente apenas de n . Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura⁽¹⁰⁾, $0 < n < 1$. Dentro deste intervalo fizemos tentativas de aproximar δ por uma função explícita de n , obtendo algum sucesso para $n < 0,5$, intervalo este que não abrange nossos resultados; de forma que apresentaremos as aproximações como uma informação adicional.

Reescrevendo (35) na forma:

$$(1-n)(\delta+1)^{(n+1)} = (\delta+1) - n$$

e expandindo-se $(\delta+1)^{(n+1)}$ até o 3º termo para δ pequeno temos:

$$(1-n) \left[1 + (n+1)\delta + n(n+1)\frac{\delta^2}{2} + n(n+1)(n-1)\frac{\delta^3}{6}\right] = 1 + \delta - n \quad (36)$$

explicitando-se todos os produtos à esquerda em (36) e considerando δ e n muito menores que 1, tal que possamos tomar somente os termos até segunda ordem em n ou δ , concluiremos que:

$$\delta \approx 2n \quad ; \quad n \ll 1$$

As Fig.(3) e (4) apresentam respectivamente a solução da equação (35) num gráfico de $(\delta+1)^{1/n}$ e num gráfico de $\ln(\delta+1)^{1/n}$. Da Fig.4 podemos inferir que para $n < 0,5$,

$$(\delta+1) \approx e^{2n} \quad ;$$

e da Fig.3, para $n < 0,3$;

$$\delta \approx 2n$$

De fato, para $n \ll 1$, $e^{2n} \approx 1 + 2n$, portanto $\delta \approx 2n$

Estas aproximações, com vistas a avaliação do parâmetro δ , não apresentam resultados muito precisos sob o ponto de vista numérico. Como teremos oportunidade de verificar mais adiante, mesmo a solução da equação (35), que envolve apenas a aproximação assintótica de Z_m , apresenta valores cerca de 18% menores que os verdadeiros no intervalo de nosso interesse ($0,4 < n < 0,7$). Embora com pouca precisão, uma avaliação prévia de δ através dessas alternativas aproximadas, permite estabelecer uma relação prática de T_m com os demais parâmetros experimentais e característicos da distribuição; senão vejamos:

$$\delta = t_p e^{-u_p/Z_m}$$

Em primeira aproximação, $Z_m \approx \frac{KT_m^2}{\beta E} e^{-E/KT_m}$, portanto:

FIG. 3 - Soluções da relação transcendental entre $(\delta+1)$ e n , equação (35);

$$\delta = \frac{t_p e^{-u_p}}{Z_m}$$

FIG. 4 - $\ln(\delta+1) \times n$, para as soluções da equação (35)

$$e^{(E/KT_m - E/KT_p)} \approx \frac{KT_m^2}{\beta E t_p} \delta$$

ou seja:

$$\frac{1}{T_m} \approx \frac{1}{T_p} + \frac{K}{E} \ln\left(\frac{KT_m^2 \delta}{\beta E t_p}\right) \quad (37)$$

Podemos observar então que T_m depende criticamente de T_p ; contém uma dependência mais atenuada, porém relevante, em t_p e β , uma vez que estes são parâmetros experimentais e como tal podem ser variados drasticamente; e por fim, depende mais fracamente de E , para os valores usuais encontrados, e de n através de δ . A dependência em δ ganha importância à medida que n se aproxima de 1.

Para valores de n suficientemente afastados de 0 e 1, tal que a variação em δ não seja crítica, e valores de β e t_p não muito grandes, podemos verificar que é possível substituir $\ln(T_m^2)$, a direita em (37), por $\ln(T_p^2)$, tornando a expressão mais prática para a interpretação dos resultados.

Para dar uma noção mais precisa do comportamento da corrente de TSD e da validade das aproximações, vamos apresentar algumas curvas computadas em função dos parâmetros envolvidos.

As Figs. 5, 6, 7, 8 e 9, cujas características estão resumidas na Tabela I, mostram curvas teóricas da corrente de TSD, expressão (30), onde os parâmetros envolvidos foram variados um a um. Para construir essas curvas, partimos de uma curva base, para a qual utilizamos valores próximos de nossos resultados experimentais:

$$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{seg}^n$$

$$E = 1,3 \text{ eV}$$

$$t_p = 1.200 \text{ seg}$$

$$\beta = 2^\circ\text{C/min}$$

$$T_p = 52^\circ\text{C}$$

$$n = 0,6$$

$$T_0 = 200^{\circ}\text{K}$$

A partir destes variamos r , utilizando os mesmos valores para os demais parâmetros, e assim sucessivamente para E , t_p , etc.

A tabela I apresenta para cada curva, o valor da corrente máxima, I_m , uma vez que nas Figuras as curvas aparecem normalizadas, o valor correspondente de δ , calculado a partir da expansão assintótica de Z_m , utilizada na construção das curvas, e o valor de T_m obtido das próprias curvas; apresenta ainda o valor correspondente de δ^* , calculado a partir da expressão (35), e de T_m^* , calculada a partir da expressão (37), utilizando-se $\ln(T_p^2)$ no lugar de $\ln(T_m^2)$ e δ^* no lugar de δ .

Podemos observar na Tabela I, que embora a aproximação (35) para a estimativa de δ fornece valores cerca de 18% abaixo dos verdadeiros no intervalo estudado, a estimativa de T_m apresenta bons resultados, se considerarmos que o erro é sistemático. A expressão (37), embora não seja boa para calcular parâmetros desconhecidos, tal como E por exemplo, é bastante útil para verificar a compatibilidade entre os resultados experimentais e o modelo proposto.

Nas Figuras 5 a 9, podemos observar a influência de cada parâmetro, separadamente, no comportamento da corrente de TSD; a Fig. 5 mostra que quanto menor o n , mais abrupta é a subida inicial e mais alta é a temperatura do máximo; a Fig. 6 mostra que a energia de ativação tem papel importante na largura do pico e influencia pouco em T_m ; a Fig. 7 mostra a influência da taxa de aquecimento em T_m ; a Fig. 8 mostra a influência de t_p em T_m ; e finalmente, na Fig. 9 podemos observar a dependência forte de T_m com T_p .

TABELA I

Resumo das características das curvas teóricas (Figs. 5 a 9) construídas em função dos parâmetros envolvidos:

FIGURA	CURVA	PARÂMETRO VARIÁVEL	$I_m(A)$	δ	$T_m(^{\circ}K)$	δ^*	$T_m^*(K)$
5		n					
	1	0,4	$9,51 \times 10^{-17}$	1,38	335,0	1,14	336,7
	2	0,5	$6,10 \times 10^{-15}$	1,98	332,5	1,62	334
	3	0,6	$3,86 \times 10^{-13}$	2,84	330,0	2,29	331,5
	4	0,7	$2,45 \times 10^{-11}$	4,08	327,5	3,34	328,5
6		E(eV)					
	1	1,0	$2,20 \times 10^{-11}$	2,91	329,0	2,29	331,0
	2	1,1	$5,75 \times 10^{-12}$	2,87	329,0	2,29	331,3
	3	1,2	$1,49 \times 10^{-12}$	2,77	330,0	2,29	331,4
	4	1,3	$3,86 \times 10^{-13}$	2,84	330,0	2,29	331,5
	5	1,4	$9,94 \times 10^{-14}$	2,88	330,0	2,29	331,6
	6	1,5	$2,54 \times 10^{-14}$	2,68	330,5	2,29	331,5
7		$\beta(^{\circ}C/min)$					
	1	6,0	$1,11 \times 10^{-12}$	2,75	338,0	2,29	339,7
	2	3,0	$5,70 \times 10^{-13}$	2,77	333,0	2,29	334,5
	3	2,0	$3,86 \times 10^{-13}$	2,84	330,0	2,29	331,5
	4	1,0	$1,99 \times 10^{-13}$	2,75	325,0	2,29	326,6
8		$t_p(seg)$					
	1	600	$3,01 \times 10^{-13}$	2,75	325,5	2,29	326,6
	2	1.200	$3,86 \times 10^{-13}$	2,84	330,0	2,29	331,5
	3	2.000	$4,64 \times 10^{-13}$	2,86	333,5	2,29	335,3
	4	3.000	$5,37 \times 10^{-13}$	2,82	336,5	2,29	338,3
9		$T_p(^{\circ}C)$					
	1	28,5	$1,07 \times 10^{-13}$	2,82	307,0	2,29	307,1
	2	40,0	$2,08 \times 10^{-13}$	2,84	318,5	2,29	319,0
	3	52,0	$3,86 \times 10^{-13}$	2,84	330,0	2,29	331,5
	4	75,0	$1,17 \times 10^{-12}$	2,79	353,0	2,29	355,5

$\delta = t_p e^{-u_p} / Z_m$; I_m = corrente máxima para cada curva; T_m = temperatura correspondente à I_m para cada curva; δ^* obtido das soluções de (35); T_m^* obtido a partir de $\frac{1}{T_m^*} = \frac{1}{T_p} + \frac{K}{E} \ln \left(\frac{KT_p^2 \delta^*}{8Et_p} \right)$; os parâmetros característicos das curvas, quando não especificados na terceira coluna; são: $B = 1,5 \times 10^{-3} A \cdot seg^n$, $E = 1,3 \text{ eV}$, $t_p = 1.200 \text{ seg.}$, $\beta = 2^{\circ}C/min$, $T_p = 52^{\circ}C$, $n = 0,6$ e $T_0 = 200^{\circ}K$.

FIG. 5 - Curvas teóricas de TSD, expressão (30), tendo n como parâmetro variável.

$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$; $E = 1,3 \text{ eV}$; $t_p = 1.200 \text{ seg}$; $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; $T_p = 52^\circ\text{C}$; $T_0 = 200^\circ\text{K}$; $n = 0,4$ (curva 1); $n = 0,5$ (curva 2); $n = 0,6$ (curva 3); $n = 0,7$ (curva 4).

FIG. 6 - Curvas teóricas de TSD, expressão (30), tendo como parâmetro variável a energia de ativação, E:

$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Aseg}^n$; $t_p = 1.200 \text{ seg}$; $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; $T_p = 52^\circ\text{C}$; $n = 0,6$;
 $T_0 = 200^\circ\text{K}$; $E = 1,0 \text{ eV}$ (curva 1); $E = 1,1 \text{ eV}$ (curva 2); $E = 1,2 \text{ eV}$ (curva 3); $E = 1,3 \text{ eV}$ (curva 4); $E = 1,4 \text{ eV}$ (curva 5); $E = 1,5 \text{ eV}$ (curva 6).

FIG. 7 - Curvas teóricas de TSD, expressão (30), tendo como parâmetro variável a taxa de aquecimento, β :

$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$; $E = 1,3 \text{ eV}$; $t_p = 1.200 \text{ seg}$; $T_p = 52^\circ\text{C}$; $n = 0,6$; $T_0 = 200^\circ\text{K}$;
 $\beta = 6^\circ\text{C/min}$ (curva 1); $\beta = 3^\circ\text{C/min}$ (curva 2); $\beta = 2^\circ\text{C/min}$ (curva 3); $\beta = 1^\circ\text{C/min}$ (curva 4).

