Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

Mecanismos de transporte de cargas injetadas por canhão de elétrons de baixa energia em meios dielétricos

Dante Luis Chinaglia

Tese apresentada a Área Interunidades de
São Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: ***Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria***

São Carlos, 1999

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DANTE LUÍS CHINAGLIA, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23/4/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. ROBERTO MENDONÇA FARIA (Orientador) (IFSC-USP)

Prof. Dr. ROBERTO HESSEL (UNESP/Rio Claro)

Prof. Dr. RUY ALBERTO CORRÊA ALTAFIM (EESC-USP)

Prof. Dr. LUIZ NUNES DE OLIVEIRA (IFSC-USP)

Prof. Dr. GILBERTO MARREGA SANDONATO (INPE)

Dedico este trabalho ao meu pai Nelson Chinaglia, pessoa apaixonada pela sua profissão, que realiza suas obras com critério científico, dando ao mesmo tempo às suas formas, a leveza e beleza inerente aos grandes artistas.

A minha esposa Lia Mara, aos meus filhos William e Nicholas, e a minha mãe Alice, pessoas que tornam minha vida muito agradável.

Agradecimentos

Lembrar de todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho é uma tarefa muito difícil, pois de certa forma, todas as pessoas que nos cercam acabam participando direta ou indiretamente do mesmo. É evidente que uma listagem de todas essas pessoas é algo inviável e por isso tentarei me fixar apenas às pessoas que têm algum conhecimento do trabalho que foi realizado. Contudo, gostaria de começar agradecendo as pessoas que mesmo não estando na listagem abaixo, acabaram contribuindo para que este trabalho se realizasse.

Agradeço ao Prof. Dr Roberto Mendonça Faria, pela orientação do trabalho, pela confiança em mim depositada , pela liberdade de trabalho e a amizade que se solidificou no decorrer desses anos.

Agradeço a Profª. Dra. Mariangela Tassinari de Figueiredo que participou da implementação e desenvolvimento dos modelos teóricos, pela amizade, pela paciência e espírito de colaboração que tem se mantido desde a época de minha graduação.

Agradeço ao Prof. Dr Guilherme Fontes Leal Ferreira, sempre preocupado em ajudar, pelos vários artigos relacionados ao trabalho, que recebi em minha mesa, pelas várias idéias, discussões e sugestões que acabaram sendo incorporadas ao trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Lençóis) pela amizade, pelas várias idéias experimentais e até mesmo a cessão de equipamentos quando da introdução do sistema responsável pelas medidas transientes.

Agradeço aos demais Professores do Grupo de Polímeros do IFSC - USP pela amizade e colaboração.

Agradeço ao amigo Lucas Fugikawa Santos, com quem compartilhei o sistema de medidas (Canhão de elétrons) pelas várias discussões, sugestões e trabalhos que acabaram sendo desenvolvidos em conjunto.

Agradeço a Sarita Vera Mello (Sarys), pela amizade e pela paciência com a qual ouvia os vários comentários a respeito do meu trabalho mesmo não sendo este ligado diretamente as suas atividades.

Agradeço a Sandra Cristina Costa (San), pela amizade e várias discussões a respeito da teoria de transporte dispersivo, tema de seu trabalho de doutorado, e que foi tema inicial deste trabalho.

Agradeço aos amigos Alexandre Camilo, Mauro, Totó, Haroldo e Rodrigo, pela amizade e discussão de vários temas paralelos que acabaram ampliando minha visão científica.

A todos alunos, amigos, do Grupo de Polímeros pela amizade e espírito cooperativo que tornam nosso ambiente de trabalho muito agradável.

Aos técnicos Ademir Soares, Dra. Débora Terezia Balogh, José Roberto Bertho e Níbio José Mangerona, pela amizade, prontidão e competência nos vários trabalhos que foram realizados.

Aos amigos José Antonio Malmonge (Mal), Luiz Francisco Malmonge (Chico) e Cláudio Luiz Carvalho, pela amizade, compreensão, colaboração humana e científica nos vários anos em que estive contratado como professor na UNESP de Ilha Solteira.

