**ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES
POLIMÉRICOS SOB IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA.**

al

Lucas Fugikawa Santos

USP/IFSC/SBI

8-2-001224

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências:
Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

São Carlos

1998

IFSC —

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Santos, Lucas Fugikawa

Estudo de Propriedades Elétricas de Filmes Poliméricos
sob Irradiação Eletrônica/Lucas Fugikawa Santos.--São
Carlos, 1998.

124 p.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Física de São Carlos,
1998.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1.Irradiação Eletrônica. 2.Filmes Poliméricos.

I. Título.

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS
FUGIKAWA SANTOS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE ABRIL DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira/IFSC-USP

Prof. Dr. Yoshio Kawano/IQ-USP

1799 —

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Dedico esta dissertação à minha esposa Myrian e ao meu filho Matheus pelo amor, paciência e compreensão e em especial à minha mãe, D. Rosa, uma pessoa incrível para qual a palavra dedicação não tem tamanho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar este trabalho agradecendo a todas as pessoas que têm me acompanhado durante estes anos desde minha entrada no Grupo de Polímeros Prof. Benhard Gross e que, direta ou indiretamente acabaram por dar alguma contribuição para minha formação tanto como pessoa como profissional. A lista que segue tem o pretenso intuito de lembrá-las:

- Agradeço ao Prof. Roberto Mendonça Faria, meu orientador, pela oportunidade de realizar esse trabalho sob sua tutela, pela confiança em mim depositada, pela orientação desde a época de iniciação científica e pelo esforço e dedicação dispensados a mim para que esta dissertação fosse terminada.
- Agradeço ao Prof. Dante Luís Chinaglia (UNESP – Ilha Solteira) por todo apoio dado desde o início e em todo o decorrer do mestrado, me auxiliando em minhas dúvidas, pelo trabalho cooperativo no uso do canhão de elétrons, pelas sugestões (e ajuda na execução de muitas delas) e, principalmente, pela amizade.
- Agradeço ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira pelas discussões importantíssimas, sugestões sobre a bibliografia consultada e ajuda na fase final desse trabalho.
- Agradeço a todo o corpo técnico do Grupo de Polímeros por sua inestimável ajuda e competência: ao Níbio José Mangerona, ao José Roberto Bertho, ao Ademir Soares, à Dra. Débora Terezia Balogh e à secretária Rosângela Marcondes de Oliveira.
- Agradeço ao Prof. Sérgio Mergulhão (DF – UFSCar) pelas sugestões dadas e ao Prof. Heinz Von Seggern (Universidade de Darmstadt) pelas discussões em sua passagem por nosso laboratório
- Agradeço também aos demais professores do Grupo de Polímeros, Profa. Mariângela Tassinari de Figueiredo, Prof. Osvaldo Novaes de Oliveira Júnior e Prof. José Alberto Giacometti, pelo apoio dado.
- Agradeço ao colega Rodrigo Fernando Bianchi pela ajuda na fabricação de filmes de polianilinas e também aos demais colegas do Grupo de Polímeros que, embora não tenham tido uma relação direta com este trabalho, sempre me ajudaram quando precisei e que contribuem para que seja mantido um ambiente de trabalho saudável e cordial em nosso grupo.
- Agradeço novamente, apesar de não ser ainda o suficiente, à minha esposa Myrian, ao meu filho Matheus, à minha mãe, D. Rosa por todo apoio, compreensão e dedicação. Obrigado.

- Agradeço a todos os demais colegas, professores e funcionários do Instituto de Física de São Carlos, lugar que muito me ensinou em todos estes anos.
- Agradeço à Fapesp pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	v
Lista de símbolos	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1: Introdução	1
CAPÍTULO 2: Teoria e técnicas de medida	4
2.1. Introdução	4
2.2. Medidas em circuito aberto. A emissão eletrônica	5
2.3. Métodos de obtenção da curva de emissão	13
2.3.1. O método de pulsos de corrente	13
2.3.1.1. Seção da curva de emissão à esquerda de E_{II}	14
2.3.1.2. Seção da curva de emissão à direita de E_{II}	14
2.3.2. O método de medida dinâmica	15
2.3.2.1. Seção da curva entre 0 e E_I	16
2.3.2.2. Seção da curva entre os dois pontos de cruzamento	18
2.3.2.3. Seção da curva de emissão à direita de E_{II}	19
2.3.3. Métodos de descarregamento de amostras e o mecanismo de auto-regulação	20
2.3.3.1. Amostras carregadas positivamente	22
2.3.3.2. Amostras carregadas negativamente	23
2.3.4. Influência da carga positiva na emissão secundária	26
2.4. Medidas em circuito fechado	29
CAPÍTULO 3: Técnicas experimentais e materiais utilizados	37
3.1. O canhão de elétrons construído no Grupo de Polímeros	37

3.1.1. Aspectos gerais da montagem do canhão de elétrons.....	38
3.1.2. Características do sistema de emissão.	40
3.1.3. O sistema de focalização e de varredura do feixe.	44
3.1.3.1. A tela para visualização do feixe.....	44
3.1.3.2. A bobina focalizadora.....	45
3.1.3.3. As bobinas de varredura do feixe.....	45
3.1.4. O sistema de bloqueio e liberação do feixe.....	47
3.1.5. O sistema de vácuo.	50
3.2. O sistema de medidas: a base experimental.....	53
3.2.1. O suporte de amostras.....	54
3.2.2. O oscilador nas medidas de potencial de superfície.	56
3.2.3. O copo de Faraday e a tampa metálica.	57
3.3. Confeção de amostras e preparação de filmes poliméricos.....	58
3.3.1. Síntese da poli(o-metoxianilina) de alta massa molar.	59
3.3.2. Fabricação dos filmes de POMA por deposição.	61
CAPÍTULO 4: Resultados Experimentais. Medidas em circuito aberto.....	63
4.1. Introdução.	63
4.2. Medidas de emissão eletrônica secundária.	64
CAPÍTULO 5: Resultados Experimentais. Medidas em circuito fechado.	75
5.1. Introdução	75
5.2. Transientes rápidos de corrente em amostras de POMA.....	78
5.3. Medidas em circuito fechado para pulsos longos e medidas de irradiação contínua.....	89
CAPÍTULO 6: Análise dos resultados experimentais.....	94
6.1. Medidas em circuito aberto.....	94
6.2. Medidas em circuito fechado.	100
CAPÍTULO 7: Conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.....	111

7.1. Considerações Finais.	111
7.2. Sugestões para trabalhos futuros.	112
Referências Bibliográficas	115
APÊNDICE A	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Curva de distribuição de energia de elétrons deixando a superfície de um alvo de prata bombardeado com elétrons de 155 eV.	6
Figura 2.2 : Aspecto geral da curva de emissão.	8
Figura 2.3: Diagrama da irradiação de uma amostra em circuito aberto no canhão de elétrons.	10
Figura 2.4: Função de distribuição de energia dos elétrons emitidos quando consideramos a amostra polarizada positivamente.	12
Figura 2.5: Fração da seção da curva de emissão entre 0 e E_I obtida pelo método dinâmico.	17
Figura 2.6: Obtenção da seção da curva de emissão entre os dois pontos de cruzamento utilizando o método dinâmico.	18
Figura 2.7: Levantamento da curva de emissão à direita de E_{II} utilizando o método dinâmico.	19
Figura 2.8: Esquema do descarregamento de uma amostra carregada positivamente. a) No início da irradiação e b) no final do descarregamento.	23
Figura 2.9: Exemplo do descarregamento de uma amostra carregada negativamente. a) No início da irradiação e b) no final de processo.	24
Figura 2.10: Exemplo de descarregamento em duas etapas de uma amostra carregada negativamente. a) amostra carregada antes da irradiação; b) início do descarregamento na 1ª etapa; c) final do descarregamento na 1ª etapa; d) início do descarregamento na 2ª etapa; e) final do descarregamento.	25
Figura 2.11: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico e pelo método de pulsos para o: a) Teflon FEP e b) Mylar PET.	26
Figura 2.12: Representação esquemática da localização das cargas positivas como uma função da energia efetiva E_{ef} durante a irradiação. E representa o campo elétrico médio, λ a profundidade de escape média, T a profundidade de escape máxima e L a espessura da amostra. (a) centróide de carga entre 0 e λ , (b) centróide de carga entre λ e T e (c) centróide de carga além de T	28
Figura 2.13: Diagrama esquemático da irradiação de uma amostra em circuito fechado utilizando o feixe de elétrons.	32
Figura 3.1: Desenho esquemático da montagem do canhão de elétrons.	38
Figura 3.2: a) vista em perspectiva do 1º anodo; b) vista frontal e c) vista superior da grade moduladora.	39

Figura 3.3: Desenho da montagem do filamento de tungstênio utilizado inicialmente no canhão de elétrons.	42
Figura 3.4: Desenho esquemático do emissor de elétrons retirado de um tubo de raios catódicos comercial.	43
Figura 3.5: Esquema do funcionamento do bloqueador eletrostático do feixe. O retângulo representa de uma forma simplificada o gerador de pulsos.	48
Figura 3.6: Formatos dos pulsos de corrente obtidos para: a) $\Delta t = 100\mu s$ e $I_0 = -1.2 \times 10^{-6} A$; b) $\Delta t = 1 ms$ e $I_0 = -5.8 \times 10^{-7} A$; c) $\Delta t = 10 ms$ e $I_0 = -5.0 \times 10^{-7} A$; d) $\Delta t = 100 ms$ e $I_0 = -3.5 \times 10^{-7} A$	50
Figura 3.7: Esquema simplificado do funcionamento do sistema de vácuo do canhão. A bomba mecânica é conectada à bomba difusora quando a válvula 1 está na posição A e ao sistema quando na posição B.	51
Figura 3.8: Esquema do funcionamento da base experimental do canhão de elétrons.	54
Figura 3.9: Desenho do suporte de amostras utilizado.	55
Figura 3.10: Unidades monoméricas do: a) Teflon FEP, poli(tetrafluoretileno-hexafluorpropileno); b) PTFE, poli(tetrafluoretileno); c) PVDF, poli(fluoreto de vinilideno); d) Pani, polianilina e; e) POMA, poli(o-metoxianilina), onde os radicais -R devem ser substituídos por -OCH ₃	59
Figura 4.1: Curva de emissão de uma amostra de PVDF α obtida através do método de pulsos de corrente.	64
Figura 4.2: Evolução no tempo do potencial de superfície e da corrente em uma amostra de PVDF α para um carregamento negativo. $E_p = 2000 eV$ e $V_r = 0 V$	66
Figura 4.3: Evolução no tempo do potencial de superfície e da corrente em uma amostra de PVDF α para carregamento positivo. $E_p = 2000 eV$ e $V_r = -1500 V$	67
Figura 4.4: Montagem da amostra de PVDF α utilizando um filme de Teflon FEP metalizado dos dois lados no eletrodo traseiro.	68
Figura 4.5: Evolução do potencial de superfície e da corrente durante o carregamento positivo de uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_p = 2050 eV$ e $V_r = -1980 V$	69
Figura 4.6: Evolução do potencial de superfície e da corrente durante o carregamento negativo de uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_p = 2550 eV$ e $V_r = 0 V$	70
Figura 4.7: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico ($E_m = 210 eV$) e pelo método de pulsos de corrente ($E_m = 300 eV$) em uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_{II} = 1660 eV$ $\sigma_m = 2,1$	71

Figura 4.8: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico e pelo método de pulsos em uma amostra de PANI com um filme de Teflon no eletrodo traseiro. $E_{II} = 1200 \text{ eV}$; $E_m = 180 \text{ eV}$	72
Figura 4.9: Curvas de emissão eletrônica obtidas pelo método de pulsos em diferentes materiais.....	73
Figura 5.1: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas em circuito fechado.	76
Figura 5.2: Curva da corrente contra a tensão aplicada em uma amostra de POMA utilizada no canhão de elétrons.	77
Figura 5.3: Aspecto geral da corrente medida no eletrodo traseiro quando um pulso de corrente de duração Δt é aplicado em uma amostra de POMA. I_{of} é a corrente de offset devido à tensão aplicada entre os dois eletrodos da amostra.	78
Figura 5.4: Transientes de corrente medidos durante a aplicação de pulsos de corrente de 10 ms em uma amostra de POMA para tensões positivas aplicadas no eletrodo superior. Energia: 9 KeV.	80
Figura 5.5: Transientes de corrente em uma amostra de POMA gerados por pulsos de 10 ms para tensões negativas aplicadas no eletrodo superior. Energia: 9 KeV...	81
Figura 5.6: Comparação entre os transiente de corrente medidos em uma amostra de POMA invertendo a polaridade da tensão aplicada. a) $\pm 200 \text{ V}$. b) $\pm 100 \text{ V}$	82
Figura 5.7: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 7 KeV.	83
Figura 5.8: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 7 KeV.	83
Figura 5.9: Comparação entre os transientes medidos em uma amostra de POMA invertendo a polaridade da tensão aplicada. a) $\pm 200 \text{ V}$ e b) $\pm 50 \text{ V}$. Energia: 7 KeV.	84
Figura 5.10: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 5 KeV.....	85
Figura 5.11: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 5 KeV.	85
Figura 5.12: Comparação entre os transientes de corrente observados quando a polaridade da tensão aplicada é invertida. a) $\pm 300 \text{ V}$ e b) $\pm 100 \text{ V}$. Energia: 5 KeV.	86
Figura 5.13: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 3 KeV.	87
Figura 5.14: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 3 KeV.	87

Figura 5.15: Comparação entre os transientes de corrente observados quando a polaridade da tensão aplicada é invertida. a) ± 200 V e b) ± 100 V. Energia: 3 KeV.	88
Figura 5.16: Transientes de corrente gerados por pulsos de 1 s de duração em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 7 KeV.	90
Figura 5.17: Transientes de corrente gerados por pulsos de 1 s de duração em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 7 KeV.	91
Figura 5.18: Medidas de corrente em circuito fechado durante irradiação contínua com o feixe de elétrons. Energia: 9 KeV.	92
Figura 6.1: Esquema do carregamento de uma amostra em circuito aberto utilizando o canhão de elétrons. a) carregamento negativo b) carregamento positivo.	95
Figura 6.2: Curva de corrente contra o tempo durante o carregamento de uma amostra. A área sob a curva é numericamente igual à carga acumulada na amostra somada à integral da corrente de condução que atravessa a amostra (quando esta existir).	98
Figura 6.3: Componentes da corrente total medida em uma amostra durante o carregamento.	99
Figura 6.4: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de corrente de 10 ms e energia do feixe de 9 keV. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$	104
Figura 6.5: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de 10 ms com uma energia de 7 keV em uma amostra em curto-circuito. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$	105
Figura 6.6: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de 10 ms com uma energia de 5 keV em uma amostra em curto-circuito. $I_0 = -5,0 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 1,1 \times 10^{-8} (\Omega.m)^{-1}$	105
Figura 6.7: Transientes de corrente decorrentes de pulsos de 10 ms obtidos teoricamente quando uma tensão externa é aplicada. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$, $d = 1,3 \times 10^{-6} \mu m$	109
Figura 6.8: Curvas dos transientes de corrente durante a irradiação para diferentes polarizações no eletrodo frontal.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: : Temperatura de um filamento de tungstênio em função de seu diâmetro e da corrente que por ele circula.	41
Tabela 3.2: Características das bobinas defletoras.....	46
Tabela 4.1: Principais parâmetros obtidos das curvas de emissão dos materiais irradiados.	73
Tabela 5.1: Valores das correntes iniciais medidas para diferentes energias dos elétrons primários do feixe com a amostra em curto-circuito.	88
Tabela 6.1: Parâmetros obtidos nos ajustes dos transientes de corrente em uma amostra de POMA em curto-circuito.	107

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	coeficiente de emissão total
σ_m	coeficiente de emissão máximo
E_I	primeiro ponto de cruzamento da curva de emissão
E_{II}	segundo ponto de cruzamento da curva de emissão
E_{ef}	energia efetiva dos elétrons
E_p	energia dos elétrons primários
V_s	potencial de superfície da amostra
I	corrente que atravessa amostra
I_p	corrente provenientes dos elétrons primários
I_s	corrente provenientes dos elétrons secundários
I_1	corrente no eletrodo superior
I_2	corrente no eletrodo inferior
I_0	corrente injetada na amostra
I_c	corrente de condução
I_D	corrente de deslocamento
g	condutividade do material
g_1	condutividade na região irradiada
g_2	condutividade na região não-irradiada
ϵ_0	permissividade elétrica do vácuo
ϵ	permissividade elétrica do material
L	espessura da amostra
d	espessura da região irradiada

κ	fator de redução da componente atrasada da condutividade induzida pela radiação.
τ	Constante de crescimento de g_1
A	Área de irradiação da amostra
α	constante de decaimento da componente atrasada de g_1

RESUMO

A técnica de injeção de cargas por feixe eletrônico em materiais poliméricos pode ser utilizada como uma importante ferramenta no estudo das propriedades elétricas destes materiais. Fenômenos tais como a emissão eletrônica secundária, o transporte e armazenamento de portadores de carga no volume do material, fenômenos de injeção e condutividade induzida por radiação podem ser observados em películas finas de dielétricos lançando mão desta poderosa técnica. Neste trabalho, utilizamos um canhão de elétrons de energia variável (0 a 10 keV) na irradiação de amostras de polianilinas, por nós sintetizadas, para o estudo da emissão secundária e de transporte no volume. Alguns experimentos foram também realizados com o poli(fluoreto de vinilideno), que é um polímero bem mais resistivo que as polianilinas. As medidas de emissão eletrônica foram feitas em circuito aberto, enquanto as medidas de transporte foram obtidas em circuito fechado. Neste segundo tipo de configuração, procuramos fazer uma análise do comportamento da corrente através da amostra pela observação de transientes rápidos (da ordem de 10 ms) de corrente gerados pela injeção de pacotes de carga de penetração bem definida a partir da superfície bombardeada. Propriedades elétricas intrínsecas como a condutividade do material e a permissividade elétrica, e extrínsecas como a condutividade na região irradiada foram utilizadas como parâmetros no ajuste dos resultados experimentais.

ABSTRACT

Charge injection in polymeric materials by electron beam is a powerful technique in the study of electrical properties of such materials. Secondary emission, transport and storage phenomena, as well as radiation-induced conductivity are among the subjects related to dielectrics that can be investigated. At present work we used an electron beam system (0 to 10 keV) to irradiate polyaniline films, synthesized in our laboratory, and to perform studies of secondary emission and transport phenomena. Some experiments were also carried out with poly(vinylidene fluoride), a more resistivity polymer. Secondary emission measurements were carried out in an open-circuit configuration while the transport ones used a short circuit mode. Fast transient phenomena (about 10 ms) were also studied in details. Intrinsic electric properties, such as conductivity and dielectric constant, and extrinsic ones, like the induced conductivity in the irradiated region of the sample, were obtained in the fitting between the model and the experimental results.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades elétricas de materiais sólidos bombardeados por elétrons de baixa energia tem se mostrado uma área de interesse científico em pesquisas relacionadas tanto com materiais metálicos como isolantes. Dentro desta segunda classe de materiais, Gross ^{1,2}, em um trabalho pioneiro realizado em fins da década de 50, mostrou que placas de certos dielétricos, quando irradiadas por um feixe de elétrons monoenergéticos com energia suficiente para penetrar apenas uma fração da espessura do material, eram capazes de aprisionar cargas (negativas, no caso), que apresentavam decaimento extremamente lento à temperatura ambiente. Tais cargas fixavam-se a uma profundidade bem definida e o dielétrico, assim carregado, apresentava um comportamento semelhante àquele de um eletreto. Subsequentemente, o método foi estendido não só para carregar folhas finas de polímeros ³ como também para estudar o comportamento desses materiais, quer quanto aos aspectos de armazenagem e decaimento de carga, quer quanto aos processos que ocorrem durante ou imediatamente após a irradiação, visando obter eletretos de longa vida.

A injeção de cargas às custas de um feixe de elétrons pode ser considerada útil do ponto de vista da confecção de eletretos, no entanto, existem certas situações práticas nas quais a irradiação eletrônica sobre uma superfície pode trazer efeitos

indesejáveis. Dielétricos utilizados em revestimentos externos de satélites espaciais se encontram frequentemente bombardeados por elétrons de baixa energia provenientes do sol, podendo, em alguns casos, o acúmulo excessivo de cargas ocasionar descargas elétricas que podem danificar ou perturbar temporariamente os circuitos elétricos. Um segundo exemplo, é o caso de tubos de raios catódicos nos quais a tela de visualização constitui um sistema dielétrico que pode armazenar cargas devido à irradiação eletrônica. Uma forma de contornar tais problemas é lançar mão do mecanismo de emissão secundária, o qual veremos em maiores detalhes mais adiante.

O objetivo deste trabalho é realizar uma série de medidas elétricas utilizando um canhão de elétrons de baixa energia (0 a 10 keV) projetado especialmente para bombardear filmes finos de polímeros usando amostras tanto em circuito aberto como em circuito fechado. No primeiro tipo de configuração utilizada, procuramos fazer uma análise do comportamento sob irradiação de materiais que possuem uma condutividade intrínseca que não permite que as amostras se carreguem completamente conforme previsto pela curva de emissão eletrônica. O fato destas amostras se carregarem parcialmente deve estar relacionado com uma corrente de "fuga" formada por uma contribuição dada pela condutividade da região não-irradiada e outra dada pelo movimento do excesso de portadores de cargas injetados no interior do material. Na segunda configuração, estudamos os efeitos causados pela injeção de pacotes de carga em amostras em circuito fechado nas quais se pode ou não aplicar um campo elétrico externo. A separação da amostra em duas regiões distintas, uma estreita faixa irradiada com a condutividade aumentada de seu valor intrínseco e uma não-irradiada, é utilizada na interpretação do formato dos transientes de corrente obtidos. O comportamento da corrente observada no circuito

externo pode ser ajustado a partir de um modelo simples baseado no cálculo do campo elétrico interno da amostra afetado pela formação de uma camada superficial de cargas no dielétrico.