FIG. 8 - Curvas teóricas de TSD, expressão 30, tendo como parâmetro variável o tempo de polarização, t_p :

$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$; $E = 1,3 \text{ eV}$, $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; $T_p = 52^\circ\text{C}$; $n = 0,6$;
 $T_0 = 200^\circ\text{K}$, $t_p = 600 \text{ seg}$ (curva 1); $t_p = 1200 \text{ seg}$ (curva 2); $t_p = 2.000 \text{ seg}$ (curva 3); $t_p = 3000 \text{ seg}$ (curva 4).

FIG. 9 - Curvas teóricas de TSD, expressão 30, tendo como parâmetro variável a temperatura de polarização, T_p :

$B = 1,5 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$; $E = 1,3 \text{ eV}$; $t_p = 1200 \text{ seg}$; $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; $n = 0,6$;
 $T_0 = 200^\circ\text{K}$; $T_p = 28,5^\circ\text{C}$ (curva 1), $T_p = 40^\circ\text{C}$ (curva 2); $T_p = 52^\circ\text{C}$ (curva 3); $T_p = 75^\circ\text{C}$ (curva 4).

1.4,5- Adaptação do tratamento de Bucci e Fiesch ao caso da distribuição

De (27), a polarização remanescente, à uma temperatura T , num material que está em regime TSD, é dada pela integral:

$$P = \int_0^{\infty} B \frac{\omega_0 (n-2)}{\gamma(n)} [1 - e^{-\omega_0 (e^{-u_p}) t_p}] e^{-\omega_0 z} d\omega_0$$

Para tempos finitos de polarização, t_p , a integral acima é convergente. Integrando por partes temos:

$$P = \frac{B}{(1-n)} [(t_p e^{-u_p} + z)^{(1-n)} - z^{(1-n)}] \quad (38)$$

De (38) e (30), na subida inicial, para $z \ll t_p e^{-u_p}$, temos:

$$P/J = \frac{(t_p e^{-u_p})^{(1-n)}}{(1-n)} z^n e^u$$

Em primeira aproximação, para $T_0 \approx 0$ e $E \gg KT$,

$$z \approx \frac{KT^2}{\beta E} e^{-E/KT}, \quad \text{então}$$

$$P/J \approx \frac{(t_p e^{-u_p})^{(1-n)}}{(1-n)} \frac{KT^2}{\beta E} e^{(1-n)E/KT} \quad (39)$$

Nessas condições, um gráfico de $\ln(P/J) \times (1/KT)$ deve se aproximar de uma reta, com coeficiente angular valendo $(1-n)E$.

Da expressão (30) podemos ver também que um gráfico de $\ln(J) \times 1/KT$, na região da subida inicial, se aproxima de uma reta com coeficiente angular $(n-1)E$.

A seguir vamos apresentar um exemplo para situar a região de validade dessas aproximações.

Na Figura 10 temos uma curva teórica de TSD, construída a partir da expressão(30), com os seguintes parâmetros:

$$\begin{array}{ll} B = 1,44 \times 10^{-3} \text{ A.seg}^n & \beta = 2^\circ\text{C/min} \\ E = 1,31 \text{ eV} & T_p = 53^\circ\text{C} \\ n = 0,6 & t_p = 1.500 \text{ seg.} \\ & T_0 = 240^\circ\text{K} \end{array}$$

A Fig.11 apresenta os respectivos gráficos $\ln(J) \times 1/T$ e $\ln(P/J) \times 1/T$. Na região da subida inicial, até perto da temperatura de meia largura do pico, esses gráficos constituem retas cuja inclinação fornece o valor 0,54 para $(1-n)E$, bastante próximo do esperado.

1.4.6-Limitações no intervalo da distribuição

Até o momento temos considerado um intervalo infinito de frequências naturais; teoricamente porém, num sólidos de Debye, frequências naturais acima de 10^{14} seg^{-1} não tem significado físico(3,11,12). Torna-se interessante então analisar o comportamento da corrente de despolarização, impondo um limite superior para o intervalo da distribuição. Por outro lado é instrutivo também analisar o caso de um limite inferior, o qual é possível de ocorrer. Vamos estudar três casos; no primeiro supor a existência de um limite superior, ω_s , e um tempo de polarização pequeno, tal que todos os componentes do processo estão longe da polarização de equilíbrio; no segundo caso, um limite inferior, ω_i , e um tempo de polarização suficiente para que todas as componentes atinjam valores próximos da polarização de equilíbrio; e no terceiro

FIG. 10 - Curva teórica de TSD, expressão 30; $B = 1,44 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$;
 $E = 1,31 \text{ eV}$; $n = 0,6$; $t_p = 1.500 \text{ seg}$; $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; $T_p =$
 53°C ; $T_0 = 240^\circ\text{K}$.

FIG. 11 - $\ln(P/J) \times 1/T$ e $\ln(I) \times 1/T$ para a região da subida inicial da curva teórica de TSD apresentada na Fig.10; $E=1,31 \text{ eV}$, $n=0,6$. O valor $(1-n)E \approx 0,54$ foi inferido destas retas.

caso, vamos assumir a existência dos dois limites e o sistema próximo do valor de equilíbrio para todas as componentes.

$$1^o \text{ caso: } 0 \leq \omega_0 \leq \omega_s, \quad t_p e^{-u_p} \ll 1/\omega_s$$

Nessas condições, qualquer componente da polarização $p(\omega_0)d\omega_0$, está longe de seu valor de equilíbrio, $\alpha(\omega_0)d\omega_0$; assim, na expressão (28) para a corrente de TSD:

$$[1 - e^{-\omega_0 t_p} e^{-u_p}] \approx \omega_0 t_p e^{-u_p}$$

portanto:

$$J_{\text{TSD}} \approx \frac{B}{\gamma(n)} t_p e^{-u_p} e^{-u} \int_0^{\omega_s} \omega_0^n e^{-\omega_0 Z} d\omega_0 \quad (40)$$

$$\text{Sendo } Z = \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta} e^{-E/KT'} dT',$$

devemos notar que dT'/β é o intervalo de tempo em que a amostra permaneceu despolarizando à uma temperatura T' ; assim, $\omega_0 Z$ tem o significado de um fator de decaimento efetivo, " $t/\tau(\omega_0)$ ", de maneira que na região onde $\omega_0 Z \ll 1$, a polarização do material ainda se encontra à níveis próximos do valor inicial.

A integral em (40) é uma função gama incompleta⁽¹³⁾ cuja expansão em série é expressa por:

$$\int_0^y x^{n-1} e^{-x} dx = \frac{y^n}{n} e^{-y} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{y^i}{(2n+2)(2n+4) \dots (2n+2i)} \right\} \quad (41)$$

$$y \ll 1$$

Na região da subida inicial, onde $\omega_s Z \ll 1$, tomando somente o primeiro termo de (41) para a integral em (40) temos:

$$J_{TSD} \approx \frac{B t_p e^{-u_p} \omega_s^{n+1}}{(n+1) \gamma(n)} e^{-u} e^{-\omega_s Z} \quad (42)$$

Para a polarização P, temos:

$$P \approx \frac{B}{\gamma(n)} t_p e^{-u_p} \int_0^{\omega_s} \omega_0^{n-1} e^{-\omega_0 Z} d\omega_0$$

assumindo as mesmas condições e utilizando o mesmo procedimento temos:

$$P \approx \frac{B t_p e^{-u_p} \omega_s^n e^{-\omega_s Z}}{\gamma(n+1)} \quad (43)$$

e então:

$$P/J \approx \omega_s^{-1} e^u \frac{(n+1)}{n} \quad (44)$$

Para a despolarização isotérmica, considerando novamente $t_p e^{-u_p} \ll 1/\omega_s$, temos:

$$J_{IDC} = \frac{B e^{-u}}{\gamma(n)} e^{-u} t_p \int_0^{\omega_s} \omega_0^n e^{-\omega_0 t} e^{-u} d\omega_0 \quad (45)$$

Tomando novamente apenas o primeiro termo da expressão (41), para $t \ll \frac{e^u}{\omega_s}$, temos:

$$J_{IDC} \approx \frac{B e^{-2u} t_p}{(n+1) \gamma(n)} \omega_s^{(n+1)} e^{-\omega_s t} e^{-u} \quad (46)$$

Neste primeiro caso, podemos observar que para temperaturas baixas ou tempos pequenos de despolarização, o processo de relaxação é governado por um tempo de relaxação singular, $\tau(\omega_s)$.

$$2^\circ \text{ caso: } \omega_i \leq \omega_0 \leq \infty \quad ; \quad t_p e^{-u_p} \gg 1/\omega_i$$

Nestas condições, todas as componentes da polarização, $p(\omega_0)d\omega_0$, estão próximas de seu valor de equilíbrio, $\alpha(\omega_0)d\omega_0$; dessa maneira podemos aproximar a expressão (28), com $t_p \rightarrow \infty$, da corrente de TSD, para:

$$J_{\text{TSD}} \approx \frac{B e^{-u}}{\gamma(n)} \int_{\omega_i}^{\infty} \omega_0^{n-1} e^{-\omega_0 Z} d\omega_0 \quad (47)$$

A integral em (47) é a complementar da função gama incompleta, e sua expansão assintótica⁽¹³⁾ é dada por:

$$\int_Y^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \approx Y^{n-1} e^{-Y} \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\gamma(1-n+i)}{\gamma(1-n)} \frac{1}{Y^i} \quad (48)$$

A altas temperaturas, na descida do pico de TSD, onde $\omega_0 Z \gg 1$, tomando somente o primeiro termo da expansão (48) para a integral em (47), a corrente será expressa por:

$$J_{\text{TSD}} \approx \frac{B \omega_i^{(n-1)}}{\gamma(n)} e^{-u} \frac{e^{-\omega_i Z}}{Z} \quad (49)$$

Para a polarização temos:

$$P \approx \frac{B}{\gamma(n)} \int_{\omega_i}^{\infty} \omega_0^{n-2} e^{-\omega_0 Z} d\omega_0 \quad (50)$$

procedendo da mesma forma e assumindo as mesmas condições conside

radas no cálculo da corrente, temos:

$$P \approx \frac{B}{\gamma(n)} \frac{\omega_i^{n-2}}{Z} e^{-\omega_i Z} \quad (51)$$

e assim,

$$P/J \approx \frac{e^{+u}}{\omega_i} \quad (52)$$

Na despolarização isotérmica, ainda na condição de $t_p e^{-u_p} \gg 1/\omega_i$, temos:

$$J_{IDC} \approx \frac{B}{\gamma(n)} e^{-u} \int_{\omega_i}^{\infty} \omega_0^{n-1} e^{-\omega_0 Z} e^{-u} d\omega_0 \quad (53)$$

Considerando mais uma vez, apenas o primeiro termo da expansão (48), para $t \gg \frac{e^u}{\omega_i}$, temos:

$$J_{IDC} \approx \frac{B}{\gamma(n)} \omega_i^{n-1} \frac{e^{-\omega_i t} e^{-u}}{t} \quad (54)$$

Para as condições consideradas neste caso, podemos observar que na região final da despolarização, o comportamento da corrente é determinado pelo tempo de relaxação correspondente ao limite inferior do intervalo de frequências naturais, $\tau(\omega_i)$.