A Cláudia Regina Corniani Baptista (Kaká) pela amizade adquirida nos quase dois anos de convivência que tivemos em Ilha Solteira.

Aos professores, João Carlos (Joca), Sakamoto, Keizo, Edinilton, Darci, Hermes, Marta, Edmar e Washington Melo, UNESP de Ilha Solteira, pela amizade e colaboração.

As secretárias Rosângela Marcondes (USP- São Carlos.) , Nancy de Fátima Villela Torres (UNESP-ISA) e Maristela Carlos Rebusini (UNESP - R.C.) pela amizade, dedicação e eficiência nos trabalhos a mim prestados.

Aos professores Dr. Roberto Hessel, UNESP de Rio Claro, e Rui Altafin, EESC-USP-SC, membros de meu exame de qualificação, pela amizade, espírito cooperativo e críticas construtivas, que visam sempre o melhor entendimento dos fenômenos observados.

A minha Sogra Marisia (Mara) e ao meu Sogro Adelino (em memória) pelo carinho e amizade.

Aos irmãos Djalma, Cibele e Celiana, pessoas com as quais divido a satisfação pessoal de ter realizado este trabalho.

Agradeço à FAPESP e a Fundunesp pelo apoio financeiro.

Sumário

Capítulo 1

Introdução	1
-------------------------	---

Capítulo 2

Teoria e técnicas de medidas	6
2.1 - Amostra irradiada por feixe eletrônico	6
2.2 - A curva de emissão	7
2.3 - Considerações gerais (circuito aberto)	8
2.3.1 - Métodos de obtenção da curva $\sigma \times \xi$	14
2.4 - O mecanismo de auto-regulação e suas implicações	16
2.5 - Métodos para se carregar uma amostra com feixe eletrônico	17
2.5.1 - Carregamento positivo	17
2.5.2 - Carregamento negativo	21
2.6 - Condutividade induzida pela radiação (RIC)	25
2.7 - Profundidade de escape dos elétrons secundários	27
2.8 - Medidas com amostras irradiadas em circuito fechado (SFC)	28

Capítulo 3

Parte Experimental	31
3.1 - O canhão de Elétrons	31
3.2 - Sistema de Medidas	33

3.3 - O gerador de pulsos	33
3.4 - Esquema elétrico relacionado à base experimental	36
3.5 - Copo de Faraday	37
3.6 - Suporte de amostras	37
3.7 - Medida do potencial de superfície	38
3.8 - Sistema de bombeamento de vácuo	39
3.9 - Medidor de pressão	41
3.10 - Emissores de elétrons	41
3.10.1 - Irradiação contínua	41
3.10.2 - Pulso de corrente	42
3.10.3 - Forma do pulso de corrente	44
3.11 - As amostras	46
3.11.1 - Amostras de Teflon FEP®	48
3.11.2 - Amostras de Polietileno (PE)	49

Capítulo 4

Resultados Experimentais	50
4.1 - Curva de emissão total (influência do eletrodo)	50
4.2 - Influência da carga depositada pelo feixe no coeficiente de emissão total (σ)	55
4.3 - Medidas em circuito fechado	56
4.3.1 - Medidas sob irradiação contínua	59
4.3.1.1 - Resultados para amostras FEP	59
4.3.1.2 - Resultados obtidos para polietileno de baixa densidade, LDPE	64
4.3.1.3 - Resultados para polietileno de alta densidade, HDPE	65
4.3.2 - Medidas pulsadas	69

4.3.2.1 - Resposta transiente para amostras de Teflon FEP	69
4.3.2.2 - Resposta transiente para amostras de LDPE	71
4.3.2.3 - Resposta transiente para amostras de HDPE	73

Capítulo 5

Modelos	75
5.1 - Introdução	75
5.2 - Modelo 1: - Modelo caixa	77
5.3 - Modelo 2: - Modelo caixa com condutividade da região irradiada dependente do tempo	80
5.4 - Modelo 3: - Com condutividade variável com a posição	83
5.5 - Modelo 4: - Considerando movimento da carga espacial	89