No capítulo 2 descrevemos os detalhes sobre as técnicas de medida utilizadas no estudo das propriedades elétricas de materiais pelo canhão de elétrons, bem como a teoria relativa à obtenção e interpretação dos resultados. No capítulo 3, mostramos as características do canhão eletrônico, os detalhes técnicos utilizados nas montagens experimentais, as configurações possíveis de medida, as alterações que tiveram que ser realizadas no sistema, as técnicas de confecção de amostras e a preparação de filmes poliméricos. Os capítulos 4 e 5 apresentam os resultados experimentais obtidos, respectivamente, para as medidas em circuito aberto e para as medidas em circuito fechado. No capítulo 6, discutimos os resultados experimentais obtidos além de desenvolvermos um modelo a partir das equações apresentadas no capítulo 2 capaz de ajustar teoricamente as medidas de transientes de corrente em amostras em circuito fechado.

CAPÍTULO 2: TEORIA E TÉCNICAS DE MEDIDA.

2.1. Introdução

Neste capítulo pretendemos apresentar os aspectos gerais das técnicas de medida utilizadas em nossos experimentos bem como um tratamento conceitual e mais formal de cada tipo de medida realizada. Basicamente, quando trabalhamos com o canhão de elétrons, duas configurações diferentes de medida podem ser utilizadas – em circuito fechado e em circuito aberto - sendo preciso analisar cada situação separadamente. Para se compreender as medidas em circuito aberto, começamos descrevendo a teoria básica relativa à emissão eletrônica secundária em materiais poliméricos, os processos de armazenamento de cargas e os métodos de obtenção da curva de emissão.

Em medidas com circuito fechado consideramos um conjunto simples de equações de transporte e armazenamento de cargas que descrevem a dinâmica do processo de injeção de pacotes de carga, a uma dada profundidade, em um dielétrico. A seguir, veremos os detalhes de cada um destes casos.

2.2. Medidas em circuito aberto. A emissão eletrônica.

Quando a superfície de um material é submetida ao bombardeio de partículas carregadas com suficiente energia cinética, elétrons são emitidos pelo material. Este fenômeno de emissão eletrônica secundária foi observado primeiramente por Austin e Starke em 1902 em um estudo sobre a reflexão de elétrons por metais. Foi observado que, em certas circunstâncias, mais elétrons eram emitidos do que os que incidiam sobre a superfície irradiada, indicando que os elétrons primários do feixe liberavam elétrons do sólido ⁴. Respeitando as regras de balanço de carga e energia em um sistema deste tipo ⁵, uma fração dos elétrons primários que incidem sobre a superfície é elasticamente refletida enquanto a parcela restante penetra no sólido perdendo energia e excitando os elétrons da rede em níveis de energia mais altos. Estes elétrons, que originariamente fazem parte da rede, podem se mover até a superfície da amostra e escapar dela como secundários. É possível também que um elétron primário que tenha perdido parte de sua energia dentro do sólido retorne e escape da superfície como resultado de um espalhamento de Rutherford; tais elétrons são denominados primários inelasticamente refletidos.

Embora seja comum aplicar o termo "elétrons secundários" a todos os elétrons emitidos e coletados por um eletrodo coletor positivo, alguns autores costumam separá-los em três categorias distintas: elétrons primários elasticamente refletidos, inelasticamente refletidos e secundários "verdadeiros", isto é, elétrons retirados do material devido à interação do feixe com a superfície do sólido. Isto pode ser melhor ilustrado se considerarmos o exemplo da curva de distribuição de energia de elétrons emitidos por um alvo de prata ⁶ bombardeado com elétrons primários de 155 eV, como mostra a Figura 2.1.

A presença de elétrons primários refletidos elasticamente é evidente em torno do pico estreito em (a), na região em torno da energia dos primários. Próximo ao pico em (a), existem pequenos picos em (b), que correspondem a elétrons primários refletidos inelasticamente que perderam quantidades discretas de energia antes de escapar da superfície irradiada. A grande maioria dos elétrons emitidos se localiza em torno da região (c), correspondendo a energias relativamente mais baixas. O máximo desta parte da curva cai para a maioria dos materiais na vizinhança de alguns poucos eV, sendo que a distribuição de energia destes elétrons lentos é praticamente independente da energia dos primários.

Figura 2.1: Curva de distribuição de energia de elétrons deixando a superfície de um alvo de prata bombardeado com elétrons de 155 eV.

Costuma-se dizer que estes elétrons lentos em (c) são os elétrons secundários "verdadeiros" gerados no interior do material. No entanto, não é possível fazer uma real distinção entre secundários verdadeiros e primários refletidos inelasticamente. Na realidade, esta região da curva de distribuição de energia consiste em uma combinação destas duas categorias, sendo a primeira a predominante. Estabelece-se, portanto, com alguma arbitrariedade, que os elétrons secundários verdadeiros são aqueles que possuem uma energia abaixo de 50 eV.

No contexto de nosso trabalho, não procuramos ser rigorosos quanto à denominação das categorias dos elétrons emitidos já que, como veremos adiante, os nossos experimentos nos permitem observar somente a emissão total do material

A relação entre o número de elétrons emitidos por uma superfície e o número de elétrons incidentes sobre ela, pode ser definida como o coeficiente de emissão total do material:

$$\sigma = \frac{(\text{N}^\circ \text{ dos ER} + \text{ES})}{(\text{N}^\circ \text{ dos EP})}$$

Eq. 2.1

onde ER = elétrons retroespalhados, ES = elétrons secundários e EP = elétrons primários.

O coeficiente de emissão total é que determina o processo de carregamento de um material que, dependendo de seu valor, pode se carregar negativamente ($\sigma < 1$), positivamente ($\sigma > 1$) ou até mesmo não se carregar. A curva de emissão eletrônica de um material é representada por σ em função da energia dos elétrons incidentes. A Figura 2.2 nos mostra o aspecto geral da curva de emissão de um dado material.

Figura 2.2 : Aspecto geral da curva de emissão.

Existem dois pontos da curva de emissão em que o número de elétrons que deixa a superfície da amostra se iguala ao número de elétrons que incide sobre ela, ou seja, $\sigma = 1$. As abscissas destes dois pontos, E_I e E_{II} , são denominadas, respectivamente, 1º e 2º pontos de cruzamento da curva de emissão. Entre estes dois pontos, a emissão supera a incidência de elétrons no material; E_m é a energia para a qual a emissão é máxima (σ_m).

Para que possamos construir a curva de emissão de um material, é necessário expressar o coeficiente de emissão em termos de variáveis fisicamente mensuráveis. A Figura 2.3 mostra, esquematicamente, a montagem experimental utilizada tanto no carregamento de filmes como na obtenção da curva de emissão de um determinado material. O filamento, que é a fonte emissora de elétrons, está a um potencial negativo V_F em relação ao terra, enquanto a tela metálica, que tem a função de uniformizar o campo entre a abertura da tampa da base experimental e a amostra, está aterrada. A amostra pode estar aterrada ou polarizada a um potencial V_r através do eletrodo traseiro. O potencial de superfície inicial da amostra $V_{s,i}$ será igual a zero no primeiro caso e igual a V_r no segundo caso se considerarmos que: a) a amostra

está inicialmente descarregada e b) a espessura da amostra, L , é muito menor que a distância da amostra à tela metálica, D .

Os elétrons atingem a amostra com uma energia efetiva E_{ef} que pode ser dada por:

$$E_{ef} = E_p + eV_s(t)$$

Eq. 2.2

onde $E_p = eV_F$ é a energia que os elétrons adquirem até a tela metálica e $eV_s(t)$ é a variação da energia que eles sofrem devido ao potencial de superfície da amostra.

A corrente $I(t)$ que atravessa a amostra medida por um eletrômetro ligado a sua traseira pode ser expressa da seguinte forma:

$$I(t) = I_p + I_{\sigma} + I_{re}(t)$$

Eq. 2.3

onde I_p é a corrente do feixe, $I_{\sigma}(t)$, a corrente devido aos elétrons secundários emitidos somados aos retroespalhados e $I_{re}(t)$, a corrente associada aos elétrons secundários eventualmente recapturados pela amostra. Esta última componente da corrente tem um valor diferente de zero somente quando $V_s > 0$, caso contrário, os elétrons secundários de baixa energia não são mais atraídos de volta para a amostra.

Figura 2.3: Diagrama da irradiação de uma amostra em circuito aberto no canhão de elétrons.

Portanto, temos duas possibilidades a considerar: a de potencial de superfície inicial negativo e a de potencial de superfície inicial positivo. Considerando inicialmente a primeira possibilidade, de acordo com a Eq. 2.3, o coeficiente de emissão pode ser expresso da seguinte forma:

$$\sigma = -\frac{I_{\sigma}}{I_p}$$

Eq. 2.4

onde o sinal negativo indica que as corrente têm sentidos contrários. Combinando com a Eq. 2.3, chegamos a uma forma de expressar $\sigma(E_{ef})$ a partir de quantidades mensuráveis:

$$\sigma = 1 - \frac{I(t)}{I_p}$$

Eq. 2.5

onde o coeficiente de emissão fica expresso em função da corrente medida no eletrodo traseiro e a corrente primária do feixe.

Quando o potencial de superfície inicial é positivo, nem todos os elétrons emitidos conseguirão escapar da superfície da amostra, sendo que alguns retornam à amostra atraídos pelo potencial positivo. Para isso, é preciso conhecer a distribuição de energia dos elétrons emitidos pelo material. Considerando que eles tenham uma função de distribuição de energia normalizada $g(E)$ como a da Figura 2.4, a parcela proveniente dos elétrons que deixam a superfície e não retornam é dada por:

$$a(E) = \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E) dE$$

Eq. 2.6

que corresponde à área hachurada da curva. A parcela dos elétrons que são retirados do material e são recapturados pela amostra é representada pela área não hachurada, que é dada por:

$$b(E) = \int_0^{eV_s} g(E) dE$$

Eq. 2.7

Como a soma destas duas parcelas tem que ser igual a um, podemos escrever a seguinte relação para a corrente proveniente dos elétrons emitidos:

$$I_\sigma = \int_0^{E_{ef}} g(E) dE = I_\sigma \int_0^{eV_s} g(E) dE + I_\sigma \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E) dE$$

Eq. 2.8

Como a primeira parcela corresponde à corrente dos recapturados, temos:

$$I_{\sigma} = -I_{re} + I_{\sigma} \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E) dE$$

Eq. 2.9

Substituindo a 2ª parcela da Eq. 2.3 pela expressão acima e lembrando que

$I_{\sigma} = -\sigma(E_{ef}) I_p$, obtemos:

$$I(t) = I_p (1 - \sigma(E_{ef})) \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E) dE$$

Eq. 2.10

de onde podemos calcular $\sigma(E_{ef})$ em função da corrente do feixe, da corrente medida no eletrodo inferior e da função de distribuição de energia dos elétrons emitidos.

Figura 2.4: Função de distribuição de energia dos elétrons emitidos quando consideramos a amostra polarizada positivamente.

2.3. Métodos de obtenção da curva de emissão.

No canhão eletrônico disponível em nosso laboratório é possível fazer um levantamento da curva de emissão de polímeros de duas formas distintas: usando o método de medida dinâmico descrito pela primeira vez por Von Seggern ⁷ e o método de pulsos de corrente descrito por Hessel ⁸. Ambos os métodos permitem obter a curva de emissão de um material, no entanto, as condições sob as quais cada um é realizado, são diferentes e, em alguns casos, eles apresentam uma razoável diferença no valor da emissão na região próxima à energia para a qual ela é máxima ⁹.

A diferença básica entre os dois métodos é que no método dinâmico, como o próprio nome já sugere, a medida da corrente através da amostra é realizada continuamente durante o processo de irradiação, enquanto no método de pulsos de corrente a medida da corrente é realizada apenas por um curto intervalo de tempo durante o qual a amostra, descarregada, é irradiada. A seguir, descreveremos em detalhes os dois, bem como as vantagens e desvantagens de se utilizar cada um dos métodos.

2.3.1. O método de pulsos de corrente.

O método de pulsos de corrente se baseia em liberar o feixe eletrônico ajustado a uma determinada energia E_p por alguns segundos sobre uma amostra previamente descarregada, medindo-se a corrente inicial através da mesma, a corrente do feixe e a tensão aplicada no eletrodo traseiro. Com esses dados, podemos calcular o coeficiente de emissão em função da energia efetiva dos elétrons que atingem a amostra. Como a energia do primeiro ponto de cruzamento da curva (E_I , conforme a Figura 2.2) se situa, geralmente, em valores muito pequenos em

comparação à resolução do nosso experimento, ele só pode ser obtido por extrapolação na curva de emissão. Portanto, costumamos dividir o levantamento da curva de emissão em duas etapas: uma considerando a região da curva à "esquerda" do segundo ponto de cruzamento (E_{II}) e outra considerando a região à "direita" de E_{II} .

2.3.1.1. Seção da curva de emissão à esquerda de E_{II} .

Nesta etapa, ajustamos a energia do feixe em um valor um pouco abaixo de E_{II} (cujo valor já foi estimado em uma medida exploratória anterior) e polarizamos negativamente o eletrodo traseiro da amostra com uma tensão V_r . Desta forma, o potencial de superfície inicial da amostra (que foi previamente descarregada por um dos métodos descritos adiante) é negativo e igual a V_r , e a energia efetiva inicial dos elétrons primários (Eq. 2.2) passa a ser igual a $E_p + eV_r$. No instante em que o feixe é liberado sobre a amostra, o coeficiente de emissão é dado pela Eq. 2.10 que, pelo fato da integral que aparece ser igual à unidade (a amostra ainda está descarregada), se reduz à Eq. 2.5, expressa em função de quantidades diretamente mensuráveis. Após a amostra ser irradiada por pouco tempo (apenas o tempo suficiente para que a resposta do sistema de medida seja registrada), o feixe é bloqueado, o eletrodo traseiro é despolarizado e a amostra é descarregada novamente para que um novo pulso possa ser dado. O processo é repetido utilizando tensões diferentes no eletrodo traseiro e, conseqüentemente, energias efetivas diferentes até que se obtenha pontos suficientes para se levantar esta seção da curva de emissão.

2.3.1.2. Seção da curva de emissão à direita de E_{II} .

Para se obter esta parte da curva de emissão, novamente utilizamos a amostra inicialmente descarregada, no entanto, desta vez com o eletrodo traseiro aterrado

($V_r = 0$, $V_{s,i} = 0$, $E_{ef} = E_p$) e com a energia do feixe ajustada em um valor acima de E_{II} antes da liberação de cada pulso. Com isso, calculamos σ diretamente a partir da Eq. 2.5 utilizando os valores medidos da corrente no eletrodo inferior, $I(t)$, e da corrente do feixe, I_p , para cada valor de energia desejado. Da mesma forma que na seção anterior, antes de cada pulso, a amostra é descarregada.

Apesar do método de pulsos de corrente descrito acima permitir o levantamento da curva de emissão de um material de uma forma direta e simples na teoria, na prática, ele se mostra uma técnica bastante trabalhosa e demorada de ser realizada pois necessita que a amostra seja descarregada, a energia efetiva alterada e a corrente do feixe incidente ajustada antes de cada um dos vários pulsos necessários para se obter uma boa curva. Alheio a estas dificuldades, existe o método de medida dinâmica, o qual descreveremos em detalhes a seguir.

2.3.2. O método de medida dinâmica.

A vantagem do método descrito por Von Seggern ⁷ e adaptado em nosso laboratório por Hessel ⁸ se deve ao fato de serem necessárias somente três tensões aceleradoras do feixe para se obter a curva de emissão completa, daí a sua denominação de medida dinâmica, ao contrário do método descrito anteriormente, no qual é necessário, pelo menos na região à direita de E_{II} , alterar a energia do feixe tantas vezes quantos são os pontos da curva.

O método se baseia na irradiação contínua de uma amostra enquanto são medidos o potencial de superfície e a corrente que atravessa a amostra. O potencial de superfície da amostra é medido usando o método do capacitor vibrante ^{10,11} que será descrito no Capítulo 3. Como o potencial de superfície varia com a irradiação- a amostra se carrega- a energia efetiva dos elétrons primários também muda,

possibilitando a obtenção da curva. Isto fica fácil de entender se escrevermos a Eq. 2.5 da seguinte forma:

$$\sigma[E_p + eV_s(t)] = 1 - \frac{I(t)}{I_p}$$

Eq. 2.11

onde utilizamos a Eq. 2.2 para expressar a energia efetiva dos elétrons que chegam à superfície da amostra.

Para que possamos obter a curva de emissão, precisamos novamente dividir a curva em três partes, de acordo com a energia: entre 0 e E_I ; entre E_I e E_{II} e à direita de E_{II} . Vamos estudar cada um desses casos separadamente.

2.3.2.1. Seção da curva entre 0 e E_I .

Para se obter uma fração significativa da seção da curva entre 0 eV e o primeiro ponto de cruzamento da curva de emissão, ajustamos primeiramente o feixe com uma energia arbitrária E_p e, utilizando uma amostra descarregada, polarizamos negativamente sua traseira a um potencial V_r . Desta forma, o potencial de superfície inicial, $V_{s,i}$, da amostra será igual a V_r e a energia efetiva do feixe será dada por:

$$E_{ef,i} = E_p + eV_{s,i} = E_p + eV_r$$

Eq. 2.12

A polarização da amostra V_r deve ser escolhida de tal forma que $0 \leq E_{ef,i} \leq E_I$ para que se possa obter esta seção da curva. De fato, se $E_{ef,i} < E_I$, o coeficiente de emissão total, σ , é menor que a unidade e, conseqüentemente, a amostra se carrega negativamente. Este processo de carga ocorre até o momento em que a energia efetiva se anula e os elétrons deixam de atingir a amostra. Quando isto acontece,

dizemos que o potencial de superfície da amostra se estabilizou no potencial do filamento, pois $E_{ef} = 0$ para $V_s = V_F$.

A energia efetiva decresce desde um valor inicial $E_p + eV_r$ até 0 eV quando a corrente medida no eletrodo inferior chega a zero. A parte cheia da curva da Figura 2.5 é a seção da curva que pode ser obtida polarizando a amostra da maneira descrita. Pode-se observar que quanto mais próxima de E_I é a energia efetiva $E_{ef,i}$, maior é a fração da curva entre 0 e E_I levantada.

Figura 2.5: Fração da seção da curva de emissão entre 0 e E_I obtida pelo método dinâmico.

É importante ressaltar que, embora seja possível teoricamente, esta seção da curva, tanto no método de pulsos como no método dinâmico, dificilmente é levantada pelo fato de representar uma parte pequena da curva completa de emissão. O primeiro ponto de cruzamento para a maioria dos materiais poliméricos geralmente se encontra por volta de alguns poucos elétrons-volts.

2.3.2.2. Seção da curva entre os dois pontos de cruzamento.

Para construir a seção da curva entre E_I e E_{II} , utilizamos uma amostra inicialmente descarregada para que o potencial de superfície inicial $V_{s,i}$ seja igual a V_r , o qual escolhemos convenientemente de modo que $E_{ef,i}$ cumpra a condição $E_I < E_{ef,i} < E_{II}$. Além disso, fazemos também com que $E_p > E_{II}$ pois se E_p for menor que E_{II} , a seção da curva considerada não se estenderá até E_{II} . Neste caso, a amostra começa a se carregar positivamente ($\sigma > 1$) e o potencial de superfície vai ficando cada vez menos negativo até que

$$E_p + eV_s(t) = e[V_s(t) - V_F] = E_{II} = eV_{II}$$

Eq. 2.13

quando σ for igual à unidade e $I(t)$ for igual a zero. Por esta equação, vemos que o potencial de superfície se estabiliza em $V_s(t) = V_{s,f} = V_{II} + V_F$. Este potencial de superfície é negativo pois, para $E_p > E_{II}$, a desigualdade $E_p - E_{II} = -eV_{s,f} > 0$ deve ser satisfeita.

Figura 2.6: Obtenção da seção da curva de emissão entre os dois pontos de cruzamento utilizando o método dinâmico.

A energia efetiva cresce desde um valor inicial $E_p + eV_r$ até E_{II} . Se $E_{ef,i}$ for ligeiramente maior que E_I , uma fração significativa desta seção da curva pode ser obtida, como mostra a Figura 2.6.

2.3.2.3. Seção da curva de emissão à direita de E_{II} .

Nesta parte da curva $\sigma \times E$, utilizamos novamente uma amostra descarregada inicialmente e aterrada ($V_{s,i} = 0$) e, conseqüentemente, $E_{ef,i} = E_p$. Ajustando E_p de modo que seja maior que E_{II} , teremos que $\sigma < 1$ e a amostra se carrega negativamente. O potencial de superfície se torna cada vez mais negativo e a energia efetiva decresce, pois $E_{ef} = E_p + eV_s$. O acúmulo de cargas continua até que $E_{ef} = -e(V_F - V_s) = E_{II} = eV_{II}$, quando $\sigma = 1$ e $I(t) = 0$. O potencial de superfície final obedecerá à relação

$$V_{s,f} = V_{II} + V_F$$

Eq. 2.14

A energia efetiva decresce desde um valor inicial $E_{ef,i} = E_p$ até E_{II} . Nestas condições, a fração obtida desta parte da curva de emissão depende, evidentemente, da energia inicial do feixe, E_p , ajustada no início do experimento.

Figura 2.7: Levantamento da curva de emissão à direita de E_{II} utilizando o método dinâmico.

2.3.3. Métodos de descarregamento de amostras e o mecanismo de auto-regulação.

Nas seções anteriores, os dois métodos de obtenção da curva de emissão descritos se baseiam na irradiação de uma amostra inicialmente descarregada. Nesta seção, iremos descrever os métodos de descarregamento das amostras utilizadas.

Para materiais isolantes, a carga injetada pelo feixe durante a irradiação pode permanecer armazenada por um longo intervalo de tempo^{1,2}, o que altera as condições iniciais necessárias para se aplicar as técnicas de medida utilizadas. Apesar de existirem outros métodos de descarregamento de amostras^{12,13}, isto pode ser feito utilizando o próprio feixe, já que descarta a necessidade de se retirar a amostra da base experimental.