3º Caso: $\omega_i \leq \omega_0 \leq \omega_s$, $t_p e^{-u_p} \gg 1/\omega_i$

Analogamente ao segundo caso, a corrente de TSD pode ser aproximada para:

$$J_{TSD} \approx \frac{B e^{-u}}{\gamma(n)} \int_{\omega_i}^{\omega_s} \omega_0^{n-1} e^{-\omega_0 Z} d\omega_0 \quad (55)$$

Na região da subida inicial, onde $\omega_s Z \ll 1$, tomando somente o primeiro termo da expansão em série da função gama incompleta, expressão (41), temos:

$$J_{\text{TSD}} \approx \frac{B e^{-u}}{\gamma(n+1)} [\omega_s^n e^{-\omega_s Z} - \omega_i^n e^{-\omega_i Z}]$$

Se $\omega_i \ll \omega_s$, e $\omega_s Z \ll 1$, em primeira aproximação podemos considerar:

$$J_{\text{TSD}} \approx \frac{B e^{-u}}{\gamma(n+1)} \omega_s^n \quad (56)$$

Para a polarização, sob as mesmas condições, temos:

$$P \approx \frac{B}{\gamma(n)} \int_{\omega_i}^{\omega_s} \omega_o^{n-2} d\omega_o \approx \frac{B}{(n-1)\gamma(n)} [\omega_s^{(n-1)} - \omega_i^{(n-1)}]$$

ou ainda, se $\omega_i \ll \omega_s$, podemos simplificar para:

$$P \approx \frac{B \omega_i^{n-1}}{(1-n)\gamma(n)} \quad (57)$$

e finalmente:

$$P/J \approx \frac{n}{(1-n)} \frac{\omega_i^{(n-1)}}{\omega_s^n} e^u \quad (58)$$

Na região da descida do pico, onde $\omega_i Z \gg 1$, podemos verificar facilmente que o comportamento de J_{TSD} , P e P/J , se reduz aos resultados obtidos no segundo caso, expressões (49), (51) e (52) respectivamente.

O comportamento de IDC, nas condições de $t_p e^{-u_p} \gg 1/\omega_i$ é expresso por:

$$J_{\text{IDC}} \approx \frac{B}{\gamma(n)} e^{-u} \int_{\omega_i}^{\omega_s} \omega_o^{(n-1)} e^{-\omega_o t} d\omega_o \quad (59)$$

No início da despolarização, para $t \ll \frac{e^u}{\omega_s}$, tomando apenas o primeiro termo na expansão em série da função gama incompleta, expressão (41), temos:

$$J_{IDC} \approx \frac{Be^{-u}}{\gamma(n+1)} [\omega_s^n e^{-\omega_s e^{-u} t} - \omega_i^n e^{-\omega_i e^{-u} t}]$$

Se $\omega_s \gg \omega_i$ e $t \ll \frac{e^u}{\omega_s}$ podemos ainda aproximar J_{IDC} para:

$$J_{IDC} \approx \frac{B\omega_s^n e^{-u}}{\gamma(n+1)} e^{-\omega_s e^{-u} t} \quad (60)$$

Para $t \gg \frac{e^u}{\omega_i}$, considerando $\omega_s \gg \omega_i$, o resultado será semelhante ao do segundo caso, expressão (54).

Observando o resultado dos três casos, podemos notar que as extremidades dos picos de TSD, se comportam analogamente ao caso de um processo singular de Debye, governadas pelos respectivos limites do intervalo da distribuição. A adaptação do tratamento de Bucci e Fiesch⁽⁴⁾ confirma esse comportamento. Na despolarização isotérmica, o início e o fim deve apresentar essas mesmas características.

1.5- Corrente de Condução em Função da Temperatura

A condutividade em semicondutores orgânicos⁽¹⁴⁾, geralmente é dada pelas expressões:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2KT} \quad (61)$$

para a condutividade intrínseca, onde E_g é a energia entre a banda de valência e a banda de condução.

Para a condutividade devido à impurezas, geralmente encontra-se:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E'/KT} \quad (62)$$

onde E' é a energia de ativação aparente do processo, e está relacionada com a energia de ionização dos estados originados pelos defeitos.

Em materiais que apresentam condução por pulos, a condutividade é descrita por uma expressão tipo (62), com E' sendo a barreira que o portador deve superar num deslocamento.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- Sistema de Medidas

Para a realização de medidas de corrente em dielétricos de alta resistividade é necessário o uso de blindagem do capacitor que contém a amostra, a fim de evitar interferências devidas às induções externas. Ademais, quando essas medidas são realizadas à temperaturas abaixo de 0°C , é necessário um ambiente seco ao redor da amostra, para que seja evitada a condensação de água sobre a mesma, ocasionando correntes de fuga e sinais ou outros como da polarização da própria água, mascarando a resposta do material em estudo.

Sendo assim, conforme o esquema da Fig.12, o nosso sistema de medidas para TSD e IDC envolve os seguintes componentes:

1 - Criostato de metal para blindagem e alojamento da amostra em ambiente apropriado para as medidas.

2 - Fonte de Tensão para polarização da amostra (High Voltage Supply - model 246 - "Keithley Instruments").

Especificações: Saída de 0 a 3.100 Volts, corrente máxima de 10 mA.

3 - Amperímetro para medidas de corrente (Vibrating Reed Electrometer - Model 401 - "Cary Instruments")

Especificações: intervalo de medição de 10^{-7} a 10^{-15}A ; Impedância do medidor maior que $10^{16}\Omega$; tempo de resposta de 10 seg. para resistência de medida de $10^{10}\Omega$.

4 - Termopar de Cromel-Alumel para medição da temperatura da amostra.

5 - Registrador de 2 penas (E.C.B., modelo RB103) para registros de IxT.

FIG. 12 - Esquema do sistema de medidas

- 1- Crioestato
- 2- Fonte de tensão
- 3- Eletrômetro
- 4- Termopar (referência)
- 5- Registrador
- 6- Sistema de climatização da amostra:
 - 6.1- Bomba de vácuo
 - 6.2- Recipiente com Nitrogênio
 - 6.3- Armadilha de retenção de água
- V₁, V₂, V₃ - Válvulas
- 7- Sistema de aquecimento ou resfriamento da amostra
 - 7.1- Varivolt
 - 7.2- Recipiente com Nitrogênio
- R₁- Resistência para aquecimento da amostra
- R₂- Resistência para vaporização do Nitrogênio

6 - Sistema de climatização da amostra, composto de uma bomba de vácuo (Leybold-Heraeus, D4A), um medidor de baixo vácuo, um recipiente de nitrogênio líquido e uma armadilha para retenção da umidade do nitrogênio. Este sistema é utilizado para fazer uma troca de ambiente no criostato (ar úmido x nitrogênio seco), uma vez que as medidas não podem ser feitas no vácuo devido à fácil sublimação da amostra.

7 - Sistema de aquecimento e resfriamento, composto de um transformador de tensão com saída variável (Varivolt) e uma resistência (R_1 - 30W) fixada na ponta térmica do criostato para aquecimento da amostra; ou um recipiente de nitrogênio líquido, o qual é vaporizado pela resistência R_2 e injetado sob pressão na ponta térmica, para o resfriamento da amostra.

2.2- Criostato

Como já citamos anteriormente, o criostato tem a função de abrigar a amostra em um ambiente apropriado para a realização das medidas, e é construído de tal forma que permite variar a temperatura da amostra, sem causar grandes modificações de outra natureza no ambiente de medidas durante a realização do experimento.

A Fig. 13 mostra uma vista superior do criostato, o qual é constituído de um recipiente cilíndrico de latão com 12cm de diâmetro e 11 cm de altura, cuja tampa aloja a ponta térmica para o aquecimento ou resfriamento da amostra; dois conectores tipo "UHF", com isolamento de teflon, para conexão dos eletrodos da amostra com a fonte de tensão e com o eletrômetro; uma entrada para o termopar e um medidor de baixo vácuo.

FIG. 13 - Vista superior do criostato

O criostato possui conexões com válvulas, V_1 e V_2 , em paralelo para uma bomba de vácuo e para um tubo de nitrogênio, via armadilha de retenção de água, para permitir a troca de atmosfera de seu interior. Possui também uma válvula, V_3 , para recarga.

O criostato ainda possui duas janelas de quartzo, J_1 e J_2 , uma frontal e outra lateral à amostra, para observação ou eventuais medidas com iluminação.

A entrada do termopar, bem como os conectores "UHF", janelas e tampa são vedados por oring's, para permitir a evacuação e troca da atmosfera no interior do criostato.

A Fig. 14 mostra uma vista frontal do criostato fechado, onde podemos observar a localização da ponta térmica, que consis

FIG. 14 - Vista frontal do interior do criostato

te de um semi-cilindro de cobre, internamente ôco, fixado num tubo de aço "inox" de parede fina, com 1" de diâmetro e 10 cm de comprimento, soldado na tampa do criostato. O detalhe ao lado da Fig.14 mostra que a ponta térmica possui ainda uma "tampa" metálica, que tem por fim homogeneizar melhor a transmissão de calor.

Os conectores "UHF" foram distanciados da ponta térmica, através de tubos de aço "inox", a fim de evitar que fossem expostos à variações de temperatura. Antes de tomar essa providência, havíamos observado, em medidas de TSD, um pico em torno da temperatura ambiente, o qual constatamos ser devido ao teflon utilizado como isolamento nos conectores. Esse pico, já observado anteriormente por Bucci e Fieschi⁽⁴⁾, aparece durante o aquecimento ou resfriamento de amostras de teflon, mesmo sem uma prévia polarização. Mais recentemente esse fenômeno foi estudado por Sworakowski, M.Figueiredo, Ferreira e Campos⁽¹⁵⁾, que atribuem o pico a piroeletricidade associada a rotação de dipolos, pertencentes à impurezas, durante uma transição de fase.

A Fig.15 mostra a ponta térmica em perspectiva, onde podemos observar a localização da amostra.

O suporte da amostra é constituído de uma lâmina de latão e uma presilha, ambas suspensas em hastes de latão soldados diretamente no pino central dos conectores "UHF". Desta forma os eletrodos da amostra não ficam em contato físico com a ponta térmica, evitando-se o uso de isolantes no local.

Sobre a lâmina de latão colocamos uma amostra auxiliar sobre a qual é fixado o termopar. Esse procedimento permite inferir com maior precisão a temperatura da amostra.

FIG. 15 - Ponta térmica

2,3- Sistema de Climatização da Amostra

O que chamamos aqui de climatização da amostra é especificamente a troca da atmosfera ambiente do criostato, ar úmido, por um gás seco; no nosso caso Nitrogênio.

Esse sistema, Fig.15, consiste de uma bomba de vácuo, um reservatório de nitrogênio líquido, uma armadilha de retenção de água e funciona da seguinte maneira:

FIG. 16 - Sistema de Climatização da Amostra.

- 1 - Uma vez a amostra fixada em seu suporte e o criostato, hermeticamente fechado, com as válvulas V_2 e V_3 fechadas e V_1 aberta, é feito vácuo no criostato até cerca de uma pressão de 10^{-3} Torr.

2 - Fecha-se então V_1 e abre-se V_2 injetando Nitrogênio no interior do criostato.

3 - Fecha-se V_2 , abre-se V_1 e repete-se a operação quatro ou cinco vezes, fechando-se então todas as válvulas.