Capítulo 6

Comparação dos resultados com os modelos desenvolvidos	100
6.1 - Introdução	100
6.2 - Teflon FEP	100
6.2.1 - Ajustes utilizando o modelo caixa	101
6.2.2 - Ajustes utilizando o modelo caixa com condutividade dependente do tempo	109
6.2.3 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - Perfis SS	116
6.2.4 - Ajustes teóricos obtidos com o modelo 4 - considerando movimento da carga espacial - Perfis SS	123

6.3 - Amostras de polietileno de baixa densidade, LDPE	130
6.3.1 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - Perfis SS	131
6.3.2 - Ajustes utilizando o modelo 4: - Considerando movimento da carga espacial - Perfis PQ.	136
6.4 - Amostras de polietileno de alta densidade, HDPE	144
6.4.1 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - perfis SS.	145
6.4.2 - Ajustes utilizando o modelo 4: - Considerando carga espacial - Perfis PQ.	148

Capítulo 7

Comentários finais, conclusões e sugestões	156
7.1 - Introdução	156
7.2 - Considerações finais e conclusões sobre os modelos	157
7.2.1 - Modelo Caixa	157
7.2.2 - Modelo caixa com $g_1(t)$	158
7.2.3 - Modelo com condutividade variável com a posição ...	158
7.2.4 - Modelo considerando movimento de carga espacial ...	159
7.3 - Curva de emissão	160
7.4 - Sugestões para trabalhos futuros	160
7.4.1 - Determinação do perfil da carga armazenada	160
7.4.2 - Medida de corrente termoestimulada	161
7.4.3 - Aperfeiçoamento do modelo	161
7.4.4 - Medidas de tempo de vôo	161

Referências Bibliográficas	163
---	------------

Apêndice A

Métodos numéricos e computacionais	166
A.1 - Modelos que utilizam resolução numérica	166
A.2 - Método das diferenças finitas	166

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama mostrando o aspecto geral de uma curva de emissão.	8
Figura 2.2 - Esquema da montagem utilizada para carregar uma amostra ou para obter a curva de emissão total.	9
Figura 2.3 - Aspecto da distribuição de energia para os elétrons que deixam a superfície de um material.	12
Figura 2.4 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo, a) no início, b) ao final da irradiação e c) depois da amostra aterrada.	19
Figura 2.5 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo a) no início, b) terminada a irradiação e c) após o aterramento, numa situação em que se utiliza o mecanismo de auto-regulação.	20
Figura 2.6 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento negativo que utiliza o mecanismo de auto-regulação.	24
Figura 2.7 - Esquema experimental utilizado para o modelamento teórico deste trabalho.	29
Figura 3.1 - Esquema do canhão de elétrons utilizado (vista frontal).	31
Figura 3.2 - Esquema do canhão de elétrons com o gerador de pulso	34
Figura 3.3 - Esquema das ligações elétricas entre os vários equipamentos utilizados nas medidas e a base experimental.	36
Figura 3.4 - Esquema do suporte de amostras utilizado.	38
Figura 3.5 - Esquema mostrando o sistema de bombeamento e o canhão de elétrons (vista lateral).	40
Figura 3.6 - Montagem do filamento na base de alumina.	42
Figura 3.7 - a) Esquema do novo emissor de elétrons adaptado dos utilizados em tubos de TV. b) Detalhe do emissor de óxido e do filamento.	43
Figura 3.8 Pulsos de corrente obtidos como resposta do sistema para diferentes pulsos quadrados de largura Δt aplicados na grade moduladora.	45
Figura 3.9 - Tempo de resposta do sistema para um pulso de tensão aplicado a grade moduladora.	46
Figura 3.10 - Máscara utilizada para deposição do eletrodo de alumínio na traseira da	