Uma importante ferramenta na compreensão do processo de descarregamento de eletretos é conhecida por mecanismo de auto-regulação¹⁴, o qual descreveremos agora.

Imaginemos uma situação tal como a da Figura 2.6, na qual a amostra tenha sido polarizada negativamente com um potencial V_r que faça com que a energia efetiva dos primários esteja entre E_I e E_{II} .

Desta maneira, a amostra se carrega positivamente (isto é, o potencial de superfície se torna menos negativo) e, como E_p é maior que E_{II} , a energia efetiva cresce até atingir o valor E_{II} , pois, nesta situação, $\sigma = 1$ e $I(t) = 0$. Isto significa que a energia efetiva final se estabiliza em E_{II} , ou seja, $E_{ef} = E_{II} = E_p + eV_{s,f}$ o que resulta em:

$$V_{s,f} = \frac{E_{II} - E_p}{e}$$

Eq. 2.15

Como supusemos inicialmente que $E_p > E_{II}$, $V_{s,f}$ será negativo, embora seja menos negativo que o potencial de superfície inicial V_r .

No entanto, se considerarmos a mesma situação acima, mas com $E_p < E_{II}$, o potencial de superfície $V_s(t)$ se torna cada vez menos negativo até chegar a zero. Neste ponto, em que $V_s = 0$, temos que $E_{ef} = E_p < E_{II}$ e $\sigma > 1$, de modo que a amostra ainda não parou de se carregar. O que se esperaria, à primeira vista, neste caso é que a amostra continuasse se carregando positivamente até que $E_{ef} = E_{II}$ onde o potencial de superfície se estabilizaria devido ao fato de $I(t)$ ir a zero ($\sigma = 1$). No entanto, não é isto o que ocorre. O que acontece na realidade é que, depois que V_s passa pelo zero e começa a ficar positivo, o campo elétrico entre a tela metálica e a amostra muda de sentido e elétrons de baixa energia emitidos começam a ser atraídos de volta à amostra. A Eq. 2.5 deixa de valer e passa a vigorar a Eq. 2.1, mais geral, que deve ser utilizada toda vez que $V_s(t)$ for positivo.

O processo se estabiliza quando o número dos elétrons emitidos menos o número dos recolhidos se torna igual ao número dos incidentes, ou, em termos de corrente, $I(t) = I_p + I_\sigma + I_{re} = 0$. Considerando que a energia da maior parte dos elétrons emitidos é da ordem de alguns elétron-volts, basta que o potencial de superfície fique ligeiramente positivo para que o carregamento cesse, isto é, para que $I(t)$ seja igual a zero. Este mecanismo, que faz com que o potencial de superfície se estabilize em um valor um pouco acima de zero, com $E_I < E_{ef} < E_{II}$ e $E_p < E_{II}$, é denominado mecanismo de auto-regulação.

O descarregamento de amostras utilizando o feixe eletrônico é um processo relativamente simples que ocorre através da compensação de cargas no interior do material e que necessita apenas de uma estimativa inicial do valor do segundo ponto

de cruzamento da curva de emissão. A seguir, veremos separadamente cada uma das situações que podem acontecer na prática.

2.3.3.1. Amostras carregadas positivamente.

Do ponto de vista do potencial de superfície, uma amostra carregada positivamente é praticamente equivalente a uma amostra descarregada e polarizada positivamente em sua traseira. Como o potencial de superfície inicial é positivo, os elétrons de baixa energia emitidos são atraídos novamente pela amostra e recapturados, fazendo com que a amostra passe a se carregar negativamente, tornando-se menos positiva. Se ajustarmos a energia dos elétrons primários E_p de tal forma que ela seja menor que o segundo ponto de cruzamento, E_{II} , a energia efetiva decrescerá até chegar a E_{II} quando passa a funcionar o mecanismo de auto regulação, fazendo, desta forma, com que o potencial de superfície se estabilize em torno de $0^+ V$. Se a energia efetiva continuasse decrescendo quando atingisse E_{II} , a amostra passaria a se carregar positivamente e o equilíbrio se restabeleceria. A diferença básica entre este caso e o do exemplo de mecanismo de auto-regulação descrito primeiramente é que agora nos aproximamos de $0^+ V$ da direita para a esquerda enquanto antes nos aproximamos da esquerda para a direita.

Este descarregamento fica melhor ilustrado se usarmos um exemplo prático. Suponhamos que uma amostra de um material para o qual $E_I = 20 \text{ eV}$ e $E_{II} = 2000 \text{ eV}$ apresente um potencial de superfície inicial $V_{s,i}$ de $+1000 V$ quando aterrada. Ela pode ser descarregada com elétrons com uma energia de, por exemplo, 1600 eV . Os esquemas da Figura 2.8 mostram a situação a) no início e b) no final do processo.

Figura 2.8: Esquema do descarregamento de uma amostra carregada positivamente. a) No início da irradiação e b) no final do descarregamento.

A energia efetiva inicial do feixe é igual a $(1600+1000) = 2600 \text{ eV}$ e a amostra começa a se carregar negativamente até E_{ef} atingir E_{II} , quando o mecanismo de auto-regulação passa a fazer efeito e o potencial de superfície atinge um valor positivo próximo a zero (0^+ V).

2.3.3.2. Amostras carregadas negativamente.

Analogamente ao exemplo da seção anterior, para o feixe eletrônico, uma amostra carregada negativamente e aterrada é equivalente a uma amostra ,descarregada polarizada negativamente. Para descarregá-la, basta escolher uma energia E_p tal que sua energia efetiva inicial dada por $E_{ef,i} = E_p + eV_{s,i}$ satisfaça a desigualdade $E_I < E_{ef,i} < E_{II}$. Nestas condições, $\sigma > 1$ e a amostra começa a se carregar positivamente após a liberação do feixe. Caso seja possível ajustar uma energia do feixe tal que $E_p < E_{II}$ respeitando a condição da energia efetiva inicial, E_{ef} cresce (o potencial de superfície se torna menos negativo) até que V_s se estabilize em um valor em torno de 0^+ V às custas do mecanismo de auto-regulação. Neste momento, $I(t) = 0$ e o feixe pode ser interrompido.

No entanto, se o potencial de superfície inicial for tal que não seja possível ajustar $E_p < E_{II}$ respeitando a condição da energia efetiva inicial estar entre 0 e E_{II} ($|V_{s,i}| > V_{II}$), a amostra não se descarrega completamente, sendo necessário realizar um descarregamento em etapas ¹⁵.

Consideremos primeiramente o exemplo de uma amostra de um material para o qual $E_I = 20$ eV e $E_{II} = 2000$ eV e que apresente um potencial de superfície inicial igual a -400 V quando aterrada. Se quisermos descarregá-la, podemos usar elétrons de 1950 eV. Com esta escolha, $E_p < E_{II}$ e $E_{ef,i} = 1950 - 400 = 1550$ eV está entre E_I e E_{II} , satisfazendo nossas condições. O esquema da representam as situações a) no início e b) no final do processo.

Figura 2.9: Exemplo do descarregamento de uma amostra carregada negativamente. a) No início da irradiação e b) no final de processo.

No entanto, se a mesma amostra estiver carregada com -3000 V, é preciso descarregar a amostra em etapas usando, por exemplo, elétrons de 1800 eV e uma polarização de $+1500$ V no eletrodo traseiro. Desta forma, o potencial de superfície inicial sentido pelos elétrons primários passa a ser $V_{s,i} = (1500 - 3000) = -1500$ V, o que faz com que a energia efetiva seja igual a $E_{ef,i} = (1800 - 1500) = 300$ eV, que está entre 0 e E_{II} . Com a liberação do feixe, a amostra se carrega positivamente (isto é, fica menos negativa) até a d.d.p. entre a superfície da amostra e o eletrodo traseiro

ser igual a zero, devido à atuação do mecanismo de auto-regulação. Com o bloqueio do feixe após o equilíbrio ser estabelecido e o eletrodo traseiro ser aterrado, o novo potencial de superfície da amostra passa a ser igual a -1500 V . Nesta condição, a energia efetiva inicial do feixe é tal que a amostra pode ser descarregada em uma única etapa. A Figura 2.10 ilustra o descarregamento de uma amostra em etapas.

Portanto, o essencial, em qualquer situação, é sempre obedecer à condição $0 < E_{\text{ef},i} < E_{\text{II}}$. Se ela puder ser satisfeita usando $E_p < E_{\text{II}}$, o descarregamento pode ser realizado em uma única etapa; caso contrário, é necessário realizar o processo de descarregamento em etapas.

Figura 2.10: Exemplo de descarregamento em duas etapas de uma amostra carregada negativamente. a) amostra carregada antes da irradiação; b) início do descarregamento na 1ª etapa; c) final do descarregamento na 1ª etapa; d) início do descarregamento na 2ª etapa; e) final do descarregamento.

2.3.4. Influência da carga positiva na emissão secundária.

A princípio, os dois métodos de obtenção da curva de emissão, tanto o de pulsos de corrente como o dinâmico podem ser utilizados para se estudar um determinado material. No entanto, medidas realizadas por Hessel ⁹ em polímeros isolantes como o Teflon FEP e o PET (Mylar) mostraram que a curva de emissão eletrônica secundária a partir de superfícies não carregadas (como é o caso do método de pulsos de corrente) excede àquela obtida a partir de superfícies contendo cargas (método dinâmico). Observou-se que, na região onde a curva de emissão atinge o valor máximo, esta diferença se torna mais acentuada e, à medida que nos afastamos deste valor, as duas curvas praticamente se superpoem. Esta redução na emissão eletrônica de superfícies carregadas se deve à recombinação entre os elétrons secundários liberados pelo feixe e os buracos presos na camada carregada. Além disso, este efeito está relacionado com a profundidade máxima de escape dos elétrons secundários no interior do material.

As Figura 2.11.a) e b) mostram as curvas de emissão obtidas por Hessel para o Teflon FEP e para o PET

Figura 2.11: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico e pelo método de pulsos para o: a) Teflon FEP e b) Mylar PET.

Pode-se observar que para energias ligeiramente superiores a E_I , o método dinâmico já passa a dar resultados significativamente menores do que os obtidos pelo método de pulsos. À medida que a energia aumenta, a diferença entre as duas curvas aumenta e atinge um valor máximo em $E_{ef} = E_m$. Após este máximo, esta diferença diminui e praticamente desaparece para uma energia por volta de $E_{ef} > 2E_m$. Este comportamento pode ser entendido levando em consideração as seguintes hipóteses: 1) os elétrons secundários gerados sofrem recombinação com os buracos gerados que ficam armazenados nas camadas mais superficiais do dielétrico durante o método dinâmico, e 2) o centróide de carga positiva (devido aos buracos) se move para longe da superfície de irradiação com o aumento da energia (e consequente maior profundidade de penetração) do feixe, chegando a se situar numa posição além da profundidade máxima de escape dos elétrons secundários.

Para compreender melhor estes resultados, devemos considerar três regiões diferentes que caracterizam o processo de emissão. A primeira região se estende da superfície de incidência até a profundidade média de escape λ dos secundários, que, para elétrons de energia até E_m , deve ser aproximadamente igual à profundidade de penetração dos mesmos ⁶. Nesta região, a probabilidade de escape dos secundários deve ser máxima. A segunda região compreende desde a profundidade média de escape até a profundidade máxima de escape T dos elétrons onde, apesar de haver a possibilidade de elétrons que se encontram nesta região de escaparem do material, esta ainda é menor que na região 1. Por fim, temos a região além de T até o final da amostra, de onde o feixe não consegue mais retirar elétrons secundários do material.

Utilizando o procedimento descrito na seção 2.3.2.2. para obter pelo método dinâmico a seção da curva entre E_I e E_{II} , ou seja, a região onde a redução da emissão para este método é máxima, a amostra começa a se carregar positivamente e a

energia efetiva aumenta à medida que ela é irradiada. A carga positiva se acumula inicialmente na região entre 0 e λ enquanto a energia aumenta de $E_{ef,i}$ até E_m (Figura 2.12.a). Com o aumento da quantidade de carga positiva, a taxa de recombinação entre buracos e elétrons secundários também aumenta e faz com que o coeficiente de emissão se torne cada vez menor (em comparação ao obtido pelo método de pulsos de corrente). Com o posterior aumento da energia efetiva além de E_m , a penetração dos elétrons primários do feixe aumenta, ultrapassando a profundidade média de escape dos elétrons secundários. A crescente penetração dos elétrons primários na amostra é acompanhada pelo deslocamento do centróide de carga positiva para maiores profundidades (Figura 2.12.b), devido à geração de uma condutividade induzida por radiação ¹² e ao aumento do campo elétrico médio criado pelas cargas positivas.

Figura 2.12: Representação esquemática da localização das cargas positivas como uma função da energia efetiva E_{ef} durante a irradiação. $\vec{E}$ representa o campo elétrico médio, λ a profundidade de escape média, T a profundidade de escape máxima e L a espessura da amostra. (a) centróide de carga entre 0 e λ , (b) centróide de carga entre λ e T e (c) centróide de carga além de T .

Quando a densidade de carga positiva na região entre λ e T exceder à densidade de carga positiva na região entre 0 e λ , a taxa de recombinação na região 1, que afeta os elétrons com maior probabilidade de escapar do material, diminui enquanto a taxa de recombinação na região 2, que afeta os elétrons com menor probabilidade de escapar, aumenta. O resultado líquido observado é a diminuição do efeito da recombinação na emissão eletrônica secundária, fazendo com que as curvas obtidas pelos dois métodos se aproximem uma da outra.

Quando a penetração dos elétrons incidentes ultrapassa T , o centróide de carga positiva se move além de T , região onde a probabilidade de escape dos secundários é praticamente nula (Figura 2.12.c). Portanto, para energias suficientemente altas, a recombinação deixa de afetar a emissão e ambos os métodos passam a dar resultados idênticos.

Nesta seção termina a parte referente às medidas em circuito aberto deste capítulo, cujos resultados experimentais se encontram no capítulo 4. A seguir, veremos a teoria relativa às medidas em circuito fechado realizadas em materiais poliméricos durante nosso trabalho.

2.4. Medidas em circuito fechado.

Nas medidas realizadas em circuito fechado utilizando o canhão de elétrons, as condições em que a irradiação ocorre, as equações de transporte e de armazenamento de cargas no interior do material, tão bem como a configuração da montagem experimental são diferentes de quando a amostra é irradiada em circuito aberto. No entanto, alguns conceitos já considerados em medidas em circuito aberto como, por exemplo, a profundidade de penetração dos elétrons primários do feixe e a

formação de um centróide de cargas no interior da amostra podem ser utilizados na interpretação dos resultados aqui obtidos.

Um dos objetivos iniciais de nosso trabalho era o de realizar medidas de tempo de trânsito de portadores de carga injetados pelo feixe ou gerados pela radiação aplicando um campo elétrico externo entre os lados da amostra. A resposta da corrente resultante criada pela injeção de pacotes de carga na forma de pulsos rápidos de corrente poderia indicar qual o mecanismo de transporte das cargas arrastadas pelo campo elétrico predominante nos tipos de materiais utilizados, se dispersivo ou não-dispersivo ¹⁶. Apesar de não ter sido possível observar algo do tipo, vimos que as respostas aos pulsos de corrente pelo sistema podiam ser interpretadas através do cálculo do campo elétrico formado no interior da amostra, levando em conta efeitos como a geração de uma condutividade induzida pela radiação na região irradiada e a formação de um eletrodo virtual no interior da amostra ¹⁷.

As amostras utilizadas na irradiação em circuito fechado devem ter eletrodos metálicos de contato dos dois lados para que se possa aplicar um campo externo na amostra. O eletrodo superior ou frontal é conectado a uma fonte que fornece a tensão de polarização da amostra ou diretamente ao terra (curto-circuito) enquanto o eletrodo traseiro é ligado ao terra passando por um eletrômetro. É importante ressaltar que esta tensão de polarização é diferente da tensão de polarização aplicada no eletrodo traseiro quando realizamos medidas em circuito aberto. Naquele caso, o potencial da superfície da amostra estava "flutuando" enquanto neste caso, pela condição de curto-circuito, ele tem um valor fixo.

Quando o feixe é liberado sobre a amostra, uma corrente I_0 é injetada no circuito. Esta corrente é igual à corrente dos elétrons primários do feixe I_p

descontada do valor da corrente resultante dos elétrons emitidos, I_e (ou seja, $I_0 = I_p - I_e$). Subsequentemente, a corrente injetada é dividida em duas outras componentes, I_1 e I_2 , a corrente medida no eletrodo superior e a corrente medida no eletrodo inferior da amostra, respectivamente.

Os elétrons primários do feixe penetram até uma profundidade d do eletrodo frontal que deve ser igual à profundidade de alcance (ou penetração) dos elétrons para a energia utilizada. Esta distância varia não linearmente ¹² com a energia do feixe e deve ser igual a apenas uma pequena fração da espessura total da amostra para as energias comumente utilizadas (no máximo 10 keV).

Nesta configuração, conhecida usualmente por "split Faraday cup" ¹⁸, uma das principais equações utilizadas é a seguinte:

$$I_0 = I_1 + I_2$$

Eq. 2.16

o que nada mais diz além de que a corrente total em um circuito fechado se conserva.

No esquema da Figura 2.13, vemos que é fácil se determinar experimentalmente o valor da corrente I_0 que efetivamente penetra na amostra, bastando medir as correntes nos eletrodos superior e inferior da amostra. A corrente em qualquer ponto do circuito pode ser expressa da seguinte forma:

$$I(t) = I_0(x) + A.g(x,t).E(x,t) + A.\varepsilon.\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + A.\mu.\rho(x,t).E(x,t)$$

Eq. 2.17

onde A é a área do eletrodo de incidência do feixe, μ a mobilidade dos portadores de carga negativa (elétrons injetados) no material, ε a permissividade elétrica do material e $\rho(x,t)$ a densidade de cargas espaciais injetadas na amostra pelo

feixe. Desde que o feixe de elétrons não atravesse a amostra, a corrente medida no eletrodo traseiro deve ser igual à corrente total na amostra ¹⁸, isto é, $I(t) = I_2(t)$.

O primeiro termo do lado direito da Eq. 2.17 se refere à corrente injetada pelo feixe na amostra. Apesar de constante no tempo (a não ser que a corrente do feixe se altere ou que o coeficiente de emissão mude) ela é dependente no espaço da seguinte forma: $I_0(x) = I_0$ p/ $0 \leq x \leq d$ e $I_0(x) = 0$ p/ $x > d$, o que significa que a corrente I_0 atua somente na região irradiada da amostra. Portanto, no equilíbrio, devemos ter uma corrente nesta região que tenha o sentido contrário ao de I_0 e igual a I_1 para que a condição $I_0 = I_1 + I_2$ seja satisfeita.

Figura 2.13: Diagrama esquemático da irradiação de uma amostra em circuito fechado utilizando o feixe de elétrons.

O segundo termo da Eq. 2.17 é devido à corrente originária da condutividade tanto na região irradiada como na não-irradiada e depende do valor do campo elétrico, que varia com a posição e com o tempo. A condutividade, $g(x,t)$, é considerada dependente do espaço e do tempo pelo fato da condutividade na região

irradiada ser maior que a condutividade intrínseca do material, g_2 , e de variar com o tempo, estabilizando-se para longos tempos de irradiação. Isto significa que: $g(x,t) = g_1$ p/ $0 \leq x \leq d$ (veremos mais adiante que, na realidade, consideraremos g_1 uma função do tempo, isto é: $g_1 = g_1(t)$) e $g(x,t) = g_2$ p/ $x > d$.

O terceiro termo da Eq. 2.17 representa a corrente de deslocamento em qualquer ponto da amostra enquanto o último termo aparece devido ao excesso de cargas espaciais injetadas na amostra.

Para que possamos determinar a corrente medida em resposta a um pulso de corrente sobre a amostra, precisamos resolver a Eq. 2.17.

Se integrarmos a Eq. 2.17 em relação a x por toda a amostra, teremos:

$$\int_0^L I(t)dx = \int_0^L I_0 dx + A \int_0^L g(x)E(x,t)dx + A \int_0^L \mu\rho(x,t)E(x,t)dx + A\epsilon \int_0^L \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} dx$$

Eq. 2.18

Considerando que o último termo desta equação é igual a zero pois:

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

Eq. 2.19

onde V é a tensão aplicada no eletrodo frontal, e utilizando a equação de Poisson para o terceiro termo do lado direito da Eq. 2.18:

$$\mu\rho(x,t)E(x,t) = \mu\epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} E(x,t) = \frac{\mu\epsilon}{2} \frac{\partial E^2(x,t)}{\partial x}$$

Eq. 2.20

obtemos:

$$I(t) = I_0 \frac{d}{L} + \frac{Ag_1}{L} \int_0^L E_1(x,t)dx + \frac{Ag_2}{L} \int_d^L E_2(x,t)dx + A \frac{\mu\epsilon}{2L} [E^2(L,t) - E^2(0,t)]$$

Eq. 2.21

onde utilizamos $E(d) = 0$, pelo fato de na interface entre a região irradiada e a região não-irradiada ($x = d$) existir um plano de campo zero onde a densidade espacial de carga $\rho(x,t)$ deve ser infinita¹⁷. Agora, se considerarmos somente a região irradiada, a Eq. 2.17 continua a funcionar, resultando em:

$$I(t) = I_o + Ag_1 E_1(x, t) + A\epsilon \frac{\partial E_1(x, t)}{\partial t} + \frac{A\mu\epsilon}{2} \frac{\partial E_1^2(x, t)}{\partial x} \quad \text{Eq. 2.22}$$

Para a região não irradiada, a mesma equação fica:

$$I(t) = Ag_2 E_2(x, t) + A\epsilon \frac{\partial E_2(x, t)}{\partial t} + \frac{A\mu\epsilon}{2} \frac{\partial E_2^2(x, t)}{\partial x} \quad \text{Eq. 2.23}$$

onde $E_1(x,t)$ é o campo na região irradiada e $E_2(x,t)$ o campo na região não-irradiada. Como entre estas duas regiões existe uma lâmina cuja densidade de carga é infinita e onde o campo é zero, os dois campos devem ter sentidos opostos desde que o campo devido à tensão externa aplicada não seja suficientemente intenso. Combinando a Eq. 2.22 com a Eq. 2.23, temos:

$$\begin{aligned} I_o + Ag_1 E_1(x, t) + A\epsilon \frac{\partial E_1(x, t)}{\partial t} + \frac{A\mu\epsilon}{2} \frac{\partial E_1^2(x, t)}{\partial x} = & Ag_2 E_2(x, t) + \\ & + A\epsilon \frac{\partial E_2(x, t)}{\partial t} + \\ & + \frac{A\mu\epsilon}{2} \frac{\partial E_2^2(x, t)}{\partial x} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.24}$$

Partindo da Eq. 2.19, temos:

$$\int_0^d E(x, t) dx = \int_0^d E_1(x, t) dx + \int_d^0 E_2(x, t) dx = V$$

$$\int_0^d E_1(x, t) dx = V - \int_d^L E_2(x, t) dx$$

Eq. 2.25

Se, em uma primeira aproximação, considerarmos que o campo elétrico não varia significativamente com a posição na região não-irradiada, que representa a maior parte da espessura total da amostra, a Eq. 2.25 fica:

$$\int_0^d E_1(x, t) dx = V - E_2(x, t) \cdot (L - d)$$

Eq. 2.26

Utilizando esta relação na Eq. 2.21:

$$I(t) = I_0 \frac{d}{L} - \frac{Ag_1}{L} E_2(x, t) \cdot (L - d) + Ag_1 \frac{V}{L} + \frac{Ag_2}{L} E_2(x, t) \cdot (L - d) + A \frac{\mu\epsilon}{2L} [E^2(L, t) - E^2(0, t)]$$

Eq. 2.27

Esta equação nos dá a corrente através da amostra em função do campo na região não-irradiada (região 2) e do campo nos extremos da amostra. Para encontrar o campo na região 2, seria preciso substituir a Eq. 2.26 na Eq. 2.24 e resolvê-la em função de $E_2(x, t)$. A equação diferencial parcial resultante não possui solução analítica, o que nos impossibilita de obter uma solução exata do problema.