Cada troca leva cerca de 1 minuto, contando-se desde o início da evacuação até a injeção do gás, de maneira que a amostra fica pouco tempo no vácuo e sua sublimação é desprezível.

2.4- Sistema de aquecimento e resfriamento da amostra

FIG. 17 - Sistema de Aquecimento e Resfriamento.

O sistema de aquecimento consiste de uma resistência (30W) fixada na ponta térmica e conectada a um transformador de voltagem com saída variável (Varivolt) de 0 a 220V .

O sistema de resfriamento é constituído de um recipiente fechado contendo nitrogênio líquido, no qual é inserido um tubo perfurado com uma resistência na extremidade inferior que é ligada a um Varivolt.

A função relevante dessa resistência não é aquecer o nitrogênio, mas sim vaporizá-lo de maneira a aumentar a pressão de vapor no recipiente e assim injetar o nitrogênio ainda frio na ponta térmica. Dessa maneira, como pode ser observado na Fig.16, o vapor de nitrogênio circula na ponta térmica resfriando a amostra.

A taxa de aquecimento ou resfriamento é regulada pela tensão de saída do Varivolt.

2.5- Preparação das Amostras

Os monocristais de metanitroanilina foram gentilmente cedidos pelo Dr. Juliusz Sworakowski, do Institute of Organic and Physical Chemistry, Technical University of Wroclaw, Poland, onde foram crescidos pelo método de fusão (Bridgman-Stockbarger) (16) .

As amostras foram clivadas paralelamente ao plano a-c (plano de clivagem), sendo então as medidas feitas ao longo do eixo b.

As dimensões das amostras giram em torno de $0,25 \text{ cm}^2$ de área e $0,5 \text{ mm}$ de espessura.

Na maioria das medidas foram utilizados eletrôdos de prata, os quais foram feitos com lâminas de latão pintadas com tinta de prata e deixadas secar completamente. A tinta de prata não foi aplicada diretamente na superfície da amostra, pois observou-se que o solvente reage com a metanitroanilina causando alterações no espectro de TSD.

Por outro lado, o espectro de TSD mostrou-se invariável quanto ao tipo de metal utilizado para contatos: ouro, latão, cobre, prata e mylar (bloqueante).

Os eletrodos foram feitos com área menor que a superfície da amostra, de maneira a deixar uma borda em sua superfície de cerca de 1 mm sem contato, a fim de diminuir as possibilidades de fuga pela superfície.

2.6- Métodos de Medida

Tanto para as medidas de TSD quanto para as de IDC foi empregado o mesmo sistema, o qual pode ser utilizado de duas maneiras: com a amostra fixada entre os eletrodos suspensos nos pinos centrais dos conectores "UHF", modo 1 (Fig.18.a), ou com a amostra fixada diretamente na ponta térmica, modo 2 (Fig.18-b).

O modo 1, sob o ponto de vista elétrico é o mais conveniente, uma vez que as capacitâncias parasitas devido aos cabos e conectores não influenciam nas medidas, pois formam um circuito fechado através da fonte de tensão. Esse circuito foi utilizado nas medidas de IDC e na maioria das medidas de TSD.

O único inconveniente que apresenta é um limite na capacidade de resfriamento da amostra (temperatura mínima atingida em torno de -50°C) uma vez que esta não fica em contato físico com a ponta térmica, sendo resfriada por convecção através da massa gasosa entre ela e a ponta térmica.

O modo 2 foi utilizado em medidas de TSD para estender o intervalo de temperatura medido no levantamento do espectro de corrente termoestimulada da amostra, uma vez que neste modo a amostra fica diretamente em contato com a ponta térmica, sendo possível resfriá-la até temperaturas próximas à do nitrogênio líquido.

FIG. 18-a: MODO 1

FIG. 18-b: MODO 2

CIRCUITO 1

CIRCUITO 2

Ca = CAPACITOR DA AMOSTRA
Cc = CAPACITÂNCIAS DEVIDO AOS CABOS
E CONECTORES

FIG. 18 - Modos de medida e respectivos circuitos.

O inconveniente desse circuito é justamente o fato das capacitâncias parasitas, C_c , ficarem em paralelo com o capacitor da amostra, C_a . O efeito que C_c produz é uma relaxação isotérmica lenta, da ordem de 10^{-15} A, devido à despolarização do teflon do conector UHF, que se superpõe ao espectro de TSD da amostra. Esse efeito pode ser minimizado, deixando-se o conector despolarizar durante algum tempo à baixa temperatura, de maneira que possa ser descontado nas medidas, permitindo a identificação do espectro de TSD

devido a amostra.

2.7- Procedimento Nas Medidas de TSD

O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- 1 - Uma vez a amostra colocada em seu suporte, o criostato é hermeticamente fechado e procede-se à troca de atmosfera em seu interior, como descrita na secção 2.3.
- 2 - A amostra é então aquecida à temperatura de polarização T_p , na qual é polarizada com tensão V_p , durante um tempo t_p , medindo-se a corrente de polarização isotérmica (Fig. 19).
- 3 - Procede-se ao resfriamento da amostra, com a tensão V_p aplicada, até à uma temperatura T_0 numa taxa de cerca de $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- 4 - À temperatura T_0 a amostra é colocada em curto circuito com o eletrômetro e reaquecida numa taxa $\beta \approx 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, medindo-se a corrente de TSD.

Nas medidas usuais com o circuito 1, $T_p \approx 52^{\circ}\text{C}$ e 4°C e $T_0 \approx -50^{\circ}\text{C}$.

Nas medidas de levantamento do espectro de TSD, com o circuito 2, $T_p \approx 90^{\circ}\text{C}$ e $T_0 \approx -180^{\circ}\text{C}$.

Nas medidas de polarização termoestimulada, foi utilizado o circuito elétrico de modo 1 (Fig. 18.a, secção 2.6) e o procedimento foi o seguinte: Primeiramente a amostra é resfriada à uma temperatura T_0 , quando é iniciado o aquecimento e aplicado o campo elétrico. A amostra é então aquecida até uma temperatura final T_f , medindo-se simultaneamente a corrente de polarização. Novamente a amostra é resfriada até a temperatura T_0 e o ciclo é repeti

FIG. 19 - Medida de TSD

do mais duas vezes. A corrente de condução é a medida durante o 2º ou 3º aquecimento, no intervalo de temperatura onde as duas coincidem. A corrente devido a polarização é aquela medida durante o primeiro aquecimento, menos a corrente de condução.

2.8- Procedimento Nas Medidas de IDC

Foi utilizado o procedimento usual, Fig.20, pelo qual a amostra é aquecida até a temperatura de polarização T_p , estável, e então polarizada durante um tempo t_p , medindo-se a corrente de polarização. Posteriormente, é despolarizada medindo-se a corrente de despolarização.

FIG. 20 - Medida de IDC (t_p = tempo de polarização, T_p = temperatura de polarização, I_c = corrente de condução).

Essas medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seco e o tempo de resposta do eletrômetro foi de 10 seg.

2.9- Medidas Suplementares

Nas medidas específicas da corrente de condução, a amostra é polarizada a uma temperatura relativamente alta, T_p , constante, até que a corrente atinja um valor estacionário; então é resfriada a uma temperatura T_0 e posteriormente aquecida, medindo-se simultaneamente a corrente de condução.

As medidas de absorção ótica foram realizadas num espectro-fotômetro Cary-17, no intervalo de 300 a 650 nm.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO

Apresentamos aqui os resultados obtidos nas medidas de corrente em metanitroanilina respectivamente durante o decaimento isotérmico da polarização, o decaimento termoestimulado, e finalmente devido ao processo de condução.

Convém lembrar que as medidas foram realizadas ao longo do eixo cristalino $b^{(1)}$, numa atmosfera de nitrogênio, possuindo as amostras espessuras em torno de 0,5mm e os seus eletrodos áreas em torno de $0,25 \text{ cm}^2$, constituídos de prata, latão ou ouro, sendo que os resultados se mostraram invariantes para esses três tipos de contatos.

3.1- Corrente Devido a Despolarização Isotérmica (IDC)

A Fig. 21 apresenta o gráfico de $\ln(I) \times \ln(t)$ para uma medida de IDC à 23°C (temperatura ambiente) feita sobre uma amostra de 0,57mm de espessura entre eletrodos de latão com $0,2 \text{ cm}^2$ de superfície, polarizada durante 2:00 hs com um campo $F \approx 8,77 \times 10^3 \text{ V/cm}$.

Podemos observar um decaimento tipo t^{-n} , com $n \approx 0,62$, para tempos curtos em relação ao tempo de polarização, e uma queda mais abrupta para tempos da ordem do tempo de polarização, devido ao princípio de superposição.

De (20) em (21), com $\alpha(\omega)$ dado por (25), a corrente de despolarização para tempos finitos, t_p , de polarização é dada por $I(t) = K(T) [t^{-n} - (t+t_p)^{-n}]$. Sendo assim, o n calculado através do início do decaimento, no nosso caso $n \approx 0,62$, pode ter um valor maior que o verdadeiro.

Podemos otimizar o valor de n obtido através dos pontos

experimentais somando-se a esses pontos o termo $K(T) [t+t_p]^{-n}$ até encontrarmos uma dependência tipo t^{-n} , à qual aplicado o princípio de superposição nos forneça resultados coincidentes com os pontos experimentais. Isso pode ser feito graficamente através da curva $\ln(I) \times \ln(t)$ da seguinte maneira:

Prolonga-se a reta obtida através dos pontos experimentais para $t \ll t_p$, até $t > t_p$.

Soma-se aos pontos experimentais $I(t)$ o valor encontrado de $I(t+t_p)$ sobre a reta extrapolada.

Traça-se uma nova reta através dos novos pontos encontrados, $I^{(1)} = I(t) + I(t+t_p)$. Repete-se o processo novamente obtendo $I^{(2)} = I(t) + I(t+t_p)$, e assim sucessivamente até que $I^j = I^{j-1}$. Assim $I^{(j)}$ deve corresponder à corrente para um tempo, t_p , de polarização infinito.

Dessa maneira podemos calcular o n característico da distribuição:

$$n = - \frac{d(\ln I^{(j)})}{d(\ln t)}$$

Esse processo aplicado aos pontos experimentais na Fig. 21, gerou $I^{(1)}$, $I^{(2)}$, $I^{(3)}$, donde inferimos o valor de n :

$$n \approx - \frac{d \ln(I^{(3)})}{d \ln(t)} \approx 0,55$$

Note-se que apesar do tempo de polarização ter sido relativamente alto (2 horas), o valor de n obtido através da reta que passa pelos pontos experimentais, na região de $t \ll t_p$, é cerca de 10% maior que o valor otimizado levando-se em conta o Princípio de Superposição.

FIG. 21 - $\ln(I) \times \ln(t)$ para uma medida de IDC e o método gráfico para compensar o princípio de superposição na determinação do parâmetro n .

3.1.1- Cálculo da energia de ativação, E, e da amplitude, B

Considerando $J = k(T)t^{-n}$, com $k(T)$ dado pela expressão (26), para um determinado tempo de despolarização, t_0 , temos que:

$$\ln J = \ln(Bt_0^{-n}) + \frac{(n-1)E}{KT}$$

A expressão acima define uma relação linear de $\ln J$ em função de $1/KT$, a qual nos possibilita calcular os valores de E e B através dos valores de $J(t_0, T_p)$ obtidos de várias medidas de IDC à temperaturas, T_p , diferentes.