amostra.	47
Figura 3.11 - Máscara utilizada para deposição do eletrodo frontal.	47
Figura 4.1 - Curvas de emissão total para uma amostra de Teflon FEP com diferentes espessuras do eletrodo de alumínio frontal.	51
Figura 4.2 - Mostra a dependência do $\sigma_{\max}$ com a espessura do eletrodo frontal para uma amostra de Teflon FEP.	52
Figura 4.3 - Mostra a variação de ξ_{II} para amostras de Teflon FEP com diferentes espessuras do eletrodo frontal.	54
Figura 4.4 - Corrente medida no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para uma amostra de Teflon FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV.	60
Figura 4.5 - Corrente medida no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para uma amostra de Teflon FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV.	61
Figura 4.6 - Dispersão dos resultados de três medidas experimentais realizadas para uma amostra de FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV, $I_p = -4,5 \times 10^{-8}$ A.	63
Figura 4.7- Corrente no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para amostras de LDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV..	64
Figura 4.8 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para amostras de LDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV..	65
Figura 4.9 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para amostras de HDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV..	66
Figura 4.10 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para amostras de HDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV..	67
Figura 4.11 - Resposta transiente, para uma amostra de Teflon FEP, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiada com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.	70
Figura 4.12 - Resposta transiente para uma amostra de Teflon FEP, com eletrodo frontal polarizado negativamente, irradiada com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.	71
Figura 4.13 - Resposta transiente, para amostras de LDPE, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.	72
Figura 4.14 - Resposta transiente para amostras de LDPE, com eletrodo frontal	

polarizado negativamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.	73
Figura 4.15 - Resposta transiente para amostras de HDPE, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms, $\xi_{ef} = 9$ keV.	74
Figura 4.16 - Resposta transiente para amostras de HDPE, com eletrodo frontal polarizado negativamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_{ef} = 9$ keV.	74
Figura 5.1 - Esquema da situação experimental utilizada para o modelamento teórico.	75
Figura 5.2 - Situação experimental utilizada para o modelamento teórico (modelo 4).	83
Figura 5.3 - Energia absorvida com a profundidade.	83
Figura 5.4 - Variação da condutividade e da corrente injetada com a posição. ...	84
Figura 5.5 - Perfis de $g(x)$ e $J_{ef}(x)$	88
Figura 6.1 - Ajuste teórico para potenciais de polarização, V_r , negativos, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente. Pontos: experimentais; linhas: teóricos.	101
Figura 6.2 - Ajuste teórico para potenciais de polarização, V_r , positivos, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente. Pontos: experimentais; linhas: teóricos.	102
Figura 6.3 - Curvas teóricas obtidas para a densidade de carga em função do tempo, armazenada em r para uma amostra de Teflon FEP polarizada com potenciais V_r positivos, e irradiada com elétrons de energia 9 keV.	105
Figura 6.4 - Curvas teóricas obtidas para a densidade de carga em função do tempo, armazenada em r para uma amostra de Teflon FEP polarizada com potenciais V_r negativos, e irradiada com elétrons de energia 9 keV.	106
Figura 6.5 - Curvas teóricas obtidas para o campo elétrico, E_1 , em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada positivamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.	106
Figura 6.6 - Curvas teóricas para o campo elétrico, E_1 em função do tempo, para uma	

amostra de Teflon FEP polarizada negativamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.	107
Figura 6.7 - Curvas teóricas obtidas para o campo elétrico, E_2 em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada positivamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.	108
Figura 6.8 - Curvas teóricas obtidos para o campo elétrico, E_2 em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada negativamente e irradiada com elétrons com energia 9keV.	109
Figura 6.9 - Ajuste teórico obtido com o modelo 2, $g = g(t)$, para medidas transientes em amostras de Teflon FEP polarizadas com potenciais V_s , positivos . .	111
Figura 6.10 - Ajuste teórico obtido com o modelo 2, $g = g(t)$, para medidas transientes em amostras de Teflon FEP polarizadas com potenciais V_s , negativos. .	111
Figura 6.11 - Ajuste teórico obtido utilizando-se o modelo 2, $g = g(t)$ para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente.	112
Figura 6.12 - Ajuste teórico obtido utilizando-se o modelo 2, $g = g(t)$ para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente e polarizada positivamente.	115
Figura 6.13 - Ajuste teórico, linhas contínuas, obtido para o Teflon FEP, utilizando o modelo 3 e perfis SS, onde a condutividade da região irradiada é dependente da posição.	117
Figura 6.14 - Evolução do perfil da densidade de carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da profundidade para diferentes tempos de irradiação.	118
Figura 6.15 - Variação do perfil do campo elétrico em função da posição para diferentes tempos de irradiação.	119
Figura 6.16 - As linhas contínuas representam o ajuste teórico obtido com o modelo 3 para uma amostra de FEP irradiada continuamente.	120
Figura 6.17 - Evolução do perfil de carga armazenada, $\rho(x,t)$ com o tempo e a posição para V_r positivo.	121
Figura 6.18 - Evolução do perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da distância para diferentes tempos de irradiação.	122
Figura 6.19 - Ajuste para o FEP utilizando o modelo 4, perfis sigmoidais para $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ e V_r negativos.	123
Figura 6.20 - Ajuste para o FEP utilizando o modelo 4, perfis sigmoidais para $g(x)$ e J_{ef}	