Portanto, para que se possa fazer uma previsão teórica do que acontece durante a irradiação, é necessário abrir mão da solução exata, além de utilizar métodos numéricos de cálculo. Parte deste problema foi resolvido por Gross¹⁹, no entanto, considerando o material isolante o bastante a ponto de se considerar $g_2 = 0$ e somente para o caso da amostra em curto-circuito (sem tensão aplicada no eletrodo frontal).

A principal dificuldade em resolver o problema reside no fato de o campo elétrico ser uma função no espaço e no tempo. Se considerarmos o campo uma função somente do tempo, as equações mostradas acima são consideravelmente simplificadas, sendo possível chegar a uma solução analítica do problema.

No capítulo 6, onde os resultados experimentais são analisados e ajustados, continuamos a desenvolver estas equações fazendo as considerações necessárias para que elas sejam simplificadas e forneçam os parâmetros nelas envolvidos como, por exemplo, a condutividade final induzida pela radiação na região 1.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS UTILIZADOS.

3.1. O canhão de elétrons construído no Grupo de Polímeros

O canhão de elétrons utilizado em nossas medidas foi construído durante o trabalho de doutorado de R.Hessel ⁸ com o objetivo de realizar medidas de emissão eletrônica em filmes finos de polímeros. Ele tem como principais características: 1) o fato de trabalhar com energias relativamente baixas (0 a 10 keV); 2) as correntes fornecidas pelo filamento são bastante estáveis e podem ser ajustadas dentro de uma faixa de 10^{-7} a 10^{-10} A; 3) a vida útil do filamento chega a ultrapassar 100 horas de uso para as correntes usualmente utilizadas e; 4) produzir um feixe com uma seção reta entre, aproximadamente, 1 e 80 mm, podendo, portanto, ser usado tanto focalizado como desfocalizado. No entanto, algumas alterações tanto na estrutura propriamente dita do canhão como na base experimental de medidas foram realizadas durante este trabalho de mestrado. Essas modificações foram feitas para que pudéssemos realizar medidas em circuito fechado e, principalmente, medidas com pulsos rápidos de corrente. A teoria decorrente deste diferente tipo de medida já foi descrita em detalhes no Capítulo 2. Neste capítulo descreveremos a montagem

experimental do canhão de elétrons e os métodos de confecção de filmes e amostras utilizadas.

3.1.1. Aspectos gerais da montagem do canhão de elétrons

A Figura 3.1 mostra o diagrama esquemático da montagem experimental do canhão de elétrons. De uma forma genérica, podemos separá-lo basicamente em duas partes: 1) o conjunto conhecido como tetrodo, composto por filamento, grade moduladora, 1º anodo e 2º anodo e suas respectivas fontes de alimentação e polarização e; 2) a base experimental, onde se situa a amostra e onde são realizadas todas as medidas elétricas para a obtenção de nossos resultados. Além disso, todo o conjunto é mantido sob vácuo por um eficiente sistema de bombeamento.

Figura 3.1: Desenho esquemático da montagem do canhão de elétrons.

O filamento, responsável pela emissão dos elétrons, se localiza na parte superior do canhão e é alimentado pela fonte F4 que fornece uma corrente de até 3 A para seu aquecimento. Ele é mantido a um potencial negativo em relação ao terra pelas fontes F1 e F2. A primeira, que trabalha entre 0 e 10 kV, é a principal responsável pela aceleração dos elétrons emitidos pelo filamento enquanto a segunda, que trabalha entre 0 e 3 kV, se encarrega principalmente da extração dos elétrons. A energia dos elétrons primários que chegam à amostra é dada pelo potencial de aceleração resultante destas duas fontes

Como pode se observar no desenho da Figura 3.1, a grade moduladora é o elemento do sistema que está ao potencial mais negativo em relação ao terra devido à polarização da fonte F3 (0 a 90 V). Desta forma, ela desempenha duas funções básicas. A primeira, para a qual ela foi inicialmente projetada, é a de efetuar uma pré-focalização e de limitar parcialmente a corrente do feixe, funcionando como uma fenda de projeção. A segunda, é a de efetivamente bloquear o feixe quando desejamos realizar medidas com o feixe pulsado como veremos mais adiante.

Figura 3.2: a) vista em perspectiva do 1º anodo; b) vista frontal e c) vista superior da grade moduladora

O 1º anodo é polarizado pela fonte F1 e, portanto está a uma diferença de potencial do filamento igual à tensão aplicada pela fonte F2. Ele tem como objetivo extrair os elétrons do filamento para que a corrente do feixe não sofra muita influência da energia total dos elétrons. Tem ainda finalidade de servir como uma lente eletrostática na focalização do feixe, tendo um formato apropriado para este fim (Figura 3.2-a).

Finalmente temos o 2º anodo que compõe a maior parte do corpo do acelerador e se encontra aterrado. Ele é composto de peças cilíndricas cujo diâmetro variam de 9 a 15 cm e possui um comprimento total de cerca de 80 cm. Externamente, em sua estrutura, estão dispostos dois conjuntos de bobinas, um para a focalização final do feixe e o outro responsável pelo sistema de varredura do feixe.

3.1.2. Características do sistema de emissão.

O filamento utilizado inicialmente em nosso trabalho era constituído de um fio de tungstênio não toriado de 0,1 mm de diâmetro e com comprimento útil de aproximadamente 8 mm (Figura 3.3). Ele deve ser dobrado de modo que assuma um formato similar ao de um grampo de cabelo para que possa servir como uma fonte emissora praticamente pontual. Em seguida, ele é fixado em dois tubos capilares de aço inoxidável, de 1 mm de diâmetro externo e 0,55 mm de diâmetro interno, e montado em uma base circular de alumina encaixada em um suporte apropriado. Com um alicate, esses capilares são apertados cuidadosamente para aumentar a superfície de contato com o fio de tungstênio até a resistência total do conjunto atingir valores entre 0,4 e 0,8 Ω . Por fim, o filamento já montado em sua base tem que ser alinhado com a grade moduladora e com o 1º anodo para que o sistema fique centralizado. As correntes médias usadas em sua alimentação variam entre 900 e

1500 mA sendo que a corrente necessária para manter um determinado fluxo de elétrons nas mesmas condições diminui com o tempo de uso, indicando assim, a necessidade de se trocar o filamento. A Tabela 3.1 mostra o resultado de um estudo²⁰ feito sobre a variação da temperatura de um filamento de tungstênio com sua espessura e com a corrente que o atravessa.

Tabela 3.1: Temperatura de um filamento de tungstênio em função de seu diâmetro e da corrente que por ele circula.

T (K)	$I.d^{3/2}$ (A.cm ^{-3/2})
2000	1022
2100	1119
2200	1217
2300	1319
2400	1422
2500	1526
2600	1632
2700	1741
2800	1849
2900	1961
3655	2838 (ponto de fusão)

Para que um filamento com as dimensões do nosso trabalhe na temperatura desejada (entre 2300 e 2500 K) são necessárias correntes em torno de 1300 e 1500 mA, que são praticamente as correntes limite utilizadas em nossas medidas. A vida útil deste filamento ultrapassa facilmente 100 horas de uso, o que é um tempo considerável em se tratando de feixe eletrônico e um tempo muito superior ao das medidas típicas realizadas.

No entanto, para realizarmos medidas de corrente em circuito fechado utilizando o canhão de elétrons em amostras com uma condutância relativamente alta

(menores que $10^{-9} \Omega^{-1}$) foi necessário utilizar um filamento que conseguisse fornecer correntes maiores do que as correntes usualmente utilizadas em medidas em circuito aberto (entre 10^{-8} e 10^{-9} A). A solução do problema veio com a utilização de um emissor retirado de um tubo de raios catódicos usado em televisores em preto e branco que tínhamos à disposição em nosso laboratório (Figura 3.4). Toda a parte responsável pela focalização e aceleração do feixe produzido pelo tubo foi retirada, ficando somente a parte do filamento usado no aquecimento e a superfície emissora que estão fixados sobre um suporte de vidro. Neste sistema, o filamento não participa diretamente do processo de emissão eletrônica, ele serve apenas para aquecer um cilindro metálico no qual é depositada uma camada composta de uma mistura de óxido de bário com óxido de estrôncio responsável pela emissão. Esta superfície emissora possui um formato circular e tem 2 mm de diâmetro.

Figura 3.3: Desenho da montagem do filamento de tungstênio utilizado inicialmente no canhão de elétrons.

Para que pudéssemos adaptar este novo sistema sem descartar a montagem utilizada anteriormente e para evitar alterações muito grandes na parte superior do canhão, foram feitas duas peças em aço inoxidável que são facilmente encaixadas no

suporte do filamento. Dessa forma, podemos agora trocar o tipo de filamento de acordo com o tipo de medida que desejamos fazer. A resistência elétrica deste novo tipo de filamento é, em média, $3,4 \, \Omega$ e, conseqüentemente, as correntes que o atravessam devem ser inferiores às utilizadas com o filamento antigo para que ele atinja a mesma temperatura. Inicialmente, a corrente suficiente para começar a haver emissão é de aproximadamente 330 a 340 mA. Como o emissor se degrada com o tempo, para que a corrente do feixe se mantenha, é necessário aumentar a corrente de alimentação com o uso. Esse aumento da corrente de alimentação do filamento ocasiona um aquecimento excessivo que acaba por inutilizar definitivamente a superfície emissora. No primeiro emissor utilizado, as correntes de alimentação chegaram até um limite de 560 mA ,fornecendo correntes do feixe de até $2 \times 10^{-5} \, \text{A}$. Infelizmente, nesta fase inicial de uso, tivemos que trocar o filamento após apenas uma semana de utilização intensiva.

Figura 3.4: Desenho esquemático do emissor de elétrons retirado de um tubo de raios catódicos comercial.

Uma hipótese levantada para tentar explicar um tempo de uso tão curto foi a de que a entrada de ar no sistema para a troca de amostras, principalmente enquanto o filamento estivesse resfriando, apressasse a deterioração da camada do óxido

emissor. Para minimizar este efeito, reintroduzimos uma válvula gaveta que já tinha sido utilizada anteriormente isolando, desta forma, a câmara do filamento da câmara onde é colocada a amostra. Este procedimento parece ter colaborado para o aumento do tempo de uso do filamento.

Apesar da sensível diminuição da vida útil do sistema de emissão do feixe devido à troca de filamento, podemos considerar a experiência bem sucedida em dois aspectos: o aumento da corrente do feixe e uma melhor uniformidade (pelo menos aparente) na imagem projetada na tela de visualização com o feixe desfocalizado. Chamamos atenção para este segundo aspecto pois quando o filamento de tungstênio não era dobrado de maneira precisa, a imagem do feixe desfocalizado sobre a tela de visualização apresentava aberrações, apesar de funcionar bem quando focalizado.

3.1.3. O sistema de focalização e de varredura do feixe.

Como já foi citado anteriormente, o canhão eletrônico pode trabalhar tanto com o feixe focalizado como desfocalizado. Nos dois casos, o feixe vindo do filamento é pré-focalizado pela grade moduladora e pelo primeiro anodo e, na região onde começa o segundo anodo, temos dois conjuntos de bobinas dispostos de modo a realizar a focalização definitiva e defletir magneticamente o feixe. O ajuste da focalização e deflexão do feixe é feito com o auxílio de uma tela para sua visualização. Descreveremos a seguir os detalhes experimentais destas montagens.

3.1.3.1. A tela para visualização do feixe.

O objetivo da utilização de uma tela para visualização é o de tornar fácil e rápida a tarefa de focalizar, centralizar e varrer o feixe sobre a amostra. Ela é formada por um disco de alumínio de 12 cm de diâmetro sobre o qual foi depositada

uma camada de material eletroluminescente (silicato de zinco fosforoso, no caso) que emite uma luz esverdeada quando irradiado por elétrons. Além disso, neste disco foram feitas várias saliências circulares concêntricas que auxiliam no posicionamento e medida do diâmetro do feixe quando difuso. Ela está posicionada na extremidade de uma haste que se desloca perpendicularmente ao feixe e que pode ser controlada pelo lado de fora do canhão através de um “feed-through” conforme ilustrado na Figura 3.1

3.1.3.2. A bobina focalizadora.

A bobina focalizadora do feixe é disposta coaxialmente ao feixe de elétrons, sendo composta de cerca de 1300 espiras de fio de cobre esmaltado nº 18 enroladas em um carretel de PVC de diâmetro ligeiramente maior que o da região do 2º anodo onde ele se encontra. Ela é alimentada por uma fonte de corrente que trabalha entre 0 e 3 A com a qual fazemos um ajuste fino na focalização do feixe. Pode-se ainda centralizar o feixe utilizando a bobina, pois esta se encontra apoiada em três parafusos dispostos de maneira que formam um triângulo equilátero cujo baricentro se localiza no eixo da mesma. Rosqueando os parafusos, podemos encontrar a melhor posição para a centralização do feixe inclinando o eixo da bobina com a direção do feixe.

3.1.3.3. As bobinas de varredura do feixe

O sistema de varredura e deflexão do canhão de elétrons é composto de dois pares de bobinas cujos eixos se encontram em um plano cujo vetor normal é paralelo à direção do feixe. Cada par de bobinas, que é montado de forma que uma bobina se contrapõe à outra, somando em série os fluxos magnéticos, é responsável pela

deflexão do feixe em uma direção perpendicular à do outro par que, arbitrariamente, chamamos de horizontal e de vertical.

A razão de se utilizar um sistema de varredura se deve a vários fatores. Primeiramente, a facilidade de se deslocar o feixe de um lado para o outro como se faz necessário quando queremos medir a corrente primária do feixe como veremos mais adiante. Em segundo lugar, temos o fato de que, a princípio, podemos controlar mais facilmente a área de irradiação e, conseqüentemente, a densidade de corrente do feixe. E em terceiro lugar, mas tão importante quanto os demais itens, existe a constatação ⁸ de que a densidade de carga depositada em um filme utilizando o feixe focalizado e as bobinas de varredura é muito mais uniforme do que a feita utilizando o feixe difuso.

Tabela 3.2: Características das bobinas defletoras

Bobina	Fio nº	Espira por bobina	Resistência do par (Ω)	Indutância do par a 1 kHz
Horizontal	28	266	30	45
Vertical	32	650	176	93

A alimentação das bobinas é feita por dois geradores de funções que trabalham no modo de onda triangular, o que faz com que a deflexão do feixe varie linearmente com o tempo. Considerando que a seção reta do feixe quando focalizado tenha cerca de 2 mm e que a área da amostra que desejamos irradiar tem 30 mm de diâmetro, se quisermos formar um quadro que cubra toda esta região, podemos tentar criar, por exemplo, 60 linhas distribuídas em uma faixa de 40 mm de largura, o que daria uma densidade de 1,5 linhas/mm.

De acordo com este raciocínio, podemos dizer que, se chamarmos de f_h e f_v , respectivamente, as frequências com que o feixe é varrido na direção horizontal e

vertical, teríamos que $\frac{f_h}{f_v} = 60$. Como os valores típicos de f_v utilizados são da ordem de 10 a 30 Hz, f_h deve assumir valores entre 600 e 1800 Hz, faixa em que a corrente da bobina não mantém o formato triangular. Para tentar driblar este efeito e garantir que pelo menos em boa parte da região varrida a deflexão do feixe seja aproximadamente linear, aumentamos as dimensões do quadro. Um quadro de dimensões de cerca de 40 mm de comprimento por 80 mm de largura tem garantido correntes bastante estáveis.

Portanto, quando desejamos realizar uma irradiação longa (acima de alguns segundos) utilizamos preferencialmente o feixe focalizado em conjunto com as bobinas de varredura para termos densidades de corrente mais uniformes sobre as amostras irradiadas. Porém, quando queremos uma resolução maior no tempo de irradiação, fica impossível de usarmos o sistema de varredura, lançando mão da utilização do feixe difuso.

3.1.4. O sistema de bloqueio e liberação do feixe.

Para evitar que a amostra seja irradiada enquanto não se está realizando uma medida (o que pode fazer com que ela se carregue, danificar sua superfície ou somente mudar as condições iniciais de irradiação) utilizamos um sistema de bloqueio mecânico que é composto de uma chapa metálica que cobre toda a seção reta do 2º anodo fixado ao final de uma haste que podemos girar axialmente em um ângulo superior a 90°, liberando ou bloqueando o feixe conforme sua posição. Desta forma, não é preciso ligar ou desligar as fontes de aceleração ou, o que seria ainda pior, desligar o filamento. Além de mais cômodo, este método de bloqueio mecânico é muito mais eficiente que qualquer um dos dois métodos propostos acima.

No entanto, para que pudéssemos realizar medidas de tempo de trânsito, que era um dos objetivos iniciais do nosso trabalho, ou medidas nas quais se deseja ter um controle da carga injetada era preciso produzir pulsos de corrente rápidos e de curta duração (no mínimo, da ordem de alguns milissegundos) o que não seria possível usando o bloqueador mecânico do feixe.

Figura 3.5: Esquema do funcionamento do bloqueador eletrostático do feixe. O retângulo representa de uma forma simplificada o gerador de pulsos.

Inicialmente, aumentamos a capacidade da fonte F3 (na realidade, um conjunto de baterias de 9 V em série) que polariza a grade moduladora conforme ilustrado na Figura 3.5 para um total que chega a 90 V. Com isso, quando utilizamos esta tensão máxima, o campo entre a grade e o filamento é intenso o suficiente para evitar que os elétrons sejam extraídos pelo primeiro anodo, bloqueando o feixe eletrostaticamente.

Em seguida, introduzimos um gerador de pulsos quadrados entre a fonte F2 e a fonte F3 (Figura 3.5) que, tal qual as fontes F2 e F4, deve ter sua alimentação desacoplada da rede elétrica por um transformador desacoplador de razão 1:1 para

que ele também fique “flutuando”, isto é, a sua referência passa a ser o potencial aplicado no seu terra. Este gerador de pulsos funciona como uma chave comutadora eletrônica entre as fonte F2 e F3 e a grade moduladora. Quando a chave C está na posição A, a grade moduladora é polarizada pela fonte F3, bloqueando o feixe. Quando ela está na posição B, a grade fica ao mesmo potencial que o filamento, liberando o feixe. A formação de um pulso quadrado de corrente fornecido pelo feixe se dá quando a chave C, inicialmente na posição A é rapidamente comutada para a posição B, permanece nesta posição por um intervalo de tempo Δt que é igual à largura do pulso desejado e é comutada novamente para a posição A. O ajuste do tempo de duração do pulso pode ser feito desde 0,1 ms até tempos superiores a 1000 s.

Os gráficos da Figura 3.6 mostram os formatos de alguns pulsos de duração na escala de tempo dos pulsos utilizados em nossos experimentos. Percebemos que a resposta do bloqueador eletrostático não acompanha exatamente o formato do pulso fornecido pelo gerador, que é praticamente quadrado, para tempos menores do que 1 milissegundo. Na curva obtida para $\Delta t = 1$ ms, vemos que, tanto na subida da corrente quanto na sua descida, temos um fator de atraso da ordem de 300 μ s, equivalente a 30 % do tempo de duração do pulso. Para $\Delta t = 0,1$ ms, o pulso praticamente perde sua forma quadrada. No entanto, para pulsos de largura a partir de 10 ms, os resultados passam a ser satisfatórios, dado que a resolução da medida diminui enquanto o tempo de subida aparentemente permanece o mesmo.

Figura 3.6: Formatos dos pulsos de corrente obtidos para: a) $\Delta t = 100\mu s$ e $I_0 = -1.2 \times 10^{-6}$ A; b) $\Delta t = 1$ ms e $I_0 = -5.8 \times 10^{-7}$ A; c) $\Delta t = 10$ ms e $I_0 = -5.0 \times 10^{-7}$ A; d) $\Delta t = 100$ ms e $I_0 = -3.5 \times 10^{-7}$ A.