A Fig. 22 apresenta gráficos de $\ln I \times \ln t$ para medidas de IDC feitas à temperaturas de 8°C, 23°C, 40°C e 53°C, com a mesma amostra da medida apresentada na Fig. 21, mesmo tipo de contatos e mesmas condições de polarização, com exceção da temperatura. Podemos notar que o n característico da distribuição essencialmente não muda com a temperatura.

A Fig. 23 apresenta o gráfico $\ln I(t_0) \times 1/KT_p$, onde $I(t_0)$ é a respectiva corrente de despolarização à $t_0 = 1 \text{ min}$ em cada medida da Fig. 22, realizada à uma temperatura T_p .

Da expressão teórica de $\ln J$, esses pontos formam uma reta cujo coeficiente angular corresponde a:

$$(n - 1)E$$

e a intersecção a

$$\ln(Bt_0^{-n})$$

A reta que passa através dos pontos da Fig.23 apresen-

FIG. 22 - $\ln I$ x $\ln t$ para medidas de IDC realizadas à temperaturas distintas, para uma mesma voltagem e um mesmo tempo de polarização (2 h.)

FIG. 23 - $\ln I(t_d = 1\text{min}) \times 1/KT_p$ para as medidas de IDC apresentadas na Fig. 22; realizadas às temperaturas, T_p , distintas: 8°C , 23°C , 40°C e 53°C .

ta, calculados por regressão linear, os seguintes valores:

$$(n - 1)E = - 0,5256 \text{ eV}$$

$$\ln B = - 6,7478 \text{ (B em A.seg}^n\text{)}$$

Utilizando $n = 0,55$ temos:

$$E \approx 1,17 \text{ eV}$$

$$B \approx 1,17 \times 10^{-3} \text{ A.seg}^n$$

Considerando as dimensões da amostra e a voltagem aplicada, podemos escrever:

$$B = b \frac{s}{d} V$$

onde s e d são respectivamente a área dos eletrodos e a espessura da amostra.

Assim:

$$b \approx 6,67 \times 10^{-7} \frac{\text{A.seg}^n}{\text{V.cm}}$$

A seguir apresentaremos uma segunda série de medidas de IDC, semelhantes às anteriores, porém utilizando um tempo de polarização relativamente pequeno. Poderemos constatar que levando - se em conta o Princípio de superposição, os resultados anteriores são confirmados.

A Fig. 24 mostra o gráfico de $\ln I$ x $\ln t$ de uma medida de IDC realizada sobre uma amostra proveniente de um segundo cristal, crescido da mesma forma que o utilizado nas medidas anteriores . Os eletrodos foram de prata, com $0,24 \text{ cm}^2$ de área; a espessu -

FIG. 24 - $\ln I \times \ln t$ para uma medida de IDC, sobre uma amostra previamente polarizada a 25°C , durante 2 h. com uma tensão de 500 V.

ra da amostra foi de 0,71 mm. A amostra foi polarizada durante 2h., à 25°C, sob uma tensão de 500 V.

Para tempos de despolarização pequenos, podemos mais uma vez observar o comportamento t^{-n} , com $n \approx 0,63$, em boa concordância com o resultado obtido para a primeira amostra, $n \approx 0,62$, valores esses correspondentes aos pontos experimentais, sem a correção devido ao princípio de superposição.

A Fig.25 apresenta o gráfico de $\ln I(t_0) \times \ln(1/KT_p)$ para medidas de IDC realizadas à temperaturas, T_p , de 8°C, 18°C, 24°C e 34,5°C, sobre a mesma amostra da medida apresentada na Fig. 24. $I(t_0)$ é a corrente correspondente ao tempo de despolarização $t_0 = 1$ min. Desde que o tempo de polarização, $t_p = 13$ min, e a voltagem de polarização, $V_p = 500V$, foram os mesmos para todas as medidas, considerando o princípio de superposição, de (20) em (21) a corrente é expressa por:

$$\ln I(t_0) = \ln \{ B [t_0^{-n} - (t_p + t_0)^{-n}] \} + \frac{(n-1)E}{KT_p}$$

Nestas condições podemos inferir a energia de ativação, sem ser necessário que se polarize a amostra durante muito tempo. Então, da Fig.25 temos:

$$(n-1)E \approx -0,5271$$

Considerando $n = 0,55$, temos:

$$E \approx 1,17 \text{ eV}$$

3.1.2- Dependência de B com a voltagem

A seguir apresentaremos os resultados de uma série de me

FIG. 25 - $\ln I(t_d = 1 \text{ min}) \times 1/KT_p$, para medidas de IDC realizadas a temperaturas distintas, $T_p = 8^\circ\text{C}$, 18°C , 24°C e $34,5^\circ\text{C}$, sobre uma mesma amostra, pr polarizada com o mesmo campo e durante o mesmo tempo (13 min) para todas as medidas.

didadas de IDC realizadas sistematicamente em função da voltagem de polarização, sobre a mesma amostra das medidas da segunda série da secção anterior, apresentadas nas Figs. 24 e 25.

A Fig. 26 mostra o valor da corrente de despolarização à $t_0 = 1$ min. em função da voltagem de polarização, V_p , utilizada em cada medida. O tempo de polarização foi de $t_p \approx 13$ min. e a temperatura de polarização 24°C . Podemos observar uma dependência linear de I com V na região estudada, $0 < V \leq 800$ Volts.

Levando em conta o princípio de superposição temos que:

$$I(t_0) = k(T) [t_0^{-n} - (t_0 + t_p)^{-n}]$$

Considerando

$$k(T) = B e^{(n-1)E/KT}$$

e fazendo:

$$B = b S \frac{V_p}{d} ,$$

onde $S \approx 0,24 \text{ cm}^2$ é a área dos eletrodos, $d \approx 0,71 \text{ mm}$ é a espessura da amostra e V_p a voltagem de polarização; com os dados da Fig. 26 obtemos:

$$b \approx 6,67 \times 10^{-7} \frac{\text{Aseg}^n}{\text{V cm}} ;$$

Valor este que confirma a estimativa feita com os resultados obtidos de medidas realizadas sobre a primeira amostra (Fig. 23).

FIG. 26 - $\ln I(t_d = 1 \text{ min}) \times V_p$ para medidas de IDC realizadas após a amostra ter sido polarizada com 200 V, 400 V, 600 V e 800 V, durante um mesmo tempo (13 min) e a mesma temperatura (24°C).

3.2- Corrente de Despolarização Termoestimulada (TSD)

É instrutivo antecipar que os cristais estudados, quando submetidos à variação de temperatura, apresentaram uma corrente de fundo, provavelmente de origem piroelétrica. Temos observado que essa corrente é fortemente dependente da taxa de variação da temperatura, não apresentando um comportamento bem definido, com variações na forma e amplitude de amostra para amostra, sendo que para uma mesma amostra ainda observou-se variações de medida para medida. Ademais, essa corrente se apresenta, de maneira geral, com a mesma ordem de grandeza daquela devido à despolarização. Essa inconstância na corrente de fundo não nos permitiu determinar com precisão o comportamento da corrente de TSD; contudo procuramos interpretar os resultados, subtraindo a corrente de fundo de maneira compatível com os resultados observados para cada amostra.

É instrutivo antecipar também, que quando as amostras são submetidas a temperaturas elevadas, próximas do ponto de fusão (114°C), ocorrem alterações nos seus espectros de TSD.

3.2.1- Medidas da corrente de TSD em amostras não submetidas a temperaturas elevadas.

As medidas que serão apresentadas nesta seção foram realizadas em amostras para as quais se tomou o cuidado de não elevar a temperatura além de 80°C e não permitir que permanecessem a temperaturas entre 50°C e 80°C durante muito tempo. Ademais, essas medidas foram realizadas em sequência à medidas de IDC, na mesma amostra, através das quais foi verificado o comportamento isotérmico usual. Nestas condições, possivelmente as amostras utilizadas permaneceram inalteradas em relação ao estado origi

nal de crescimento,

A Fig. 27 apresenta resultados de medidas de TSD realizadas sobre a mesma amostra utilizada anteriormente nas medidas de IDC das Figuras 21 a 23. A curva 1 representa a corrente de fundo, obtida durante o aquecimento da amostra sem prévia polarização; a curva 2 representa a corrente de TSD após a amostra ter sido polarizada à $T_p \approx 25^\circ\text{C}$, durante $t_p \approx 1\text{h}$, sob uma tensão $V_p \approx 500\text{ V}$, e a curva 3 a corrente de TSD após 25 min. de polarização à $T_p \approx 51^\circ\text{C}$ com $V_p = 500\text{ V}$. Nas três medidas a amostra foi resfriada adequadamente até $T_0 \approx 242^\circ\text{K}$ e então aquecida em curto com o eletrômetro numa taxa de cerca de $2,1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na Fig. 28 temos a curva 1 representando a diferença entre os sinais das curvas 3 e 1 da Fig.27, ou seja, a corrente de TSD após a amostra ter sido polarizada à $T_p \approx 51^\circ\text{C}$, descontada da corrente de fundo. As curvas 2, 3, 4, 5 e 6 representam resultados teóricos da corrente, expressão (3), com os seguintes parâmetros.

	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 6
$B(\text{A seg}^n)$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$
$E(\text{eV})$	1,17	1,31	1,0	0,9	1,31
n	0,55	0,6	0,6	0,55	0,7
$T_p (^\circ\text{C})$	51°	51°	51°	51°	51°
$t_p(\text{min})$	25	25	25	25	25
$\beta (^\circ\text{C}/\text{min})$	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
$T_0 (^\circ\text{C})$	-31	-31	-31	-31	-31
$Q_{\text{Teor.pol.}}(\text{Coul})$	$4,45 \times 10^{-10}$	$4,3 \times 10^{-10}$	$4,43 \times 10^{-10}$	$4,61 \times 10^{-10}$	$4,26 \times 10^{-10}$

$$Q_{\text{Teor.pol.}} = K(T_p) t_p^{(1-n)} / (1-n)$$

A carga experimental de TSD, inferida à partir da área a

FIG. 27 - Medidas de TSD e da corrente de fundo em uma amostra não submetida a temperaturas elevadas. V_p , T_p e t_p são respectivamente a voltagem, a temperatura e o tempo de polarização.

FIG.28 - Pontos experimentais e curvas teóricas, expressão 30, de TSD: parâmetros expe-

rimentais: $T_p \approx 51^\circ\text{C}$, $t_p = 25 \text{ min}$, $\beta = 2,1^\circ\text{C/min}$, $T_0 \approx -31^\circ\text{C}$

parâmetros teóricos: curva 2 - $E=1,17 \text{ eV}$, $n=0,55$, $B=1,17 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$

curva 3 - $E=1,31 \text{ eV}$, $n=0,6$, $B=1,44 \times 10^{-3} \text{ A seg}^n$

curva 4 - $E=1,0 \text{ eV}$, $n=0,6$, $B=1,6 \times 10^{-5} \text{ A seg}^n$

curva 5 - $E=0,9 \text{ eV}$, $n=0,55$, $B=1,3 \times 10^{-5} \text{ A seg}^n$

curva 6 - $E=1,31 \text{ eV}$, $n=0,7$, $B=2,4 \times 10^{-5} \text{ A seg}^n$

baixo da curva 1 apresenta o valor $Q_{\text{exp}} = 4,6 \times 10^{-10}$ coul.