(x) e V_r positivos.	124
Figura 6.21 - Densidade de portadores aprisionados previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r negativos.	126
Figura 6.22 - Densidade de portadores livres previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r negativos.	127
Figura 6.23 - Campo elétrico previsto pelo modelo 4 com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente, obtido do ajuste da curva de $V_r = -800$ V da figura 6.19.	127
Figura 6.24 - Densidade de portadores aprisionados previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r positivos.	128
Figura 6.25 - Densidade de portadores livres previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r positivos.	128
Figura 6.26 - Campo elétrico previsto pelo modelo 4 com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente, obtido do ajuste da curva de $V_r = 800$ V da figura 6.20.	129
Figura 6.27 - Ajuste teórico-experimental obtido com o modelo 3 para amostras de LDPE polarizadas negativamente	131
Figura 6.28 - Evolução da carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da posição para diferentes tempos de irradiação.	132
Figura 6.29 - Perfil do campo elétrico com a posição para vários tempos de irradiação.	133
Figura 6.30 - Ajuste teórico obtido com o modelo 3 para amostras de LDPE polarizadas positivamente.	133
Figura 6.31 - Perfil da carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da posição para vários tempos de irradiação.	134
Figura 6.32 - Perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da posição para diferentes tempos de irradiação.	135
Figura 6.33 - Ajuste das medidas transientes com o modelo 4 para a obtenção da	

constante τ_c .	136
Figura 6.34 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o LDPE polarizado negativamente utilizando o modelo 4.	137
Figura 6.35 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 através do ajuste da figura 6.34.	138
Figura 6.36 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e através do ajuste da figura 6.34.	139
Figura 6.37 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 obtido com o ajuste da figura 6.34	139
Figura 6.38 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o LDPE polarizado positivamente utilizando o modelo 4	140
Figura 6.39 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 através do ajuste da figura 6.38.	142
Figura 6.40 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e através do ajuste da figura 6.38.	143
Figura 6.41 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e obtido com o ajuste da figura 6.38.	143
Figura 6.42 - Ajuste teórico obtido com o modelo 3 - perfis SS, para amostras de HDPE polarizadas negativamente.	145
Figura 6.43 - Perfil da carga armazenada no interior da amostra, $\rho(x,t)$ em função da posição para diferentes tempos de irradiação.	146
Figura 6.44 - Perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da posição para diferentes tempos de irradiação.	146
Figura 6.45 - Resultado do ajuste teórico obtido com o modelo 3 - perfis SS, para amostras de HDPE polarizadas com V_r positivos.	147
Figura 6.46 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o HDPE, polarizado negativamente, utilizando o modelo 4 - perfis PQ.	149

Figura 6.47 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ através do ajuste da figura 6.46.	150
Figura 6.48 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, através do ajuste da figura 6.46.	151
Figura 6.49 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o HDPE, polarizado positivamente, utilizando o modelo 4 - perfis PQ	152
Figura 6.50 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ através do ajuste da figura 6.49.	153
Figura 6.51 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, através do ajuste da figura 6.49.	154
Figura 6.52 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, para o ajuste da figura 6.49.	155
Figura A.1 - Ilustração da rede de pontos usada no método das diferenças finitas.	167