3.1.5. O sistema de vácuo.

No canhão eletrônico, toda a região desde o filamento até a base experimental onde se colocam as amostras é mantida em alto vácuo por um sistema central de vácuo. Este sistema se compõe basicamente de uma bomba mecânica e de uma bomba difusora que podem trabalhar tanto em série como isoladamente devido a um conjunto de válvulas de vácuo montado na estrutura do canhão que separa as diferentes regiões a serem despressurizadas.

São utilizadas, no total, três válvulas no sistema de vácuo do canhão: uma válvula comutadora de duas posições, uma válvula borboleta e uma válvula gaveta que, como já dissemos anteriormente, foi reintroduzida com o objetivo de tentar

aumentar a vida útil do emissor retirado de um tubo de raios catódicos, separando-o do resto do sistema. A válvula de duas posições possui três ligações: uma com entrada da bomba mecânica, outra com a saída da bomba difusora e uma terceira com o sistema propriamente dito. A válvula borboleta é utilizada para separar entrada da bomba difusora do resto do sistema.

Figura 3.7: Esquema simplificado do funcionamento do sistema de vácuo do canhão. A bomba mecânica é conectada à bomba difusora quando a válvula 1 está na posição A e ao sistema quando na posição B.

Cada vez que o sistema é aberto através da base experimental (para troca de amostras, por exemplo), deve-se sempre fechar a válvula gaveta, conforme ilustrado

na Figura 3.7, evitando o contato do filamento com o ar. Após a amostra ser colocada na base experimental e esta presa na parte inferior do canhão, iniciamos o processo de despressurização fazendo um pré-vácuo no sistema utilizando somente a bomba mecânica com a válvula 1 na posição B (ligando a mecânica ao sistema). Após alguns minutos, a pressão medida pelos sensores de baixa pressão localizados conforme a Figura 3.7 deve chegar à casa de 10^{-3} Torr. Neste ponto, a válvula gaveta pode ser aberta novamente, lembrando que a diferença de pressão entre a câmara do filamento e a câmara da base experimental deve ser sempre positiva quando isto é feito, para que não se force a parte mecânica da válvula. A partir deste momento, a bomba difusora já pode ser ligada, começando seu aquecimento. Passados cerca de 10 minutos, pode-se mudar a válvula 1 para a posição A, o que faz com que as duas bombas passem a trabalhar em série e a câmara do canhão fique isolada. A temperatura da bomba difusora leva cerca de 30 minutos para atingir seu limite. Para que esta temperatura não ultrapasse o ponto de ebulição do óleo utilizado no arraste das partículas de ar bombeadas, a bomba é envolta em uma serpentina pela qual passa água constantemente, resfriando as paredes da difusora. Quando a temperatura do óleo atinge seu ponto ótimo, dizemos que a bomba se encontra “em operação” e está pronta para começar a bombear o restante do sistema, isto é, a válvula borboleta já pode ser aberta. Antes de fazer isto, consultamos a pressão do sistema. Caso a pressão tenha aumentado e ultrapassado 2×10^{-2} Torr (pressão mínima para o funcionamento da bomba difusora), mudamos a posição da válvula 1 para B até que a pressão atinja o valor desejado, mudamos novamente para a posição A e, após alguns minutos, abrimos a válvula borboleta.

A pressão do sistema leva, no mínimo, mais 30 minutos após a abertura da válvula borboleta para chegar a um valor estável medido por um medidor de alto

vácuo do tipo “ion gauge”, atingindo pressões finais na casa de 10^{-7} Torr. Quando a pressão na câmara do filamento atinge pressões abaixo de 10^{-5} Torr, já se pode ligar a fonte de alimentação do filamento, aquecendo-o e iniciando sua operação.

Durante nosso trabalho, tivemos muitos problemas com o sistema de vácuo que tínhamos inicialmente à nossa disposição. A bomba difusora utilizada, que foi montada na oficina mecânica do Instituto de Física de São Carlos, vinha apresentando problemas de eficiência, tendo passado por limpezas, trocas de óleo e testes sem haver muito progresso. Além disso o sistema de medida tanto de baixo vácuo como o de alto vácuo não podia mais ser considerado confiável.

A solução veio com a compra de uma nova bomba difusora Edwards modelo 160/700C, com capacidade de bombeamento de até 760 litros por segundo. Utilizamos nela o óleo DC705 de silicone, que é usado em sistemas que podem atingir pressões de até 7×10^{-9} Torr. Foram comprados também dois medidores de baixo vácuo do tipo “active gauge” e um medidor de alto vácuo tipo “ion gauge” e instalados conforme mostra a Figura 3.7. Estes medidores são monitorados por um controlador digital com três canais de entrada. A bomba mecânica (Edwards modelo E2M18) utilizada em questão é a mesma utilizada no sistema antigo pois, além de estar em boas condições de uso, é o modelo de bomba mecânica recomendado para trabalhar em conjunto com a bomba difusora comprada.

3.2. O sistema de medidas: a base experimental.

Até o momento descrevemos somente a parte do canhão de elétrons responsável pela geração e manutenção do feixe eletrônico e de seu sistema de vácuo. Agora iremos descrever o sistema montado com o objetivo de realizar as medidas elétricas em nossas amostras. Esta montagem, conhecida usualmente por

base experimental, se localiza na região inferior do canhão, onde estão todas as conexões para medidas de corrente e de potencial de superfície e para polarização das amostras. Como tínhamos à disposição duas bases experimentais quase que idênticas, resolvemos fazer algumas pequenas alterações em uma delas para que ela fosse usada praticamente somente para medidas de irradiação em circuito fechado enquanto a outra passou a ser usada somente para medidas em circuito aberto.

Figura 3.8: Esquema do funcionamento da base experimental do canhão de elétrons.

A base pode ser dividida em quatro partes principais: suporte de amostras, oscilador, copo de Faraday e tampa metálica, conforme descreveremos a seguir.

3.2.1. O suporte de amostras.

O suporte de amostras, mostrado na Figura 3.9, é constituído de uma base onde é montado um eletrodo central que faz o contato elétrico com o eletrodo traseiro da amostra. Uma tampa rosqueada na base prende a amostra ao suporte e, ao mesmo tempo, limita a área irradiada à região central. Este suporte pode vibrar em

frente da tela metálica da Figura 3.8, possibilitando, com isso, a medida do potencial de superfície mesmo enquanto a amostra está sendo irradiada pelo feixe.

Do eletrodo central, parte um cabo que pode ser conectado a uma fonte DC que opera de 0 a 3 kV ou a uma chave em curto (de acordo com o tipo de medida que se deseja fazer) antes de chegar a um eletrômetro usado para medir a corrente através o eletrodo inferior da amostra. Este eletrômetro possui uma saída analógica de tensão máxima igual a 3 V que é ligada a uma registradora mecânica com dois canais de entrada que registra em um rolo de papel as correntes medidas durante a irradiação.

Figura 3.9: Desenho do suporte de amostras utilizado.

Uma outra forma usada para se medir a corrente no eletrodo inferior é utilizando um amplificador de corrente no lugar do eletrômetro analógico e um osciloscópio em vez da registradora. A vantagem desta montagem é que podemos registrar a corrente com uma resolução no tempo bem maior do que na anterior. Além disso, podemos desconsiderar problemas de corrente de “offset”, como era frequente utilizando o eletrômetro, já que o amplificador possui um módulo de supressão de corrente DC.

Na tampa do suporte de amostras localiza-se uma chave que serve de contato elétrico com o eletrodo superior quando se deseja fazer medidas de irradiação em circuito fechado.

3.2.2. O oscilador nas medidas de potencial de superfície.

O objetivo do oscilador situado na base experimental é fornecer a referência necessária para se medir o potencial de superfície da amostra durante o processo de irradiação. Esta técnica, baseada no método de medida do capacitor vibrante ¹⁰ se mostra bastante útil na obtenção da curva de emissão de um filme polimérico pelo método de medida dinâmica, descrito no Capítulo 2.

Conforme podemos ver na Figura 3.8, o suporte de amostras está fixo a uma haste, presa à armadura de um eletroímã que pode oscilar sob ação de um campo magnético criado por uma bobina. Esta bobina é alimentada por um gerador de pulsos contínuos (a uma frequência na faixa de 20 Hz) que também fornece um sinal de referência na mesma frequência para um amplificador Lock-in. Cada vez que um pulso de corrente atravessa a bobina, o eletroímã é atraído e carrega consigo a haste e o suporte de amostras, fazendo a distância entre a amostra e a tela metálica variar. Este conjunto, formado pela amostra e a tela metálica é o que chamamos de capacitor plano vibrante. Entre a tela metálica e o terra temos um resistor de $10\ \Omega$ cujo sinal é mandado para o amplificador Lock-in. Com a irradiação da amostra e o consequente carregamento da mesma, a carga do capacitor vibrante muda, o que causa uma variação na corrente da resistência de carga R. Como o Lock-in está medindo a tensão AC sobre esta resistência, podemos relacionar o sinal medido com o potencial de superfície da amostra. Isto é feito através de uma calibração do sistema antes do início da medida. Aplicando uma tensão V_a conhecida na traseira da amostra,

medimos o sinal de leitura V_L do Lock-in. A partir daí, podemos calcular o potencial de superfície usando somente a leitura vinda do Lock-in multiplicada pela razão V_a/V_L . A saída do amplificador está ligada ao outro canal de entrada da registradora mecânica já utilizada para registrar a corrente através da amostra.

3.2.3. O copo de Faraday e a tampa metálica.

O copo de Faraday é utilizado para se medir a corrente primária total do feixe de elétrons. Um copo de Faraday bem projetado deve ter uma profundidade pelo menos cinco vezes maior que o diâmetro da seção reta de sua base (respectivamente 50 e 10 mm, no nosso caso) para que o máximo de elétrons localizados em seu ângulo sólido sejam capturados e, portanto, contribuam para a corrente medida. Além disso, deve-se polarizá-lo positivamente para que os elétrons secundários e terciários criados em seu interior sejam também recapturados. Como sabemos que a distribuição energética destes elétrons se limita a uma faixa de algumas dezenas de elétron-volts, utilizamos uma bateria de 65 volts para polarizá-lo, o que mostrou ser eficiente.

Para medirmos a corrente do feixe com o copo de Faraday, basta deslocarmos o feixe já ajustado usando as bobinas de varredura horizontal da amostra para o copo. A corrente primária é igual à corrente medida multiplicada por 2.25, que é o fator de proporção entre a área irradiada da amostra e a área da seção reta do copo.

A tampa metálica, que é a parte superior da base experimental, possui somente duas aberturas para passagem do feixe: uma em direção ao suporte de amostra e outra em direção ao copo de Faraday. Ela também é polarizada positivamente com +70 V para evitar que elétrons secundários nela gerados sejam recapturados pelo copo de Faraday ou até mesmo pela amostra quando o potencial de

superfície da mesma for positivo, o que poderia ocasionar erros nas medidas de corrente.

3.3. Confeção de amostras e preparação de filmes poliméricos.

Em nossas medidas utilizamos filmes de materiais poliméricos obtidos de diferentes formas. Entre eles citamos o PTFE, o Teflon FEP, o PVDF α , a Pani e a POMA, sendo dada uma maior ênfase a estes dois últimos. As unidades monoméricas de cada um destes polímeros aparecem na Figura 3.10.

Os filmes de PTFE, Teflon FEP e PVDF têm origem comercial sendo apenas recortados e lavados em álcool isopropílico antes de serem trabalhados. Já os filmes feitos de polianilinas (Pani e POMA) foram produzidos em nosso laboratório pelo processo de “casting”, tão bem como a síntese desses polímeros a partir de seus respectivos monômeros.

Os filmes usados na confecção das amostras utilizadas no canhão de elétrons devem ter no mínimo uma área útil de 20 cm^2 e uma espessura entre 10 e $100 \mu\text{m}$. As amostras são acondicionadas em bastidores compostos por dois aros de alumínio de 60 mm de diâmetro externo que se encaixam, prensando a amostra entre eles. Para filmes feitos de polianilinas, que são mecanicamente mais frágeis que os filmes comerciais, utilizamos uma cola epoxi para grudá-los nas bordas dos bastidores.

A metalização das amostras é o próximo a passo a ser tomado. Os eletrodos de contato são feitos de uma fina camada de alumínio que é evaporada na superfície da amostra. Estes eletrodos são circulares e concêntricos ao bastidor, tendo 30 mm de diâmetro, que é justamente o diâmetro da área da amostra irradiada pelo feixe. Para medidas em circuito aberto, somente a parte inferior da amostra é metalizada enquanto para as medidas em circuito fechado, ambos os lados são metalizados.

Para que pudéssemos ter a quantidade necessária de filmes para a realização de nossas medidas, vimos a necessidade de ter que sintetizar a POMA a partir de seu monômero, a anisidina, já que as dimensões das nossas amostras eram relativamente grandes em comparação com as dimensões dos filmes usualmente feitos em nosso laboratório.

O primeiro passo na síntese da POMA, é a destilação do monômero para a retirada de possíveis impurezas. A anisidina (ou o-metoxianilina) é sensível à luz e a temperaturas elevadas e se oxida facilmente, o que pode se perceber facilmente por sua coloração. Se, mesmo após a primeira destilação, ela não estiver transparente, com um tom levemente amarelado, é preciso se fazer uma nova destilação.

Após a destilação do monômero, a próxima etapa é a polimerização propriamente dita. Para isso, usa-se um recipiente com 500 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 M onde são dissolvidos 120 g (5,8 M) de cloreto de lítio (LiCl). Em seguida, 200 ml desta solução são separados em outro recipiente onde são dissolvidos 11,52 g (0,1 M) do agente oxidante peroxidissulfato de amônio- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. No outro recipiente, onde está o restante da solução de HCl e LiCl, são diluídos 28 ml de anisidina destilada. Os dois recipientes são resfriados até uma temperatura próxima a 0 °C, que deve ser estabilizada por pelo menos uma hora, sendo, em seguida, o conteúdo do primeiro recipiente (que contém a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) lentamente misturado ao conteúdo do segundo (que contém a anisidina), constantemente sob agitação. A solução resultante é deixada agitando por no mínimo 8 horas na temperatura de 0 °C para garantir o processo de polimerização.

Terminada a polimerização, a solução, que deve ter uma coloração verde-escuro, é filtrada utilizando um Kitassato e um funil de Büchner. O sólido retido no

filtro é lavado primeiramente com uma solução de HCl 1 M e depois com acetona e, em seguida, seca-se o produto. Este sólido, que na realidade é o sal de esmeraldina, deve então ser dissolvido em 500 ml de uma solução básica de hidróxido de amônio, NH_4OH , a 0,1 M em um processo conhecido como desdopagem. Para garantir a desdopagem do material, esta solução é deixada sob agitação por cerca de 24 horas. Após este tempo, a solução é filtrada novamente e o resíduo sólido lavado com acetona até a mesma sair praticamente incolor do funil de Büchner. Esse resíduo, que é o polímero na forma de base de leucoesmeraldina e possui uma coloração azul escuro, então é retirado do filtro e colocado por no mínimo dois dias em uma câmara dessecadora onde se faz vácuo. No final, a POMA, já seca, é moída em um almofariz e passada em uma peneira fina até ser obtido um pó fino que pode ser considerado o nosso produto final. O rendimento da síntese acima descrita, dadas as quantidades usadas, deve ser cerca de 4 gramas do polímero seco.

3.3.2. Fabricação dos filmes de POMA por deposição.

A técnica de fabricação de filmes de polianilinas comumente utilizada em nosso laboratório se baseia na deposição de uma camada de uma solução do polímero em um substrato de vidro aquecido, sendo conhecida por “casting”. A solução é feita utilizando como solvente a n-metilpirrolidona (NMP) e o pó do polímero que se deseja fazer o filme. Para a POMA, filmes de boa estabilidade mecânica foram obtidos usando soluções nas proporções de 0,5 a 2%, o que significam, respectivamente, 0,5 e 2 gramas do polímero seco para cada 100 ml de solvente.

Para dissolver o polímero, o pó é despejado vagarosamente em um béquer com o solvente que se encontra sobre um prato de agitação. Após todo o pó ser misturado, deixamos o béquer em agitação por cerca de mais 8 horas para garantir

uma boa dissolução do polímero. Em seguida, a solução é filtrada usando um kitassato e um funil de Büchner para a retirada de possíveis agregados que não se dissolveram completamente.

A solução já filtrada é depositada com a ajuda de uma seringa de vidro sobre placas quadradas de vidro de 36 cm² de área. Conforme a espessura do filme desejado, até 4 ml da solução são depositados em cada placa. A seguir, as placas são aquecidas por uma chapa de aquecimento com controle de temperatura até aproximadamente 50 °C e mantidas nesta temperatura até todo o solvente evaporar. A evaporação completa do solvente pode levar de 8 até 48 horas, de acordo com a quantidade de solução depositada em cada placa, de sua proporção e da temperatura da chapa de aquecimento. Somente então as placas são retiradas da chapa e submersas em um recipiente com água destilada para que os filmes sejam retirados com ajuda de uma espátula, secos e guardados sob pressão até o momento da confecção das amostras.

Esta técnica de fabricação de filmes nos permitiu produzir filmes de espessuras relativamente uniformes (pelo menos dentro da região central da placa) que variavam de 10 a 80 µm.

Dois importantes aspectos da parte experimental descrita neste capítulo devem ser ressaltados devido ao seu caráter inovador: as modificações na montagem experimental e nas técnicas de medidas em colaboração com Chinaglia (D.L., durante seu trabalho de doutoramento) para que se pudesse realizar a irradiação de amostras em circuito fechado; e a utilização de filmes de polianilinas produzidos com a ajuda de Bianchi (R.F., durante seu trabalho de mestrado) em medidas com o canhão de elétrons.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTAIS. MEDIDAS EM CIRCUITO ABERTO.

4.1. Introdução.

O interesse nas medidas com o canhão eletrônico utilizando a configuração de circuito aberto se deve principalmente à obtenção da curva de emissão eletrônica secundária, à determinação da profundidade média de escape ⁹ de elétrons secundários no volume do material e à fabricação de eletretos por irradiação com o feixe de elétrons. Estes dois últimos aspectos da irradiação eletrônica são bem observados somente em materiais que apresentam um comportamento caracteristicamente isolante.

Neste capítulo apresentamos resultados das curvas de emissão eletrônica em polímeros nos quais os efeitos decorrentes de sua condutividade intrínseca passam a afetar os fenômenos ligados ao carregamento durante a irradiação. Uma adaptação do método de medida dinâmica para levantamento da curva de emissão para estes materiais também é introduzida de maneira bem sucedida neste trabalho.

4.2. Medidas de emissão eletrônica secundária.

Como visto no Capítulo 2, temos duas maneiras de se obter a curva de emissão eletrônica de um material: o método de pulsos de corrente e o método dinâmico. Para levantar a curva de emissão de uma amostra de PVDF α utilizando o primeiro método, começamos a irradiação em um filme virgem de 50 μm de espessura, metalizado somente na parte inferior, com o feixe ajustado em uma energia de 1000 eV e o eletrodo traseiro da amostra aterrado.

Para esta energia, conforme visto anteriormente, após algum tempo de irradiação passa a atuar o mecanismo de auto-regulação⁸ e, conseqüentemente, a amostra se descarrega independentemente de seu potencial de superfície inicial.

Com a amostra descarregada, começamos a levantar a curva de emissão do material usando energias a partir de 2300 eV. Neste método, cada pulso de corrente é liberado abrindo o bloqueador mecânico do feixe por cerca de apenas alguns segundos enquanto a corrente no eletrodo inferior é registrada. O gráfico da figura abaixo mostra o resultado obtido para o PVDF α .

Figura 4.1: Curva de emissão de uma amostra de PVDF α obtida através do método de pulsos de corrente.

Como podemos observar, o perfil da curva de emissão do PVDF tem um aspecto similar às curvas de emissão obtidas para outros materiais isolantes. A energia do segundo ponto de cruzamento da curva (E_{II}) se encontra por volta de 1600 eV enquanto a energia do primeiro ponto (E_I) se encontra abaixo de 10 eV, não podendo ser determinado com precisão. O coeficiente de emissão atinge um valor máximo (σ_m) igual a 2,2 a uma energia efetiva (E_m) de 250 eV.

Para se obter a curva de emissão do PVDF usando o método dinâmico, inicialmente tentamos carregar a mesma amostra conhecendo o resultado obtido pelo método de pulsos de corrente. Para carregar negativamente a amostra –e com isso obter a seção da curva de emissão à direita de E_{II} – utilizamos inicialmente uma energia dos elétrons primários (E_p) igual a 2000 eV e aterramos o eletrodo traseiro da amostra ($V_r = 0$ V). Desta forma, como $E_{II} = 1600$ eV $< E_p$, o que se espera é que a amostra se carregue até cerca de -400 V e que a corrente atinja um valor final igual a zero.

No entanto, o que se observa na realidade (Figura 4.1) é que o potencial de superfície da amostra se estabiliza em um valor em torno de -110 V e a corrente medida no eletrodo traseiro atinge um valor estacionário diferente de zero ($I = -2,5 \times 10^{-10}$ A).

Com isso, vemos que não conseguimos obter a fração pretendida da curva de emissão devido ao fato da amostra não se carregar completamente até o potencial de superfície negativo esperado.

Tendo por objetivo obter a seção da curva de emissão à esquerda de E_{II} , tentamos carregar positivamente a amostra com a energia do feixe ainda ajustada em 2000 eV, mas com o eletrodo traseiro polarizado com -1500 V. O que se deve

esperar nesta configuração é que a amostra se carregue até um potencial de +1500 V (de acordo com o mecanismo de auto-regulação) quando a corrente chegar a zero.

Figura 4.2: Evolução no tempo do potencial de superfície e da corrente em uma amostra de PVDF α para um carregamento negativo. $E_p = 2000$ eV e $V_r = 0$ V.

Figura 4.3: Evolução no tempo do potencial de superfície e da corrente em uma amostra de PVDF α para carregamento positivo. $E_p = 2000$ eV e $V_r = -1500$ V.

Novamente, conforme pode ser visto na Figura 4.3, não é isto que ocorre. O potencial de superfície se estabiliza por volta de -1250 V (a amostra se carrega até $+250$ V) e a corrente atinge um valor estacionário diferente de zero ($I = 2,4 \times 10^{-9}$ A).