As curvas 2 e 3 foram construídas com os parâmetros característicos da distribuição, n , E e B , inferidos das medidas de IDC. Convém ressaltar que nas tentativas de ajuste das curvas, variando os parâmetros característicos da distribuição, n e E , deve ser respeitado o vínculo $(n-1)E = \text{constante}$, cujo valor é obtido das curvas experimentais (no nosso caso $(n-1)E \approx 0,5256$ a partir das curvas de IDC). Esse procedimento é necessário para manter a coerência nos valores das cargas, uma vez que $Q_{T_p} = k(T_p) \frac{t_p^{1-n}}{1-n} = (B e^{(1-n)E/KT}) \frac{t_p^{1-n}}{1-n}$. É notório ainda a necessidade de uma correção em B , uma vez que B é calculado a partir da curva $\ln k(T) \times 1/KT$, e na prática, das medidas de IDC, inferimos $k(T)$ a partir do valor da corrente experimental $I(t_0)$ num tempo t_0 , de maneira que $k(T) = I(t_0)t_0^n$, portanto uma alteração em n implica numa alteração em $k(T)$ e consequentemente em B .

As curvas 4, 5 e 6 da Fig. 28 foram construídas com os parâmetros característicos da distribuição inferidos da própria medida de TSD, curva 1, como narraremos a seguir.

Na seção teórica (1-4-5), vimos que nas medidas de TSD, os gráficos $\ln I \times 1/KT$ e $\ln(Q/I) \times 1/KT$, devem constituir uma reta na região da subida inicial, cujo coeficiente angular tem o valor de $(n-1)E$ e $(1-n)E$ respectivamente. A Fig. 29 apresenta tais gráficos para a medida de TSD representada pela curva 1 da Fig. 28. Desses gráficos obtemos, embora com pouca precisão,

$$(1 - n)E \approx 0,4 \text{ eV}$$

O parâmetro $k(T_p)$ foi inferido do gráfico da Fig. 23 a partir do valor de $I(T, t_0) \approx 8,2 \times 10^{-13}$ para $T = T_p \approx 51^\circ\text{C}$ e $t_0 = 60$ seg.

Observados o vínculo $(1-n)E \approx 0,4$ e as correções em

FIG. 29 - $\ln(P/J) \times 1/KT$ e $\ln I \times 1/KT$ para a região da subida inicial da medida de TSD mostrada na curva 1 da Fig. 28.

$k(T_p)$ para cada valor de n , foram determinados os parâmetros utilizados nas curvas 4, 5 e 6 da Fig.28.

Desses resultados podemos notar que embora exista uma compatibilidade entre as cargas, experimental e teórica, as curvas de TSD previstas à partir do comportamento de IDC, não correspondem às experimentais. Devemos ainda fazer duas observações. A primeira se refere à amplitude da corrente de "fundo, relativamente alta nessa amostra, o que não permite determinar com boa precisão a corrente de TSD. Esse fato também torna insólida qualquer tentativa de inspeção da medida realizada após a amostra ter sido polarizada a 25°C , curva 2 na Fig.27, devido a pouca relevância do sinal de TSD em relação ao de fundo. A segunda observação é que embora a curva teórica 6 da Fig. 28 seja razoavelmente compatível com a curva experimental na região da subida inicial, os seus parâmetros característicos, $E = 1,3 \text{ eV}$ e $n = 0,7$, já possuem valores um pouco altos em relação aos obtidos das medidas de IDC. De uma maneira geral, os picos experimentais se apresentam mais estreitos que os previstos teoricamente a partir dos resultados de IDC.

Na Fig.30 podemos observar o comportamento de medidas de TSD realizadas sobre uma terceira amostra, de espessura em torno de $0,386\text{mm}$ entre eletrodos de $0,15 \text{ cm}^2$ de área. As curvas 2 e 4 mostram o comportamento da corrente de "fundo"; a curva 1, o resultado de uma medida de TSD após a amostra ter sido polarizada com $V_p = 500\text{V}$ durante 100 min à $T_p \approx 22^{\circ}\text{C}$; e a curva 3 uma medida após 25 min. de polarização à $T_p \approx 44^{\circ}\text{C}$ com $V_p = 500 \text{ V}$. Em todas as medidas a amostra foi convenientemente resfriada até cerca de 5°C e então colocada em curto-circuito com o eletrômetro e aquecida numa taxa de cerca de $1,67^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As medidas foram realizadas na sequência da numeração das curvas na Fig. 30.

A Fig.31 mostra a corrente de TSD representada na curva

FIG. 30 - Medidas de TSD e da corrente de fundo sobre uma amostra não submetida a temperaturas elevadas: V_p , T_p e t_p são respectivamente a voltagem, a temperatura e o tempo de polarização; β é a taxa de aquecimento. As medidas foram realizadas na sequência da numeração das curvas.

$V_p = 500 \text{ V}$
 $T_p = 44^\circ\text{C}$
 $t_p = 1,500 \text{ seg}$
 espessura da amostra: $S \approx 0,15 \text{ cm}^2$
 Superfície dos eletrodos: $d \approx 0,386 \text{ mm}$
 Taxa de aquecimento: $\beta \approx 1,67^\circ\text{C/min}$
 Carga de polarização (teórica) $Q = 3,34 \times 10^{-10} \text{ coul.}$
 Carga de despolarização experimental) $Q = 3,2 \times 10^{-10} \text{ coul.}$

FIG. 31 - Medida de TSD, curva 3 da Fig.30, descontada da corrente de fundo, curva 2 da Fig.30, em comparação com uma curva teórica construída com os parâmetros da distribuição obtidos das curvas de IDC, ou seja: $E=1,17 \text{ eV}$, $n=0,55$ e $B = b \frac{S}{d} V_p$, com $b = 6,67 \times 10^{-7} \text{ Aseg}^n/\text{Vcm}$.

3 da Fig.30, experimental, descontada da corrente de fundo, curva 2; podemos observar também nessa Figura a curva teórica correspondente, construída a partir dos parâmetros obtidos das curvas de IDC e calculados na secção (3.1.2), ou seja: $n=0,55$, $E=1,17$ eV e $B=b \frac{S}{d}V$, com $b = 6,67 \times 10^{-7} \frac{A \text{seg}^n}{V \text{cm}}$.

Estes últimos resultados dão uma noção mais exata do problema de incompatibilidade entre as curvas experimentais de TSD e as teóricas construídas com os parâmetros determinados pelas medidas isotérmicas.

Em resumo temos observado que as medidas de TSD apresentam picos mais "estreitos" e mais "altos" que os seus correspondentes teóricos, construídos a partir das características determinadas nas medidas de IDC, havendo porém uma boa concordância entre as cargas. Ademais as temperaturas dos máximos de corrente nas medidas de TSD não são tão sensíveis aos parâmetros de polarização, como prediz a relação teórica do máximo, expressão (37), mas sim esses máximos tem ocorrido entre 50°C e 56°C predominantemente.

3.2.2- Amostras submetidas à altas temperaturas

Os resultados apresentados na secção anterior, provêm de medidas realizadas em amostras, com as quais se tomou todo o cuidado possível para que permanecessem em seu estado original de crescimento.

Porém observamos que amostras aquecidas até temperaturas próximas do ponto de fusão (114°C), ou deixadas durante algum tempo (horas) à temperaturas além de 50°C , apresentavam mudanças no espectro de TSD. Embora não tenha havido uma observação sistemática, sob o ponto de vista quantitativo, o espectro típico de TSD dessas amostras submetidas a altas temperaturas está represen

tado na Fig. 32 através dos resultados de duas medidas realizadas sobre uma amostra submetida várias vezes à temperaturas superiores a 50°C , devido a sucessivas medidas de TSD realizadas previamente sobre ela. Para essas medidas foi utilizado o modo 2 de medida, descrito na secção (2.6), para o qual a amostra é apoiada diretamente sobre a ponta térmica; neste caso, entretanto, utilizamos um filme de mylar de $50\mu\text{m}$ de espessura entre a amostra e a ponta térmica a fim de bloquear a injeção de cargas. Na outra superfície da amostra utilizamos um eletrodo de prata com $0,25\text{ cm}^2$ de área, sendo a espessura da amostra em torno de $0,45\text{ mm}$. A curva 1 da Fig. 32 representa a corrente de TSD após a amostra ter sido polarizada com $V_p = +1\text{KV}$, do lado do eletrodo de prata, à 52°C , durante 30 min; e a curva 2, a corrente de TSD após a amostra ter sido polarizada com $V_p = -1\text{KV}$ nas mesmas condições. Além do pico em torno de 50°C podemos observar o surgimento de um outro em torno de 0°C , característico das amostras "superaquecidas". A diferença entre as duas medidas não nos permite descartar a possibilidade de estar ocorrendo injeção de cargas simultaneamente com a polarização interna; porém a ordem de grandeza dos picos é a mesma para ambas as polarizações em relação ao eletrodo bloqueante, o que nos faz supor que os picos são tão associados à polarizações internas.

Vamos voltar um pouco na evolução do "superaquecimento" da amostra e observar o comportamento do pico em torno de 50°C num estágio intermediário, no qual a mesma amostra das medidas da Fig.32, embora já tivesse sido aquecida a temperaturas em torno de 80°C , ainda não apresentava o pico em torno de 0°C bem caracterizado.

A curva 1 da Fig.33 apresenta a corrente de TSD após a amostra ter sido polarizada à 52°C , durante 20 min, com $V_p=500\text{V}$, entre contatos de prata de $0,25\text{ cm}^2$ de área. Podemos observar que

FIG. 32 - Espéctro típico de TSD de uma amostra previamente "superaquecida". Medidas realizadas com um filme de mylar (50μ) entre uma das faces da amostra e o eletrodo correspondente.

FIG.33 - TSD de uma amostra num estágio intermediário de aquecimento e a correspondente curva teórica, segundo o modelo de Debye para uma relaxação singular, com $\tau = \tau_0 e^{E/KT}$, $\tau_0 = 10^{-17}$ seg, $E = 1,17$ eV.

não ocorreu o pico em torno de 0°C , e o pico em torno de 50°C apresenta-se bastante estreito.

Na Fig. 34, o gráfico 1 apresenta $\ln(P/J) \times 1/T$, e o gráfico 2 a corrente, na subida inicial do pico, em função de $1/T$. Esses gráficos constituem retas bem definidas; segundo a interpretação de Bucci e Fieschi⁽⁴⁾ e Garlick e Gibson⁽⁵⁾ respectivamente, veja secção(1-3), se o processo de polarização for descrito pelo modelo de Debye, com um tempo de relaxação singular, o coeficiente angular dessas retas fornece a energia de ativação. Os valores encontrados para a energia de ativação, calculados a partir das retas da Fig. 34, através dos métodos de Bucci, Fieschi e Guidi (BFG), expressão (17), e de Garlick e Gibson (G.G), expressão(16), são os seguintes:

$$E_{\text{(BFG)}} \approx 1,17 \text{ eV}$$

$$E_{\text{(G.G)}} \approx 1,00 \text{ eV}$$

Tomando um ponto sobre a reta 1 da Fig.34 e a energia de ativação calculada pelo método de Bucci, Fieschi e Guidi, através da expressão (17) estimamos o valor de τ_0 e obtivemos:

$$\tau_0 \approx 3,7 \times 10^{-16} \text{ seg.}$$

Utilizando-se como parâmetros ajustáveis E e τ_0 na expressão (13), da corrente de TSD para um processo singular de Debye, construímos a curva 2 da Fig.33, que se ajusta razoavelmente à curva 1, experimental, com os valores $\tau_0 = 10^{-17}$ seg e $E=1,17\text{eV}$.