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Apresenta a profundidade média e máxima de escape para os elétrons secundários gerados em metais e isolantes poliméricos.	28
Tabela 6.1 - Valores de grandezas experimentais utilizados nos experimentos com amostras de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	103
Tabela 6.2 - Parâmetros médios utilizados no ajuste das curvas das figuras 6.1 e 6.2, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	103
Tabela 6.3- Profundidade de penetração média, admitindo que a carga injetada fica acumulada nesta posição.	105
Tabela 6.4 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.9 e 6.10, para amostras de Teflon FEP irradiadas com um pulso de corrente primária na condição de circuito fechado.	112
Tabela 6.5 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.11, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	114
Tabela 6.6 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.12, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	115
Tabela 6.7 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.13, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	117
Tabela 6.8 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.16, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.	121
Tabela 6.9 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente das figuras 6.19 e 6.20, para amostras de FEP irradiadas continuamente na	

condição de circuito fechado.	125
Tabela 6.10 - Parâmetros experimentais que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente para as amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	130
Tabela 6.11 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.27, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	132
Tabela 6.12 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.30, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	134
Tabela 6.13 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.34, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	138
Tabela 6.14 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.38, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	142
Tabela 6.15 - Parâmetros experimentais que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente para as amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	144
Tabela 6.16 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.42, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	146
Tabela 6.17 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.45, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	148
Tabela 6.18 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.46, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	150
Tabela 6.19 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.49, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.	153

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Área da região irradiada na amostra	cm^2
C	Capacitância da amostra	F
D	Distância entre a superfície da amostra e a tela metálica	mm
ξ	Energia.	eV
e	Módulo da carga eletrônica	C
σ	Coeficiente de emissão total	
σ_{max}	Coeficiente de emissão total máximo.	
ξ_p	Energia dos elétrons primários.	eV
ξ_I	Energia do primeiro ponto de cruzamento.	eV
ξ_{II}	Energia do segundo ponto de cruzamento.	eV
ξ_{efi}	Energia efetiva inicial.	eV
ξ_{max}	Energia na qual a emissão é máxima.	eV
V	Potencial elétrico.	V
V_s	Potencial de superfície da amostra.	V
V_r	Potencial de polarização aplicado à traseira da amostra	V
V_{si}	Potencial de superfície inicial.	V
V_{sf}	Potencial de superfície final.	V
V_f	Potencial de polarização do filamento.	V
V_p	Potencial de aceleração dos elétrons primários.	V
L	Espessura da amostra.	cm
I	Corrente elétrica.	A
I_E	Corrente associada aos elétrons efetivamente emitidos	A
I_p	Corrente elétrica do feixe de elétrons incidente (corrente primária).	A
I_a	Corrente devida a emissão eletrônica total.	A

Símbolo	Descrição	Unidade
I_{re}	Corrente devido aos elétrons recapturados pela amostra.	A
I_1	Corrente elétrica medida entre o eletrodo frontal e o terra.	A
I_2	Corrente elétrica medida entre o eletrodo traseiro e o terra.	A
I_{ef}	Corrente efetiva injetada.	A
$G(\xi)$	Função distribuição em energia dos elétrons que deixam a superfície da amostra.	
x	Distância medida a partir do eletrodo frontal.	cm
g	Condutividade elétrica.	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
g_0	Condutividade elétrica inicial.	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
g_F	Condutividade elétrica final.	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
g_i	Condutividade elétrica intrínseca.	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
g_2	Condutividade elétrica da região não irradiada	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\dot{D}$	Taxa de dose de radiação absorvida.	rad/s
$\dot{D}_0$	Taxa de dose de radiação de referência.	rad/s
Δ	Expoente utilizado para o cálculo da RIC.	
r	Profundidade de penetração dos elétrons primários.	cm
δ	Densidade	g/cm^3
λ	Profundidade média de escape dos elétrons primários.	m
T	Profundidade máxima de escape dos elétrons primários.	m
t	Tempo.	s
R	Resistência elétrica.	Ω
Q	Quantidade de carga elétrica.	C
J_2	Densidade de corrente medida no eletrodo traseiro.	A/cm^2
E	Campo elétrico.	V/cm
E_1	Campo elétrico na região irradiada.	V/cm