Pelo visto acima, podemos concluir que não é possível se obter uma fração significativa da curva de emissão do PVDF usando o método dinâmico, já que a energia efetiva dos elétrons não varia com o carregamento da amostra da forma esperada. Isto se deve ao fato do potencial de superfície atingir um valor para o qual a corrente de condução através da amostra é maior que a corrente de deslocamento, o que faz com que a amostra deixe de se carregar.

Uma maneira encontrada de se conseguir que uma amostra de PVDF se carregasse completamente foi a de utilizar um filme de Teflon FEP metalizado dos dois lados na traseira do filme de PVDF. Como a emissão eletrônica depende

basicamente da superfície irradiada, é de se esperar que este procedimento não interfira no resultado.

Figura 4.4: Montagem da amostra de PVDF α utilizando um filme de Teflon FEP metalizado dos dois lados no eletrodo traseiro.

Utilizando a amostra confeccionada da maneira ilustrada na Figura 4.4, começamos a irradiação com o intuito de carregá-la positivamente para obter a seção da curva de emissão à esquerda de E_{II} . Para isso, ajustamos a energia do feixe em 2050 eV e polarizamos o eletrodo traseiro negativamente com 1980 V. A energia efetiva inicial dos elétrons primários, neste caso, é de 70 eV. Como o segundo ponto de cruzamento da curva de emissão do PVDF α está localizado em torno de 1600 eV, o coeficiente de emissão total, para esta energia inicial, é maior que a unidade e a amostra deve se carregar positivamente até um potencial de superfície $V_s = [E_{II} - (E_p + eV_r)]/e = 1600 - (2050 - 1980) = +1530$ V.

Como podemos ver pelo gráfico da Figura 4.5, o potencial de superfície da amostra, que começa em -1980 V decresce em módulo até atingir um valor em torno de -420 V enquanto a corrente medida no eletrodo traseiro cai praticamente para zero. Desta forma, a amostra se carregou até um potencial $V_s = -440 - (-1980) = +1540$ V, de acordo com o valor previamente esperado.

Figura 4.5: Evolução do potencial de superfície e da corrente durante o carregamento positivo de uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_p = 2050$ eV e $V_r = -1980$ V.

Continuando o procedimento usado no método dinâmico para obter a seção da curva de emissão à direita de E_{II} , irradiamos a amostra com a energia do feixe ajustada em 2550 eV e o eletrodo traseiro aterrado. Nesta situação, a amostra deve se carregar negativamente ($\sigma < 1$) até um potencial de superfície $V_s = E_{II} - E_p = 1600 - 2550 = -950$ V.

Pelo gráfico da Figura 4.6 vemos que o potencial de superfície da amostra e a corrente medida no eletrodo traseiro apresentam valores em torno de, respectivamente, - 770 V e $- 1,7 \times 10^{-10}$ A no instante em que o feixe é bloqueado. O fato da amostra não ter se carregado até um valor mais próximo do esperado é compensado pelo fato da corrente não ter chegado completamente a zero. No entanto, apesar disso, uma fração significativa da seção à direita de E_{II} da curva de emissão pode ser levantada utilizando este método.

O que percebemos nestas curvas é que, tanto quando usamos o filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro ou não, para situações em que a amostra se carrega negativamente, ela leva mais tempo para se estabilizar do que nas situações em que ela se carrega positivamente. Isto se deve ao fato do coeficiente de emissão tender assintoticamente à unidade quando nos aproximamos de E_{II} percorrendo a curva de emissão pela direita, conforme visto no Capítulo 2.

Figura 4.6: Evolução do potencial de superfície e da corrente durante o carregamento negativo de uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_p = 2550$ eV e $V_r = 0$ V.

Com estes dados na mão, podemos montar uma boa parte da curva de emissão do PVDF α pelo método dinâmico. No gráfico da Figura 4.7 temos a curva de emissão obtida pelo método dinâmico e pelo método de pulsos de corrente para a mesma amostra de PVDF com o filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro.

Podemos observar que os dois métodos produzem resultados bastante próximos um do outro, diferente de resultados já obtidos anteriormente para outros polímeros mais isolantes. Apesar de na região em torno de E_m as duas curvas

apresentarem pequenas diferenças, elas praticamente se superpõem no restante do intervalo estudado. Além disso, comparando este resultado com o da Figura 4.1, vemos poucas diferenças na curva de emissão pelo método de pulsos de corrente quando não utilizamos o filme de Teflon FEP na traseira da amostra, o que mostra a validade deste método utilizado.

Figura 4.7: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico ($E_m = 210$ eV) e pelo método de pulsos de corrente ($E_m = 300$ eV) em uma amostra de PVDF α com um filme de Teflon FEP no eletrodo traseiro. $E_{II} = 1660$ eV $\sigma_m = 2,1$.

Com isso, podemos concluir que a obtenção da curva de emissão pelo método dinâmico em amostras de PVDF não apresenta o inconveniente da redução da emissão na região próxima a E_m , observada em amostras de Teflon FEP e de PET ⁸, resultando praticamente nas curvas "verdadeiras" de emissão eletrônica obtidas pelo método de pulsos de corrente. Isto se deve, provavelmente, ao fato do centróide de carga positiva se alojar rapidamente a profundidades além da região de geração dos elétrons secundários.

Esperando que este comportamento se repetisse para materiais cuja condutividade fosse muito maior do que a de materiais caracteristicamente isolantes, levantamos as curvas de emissão em uma amostra de polianilina utilizando o mesmo artifício de colocar um filme isolante (neste caso de PTFE) metalizado dos dois lados no eletrodo traseiro do filme de PANI.

Neste material, quando não utilizamos o filme de PTFE, o potencial de superfície e a corrente medida no eletrodo inferior se mantêm praticamente estáveis durante a irradiação, o que indica que a amostra não se carrega relevantemente como no caso de materiais mais isolantes. Este comportamento, típico em materiais metálicos, já havia sido observado anteriormente ²² para outro tipo de polímero condutor (não identificado pelo autor).

Figura 4.8: Curvas de emissão obtidas pelo método dinâmico e pelo método de pulsos em uma amostra de PANI com um filme de Teflon no eletrodo traseiro. $E_H = 1200$ eV ; $E_m = 180$ eV.

Pelo resultado da Figura 4.8 vemos que novamente as curvas obtidas pelo método dinâmico e pelo método de pulsos de corrente apresentam poucas diferenças

entre si, não havendo a redução da emissão na região próxima a E_m . Isto mostra que em materiais que praticamente não se carregam (no caso da PANI) ou que se carregam apenas parcialmente (no caso do PVDF) tanto o método dinâmico quanto o método de pulsos são satisfatórios na obtenção da curva de emissão.

As curvas de emissão de outros polímeros, mostradas na Figura 4.9, foram obtidas usando o método de pulsos de corrente com o objetivo de comparar as características de cada material. A Tabela 4.1 mostra os principais parâmetros retirados das curvas de emissão destes materiais.

Figura 4.9: Curvas de emissão eletrônica obtidas pelo método de pulsos em diferentes materiais.

Tabela 4.1: Principais parâmetros obtidos das curvas de emissão dos materiais irradiados.

Material	σ_m	E_m (eV)	E_{II} (eV)
PVDF α	2,2	250	1600
PTFE	2,1	300	1900
POMA	2,0	200	1600
PANI	2,1	180	1200

Da tabela I temos que, quanto mais condutivo é o material, menores são os valores de E_m e E_{II} . O valor de σ_m , entretanto, não parece depender da condutividade do material. Além disso, a diferença entre a curva de emissão obtida em amostras de Teflon para as obtidas em amostras de polianilinas (com ou sem o filme de Teflon na traseira) serve para comprovar que a parte posterior da amostra praticamente não contribui no processo de emissão eletrônica, determinado essencialmente pela superfície irradiada, como já era esperado.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTAIS. MEDIDAS EM CIRCUITO FECHADO.

5.1. Introdução

As medidas em circuito fechado realizadas em nosso trabalho têm por objetivo investigar o comportamento das cargas injetadas a uma dada profundidade do eletrodo frontal da amostra sob ação ou não de um campo elétrico externo além do próprio campo gerado pelas cargas espaciais. Uma das motivações iniciais de nosso trabalho era também o de utilizar esta configuração com o intuito de se observar o tempo de trânsito dos portadores de carga através da amostra.

Na irradiação de amostras nesta configuração, utilizamos amostras de POMA metalizadas dos dois lados confeccionadas conforme descrito no Capítulo 3. A POMA, apesar de ter uma condutividade um pouco inferior à da PANI, possui um comportamento bastante parecido quando irradiada pelo canhão de elétrons, praticamente não se carregando, ou se descarregando rapidamente após o bloqueio do feixe.

Nesta configuração, o eletrodo superior, que é a superfície de incidência do feixe pode ser polarizado por uma fonte ou simplesmente aterrado enquanto o eletrodo inferior está aterrado. Desta forma, quando o eletrodo está polarizado, temos

um campo elétrico externo que influencia o comportamento das cargas injetadas pelo canhão de elétrons.

A configuração ideal seria, na realidade, a utilização da fonte de polarização no eletrodo inferior enquanto o eletrodo superior permaneceria sempre aterrado, já que a polarização no eletrodo superior deve influenciar na energia efetiva dos elétrons primários que chegam na amostra. A razão desta configuração não ter sido utilizada é que, para que se possa medir a corrente que passa pelo eletrodo traseiro, a fonte usada na polarização deve ser desacoplada da rede elétrica. Isto faz com o sinal lido pelo amplificador de corrente seja muito ruidoso, impossibilitando a medida de transientes rápidos de corrente.

Figura 5.1: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas em circuito fechado.

Quando utilizamos a fonte no eletrodo superior, não há necessidade de desacoplar a fonte da rede elétrica pois o medidor de corrente está conectado ao eletrodo inferior. Com a fonte aterrada, o ruído na medida da corrente é eliminado. Uma alternativa para evitar que a energia efetiva dos elétrons primários mude com a polarização da amostra é a de "compensar" a energia do feixe alterando o potencial de aceleração do feixe à medida que o eletrodo é polarizado, mantendo a energia dos

primários constante. O problema deste método é que, além de ser mais trabalhoso, quando utilizamos o feixe difuso, a densidade de corrente muda com o potencial de aceleração, o que resultaria em mais uma variável a ser ajustada antes de cada medida. Por esta razão, decidimos não alterar o potencial de aceleração do feixe e considerar que a energia efetiva do feixe não seja tão afetada pela polarização do eletrodo superior. Esta decisão pode ser considerada válida já que a variação na energia efetiva chega, em um caso limite a 10 %, sendo que, em média, está em torno de 2 %.

Quando a amostra é polarizada, uma corrente de "offset" é medida devido à condutividade do material. Para a maioria das tensões utilizadas em nossas medidas, esta corrente chega a ser maior do que a variação de corrente gerada pelo feixe na amostra. O gráfico da Figura 5.2 mostra a curva da corrente através da amostra em função da tensão aplicada.

Figura 5.2: Curva da corrente contra a tensão aplicada em uma amostra de POMA utilizada no canhão de elétrons.

A amostra apresenta um comportamento ôhmico, tendo uma condutividade igual a $7,6 \times 10^{-11} (\Omega \cdot m)^{-1}$ obtida através do coeficiente angular da reta do gráfico da Figura 5.2.

Com a liberação do feixe sobre a amostra, há o aparecimento de um transiente de corrente devido à injeção e à geração de portadores de carga no interior do dielétrico e que sofrem o efeito do campo externo aplicado.

5.2. Transientes rápidos de corrente em amostras de POMA.

Quando pulsos rápidos de corrente são liberados utilizando a montagem experimental ilustrada na Figura 5.1, observamos que a corrente medida no eletrodo traseiro tem sempre um comportamento típico quando descontamos o valor da corrente de condução.

Figura 5.3: Aspecto geral da corrente medida no eletrodo traseiro quando um pulso de corrente de duração Δt é aplicado em uma amostra de POMA. I_{of} é a corrente de offset devido à tensão aplicada entre os dois eletrodos da amostra.

O transiente inicial de corrente tem sempre o sentido negativo, indiferente com o campo aplicado, e diminui em módulo com o tempo, conforme podemos ver na Figura 5.3. Quando o feixe é bloqueado, a corrente salta descontinuamente para um valor acima da corrente de offset (devido à retirada abrupta da corrente injetada I_0) e decai um pouco mais lentamente com o tempo até voltar ao valor inicial antes do pulso (devido a uma componente atrasada da condutividade induzida pela radiação ²³). Foram realizadas várias medidas de pulsos de corrente aplicados em amostras de POMA variando a tensão de polarização da amostra e a energia de aceleração do feixe.

Para as medidas em circuito fechado, a corrente de incidência considerada nos cálculos não é a corrente I_p do feixe primário, mas a corrente I_0 injetada na amostra pelo feixe, isto é, a corrente devido aos elétrons primários menos a corrente devido aos elétrons emitidos. Esta corrente, conforme visto no Capítulo 2, é dada pela soma da corrente medida no eletrodo superior com a medida no eletrodo inferior.

Utilizando o feixe difuso e com a energia dos primários ajustada em 9 KeV, foram dados pulsos de corrente de 10 ms de duração em uma amostra de POMA de 75 μm de espessura e 7 cm^2 de área de irradiação para diferentes valores de voltagem aplicada.

Figura 5.4: Transientes de corrente medidos durante a aplicação de pulsos de corrente de 10 ms em uma amostra de POMA para tensões positivas aplicadas no eletrodo superior. Energia: 9 KeV.

Os transientes de corrente (ΔI) são iguais à corrente medida no eletrodo inferior subtraída da corrente de condução e apresentam uma ligeira variação com a tensão aplicada no eletrodo superior. Pelo gráfico da Figura 5.4 (que apresenta as curvas obtidas para polarizações positivas) vemos que, apesar de todos os transientes terem praticamente o mesmo valor inicial ($I_i = -9,0 \times 10^{-8}$ A), observa-se uma ligeira tendência do decaimento da corrente em módulo durante a irradiação ser mais rápido para tensões maiores.

No entanto, o transiente observado após o término do pulso não sofre a mesma influência com a tensão aplicada quanto durante a duração do pulso, tendo praticamente o mesmo decaimento, indiferente da tensão aplicada, exceto quando a amostra está em curto circuito (0 V).

Figura 5.5: Transientes de corrente em uma amostra de POMA gerados por pulsos de 10 ms para tensões negativas aplicadas no eletrodo superior. Energia: 9 KeV.

Quando o eletrodo frontal é polarizado negativamente (Figura 5.5), os transientes têm praticamente o mesmo comportamento, indiferente da intensidade do campo aplicado. No entanto, como podemos ver na Figura 5.6, o perfil dos transientes muda quando a polaridade da amostra é invertida, com a variação aumentando com a diferença entre as tensões aplicadas.

Para polarizações negativas, os transientes de corrente se encontram "abaixo" do transiente obtido com a amostra em curto-circuito, enquanto para polarizações positivas, eles se encontram "acima" da curva para 0 V.

A corrente injetada, I_0 , medida no eletrodo superior neste caso é igual a $-4,8 \times 10^{-6}$ A. Como a corrente inicial, I_i , observada no eletrodo nas situações acima estava em torno de $-9,0 \times 10^{-8}$ A, a razão entre a profundidade média de alcance dos elétrons primários do feixe e a espessura total da amostra (d/L) deve ser igual a

I_i / I_0 , conforme visto no Capítulo 2. Portanto, para 9 KeV a razão encontrada para d / L é aproximadamente igual a 0.018.

Figura 5.6: Comparação entre os transiente de corrente medidos em uma amostra de POMA invertendo a polaridade da tensão aplicada. a) ± 200 V. b) ± 100 V.

O procedimento foi repetido variando a energia do feixe para que pudéssemos observar a dependência da profundidade de penetração do feixe na amostra com a corrente inicial. Os gráficos das figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mostram os resultados obtidos para uma energia de 7 KeV e uma corrente de incidência igual $-4,8 \times 10^{-6}$ A para diferentes tensões de polarização.

Como as correntes iniciais são de aproximadamente $-5,8 \times 10^{-8}$ A, a razão d / L calculada para esta energia é igual a 0,012, o que mostra que o alcance médio dos elétrons primários no material diminui com a energia do feixe, conforme era de se esperar.

Figura 5.7: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 7 KeV.

Figura 5.8: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 7 KeV.

Apesar dos resultados para polarizações negativas serem parecidos com os obtidos usando uma energia de 9 KeV, para polarizações positivas, a influência da

tensão aplicada na corrente passa a ser mais claro. O decaimento após o início do pulso aumenta cada vez mais com a tensão e a diferença entre os transientes quando o campo é invertido é maior para a mesma voltagem aplicada, como se pode observar na Figura 5.9.

Figura 5.9: Comparação entre os transientes medidos em uma amostra de POMA invertendo a polaridade da tensão aplicada. a) ± 200 V e b) ± 50 V. Energia: 7 KeV.

As mesmas medidas foram realizadas com a energia do feixe ajustada em 5 KeV e em 3 KeV. Para polarizações positivas, vemos que o perfil dos transientes de corrente se afastam cada vez mais à medida que se aumenta a tensão no eletrodo superior. No gráfico da Figura 5.10, a curva de corrente começa em um valor abaixo da corrente de condução e começa a diminuir em módulo até, para algumas tensões de polarização, mudar de sinal em relação à corrente de offset.

Para polarizações negativas, novamente a dependência da corrente com a tensão aplicada não é tão grande, sendo que a variação da corrente não chega a mudar de sinal mesmo para os campos mais intensos.

Figura 5.10: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 5 KeV.

Figura 5.11: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 5 KeV.

Figura 5.12: Comparação entre os transientes de corrente observados quando a polaridade da tensão aplicada é invertida. a) ± 300 V e b) ± 100 V. Energia: 5 KeV.

Para o feixe com uma energia de 3 KeV, a variação da corrente com a tensão aplicada para polarizações positivas é ainda maior (Figura 5.13). No entanto, apesar da corrente do feixe não ter sido alterada ($I_0 = -4,4 \times 10^{-6}$ A) durante as medidas, o valor inicial dos transientes de corrente também sofre influência da polarização da amostra, diferente do observado para outras energias.

Quando o eletrodo superior é polarizado positivamente, o transiente de corrente inicial está em torno de $-2,0 \times 10^{-8}$ A, enquanto para polarizações negativas (Figura 5.14) este valor é cerca de $-8,0 \times 10^{-9}$ A. Quando a amostra está em curto circuito, a corrente inicial é ainda maior, igual a $-3,8 \times 10^{-8}$ A. Uma possível explicação deste comportamento diferente quando utilizamos uma energia efetiva mais baixa seria a de que, para energias mais altas, podemos desprezar os efeitos do campo interno²⁴ no fenômeno de emissão eletrônica (o que altera a corrente efetivamente injetada na amostra) e a influência da espessura da fina camada de alumínio²⁵ que cobre a superfície da amostra.

Figura 5.13: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 3 KeV.

Figura 5.14: Transientes de corrente gerados por pulsos de 10 ms em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 3 KeV.

Nos gráficos da Figura 5.15 vemos que a amplitude da corrente medida quando o eletrodo superior é polarizado positivamente é bem maior que quando polarizado negativamente. Nas outras energia estudadas, o valor da corrente inicial era praticamente o mesmo, indiferente para a polaridade ou intensidade da tensão aplicada.

Figura 5.15: Comparação entre os transientes de corrente observados quando a polaridade da tensão aplicada é invertida. a) ± 200 V e b) ± 100 V. Energia: 3 KeV.

Tabela 5.1: Valores das correntes iniciais medidas para diferentes energias dos elétrons primários do feixe com a amostra em curto-circuito.

Energia (KeV)	I_i ($\times 10^{-8}$ A)	I_0 ($\times 10^{-6}$ A)	d / L
9,0	- 9,0	- 4,8	0,0188
7,0	- 5,8	- 4,8	0,0121
5,0	- 3,5	- 5,0	0,0070
3,0	- 3,8	- 4,4	0,0086

A Tabela 5.1 mostra as relações entre o valor da corrente inicial e a corrente injetada pelo feixe para as diferentes energias utilizadas quando a amostra está em curto circuito. Nela vemos a razão d/L obtida para 3 KeV foge da tendência de diminuir com a energia. No entanto, como a corrente inicial varia muito com a polaridade da tensão aplicada no eletrodo superior para esta energia, não conseguimos avaliar com precisão se a relação I_i / I_0 realmente pode ser igualada à razão d/L .

5.3. Medidas em circuito fechado para pulsos longos e medidas de irradiação contínua.

As medidas de transientes de corrente gerados por pulsos rápidos (10 ms) apresentadas na seção anterior podem ser utilizadas no estudo da resposta instantânea do material à injeção de cargas a uma dada profundidade da superfície de irradiação. Como se pôde observar, esta resposta tem uma duração na mesma escala de tempo que a duração do pulso aplicado, voltando à situação inicial pouco tempo após o término de cada pulso.

Com o intuito de observar se o comportamento da corrente através da amostra continuaria o mesmo caso a irradiação fosse interrompida após intervalos maiores de tempo, foram realizadas medidas utilizando pulsos de maior duração e também liberando o feixe por um longo intervalo de tempo sobre a amostra.

A Figura 5.16 mostra os transientes de corrente gerados por pulsos de 1 segundo de duração com uma energia de 7 KeV sobre uma amostra de POMA com o eletrodo superior polarizado positivamente.

Enquanto nos transientes observados na Figura 5.7 a corrente não chegava a ultrapassar o valor da corrente de condução, neste caso, para polarizações maiores

que 50 V, isto é observado. Na curva obtida para + 100 V, vemos que o cruzamento do transiente com o valor da corrente de offset ocorre em um tempo de aproximadamente igual a 200 ms após a liberação do feixe. Portanto, pode-se concluir que este "cruzamento" não é observado quando pulsos de 10 ms são utilizados simplesmente porque a irradiação é cessada antes que ele possa acontecer.