Com relação às medidas de IDC referentes a essas amostras submetidas a temperaturas elevadas, não houve uma observação sistemática, porém constatou-se que o comportamento t^{-n} perma

FIG. 34 - $\ln P/J \times 1/T$ e $\ln I \times 1/T$, para a medida de TSD apresentada na Fig.33, relativa a uma amostra num estágio intermediário de aquecimento.

nece, com o valor de n aumentando com o tempo efetivo de "superaquecimento" da amostra, atingindo valores superiores à unidade. Assim, a interpretação dos resultados de TSD segundo o modelo de Debye com um tempo singular de relaxação é inconsistente com os resultados das medidas isotérmicas. Ademais, a frequência natural encontrada, $\omega_0 \approx 10^{17}$ seg., apresenta um valor não físico para o modelo de Debye. Por outro lado, a energia de ativação aparente segundo esse modelo apresentou valores próximos dos obtidos através das curvas de IDC para amostras não submetidas a temperaturas elevadas.

A seguir apresentaremos resultados de medidas de TSD em função do tempo, tensão e temperatura de polarização, realizadas sobre a mesma amostra da medida da Fig.33. Devemos notar no entanto que embora as formas do pico em torno de 50°C não se alteraram, os efeitos em torno de 0°C já eram detectados.

A Fig. 35 apresenta medidas de TSD em função do tempo de polarização com tensão de 500 V à 52°C ; os tempos foram de 0, 1, 3, 5, 10 e 20 min, sendo que na medida correspondente a $t_p=0$ min, a tensão foi aplicada quando iniciou-se o resfriamento à temperatura $T_p \approx 52^\circ\text{C}$. Os picos têm seu início à partir de uma corrente diferente de zero, que se deve a superposição da corrente de fundo, da corrente devido aos efeitos em torno de 0°C , e devido a despolarização isotérmica dos conectores de Teflon, uma vez que foi utilizado o modo 2 de medida, veja secção (2.6). Na medida correspondente a $t_p = 3$ min, o sistema foi deixado despolarizar a 5°C durante 5 minutos. Podemos observar que para tempos de polarização superiores a cinco minutos, a polarização se aproximou de um valor de equilíbrio.

A Fig. 36 mostra a corrente de TSD em função da tensão aplicada durante 20 min. a 52°C . Na parte superior direita da Figura temos um gráfico da polarização P em função do campo aplica -

FIG.35 - TSD em função do tempo de polarização, em uma amostra num estágio intermediário de aquecimento

Voltagem de polarização : $V_p = 500 \text{ V}$

Temperatura de polarização : $T_p \approx 52^{\circ}\text{C}$

* Na curva de $t_p = 0 \text{ min}$, a tensão foi aplicada quando iniciou-se o resfriamento para a formação do termoeletreto.

FIG.36 - TSD em função da tensão de polarização (média ponto a ponto de duas medidas com polaridades opostas, para cada valor da tensão) sobre uma amostra num estágio intermediário de aquecimento.

$$T_p \approx 52^\circ\text{C} \quad , \quad t_p \approx 20 \text{ min.}$$

do, F_p ; a carga foi computada através da área abaixo da curva; tendo como limite inferior as retas que passam na base de cada pico, a fim de descontar a corrente devido a despolarização do terminal dos conectores e aquela devido ao pico em torno de 0°C . As curvas de TSD representadas na figura são a média ponto a ponto de medidas realizadas com ambas polaridades para cada valor de tensão aplicada, $\pm 250\text{V}$, $\pm 500\text{V}$, $\pm 750\text{V}$, a fim de descontar a corrente de fundo.

$$\langle I \rangle = [I(V > 0) - I(V < 0)]/2$$

Esses resultados mostram um comportamento linear e nos permite estimar uma susceptibilidade

$$\alpha \approx 1,8 \times 10^{-13} \text{ C/V cm}$$

que é próxima aos valores encontrados nas amostras não "superaquecidas" para o mesmo tempo e temperatura de polarização.

Na Fig. 37 temos resultados de medidas de TSD, sobre a mesma amostra, em função da temperatura de polarização, donde podemos observar que a temperatura de máximo do pico não é tão sensível a temperatura de polarização como prevê a teoria de processos distribuídos em ω_0 .

Finalmente, a Fig. 38 apresenta medidas de TSD em função da tensão, para o pico em torno de 0°C , realizadas sobre uma amostra superaquecida. Para cada medida a amostra foi polarizada a 5°C durante 20 min. e as curvas de TSD representadas na Figura são a média ponto a ponto de medidas realizadas com ambas polaridades para cada valor de tensão aplicada, $\pm 200\text{V}$, $\pm 400\text{V}$, $\pm 600\text{V}$, $\pm 800\text{V}$. Na parte superior direita da mesma Figura temos um gráfico da polarização em função do campo aplicado, mostrando comporta-

FIG.37 - TSD em função da temperatura de polarização, em uma amostra num estágio intermediário de aquecimento. $V_p = 500 \text{ V}$, $t_p = 20 \text{ min}$. A curva indicada com 0 V é a medida da corrente de fundo.

FIG. 38 - Picos de TSD à baixas temperaturas, para medidas realizadas com diferentes tensões de polarização, em uma amostra previamente "superaquecida".

FIG. 39 - $\ln P/J \times 1/T$ e $\ln I \times 1/T$ para o pico de TSD
 à baixas temperaturas em uma amostra superaquecida (medida com $E_p = 1,26 \times 10^4 \text{ V/cm}$ na
 Fig. 38)

mento linear.

A Fig. 39 apresenta o gráfico BFG, $\ln(p/J) \times (1/T)$, para a medida cujo campo de polarização foi $E_p = 1,26 \times 10^4 \text{ V/cm}$, donde estimamos a energia de ativação, $E_{(BFG)} \approx 0,82 \text{ eV}$. Na mesma Figura temos a subida inicial da corrente em função de $1/T$, para a mesma medida, donde estimamos a energia de ativação pelo método de Garlick e Gibson, $E(G.G) \approx 0,68 \text{ eV}$. Esse último valor foi o mais frequentemente encontrado nas medidas realizadas.

3.2.3- Medidas de polarização termoestimulada (TSP)

Essas medidas, realizadas sobre uma amostra ainda não submetida à temperaturas elevadas, consistem na observação da corrente de polarização durante o aquecimento da mesma. Para tanto a amostra foi resfriada até a temperatura de -14°C , onde iniciou-se o seu aquecimento numa taxa constante de $1,8^\circ\text{C/min}$, sob uma tensão aplicada de 200V. A amostra foi então aquecida até 85°C , resfriada novamente à -14°C e mais uma vez aquecida, com o campo elétrico aplicado durante todo o ciclo e a corrente sendo registrada. Na Fig.40 temos os gráficos: $\ln(\Delta_1 I) \times 1/T$ e $\ln(\Delta_2 I) \times 1/T$, onde $\Delta_1 I$ é a diferença entre as correntes registradas durante o primeiro aquecimento e o resfriamento subsequente; e $\Delta_2 I$ é a diferença entre as correntes registradas durante o primeiro e segundo aquecimento. Cabe observar que a corrente registrada durante o primeiro aquecimento envolve as contribuições da polarização e do processo de condução, enquanto que as correntes registradas durante o resfriamento subsequente e o segundo aquecimento, envolvem somente o processo de condução, na região em que se superpõem. Assim, a corrente devido a polarização, é a diferença entre a registrada durante o primeiro aquecimento e aquelas registradas durante o resfriamento ou durante o segundo aquecimento.

FIG.40 - Corrente de polarização termooestimulada

(●) diferença entre as correntes medidas durante o primeiro aquecimento e o resfriamento subsequente.

(○) diferença entre as correntes medidas durante o primeiro e o segundo aquecimento.

O coeficiente angular da reta constituída pelos pontos da Fig.40, $d(\ln \Delta I)/d(1/KT)$, fornece o valor de uma energia de ativação aparente para o processo de polarização, $E' \approx 1,10$ eV, enquanto que o valor esperado segundo a expressão (31), da corrente de TSP, e com base nos resultados de IDC, deveria ser $d \ln(\Delta I)/d(1/KT) = (1-n)E \approx 0,5256$ eV.

Apesar disso, a coincidência razoável entre o valor encontrado para a energia de ativação através das medidas de IDC, segundo o modelo distribuído, e os valores aparentes obtidos através da subida inicial das medidas de TSP, aliada ao fato dos picos de TSD sempre apresentarem um estreitamento maior em relação aos correspondentes teóricos, poderia estar indicando uma limitação superior nas frequências naturais, porém, tentativas nesse sentido mostraram que a utilização de uma energia de ativação de 1,17 eV na expressão (42), da subida inicial da corrente para um processo distribuído em frequências naturais com um limite superior, exigiria a admissão de frequências da ordem de 10^{17} seg^{-1} , valor esse não físico para o modelo de Debye.

3.3- Medidas da Corrente de Condução em Função da Temperatura

Observou-se durante a polarização da amostra a altas temperaturas, que a corrente decresce até atingir um valor quase estacionário, diferente de zero.

Medidas dessa corrente foram realizadas, em amostras previamente polarizadas a altas temperaturas, durante o resfriamento e posterior aquecimento das mesmas. A Fig. 41 mostra gráficos de $\ln I_x I_1/T$ para uma amostra polarizada com 400 V, ã temperatura de 52°C, durante 35 minutos, após o que foi resfriada e aquecida novamente, medindo-se a corrente durante este ciclo. O coeficiente angular das retas constituídas nesses

FIG. 41 - Corrente de condução em função da temperatura , medida durante o resfriamento após a amostra ter sido polarizada até o equilíbrio à alta temperatura, e durante o aquecimento subsequente, retornando a temperatura de polarização.

gráficos, segundo a expressão (62), da condutividade extrínseca, nos apresenta um valor para a energia de ativação aparente de:

$$E' \approx 1,17 \text{ eV}$$

Se a condutividade for devido a geração intrínseca de portadores, pela expressão (61), o intervalo de energia entre as bandas de condução e valência teria um valor em torno de

$$E_g \approx 2,34 \text{ eV}$$

3.4- Medidas de Absorção Ótica

A Fig.42 apresenta o espectro de absorção ótica de uma amostra monocristalina, em seu estado original de crescimento, medido com o feixe de luz incidindo ao longo do eixo cristalino b. Podemos observar uma forte absorção a partir de 550nm, o que corresponde a uma energia de 2,25 eV. A coincidência desse resultado com o obtido para o "gap" de energia do material através das medidas de corrente de condução em função da temperatura, supondo condutividade intrínseca, é uma indicação de que os mecanismos de absorção ótica e de condução possivelmente estejam relacionados ao mesmo processo de transição.