Símbolo	Descrição	Unidade
E_2	Campo elétrico na região não irradiada.	V/cm
ζ	Densidade de carga superficial.	C/cm ²
J_{ef}	Densidade de corrente efetivamente injetada.	A/cm ²
τ_t	Tempo de aprisionamento dos portadores.	s
τ_t^+	Tempo de aprisionamento dos portadores positivos.	s
τ_d^+	Tempo de soltura dos portadores positivos.	s
τ_t^-	Tempo de aprisionamento dos portadores negativos.	s
τ_d^-	Tempo de soltura dos portadores negativos.	s
τ_c	Constante de crescimento da RIC.	s
τ_D	Constante de relaxação da RIC.	s
t_{desl}	Instante em que o feixe é bloqueado.	s
ρ	Densidade volumétrica de portadores.	C/cm ³
ρ_c	Densidade volumétrica de portadores livres.	C/cm ³
ρ_t	Densidade volumétrica de portadores aprisionados.	C/cm ³
ρ_c^+	Densidade volumétrica de portadores positivos livres.	C/cm ³
ρ_c^-	Densidade volumétrica de portadores negativos livres.	C/cm ³
ρ_t^+	Densidade volumétrica de portadores positivos aprisionados.	C/cm ³
ρ_t^-	Densidade volumétrica de portadores negativos aprisionados.	C/cm ³
ρ_m^+	Densidade volumétrica máxima de portadores positivos permitida nas armadilhas.	C/cm ³
ρ_m^-	Densidade volumétrica máxima de portadores negativos permitida nas armadilhas.	C/cm ³
Γ	Taxa de geração de portadores.	C/cm ³ .s
α_1, α_2	Coeficientes de recombinação.	cm ³ /C.s
μ	Mobilidade.	cm ² /V.s
μ^+	Mobilidade dos portadores positivos.	cm ² /V.s

Símbolo	Descrição	Unidade
μ^-	Mobilidade dos portadores negativos.	$\text{cm}^2/\text{V.s}$
ρ_0^+	Densidade de portadores positivos gerados.	C/cm^3
$\Delta \rho_c^+$	Densidade de portadores positivos em excesso.	C/cm^3

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Descrição
EP	Elétrons primários.
ER	Elétrons retroespalhados.
ES	Elétrons secundários.
Nº EP	Número de elétrons primários.
Nº ER	Número de elétrons retroespalhados.
Nº ES	Número de elétrons secundários.
SFC	Split- Faraday-Cup.
SEM	Microscópio eletrônico de varredura.
RIC	Condutividade induzida pela radiação (Radiation Induced Conductivity).
EIC	Condutividade induzida por elétrons (Electron Induced Conductivity).
DRIC	Componente atrasada da condutividade induzida pela radiação (Delay Radiation Induced Conductivity).
PE	Polietileno.
HDPE	Polietileno de alta densidade.
LDPE	Polietileno de baixa densidade.
LIMM	Método de modulação de intensidade da luz Laser para medida da distribuição da carga elétrica armazenada (Laser-Intensity-Modulation-Method)
FAPESP	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
Fundunesp	Fundação da Universidade Estadual Paulista
UNESP	Universidade Estadual Paulista
USP	Universidade de São Paulo

Abreviatura	Descrição
ISA	Ilha Solteira
SS	perfis sigmoidal-sigmoidal
PQ	perfis parabólico-quártico

RESUMO

Neste trabalho realizamos uma série de medidas de correntes elétricas através de amostras de polímeros isolantes submetidos a radiação por feixe eletrônico, amostras essas inserida em um circuito em modo de corrente. A energia do feixe incidente foi sempre tal que não atravessava totalmente a amostra, depositando em seu interior excesso de carga negativa. A polaridade dessa carga foi determinada pela curva de emissão secundária. Como a energia do feixe foi sempre muito superior à energia ξ_H (abaixo dessa energia o número de elétrons injetados pelo feixe é menor que os arrancados para fora da amostra, e acima desse valor o contrário ocorre), as amostras usadas (polifluoretileno-propileno, polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade) foram carregadas negativamente.