Figura 5.16: Transientes de corrente gerados por pulsos de 1 s de duração em uma amostra de POMA para polarizações positivas. Energia: 7 KeV.

Aparentemente, este tempo de cruzamento diminui com a tensão aplicada, sendo que para + 300 V, ele é cerca de 50 ms, ainda maior do que o tempo de duração dos pulsos utilizados nas medidas rápidas. O valor do transiente de corrente inicial é praticamente o mesmo para todas as tensões utilizadas. Além disso, os transientes observados após o término do pulso têm a mesma aparência já observada anteriormente para pulsos mais rápidos.

Quando o eletrodo frontal é polarizado negativamente, um comportamento diferente passa a ser notado. O transiente de corrente inicial é negativo e diminui em

módulo até um valor próximo da corrente de offset. No entanto, pelo gráfico da Figura 5.17, vemos que à medida que seguimos para tempos mais longos, os transientes de corrente para diferentes tensões de polarização passam a divergir um do outro. Para uma tensão de -250 V , vemos que a corrente volta a se afastar da corrente de offset com o tempo, se tornando cada vez mais negativa.

Figura 5.17: Transientes de corrente gerados por pulsos de 1 s de duração em uma amostra de POMA para polarizações negativas. Energia: 7 KeV.

A tendência observada é que, para tempos mais longos, o efeito de outro fenômeno de transporte passa a ter uma influência mais forte do que o observado inicialmente para tempos curtos. Para polarizações negativas, as curvas dos transientes de corrente passam a divergir umas das outras a partir de um tempo superior a 100 ms. Novamente, este fato não poderia ser observado nas medidas realizadas com pulsos rápidos de corrente.

Liberando o feixe diretamente sobre a amostra por alguns minutos sem utilizar o sistema de pulsos, a corrente através da amostra foi novamente medida

aplicando uma tensão de polarização no eletrodo superior da amostra. Na Figura 5.18, temos as curvas de corrente obtidas aplicando + 18 V e - 18 V.

Para as duas tensões utilizadas, a corrente -que inicialmente está em um valor constante igual à corrente de condução- sofre uma variação negativa quando o feixe é liberado sobre a amostra da mesma forma observada quando pulsos rápidos são utilizados. Quando o eletrodo superior é polarizado positivamente, após o transiente inicial, a corrente começa a aumentar até se estabilizar em um valor acima da corrente de condução. Com o bloqueio do feixe, a corrente novamente dá um salto no sentido contrário da variação inicial e decai com o tempo até chegar novamente à corrente de condução.

Figura 5.18: Medidas de corrente em circuito fechado durante irradiação contínua com o feixe de elétrons. Energia: 9 KeV.

Para polarização negativa, após o transiente inicial, a corrente começa a diminuir em módulo mas rapidamente inverte o sentido e passa a aumentar até se estabilizar em um valor superior ao da corrente de condução. Com o bloqueio do

feixe, a corrente dá um salto invertido em relação à variação inicial e começa a decair até voltar ao valor da corrente de condução.

Isto serve para endossar a observação de que a corrente gerada pelo feixe tem um comportamento característico para tempos rápidos, passando a sofrer influência de outro efeito diferente para tempos mais longos. A interpretação destes resultados experimentais, bem como o desenvolvimento do modelo utilizado no ajuste das curvas obtidas é feito no Capítulo 6.

CAPÍTULO 6: ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1. Medidas em circuito aberto.

As medidas de irradiação eletrônica em circuito aberto realizadas em nosso trabalho se basearam principalmente no estudo da curva de emissão de polímeros obtidas a partir do método de pulsos de corrente e do método dinâmico e nas implicações decorrentes da utilização de cada um destes. O que se observou foi que, para polímeros que não possuem boas características isolantes (alguns deles tendo maior utilidade como polímeros condutores), não é possível se aplicar o método de medida dinâmica diretamente pelo fato da amostra não se carregar, ou se carregar apenas parcialmente durante a irradiação. A utilização de uma adaptação do método dinâmico para estes materiais, usando um filme de material isolante entre o eletrodo traseiro da amostra e o eletrodo de medida, mostrou que as curvas de emissão obtidas pelos dois métodos se tornam quase que idênticas, o que não ocorre para isolantes. O não aparecimento da redução da emissão durante carregamento positivo da amostra indica que o centróide de carga positiva formado se move rapidamente para profundidades além da máxima profundidade de escape dos elétrons secundários, conforme visto na seção 2.3.4. Portanto, deve-se levar em consideração que nestes

materiais, a existência de uma corrente de "fuga", medida no eletrodo traseiro, que não vai para zero ²⁶ mesmo depois do processo de irradiação ter atingido o equilíbrio.

Figura 6.1: Esquema do carregamento de uma amostra em circuito aberto utilizando o canhão de elétrons. a) carregamento negativo b) carregamento positivo.

Como foi visto na seção 4.2, quando tentamos carregar uma amostra de PVDF α negativamente até -400 V , conseguimos carregar somente até cerca de -110 V quando a corrente se estabilizou em $-2,5 \times 10^{-10}\text{ A}$ (Figura 4.2). Da mesma forma, quando tentamos carregar a amostra positivamente com $+1500\text{ V}$, esta se carregou somente até cerca de $+250\text{ V}$ quando a corrente se estabilizou em $2,4 \times 10^{-9}\text{ A}$ (Figura 4.3).

Tentaremos analisar a situação através dos diagramas da Figura 6.1. Em a), o eletrodo inferior está aterrado e, quando a amostra deixa de se carregar, temos uma densidade de carga δ a uma distância $(L - d)$ do eletrodo inferior. O potencial de superfície se estabiliza em um valor $V_s = V_\delta + V_r = V_\delta$, pois $V_r = 0$, onde V_δ é o potencial na posição do centróide de carga na amostra. A amostra se comporta,

portanto, como um capacitor que armazenou uma densidade de carga δ . Na situação b), as condições são as mesmas: o potencial de superfície se estabiliza em um valor $V_s = V_\delta + V_r$, no entanto, neste caso, V_r é igual a -1500 V.

O que queremos fazer a seguir é mostrar, de uma forma bastante simplificada, que a corrente observada no instante em que o feixe é bloqueado se deve principalmente a uma corrente de fuga pelo eletrodo, ou seja, pela corrente de condução através da amostra, e não a uma corrente de deslocamento que tenderia a zero caso a irradiação se prolongasse por mais tempo após o bloqueio do feixe.

A corrente medida no eletrodo traseiro da amostra (que também pode ser dada pela Eq. 2.3, em termos da corrente do feixe e do coeficiente de emissão secundária) pode ser expressa da seguinte forma:

$$I(t) = i_c(x, t) + A\epsilon \frac{\partial E}{\partial t}$$

Eq. 6.1

onde diremos que $i_c(x, t)$ é a corrente de condução (ou fuga) através da amostra enquanto $A\epsilon \frac{\partial E}{\partial t}$ é a corrente de deslocamento. Para materiais isolantes, o primeiro termo da Eq. 6.1 é muito menor do que o segundo durante a irradiação, podendo ser desprezado na maioria dos cálculos. A corrente de deslocamento pode ser representada também da seguinte forma:

$$A\epsilon \frac{\partial E(t)}{\partial t} = C \frac{\partial V_\delta(t)}{\partial t}$$

Eq. 6.2

onde $C = A\epsilon/(L - d)$ é a capacitância da região não-irradiada da amostra e A , a área de irradiação da amostra. Como nesta situação (irradiação em circuito aberto)

não há eletrodo frontal e a espessura da região irradiada é bem menor que a da região não-irradiada, podemos considerar que $(L - d) \approx L$ sem maiores complicações.

Pela lei de Gauss, a densidade de carga δ acumulada na amostra é dada por:

$$\delta = \epsilon \cdot E$$

que, substituindo no segundo termo do lado direito da Eq. 6.1 e isolando este termo resulta em:

$$A \frac{\partial \delta}{\partial t} = I(t) - i_c(x, t)$$

que, integrada no espaço por toda a região da amostra, nos dá:

$$A \frac{\partial \delta}{\partial t} = I(t) - \frac{1}{L} \int_0^L i_c(x, t) dx = I(t) - \bar{I}_c(t)$$

Eq. 6.3

onde denominamos de $\bar{I}_c(t)$ o segundo termo da equação acima que nada mais é senão a média da corrente de condução ao longo da espessura da amostra. Integrando em relação ao tempo do instante em que a amostra começa a ser irradiada até o instante em que o feixe é bloqueado (t'), temos que a densidade de carga acumulada é igual a:

$$\delta = \frac{1}{A} \int_0^{t'} I(t) dt - \frac{1}{A} \int_0^{t'} \bar{I}_c(t) dt$$

Eq. 6.4

No entanto a densidade de carga δ acumulada na amostra também pode ser calculada integrando a corrente de deslocamento durante o intervalo de irradiação:

$$\delta = \frac{1}{A} \int_0^{t'} A \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} dt = \frac{C}{A} \int_0^{t'} \frac{\partial V_\delta(t)}{\partial t} dt = \frac{C}{A} V_\delta(t')$$

Eq. 6.5

onde utilizamos a Eq. 6.2 e a condição $V_s(0) = 0$, válida para qualquer uma das duas situações ilustradas na Figura 6.1. Isto mostra que a carga acumulada na amostra pode ser calculada pelo potencial de superfície medido no final da irradiação, desde que se conheça a capacitância da região não irradiada da amostra que, para efeitos práticos, é considerada como a capacitância total da amostra (já que $(L - d) \approx L$).

Portanto, para mostrar que o efeito da corrente de condução não é desprezível como se mostrou pra materiais como o Teflon FEP, PET Mylar ou PTFE, basta mostrar que o segundo termo do lado direito da Eq. 6.4 não pode ser desprezado no cálculo densidade de carga acumulada. Se isto pudesse ser feito, a carga Q acumulada na amostra seria igual à integral no tempo da corrente medida no eletrodo traseiro durante o intervalo de irradiação. Esta carga seria, portanto, numericamente igual à área sob a curva da corrente, conforme ilustrado na Figura 6.2 abaixo.

Figura 6.2: Curva de corrente contra o tempo durante o carregamento de uma amostra. A área sob a curva é numericamente igual à carga acumulada na amostra somada à integral da corrente de condução que atravessa a amostra (quando esta existir).

Como a capacitância total da amostra medida é de cerca de 900 pF, a carga acumulada na situação a) da Figura 6.1, considerando a Eq. 6.5, deve ser igual a $C.V_{\delta}(t') = 900 \times 10^{-12} \cdot (-110) = -9,9 \times 10^{-8} \text{ C}$. A integral da curva da corrente da Figura 4.2 nos dá uma carga igual a $-6,0 \times 10^{-7} \text{ C}$. Como a carga comportada pela capacitância da amostra é menor que a carga total Q que seria a carga acumulada caso não houvesse uma corrente de fuga através da amostra, podemos supor que o segundo termo da Eq. 6.4 não é desprezível e deve ser o responsável por esta diferença entre as duas cargas calculadas.

Figura 6.3: Componentes da corrente total medida em uma amostra durante o carregamento

Da mesma forma, considerando o carregamento positivo conforme descrito na parte b) da Figura 6.1, calculamos, pela curva do potencial de superfície da Figura 4.3, que a carga comportada pela capacitância da amostra (usando a Eq. 6.5) deve ser igual a $+2,3 \times 10^{-7} \text{ C}$. Pela curva da corrente, novamente obtemos uma carga Q maior quando integramos a curva da corrente, igual a $+1,5 \times 10^{-6} \text{ C}$. Portanto, da

mesma forma como no caso do carregamento negativo, podemos concluir que a corrente de condução não pode ser desprezada durante a irradiação neste caso.

As curvas da Figura 6.3 mostram como devem ser as componentes da corrente de deslocamento e da corrente de condução na formação da corrente total na amostra. Enquanto a corrente de deslocamento começa em um valor inicial I_0 e decai exponencialmente até zero, a tendência da corrente de condução é começar do zero e crescer até atingir um valor final estacionário.

Embora a tendência observada seja a de que o potencial de superfície se estabilize em um valor constante diferente do predito pela curva de emissão e de que a corrente atinja um valor estacionário final diferente de zero, o intervalo de tempo das medidas realizadas foi pouco superior a meia hora. Medidas de irradiação para intervalos de tempo maiores poderiam trazer maiores informações sobre o comportamento elétrico deste material. No entanto, um fator que deve ser levado em consideração em medidas de longo tempo, é o deslocamento do segundo ponto de cruzamento da curva de emissão¹⁵ que ocorre para doses mais altas de radiação.

6.2. Medidas em circuito fechado.

No capítulo 2 conseguimos chegar a uma relação (Eq. 2.26) da corrente medida no eletrodo traseiro de uma amostra em circuito fechado a partir das equações básicas de transporte de carga em um dielétrico. No entanto, não é possível chegar a uma solução analítica da Eq. 2.24 em função do campo elétrico na amostra. Para se conseguir isto, abriremos mão da solução exata do problema e procuraremos encontrar situações em que certas aproximações possam ser feitas.

Em primeiro lugar, iremos considerar que a contribuição das carga espaciais na corrente dada pela equação 2.27 seja pequena em comparação às contribuições

dadas pela corrente de deslocamento e pela condutividade do material para intervalos de tempo curtos, que é o caso em que aplicamos pulsos rápidos de corrente. Esta pode ser considerada uma boa aproximação, pois $\rho(x, 0)$ deve ser igual a zero desde que a amostra esteja descarregada antes de ser irradiada. Se, além disso, considerarmos que no intervalo de tempo da medida a distribuição da carga depositada na profundidade d de penetração do feixe seja restrita a uma região de largura Δ , estreita em comparação com a espessura total da amostra, podemos considerar que:

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho(x, t)}{\epsilon} = 0 \quad \text{p/ } 0 \leq x \leq (d - \frac{\Delta}{2}) \quad \text{e} \quad (d + \frac{\Delta}{2}) \leq x \leq L$$

Eq. 6.6

o que simplifica consideravelmente a solução do problema.

Consequentemente, a Eq. 2.25 se torna:

$$E_2(x, t) = \frac{V}{(L - d)} - E_1(x, t) \cdot \frac{d}{(L - d)}$$

Eq. 6.7

onde $E_1(x, t)$ é o campo na região irradiada (região 1) e $E_2(x, t)$ é o campo na região não-irradiada (região 2).

Substituindo na Eq. 2.24 e considerando a Eq. 6.6 para $\frac{\Delta}{L} \ll 1$, chegamos:

$$\frac{\partial E_1(t)}{\partial t} + \left[\frac{g_1}{\epsilon} \cdot \frac{(L - d)}{L} + \frac{g_2}{\epsilon} \cdot \frac{d}{L} \right] E_1(t) + \left[\frac{I_0}{A\epsilon} \frac{(L - d)}{L} - \frac{g_2}{\epsilon} \frac{V}{L} \right] = 0$$

Eq. 6.8

onde já usamos $E_1(x, t) = E_1(t)$. Esta equação diferencial pode ser facilmente resolvida em relação a $E_1(t)$. Após encontrada a solução, esta pode ser aplicada na equação da corrente através da amostra:

$$I(t) = I_0 \frac{d}{L} + A.E_1(t).(g_1 - g_2).\frac{d}{L} + A.g_2.\frac{V}{L}$$

Eq. 6.9

obtida a partir da Eq. 2.27.

Desta forma, basta resolver a Eq. 6.8 para que tenhamos o comportamento da corrente em função do tempo. Como já foi dito no capítulo 2, a condutividade da região irradiada pode variar com o tempo, logo, na realidade, $g_1 = g_1(t)$. Uma boa relação para $g_1(t)$ seria:

$$g_1(t) = g_0(1 - e^{-\alpha t}) + g_2$$

Eq. 6.10

onde temos que $g_1(0) = g_2$, isto é, antes da irradiação, a condutividade da região é igual à condutividade intrínseca do material. Para tempos longos ($t \gg \alpha^{-1}$), a condutividade chega a um valor estacionário igual a $g_0 + g_2$. Esta relação da condutividade na região irradiada com o tempo é diferente da usualmente utilizada ¹², porém sua forma é bastante razoável. Considerando a Eq. 6.10, a solução da Eq. 6.8 fica:

$$E_1(t) = \left[\left(\frac{g_2}{\epsilon} \frac{V}{L} - \frac{I_0}{A\epsilon} \frac{(L-d)}{L} \right) \int_0^t e^{\int_0^t f(t)dt} .dt + C_1 \right] e^{-\int_0^t f(t)dt}$$

Eq. 6.11

onde $f(t) = \frac{(L-d)}{L} \cdot \frac{g_1(t)}{\epsilon} + \frac{g_2}{\epsilon} \frac{d}{L}$ e C_1 é uma constante de integração

proporcional ao campo elétrico no instante inicial calculada pelas condições de contorno.

O comportamento da corrente após o término do pulso também pode ser predito usando as mesmas equações, mudando somente as condições de contorno

iniciais ($I_0 = 0$ e $E(0) = E(t_1)$, onde t_1 é o instante no qual o feixe é bloqueado) e a forma para a condutividade induzida pela radiação. Isto ocorre pelo fato da condutividade induzida pela radiação possuir uma componente atrasada que tem a seguinte forma:

$$g'_1(t) = \kappa g_1(t_1) \cdot \left[1 + \frac{t}{\tau}\right]^{-1}$$

Eq. 6.12

onde κ é uma constante adimensional cujo valor está entre 0 e 1 que dá a fração da condutividade induzida que persiste imediatamente após o término da irradiação e τ , o tempo de decaimento característico.

Um programa de computador feito no Mathcad 6.0 Plus foi utilizado para simular as medidas para pulsos de 10 ms de duração. No gráfico da Figura 6.4 abaixo temos o ajuste teórico para um pulso aplicado com o feixe ajustado em uma energia de 9 keV e com a amostra em curto-circuito ($V = 0$).

Figura 6.4: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de corrente de 10 ms e energia do feixe de 9 keV. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$.

Pela Eq. 6.9, vemos que a corrente inicial deve ser igual a somente $I_0 \frac{d}{L}$, o que resulta em uma penetração do feixe de 1,3 μm (a amostra tem uma espessura de 75 μm) para a energia utilizada acima. A constante κ obtida neste caso é igual a 0,45 e o tempo de decaimento, τ , encontrado é de 12 ms.

Com a diminuição da energia, a profundidade de penetração dos elétrons incidentes deve diminuir, bem como as condições do campo elétrico no interior da amostra se alterarem. As figuras abaixo mostram os ajustes para pulsos com energias de 7 keV e 5 keV com a amostra em curto-circuito.

Figura 6.5: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de 10 ms com uma energia de 7 keV em uma amostra em curto-circuito. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$.

Figura 6.6: Ajuste do transiente de corrente gerado por um pulso de 10 ms com uma energia de 5 keV em uma amostra em curto-circuito. $I_0 = -5,0 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 1,1 \times 10^{-8} (\Omega.m)^{-1}$.

Nas figuras 6.4 e 6.5, onde temos, respectivamente, os ajustes para pulsos de 9 keV e 7 keV, percebemos que os resultados experimentais estão bem próximos dos previstos teoricamente, sendo que os parâmetros de ajuste encontrados nos dois casos são praticamente os mesmos, com exceção da distância do centróide de carga do eletrodo frontal, que deve variar com a energia. No entanto, para uma energia de 5 keV (Figura 6.6) o ajuste é mais difícil de ser realizado, sendo que o valor final da condutividade na região irradiada encontrado ser maior ($g_0 = 1,1 \times 10^{-8} (\Omega.m)^{-1}$) do que o obtido para os dois primeiros casos ($g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$). Além disso, para esta energia, o valor inicial do transiente de corrente parece começar a se distanciar do esperado. Esta tendência é confirmada quando observamos os transientes obtidos para uma energia de 3 keV (figuras 5.13, 5.14 e 5.15), onde não é possível determinar ao certo a dependência do valor inicial do transiente de corrente com a energia. Para 3 keV, não foi possível fazer um ajuste usando parâmetros razoáveis em comparação com os obtidos para as outras energias.

O fato da condutividade final na região irradiada mudar não deve ser considerado um fato inconsistente, pois ela não é uma propriedade intrínseca do material, dependendo muito mais da dose de radiação (e, implicitamente, com a corrente do feixe) do que do próprio material irradiado. Um outro fator que deve ser levado em conta é que, com a diminuição da profundidade de penetração do feixe e consequente estreitamento da região irradiada, o campo passa a sofrer distorções devido às cargas espaciais, o que havia sido desprezado inicialmente.

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos nos ajustes dos transientes de corrente em uma amostra de POMA em curto-circuito.

Grandeza	Símbolo	Valor (9 keV)	Valor (7 keV)	Valor (5 keV)
Constante dielétrica relativa do material	ϵ_r	10	10	10
Condutividade final na região irradiada $(\Omega.m)^{-1}$	g_0	$6,0 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$
Condutividade na região não-irradiada $(\Omega.m)^{-1}$	g_2	$7,5 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-11}$
Profundidade de penetração do feixe (μm)	d	1,3	0.83	0.46
Corrente injetada pelo feixe na amostra (A)	I_0	$-4,8 \times 10^{-6}$	$-4,8 \times 10^{-6}$	$-5,0 \times 10^{-6}$
Constante de redução da componente atrasada de $g_1(t)$	κ	0,45	0,45	0,22
Constante de crescimento de $g_1(t)$ (s)	$\frac{1}{\alpha}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Constante de decaimento da componente atrasada de $g_1(t)$ (s)	τ	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
Espessura da amostra (μm)	L	75	75	75
Área de irradiação da amostra (cm^2)	A	7,0	7,0	7,0

Observando a Tabela 6.1 pode-se perceber que a constante de crescimento da condutividade induzida pela radiação, cuja dependência é dada pela Eq. 6.10, é o mesmo para todos os ajustes. Além disso, seu valor (5×10^{-4} s) é bem menor do que o tempo de medida do experimento. Isto significa que a condutividade alcança seu valor estacionário antes que se possa notar alguma diferença, ou seja, o resultado, neste caso, deve ser o mesmo que seria obtido se não tivéssemos colocado a dependência temporal na condutividade.