FIG. 42 - Curva de absorção ótica

CAPÍTULO IV

COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE OS RESULTADOS

Neste capítulo faremos uma breve avaliação dos resultados obtidos, definindo as informações significativas que podem ser extraídas do trabalho.

Iniciando pela natureza da polarização, as técnicas empregadas não permitem definir o mecanismo microscópico que origina a susceptibilidade observada. Medidas realizadas com filmes de mylar entre os eletrodos e a superfície da amostra, como a apresentada na Fig.32, não permitem descartar a possibilidade de injeção de cargas; porém, mesmo que esses eletrodos sejam apenas parcialmente bloqueantes, em medidas realizadas com mylar sobre ambas faces da amostra, não se notou uma diminuição substancial na grandeza dos resultados atribuídos à polarização. Isto é uma forte indicação de que a polarização estudada é de origem intrínseca.

Quanto ao modelo de relaxação, o comportamento isotérmico da corrente de despolarização é compatível com um processo distribuído num intervalo contínuo de frequências naturais associadas a tempos de relaxação tipo Arrhênus, com uma energia de ativação singular em torno de 1,17eV.

Os resultados das medidas de despolarização termoestimulada não permitiram assegurar a extensão do modelo para o caso não isotérmico. Neste âmbito alguns aspectos devem ser considerados.

Em primeiro lugar, a fraca reprodutibilidade das medidas, aliada a superposição de uma corrente de fundo inconstante, não possibilita definir com precisão o comportamento da corrente de TSD, principalmente na região da subida inicial do pico, onde estão contidos dados importantes para a interpretação.

Outro aspecto a ser observado é a modificação do comportamento de TSD à medida que a amostra é submetida a sucessivos aquecimentos. De uma maneira geral, o que se notou foi um estreitamen -

to progressivo do pico de TSD, o qual adquire uma forma aparente de um processo singular de relaxação, com o máximo de corrente o correndo sempre em torno de 50°C , independente dos parâmetros de polarização. Nas medidas de IDC correspondentes, o comportamento tipo t^{-n} permanece, havendo porém um aumento progressivo de n com o tempo efetivo de aquecimento da amostra, atingindo valores em torno da unidade. Ademais, mesmo as medidas de TSD em amostras não aquecidas previamente, apresentaram picos de corrente mais estreitos que os previstos teoricamente. Sendo esse processo, de alteração dos picos com o aquecimento, crítico e contínuo, é impossível dizer se já se manifesta a partir das primeiras medidas em uma amostra supostamente inalterada de seu estado original de crescimento. Em medidas realizadas sobre amostras previamente aquecidas e deixadas vários dias em repouso, não se notou tendência de reversão do comportamento, o que afasta a hipótese de uma alteração temporária no estado de equilíbrio do material.

Enfim, se esses problemas não permitem assegurar a validade do modelo distribuído para o caso não isotérmico, por outro lado não existem evidências absolutas da sua inviabilidade.

A parte dessas dificuldades, um ponto em comum, observado mesmo em medidas de TSD sobre amostras nunca anteriormente aquecidas, é o fato do máximo da corrente ocorrer em geral perto de 50°C , seguindo-se uma queda mais abrupta do que a determinada pela distribuição proposta com base nas medidas de IDC. Esse comportamento eventualmente poderia ser descrito pela teoria de Jonscher⁽¹⁷⁾, baseada em medidas de absorção dielétrica de vários materiais⁽¹⁰⁾, cujos resultados se afastam do modelo de Debye, o que é atribuído a interações de muitos corpos. Em resumo Jonscher⁽¹⁷⁾, propõe uma expressão empírica para as curvas de absorção dielétrica observadas nesses materiais, da seguinte forma:

$$x'' \propto (\omega/\omega_p)^{(n-1)} \quad \text{para } \omega > \omega_p, \quad 0 < n < 1$$

$$x'' \propto (\omega/\omega_p)^{-m} \quad \text{para } \omega < \omega_p, \quad 0 < m < 1$$

onde $\omega_p = \omega_0 e^{-E/KT}$ é a frequência correspondente ao ponto máximo da curva de absorção dielétrica a uma dada temperatura.

As expressões correspondentes no domínio do tempo, para as curvas de IDC, são:

$$I(t) \propto t^{-n} \quad \text{para } t < 1/\omega_p$$

$$I(t) \propto t^{-(1+m)} \quad \text{para } t > 1/\omega_p$$

Para as curvas de TSD, Jonscher⁽¹⁷⁾ encontra:

$$I(T) \propto \omega_p(T) Z^{-n} \quad \text{para } Z \omega_p < 1$$

$$I(T) \propto \omega_p(T) Z^{-(m+1)} \quad \text{para } Z \omega_p > 1$$

$$\text{onde } Z = \int_{T_0}^T \frac{\omega_p(T')}{\beta} dT'$$

Esse modelo prevê um comportamento macroscópico equivalente ao da distribuição que utilizamos, na região da subida inicial, e uma queda mais abrupta na descida do pico de TSD. Testes realizados com esse modelo não apresentaram bons resultados, porém para uma conclusão definitiva seria interessante conhecer as curvas de dispersão dielétrica. Outra opção atrativa seria a distribuição de Davidson-Cole⁽¹⁸⁾, cuja corrente de despolarização isotérmica, IDC, é expressa por:

$$I(t) \propto (\omega_p t)^{-n} e^{-\omega_p t}$$

de maneira que para $t \ll 1/\omega_p$, $I \propto t^{-n}$, e para $t \gg 1/\omega_p$, prevalece o decaimento exponencial, o que vai corresponder a uma queda mais abrupta dos picos de TSD. Esses dois modelos são interessantes por considerarem uma frequência máxima, ω_p , em torno da qual ocorre a dispersão dielétrica; esse fato poderia determinar uma dependência mais fraca entre a posição do máximo de corrente nas curvas de TSD e os parâmetros de polarização, como acontece em nossas medidas, para tempos de polarização superiores a $1/\omega_p$.

Um outro aspecto a ser observado é a coincidência entre a energia de ativação calculada a partir das curvas de IDC, com o modelo distribuído, e a calculada a partir das curvas de TSD de amostras num estágio intermediário de aquecimento, com o modelo singular. Embora as "cargas" envolvidas também apresentem boa concordância, esse fato não é significativo em termos de interpretação, pois os modelos utilizados não são equivalentes. Porém, nas medidas de polarização termoestimuladas TSP, em amostras nunca anteriormente aquecidas, o comportamento da subida inicial a baixas temperaturas é similar ao das medidas de TSD em amostras num estágio intermediário de aquecimento, apresentando uma energia de ativação aparente em torno de 1,1 eV, fugindo às expectativas do modelo distribuído. Esse fato pode indicar uma possível limitação superior no intervalo da distribuição. Tentativas de descrição da subida inicial das curvas de TSD, obtidas de amostras num estágio intermediário de aquecimento, empregando a expressão (42), da corrente de TSD de uma distribuição limitada superiormente, mostraram que para uma energia de 1,17 eV, é necessária a utilização de um limite superior, $\omega_s \approx 10^{17} \text{ seg}^{-1}$. Porém, quando partimos para as curvas de IDC correspondentes, expressão (46) à temperatura ambiente, deveríamos observar um comportamento exponencial durante alguns minutos de despolariza-

ção, o que não acontece. Por outro lado, se tentarmos ajustar a frequência limite para que o comportamento exponencial seja reduzido a alguns segundos em medidas à 8°C, o que justificaria o fato de não o termos observado, a frequência limite teria de ser da ordem de 10^{22}seg^{-1} , incompatível com o modelo de Debye. Problemas similares ocorreram na tentativa de se limitar inferiormente o intervalo da distribuição, utilizando a equação (49). Limites muito altos teriam de ser utilizados para justificar a queda abrupta das curvas de TSD e em contrapartida, medidas de IDC a temperaturas em torno de 50°C deveriam apresentar mudanças de comportamento; expressão (54), após alguns minutos de despolarização.

Quanto as medidas de corrente de condução em função da temperatura, foi observado um comportamento exponencial, com energia de ativação aparente em torno de 1,17 eV. Se a condutividade for intrínseca, segundo o modelo de bandas, o intervalo entre a banda de valência e a de condução seria de 2,23 eV. Indicações nesse sentido foram encontradas em medidas de absorção ótica; a curva de absorção apresenta uma subida abrupta em torno de 550nm, o que corresponde a uma energia de 2,25 eV. Por outro lado, se a condutividade for extrínseca, ou por pulos, a coincidência da energia aparente encontrada para a condução com a encontrada para a polarização, pode estar indicando que possivelmente os dois fenômenos tenham origem no mesmo processo microscópico de movimento de cargas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Medidas de perdas dielétricas e relacionamento com as curvas de IDC e TSD.
- Medidas de Fotocondutividade e relacionamento com as curvas de absorção ótica e de corrente de condução em função da temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) STEVENSON, J.L. & SKAPSKI, A.C. - J.Phys.C:Solid State Phys.
5,1233(1972) ✓
- (2) BRAUNLICH, P. Editor - "Topics in Applied Physics", V.37,135
Springer, Verlag.Berlin Heidelberg (1979)
- (3) DANIEL, V. - "Dielectric Relaxation", 13 Academic Press,
New York (1967)
- (4) BUCCI, C. ; FIESCHI, R. ; GUIDI, G. - Phys.Rev. 148-2, 816 (1966)
- (5) GARLICK, G.F.J. & GIBSON, A.F. - Proc.Roy.Soc.60,754(1948)
- (6) CHEN, R. & KIRSH, Y. - "Analysis of Thermally Stimulated Pro -
cesses", 60, Pergamon Press (1981)
- (7) NICHOLAS, K.H. & WOODS, J. - Brit.J.Appl.Phys.15,783,(1964)
- (8) TURNHOUT, J. - "Thermally stimulated discharge of polymer elec -
trets", cap. 2,3,4 Centraal Laboratorium TNO, com.471
(1972)
- (9) AQUINO, H.A. - Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP (1983)
- (10) HASS, G. ; FRANCOMBE, M.H. Editor - "Physics of thin films"
V.11,206, Academic Press (London) (1980)
- (11) FRÖLICH, H. - "Theory of dielectrics", 62, Clarendon Press,
Oxford (1958)
- (12) EYRING, H. - J.Chem.Phys. 4,283(1936)
- (13) ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I.A. - "Handbook of mathematical func -
tions", 260,940, Dover Publications, New York (1968)
- (14) GUTMAN, F. & LYONS, L.E. - "Organic semiconductors", cap.2
John Wiley (1967)
- (15) SWORAKOWSKI, J. ; FIGUEIREDO, M.T. ; FERREIRA, G.F.L. ; CAMPOS, M.
- J.Appl.Phys. 54-8, 4523(1983)
- (16) SAMOC, M. ; WILLIAMS, J.O. ; WILLIAMS, D.F. - Prog.Crystal Growth
Charact. 4,149(1981) Pergamon Press, Great.Britain
- (17) JONSCHER, A.K. - J.Electrostatics, 3,53(1977)

- (18) BÖTTCHER, C.J.F, & BORDEWIJK, P. - "Theory of electric polarization", V.2, 67, Elsevier, New York (1978)