Quando uma tensão de polarização é aplicada na amostra, os ajustes ficam mais difíceis de serem obtidos, pois, a princípio, o que se observa nos resultados

mostrados no capítulo 5 é que o valor inicial do transiente de corrente praticamente não depende da tensão aplicada para energias mais altas (figuras 5.4 a 5.12). Se utilizarmos as equações 6.9 e 6.11, considerando que o campo inicial no interior da amostra é igual a $\frac{V}{L}$, o comportamento teórico difere em muito do comportamento experimental.

Na tentativa de ajustar as curvas experimentais, consideramos que, apesar de desconhecermos ainda a razão, o campo elétrico aplicado na amostra tenha pequena influência na corrente medida no eletrodo traseiro. Portanto, isto implica em considerar a Eq. 6.11 desprezando a constante de integração C_1 no cálculo do campo elétrico no interior da região irradiada. Utilizaremos esta consideração, no momento, para calcularmos os transientes de corrente obtidos quando uma tensão externa é aplicada entre os eletrodos da amostra.

No gráfico da Figura 6.7, temos o formato dos transientes de corrente calculados para pulsos de 10 ms de duração para tensões de polarização no eletrodo frontal iguais +400 V, -400 V, -200 V e 0 V (curto-circuito). Apesar de não ajustarem exatamente os resultados experimentais, o comportamento com a polaridade da tensão aplicada é o mesmo, com as curvas para polarizações negativas decaindo mais lentamente com o tempo do que as calculadas para polarizações positivas.

Figura 6.7: Transientes de corrente decorrentes de pulsos de 10 ms obtidos teoricamente quando uma tensão externa é aplicada. $I_0 = -4,8 \times 10^{-6}$ A, $g_0 = 6,0 \times 10^{-9} (\Omega.m)^{-1}$, $d = 1,3 \times 10^{-6} \mu m$.

Na Figura 6.8, temos as mesmas curvas dos transientes de corrente calculados na Figura 6.7, no entanto sem que o feixe seja bloqueado em 10 ms, ou seja, para irradiação contínua. Nestas curvas, vemos que a corrente tende a se estabilizar após um certo tempo de irradiação (por volta de 80 ms). Como observado experimentalmente, para polarizações positivas a corrente final se estabiliza em um valor "acima" da corrente de condução para a tensão aplicada enquanto para as polarizações negativas a corrente se estabiliza em um valor "abaixo" da corrente de condução. Para a amostra em curto-circuito, a corrente tende a se estabilizar em um valor negativo um pouco abaixo de zero, por causa da condutividade na região não-irradiada. Se a condutividade intrínseca do material for muito pequena, não é possível observar esta corrente de "de fuga" pelo eletrodo inferior e a corrente final cai praticamente a zero.

Figura 6.8: Curvas dos transientes de corrente durante a irradiação para diferentes polarizações no eletrodo frontal.

Apesar do modelo proposto conseguir ajustar bem os transientes iniciais de corrente, ele deixa de funcionar para tempos mais longos de irradiação. Uma de nossas suposições iniciais foi justamente de considerar tempos curtos de irradiação para que pudéssemos desprezar a distribuição de cargas espaciais na amostra. Outro ponto é a dependência da condutividade induzida pela radiação com o tempo. Para se encontrar uma relação geral que possa explicar o comportamento da corrente para tempos longos de irradiação, é preciso considerar outros termos relacionados com a liberação, aprisionamento e recombinação de portadores de carga no material que não foram levados em conta na equação inicial.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

7.1. Considerações Finais.

Neste trabalho pudemos dar continuidade a uma série de trabalhos realizados no Grupo de Polímeros "Prof. Benhard Gross" utilizando um canhão de elétrons no estudo das propriedades elétricas de filmes poliméricos. O levantamento da curva de emissão eletrônica de novos materiais como a polianilina e a poli(o-metoxianilina) e a utilização da extensão do método de medida dinâmica para estes materiais, descrito no capítulo 4, são resultados inéditos que não haviam sido relatados na literatura até o presente momento. O interesse na utilização destes materiais em nossas medidas é grande pois, devido a suas características como polímeros condutores, cada vez mais trabalhos são realizados na investigação de seus mecanismos de transporte de cargas.

A observação de transientes de corrente gerados por pulsos rápidos de corrente com a amostra em circuito fechado utilizando feixe de elétrons também pode ser considerada como resultado de um trabalho inovador se considerarmos as condições experimentais^{27, 28} em que são realizados. A interpretação destes

resultados, baseada em um modelo simples do cálculo do campo elétrico no interior da amostra, desprezando o efeito das cargas espaciais e fenômenos relacionados com o aprisionamento e liberação de portadores de carga, mostrou bons resultados quando consideramos a amostra em curto-circuito (sem a aplicação de uma tensão externa). Com a aplicação de uma tensão de polarização, e consequente mudança das condições iniciais, o ajuste utilizando este modelo não conseguiu obter com precisão os resultados obtidos, apesar do comportamento geral das curvas calculadas mostrar a mesma tendência observada nas curvas experimentais. Um novo modelo teórico, considerando uma forma mais completa da equação da corrente através da amostra, pode ser desenvolvido posteriormente para ajustar estes resultados, já que seria necessário um tempo maior e ferramentas matemáticas mais poderosas para se chegar na resolução do problema. Além disso, como já foi visto no capítulo 6, o comportamento predito para irradiações mais prolongadas também é diferente do obtido experimentalmente. Apesar do valor final que a corrente através da amostra atinge ser maior do que a corrente de condução observada tanto na teoria como na prática, o formato das curvas é bastante diferente, o que já era de se esperar, já que o modelo foi desenvolvido pressupondo intervalos curtos de tempo. Parâmetros como a condutividade na região irradiada também podem mudar com a corrente do feixe e com o tempo de irradiação de uma forma diferente da expressa pela Eq. 6.5.

7.2. Sugestões para trabalhos futuros.

Em um experimento do porte do acelerador de elétrons construído em nosso laboratório, que envolve uma grande quantidade de técnicas experimentais e um vasto número de possibilidades no estudo do comportamento elétrico de materiais (não restrito somente a polímeros), além do considerável investimento de recursos,

esforços devem feitos para que haja uma continuidade do trabalho desenvolvido até o momento. Quanto à parte técnica do canhão, grande parte das alterações sugeridas em trabalhos anteriores puderam ser realizadas, sendo que algumas melhorias na configuração atual ainda podem ser feitas. Uma delas, de fundamental importância nos dias de hoje, seria a adaptação do sistema de medidas para que se possa utilizar uma interface para computador na aquisição dos dados. Outra melhoria relevante seria o aumento da resolução no tempo dos pulsos de corrente gerados pelo feixe e do controle no acoplamento entre o tempo de disparo de cada pulso e da medida feita no osciloscópio. Por fim, seria necessário aumentar o ganho dos geradores de funções utilizados na varredura do feixe para que tenhamos uma densidade de corrente uniforme em medidas de irradiação contínua mesmo quando energias mais altas são utilizadas.

Quanto ao estudo de propriedades elétricas podemos citar:

- a) A possibilidade de se realizar experimentos de tempo de trânsito de portadores de cargas em polímeros, principalmente em polianilinas, não foi completamente descartada. É necessário, porém, se fazer antes uma cuidadosa avaliação dos efeitos da irradiação e da corrente de condução intrínseca do material nas variáveis envolvidas para que se possa estimar com certa precisão os valores de parâmetros a serem utilizados tais como a corrente de incidência do feixe, a espessura da amostra, o tempo de duração do pulso e a tensão de polarização da amostra.
- b) A observação de uma corrente de transporte quando irradiamos amostras em circuito aberto é um outro ponto que deve ser investigado mais cuidadosamente. A irradiação por intervalos de tempos mais prolongados e o desenvolvimento de um modelo que confirme o surgimento de uma corrente de "fuga" estacionária diferente

de zero podem dar informações importantes tais como a mobilidade tanto de buracos como de elétrons no material não-irradiado.

c) O desenvolvimento de um modelo teórico que melhor ajuste o comportamento dos transientes de corrente observados quando há a atuação de um campo elétrico externo na amostra em circuito fechado, utilizando métodos numéricos na resolução das equações obtidas.

d) A influência da condutividade induzida por radiação na corrente através de amostras de polianilinas e sua dependência com a corrente do feixe e o tempo de irradiação são também boas sugestões de trabalhos a serem realizados futuramente.

Referências Bibliográficas

- ¹ B.Gross, *Irradiation Effects in Borosilicate Glass*, Phys. Rev. **107**, 368, 1957.
- ² B.Gross, *Irradiation Effects in Plexiglass*, J. Polymer Sci. **27**, 135, 1958.
- ³ G.M Sessler. & J.E.West, *Charging of Polymer Foils with Monoenergetic Low-energy Electron Beams*, Appl. Phys. Lett., **17**, 507, 1970.
- ⁴ L. Austin & H. Starke, *Ann. Physik*, **9**, 271, 1902.
- ⁵ E.M. Baroody, *A Theory of Secondary Electron Emission from Metals*, Phys. Rev., **78**, 780, 1950.
- ⁶ A .J. Dekker, *Secondary Electron Emission*. in Solid State Physics, Vol. 6, New York, Academic Press Inc., 251-315, 1958.
- ⁷ H. Von Seggern, *Charging Dynamics of Dielectrics Irradiated by Low Energy Electrons*, IEEE Trans. Nuc. Sci. NS-**32**, 1503, 1985
- ⁸ R. Hessel, "*Construção de um acelerador de elétrons e sua utilização para o estudo da emissão secundária em materiais dielétricos*", Tese de Doutorado – IFQSC/USP, 1990.
- ⁹ R. Hessel, B. Gross, *Escape Depth of Secondary Electrons from Electron-irradiated Polymers*, IEEE Trans. Elec. Ins., **27**, 831, 1992.
- ¹⁰ J. A. Giacometti, "*Corona constante: Um novo método para o estudo de transporte de carga em isolante. Aplicação em polímeros.*", Tese de Doutorado – IFQSC/USP, 1982.
- ¹¹ R. A. Moreno, "*Um método para o estudo de transporte de cargas em filmes isolantes carregados por descarga corona. Aplicação ao polietileno.*", Tese de Doutorado – IFQSC/USP, 1977.
- ¹² P.W. Chudleigh, *Charge Transport Through a Polymer Foil*, J. Appl. Phys., **47**, 4475, 1976.
- ¹³ G. M. Sessler, *Physical Principles of Eiectrects*. In Eiectrects (G.M. Sessler ed.) Springer-Verly Berlin Heidelberg New York, p. 32, 1980.

- ¹⁴ B. Gross, H. Von Seggern & J. E. West, *Positive Charging of Fluorinated Ethylene Propylene Copolymer (Teflon) by Irradiation with Low-energy Electrons*, J. Appl. Phys., **56**, 2333, 1984.
- ¹⁵ D.L. Chinaglia, "O deslocamento do segundo ponto de cruzamento na curva de emissão eletrônica de polímeros com a dose de radiação absorvida e suas implicações", Dissertação de Mestrado – IFQSC/USP, 1992.
- ¹⁶ G. Pfister & H. Scher, *Dispersive (non-Gaussian) Transient Transport in disordered solids*, Adv. Phys., **27**, 747, 1978.
- ¹⁷ L. Nunes de Oliveira & B. Gross, *Space-charge-limited Currents in Electron-irradiated Dielectrics*, J. Appl. Phys., **46**, 3132, 1976.
- ¹⁸ B. Gross, G.M. Sessler & J.E. West, *Charge Dynamics for electron-irradiated Polymer-foil Elettrects*, J. Appl. Phys., **45**, 2841, 1974.
- ¹⁹ B. Gross, & L. Nunes de Oliveira, *Transport of Excess Charge in Electron-irradiated Dielectrics*, J. Appl. Phys. **45**, 4724, 1974.
- ²⁰ H.A. Jones & I. Langmuir, *The Characteristics of Tungsten Filaments as Functions of Temperature*, Gen. Elect. Rev., **30**, 310, 1927.
- ²¹ L.H.C. Matoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões & A.G. Macdiarmid, *Synthesis, Doping and Processing of High Molecular Weight Poly(o-methoxyaniline)*, J. Polym. Sci. Polym. Chem., **32**, 2147, 1994.
- ²² C.A.F. Pintão, "Um novo arranjo para determinar os coeficientes de emissão e a distribuição de energia dos elétrons secundários emitidos por sólidos", Tese de Doutorado – IFSC/USP, 1996.
- ²³ B. Gross; G.M. Sessler & J.E. West, *Charge Diagnostics for Electron-irradiated Polymer Foils*, Appl. Phys. Lett., **22**, 315, 1973.
- ²⁴ J. Olesik, & B. Calunski, *Influence of an Internal Electric Field in a Sample on the Secondary Electron Phenomenon*, Thin Solid Films, **238**, 271, 1994.
- ²⁵ J. R. Young, *Penetration of Electrons in Aluminum Oxide Films*, Physical Rev., **103**, 292, 1956.

- ²⁶ B.Gross, R.Gerhard-Mulhaupt, A. Berraissoul, G.M. Sessler, *Electron-beam Poling of Piezoelectric Polymer Electrets*, J. Appl. Phys., **62**, 1429, 1987.
- ²⁷ B.Gross, *Charge Storage Effects in Dielectrics Exposed to Penetrating Radiation*, Journal of Electrostatics, **1**, 125, 1975.
- ²⁸ B. Gross, J. Dow, S.V. Nablo, *Charge Buildup in Electron-irradiated Dielectrics*, J. Appl. Phys., **44**, 2459, 1973.

APÊNDICE A

Programa utilizado no ajuste dos transientes de corrente.

Programa utilizado na simulação da corrente através de uma amostra de POMA polarizada durante a aplicação de um pulso de corrente com o feixe de elétrons.

$t := 0, 0.0002, 0.05$	Intervalo de tempo da medida (s)
$\epsilon := 10 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}$	Permissividade elétrica do material (MKS)
$g_1 := 1 \cdot 10^{-8}$	Valor final da condutividade na região irradiada $(\Omega \cdot m)^{-1}$
$g_2 := 7.5 \cdot 10^{-11}$	Condutividade na região não-irradiada $(\Omega \cdot m)^{-1}$
$A := 0.0007$	Área irradiada da amostra (eletrodo superior) (m^2)
$L := 75 \cdot 10^{-6}$	Espessura da amostra (m)
$d := 1.4 \cdot 10^{-6}$	Espessura da região irradiada / profundidade de alcance do feixe (m)
$I_0 := -4.8 \cdot 10^{-6}$	Corrente total injetada (A)
$I_0 \frac{d}{L} = -8.96 \cdot 10^{-8}$	
$\alpha := 2 \cdot 10^3$	
$g(t) := g_1 \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot t}) + g_2$	Fórmula da variação da condutividade na R.I.
$V_1 := 400$	
$V_2 := -400$	Tensões aplicadas (V)
$V_3 := -200$	
$V_4 := 0$	

Equação do campo elétrico na região irradiada da amostra:

$$\frac{d}{dt}E(t) + \frac{1}{\varepsilon} \left(g_1(t) \cdot \frac{L-d}{L} + g_2 \cdot \frac{d}{L} \right) \cdot E(t) + \left(\frac{I_0}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} - \frac{g_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V}{L} \right)$$

$$B_1 := \frac{I_0}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} - \frac{g_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V_1}{L}$$

$$B_2 := \frac{I_0}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} - \frac{g_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V_2}{L}$$

$$B_4 := \frac{I_0}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} - \frac{g_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V_4}{L}$$

$$B_3 := \frac{I_0}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} - \frac{g_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V_3}{L}$$

$$C_1 := \frac{V_1}{e^{\left(\frac{g_1}{\alpha \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} \right)} \cdot L} \cdot 0$$

$$C_2 := \frac{V_2}{e^{\left(\frac{g_1}{\alpha \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} \right)} \cdot L} \cdot 0$$

$$C_3 := \frac{V_3}{e^{\left(\frac{g_1}{\alpha \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} \right)} \cdot L} \cdot 0$$

$$C_4 := \frac{V_4}{e^{\left(\frac{g_1}{\alpha \cdot \varepsilon} \cdot \frac{L-d}{L} \right)} \cdot L} \cdot 0$$

Condições de contorno iniciais do campo elétrico na região irradiada

$$\beta(t) := \frac{g_1 \cdot t \cdot (L-d) + g_1 \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot e^{-\alpha \cdot t} \cdot (L-d) + g_2 \cdot L \cdot t}{\varepsilon \cdot L}$$

Soluções do campo elétrico na região irradiada para cada tensão aplicada.

$$E_1(t) := \left[-B_1 \cdot \int_0^t e^{\beta(t)} dt + (C_1) \right] \cdot e^{-\beta(t)}$$

$$E_2(t) := \left[-B_2 \cdot \int_0^t e^{\beta(t)} dt + (C_2) \right] \cdot e^{-\beta(t)}$$

$$E_3(t) := \left[-B_3 \cdot \int_0^t e^{\beta(t)} dt + (C_3) \right] \cdot e^{-\beta(t)}$$

$$E_4(t) := \left[-B_4 \cdot \int_0^t e^{\beta(t)} dt + (C_4) \right] \cdot e^{-\beta(t)}$$

Soluções do campo elétrico na região não-irradiada para cada tensão aplicada.

$$E_{12}(t) := \frac{V_1}{(L-d)} - E_1(t) \cdot \frac{d}{(L-d)}$$
$$E_{22}(t) := \frac{V_2}{(L-d)} - E_2(t) \cdot \frac{d}{(L-d)}$$
$$E_{32}(t) := \frac{V_3}{(L-d)} - E_3(t) \cdot \frac{d}{(L-d)}$$
$$E_{42}(t) := \frac{V_4}{(L-d)} - E_4(t) \cdot \frac{d}{(L-d)}$$

Cálculo das correntes totais que atravessam a amostra.

$$I_1(t) := I_0 \cdot \frac{d}{L} + A \cdot E_1(t) \cdot (g(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L} + A \cdot g_2 \cdot \frac{V_1}{L}$$

$$I_2(t) := I_0 \cdot \frac{d}{L} + A \cdot E_2(t) \cdot (g(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L} + A \cdot g_2 \cdot \frac{V_2}{L}$$

$$I_3(t) := I_0 \cdot \frac{d}{L} + A \cdot E_3(t) \cdot (g(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L} + A \cdot g_2 \cdot \frac{V_3}{L}$$

$$I_4(t) := I_0 \cdot \frac{d}{L} + A \cdot E_4(t) \cdot (g(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L} + A \cdot g_2 \cdot \frac{V_4}{L}$$

Transientes de corrente (Δl):

$$J_1(t) := I_1(t) - A \cdot g_2 \cdot \frac{V_1}{L} \qquad J_2(t) := I_2(t) - A \cdot g_2 \cdot \frac{V_2}{L}$$

$$J_3(t) := I_3(t) - A \cdot g_2 \cdot \frac{V_3}{L} \qquad J_4(t) := I_4(t) - A \cdot g_2 \cdot \frac{V_4}{L}$$

Simulação do bloqueio do feixe (considerando pulsos de 10 ms de duração)

$I_0 := 0$

A corrente injetada pelo feixe é igualada a zero

$E_{01} := E_1(0.01)$

Valores do campo elétrico e da condutividade induzida pela radiação quando o feixe é bloqueado

$\kappa := 0.5$

$\tau := 0.01$

$$g_0(t) := \kappa \cdot g(0.01) \cdot \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1} + g_2$$

$$B_{x1} := -g_2 \cdot \frac{V_1}{L}$$

$$A_x(t) := \frac{1}{\epsilon \cdot L} \cdot \left[\tau \cdot \kappa \cdot g(0.01) \cdot (L - d) \cdot \ln\left(\frac{\tau + t}{\tau}\right) \right]$$

$$E_{x1}(t) := \left[-B_{x1} \int_0^t e^{A_x(t)} dt + (E_{01}) \right] \cdot e^{-A_x(t)}$$

Campo elétrico

$$J_{x1}(t) := A \cdot E_{x1}(t) \cdot (g_0(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L}$$

Transiente de corrente observado

$E_{02} := E_2(0.01)$

$E_{03} := E_3(0.01)$

$E_{04} := E_4(0.01)$

$$B_{x2} := -g_2 \frac{V_2}{L} \quad B_{x3} := -g_2 \frac{V_3}{L} \quad B_{x4} := -g_2 \frac{V_4}{L}$$

$$E_{x2}(t) := \left[-B_{x2} \int_0^t e^{A_x(t)} dt + (E_{02}) \right] \cdot e^{-A_x(t)}$$

$$E_{x3}(t) := \left[-B_{x3} \int_0^t e^{A_x(t)} dt + (E_{03}) \right] \cdot e^{-A_x(t)}$$

$$E_{x4}(t) := \left[-B_{x4} \int_0^t e^{A_x(t)} dt + (E_{04}) \right] \cdot e^{-A_x(t)}$$

$$J_{x2}(t) := A \cdot E_{x2}(t) \cdot (g_0(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L}$$

$$J_{x3}(t) := A \cdot E_{x3}(t) \cdot (g_0(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L}$$

$$J_{x4}(t) := A \cdot E_{x4}(t) \cdot (g_0(t) - g_2) \cdot \frac{d}{L}$$

$$Y_1(t) := \begin{cases} (J_1(t)) & \text{if } 0 \leq t \leq 0.01 \\ (J_{x1}(t - 0.01)) & \text{if } t > 0.01 \end{cases}$$

$$Y_2(t) := \begin{cases} (J_2(t)) & \text{if } 0 \leq t \leq 0.01 \\ (J_{x2}(t - 0.01)) & \text{if } t > 0.01 \end{cases}$$

$$Y_3(t) := \begin{cases} (J_3(t)) & \text{if } 0 \leq t \leq 0.01 \\ (J_{x3}(t - 0.01)) & \text{if } t > 0.01 \end{cases}$$

$$Y_4(t) := \begin{cases} (J_4(t)) & \text{if } 0 \leq t \leq 0.01 \\ (J_{x4}(t - 0.01)) & \text{if } t > 0.01 \end{cases}$$

Fim do programa.