Devido à radiação parcialmente penetrante, cada amostra foi dividida em duas regiões distintas: irradiada e não-irradiada. Na região não-irradiada permanece a condutividade intrínseca do material, enquanto na irradiada a condutividade foi muito aumentada devido à geração de portadores secundários pela radiação. As curvas de corrente foram medidas durante e após a irradiação sob diferentes campos elétricos aplicados externamente. Vários modelos teóricos foram aplicados para explicar os resultados de correntes medidas. O mais simples foi o Modelo Caixa, onde a penetração dos primários era um valor fixo r , dividindo a amostra em condutividade induzida g_i , de 0 a r , e condutividade intrínseca g_l , de r a L , sendo $g_i \gg g_l$ (L é a espessura da amostra). O modelo mais sofisticado levou em conta uma região Δr em torno de r pois considera que o freamento dos elétrons não ocorre todos no mesmo ponto, mas tem uma dispersão em torno de um ponto r . Por esse motivo a condutividade induzida é dependente da posição, e num caso mais geral depende também do tempo. Durante a irradiação da amostra inserida no circuito de medida, pode ocorrer injeção pelos eletrodos alterando, em determinadas circunstâncias, a polaridade do excesso de carga. Como resultado dos ajustes teóricos-experimentais vários parâmetros elétricos dos materiais foram obtidos.

ABSTRACT

This work presents several electric current measurements in dielectric polymers under irradiation by electron beam. The samples were irradiated in a current mode circuit. The energy of the beam provided a negative charge profile charge in the bulk of the sample. The polarity of the deposited charge was determined by a secondary emission curve. Since the energy of the beam was always bigger than ξ_{II} (which defines the balance between the injected electrons and the emitted ones; below ξ_{II} the sample became positively charged, while above it is negatively charged) the samples (polyethylene-propylene, high density polyethylene and low density polyethylene) were always negatively charged.

Each irradiated sample was divided in two regions: the irradiated region and the non-irradiated one. Due to the secondary generated carriers, the conductivity of the irradiated region g_i was orders of magnitude higher than the intrinsic conductivity g_i . The electric currents were measured during and after the irradiation, under different external electric fields. Several theoretical models were used to explain the experimental results. The simplest one, the box model, considers the induced conductivity g_i , from 0 to r , and the intrinsic conductivity g_i from r to L (L being the sample thickness). The more sophisticated model, on the other hand, considers a range value Δr around the point r . It means that the stopping power is not abruptly but rather is distributed in a region Δr around the point r . For this reason the induced conductivity depends on the position, and in a more general framework, also in time. During the irradiation, carriers are injected to the sample by the electrodes, and in certain conditions the excess of charge has its polarity inverted. From the theoretical-experimental fittings important electrical parameters of the materials were obtained.

Capítulo 1

Introdução

A técnica de irradiação de sólidos dielétricos utilizando-se um canhão de elétrons de baixa energia, tem demonstrado, ser além de um bom método para carregar polímeros, também uma valiosa ferramenta para estudar o transporte e armazenamento de cargas em materiais dielétricos [1]. Nestes experimentos, a irradiação de amostras pode ser monitorada medindo-se: a) a corrente do feixe de elétrons incidente, b) a corrente através da amostra, c) o potencial de superfície e d) a corrente associada à emissão secundária. Este último efeito (emissão secundária) tem um importante papel no processo de carga-descarga de dielétricos irradiados por feixe de elétrons de baixa energia (0-10keV), pois é por meio dele que se pode carregar positivamente uma amostra, mesmo sob irradiação eletrônica [2]. (Sob irradiação eletrônica os materiais sólidos emitem elétrons (emissão total) que podem ser em maior número que os incidentes).

A teoria de emissão, para polímeros isolantes, foi aplicada por von Seggern [3], para prever o comportamento do potencial de superfície e da corrente através da amostra para várias situações iniciais, enquanto estava sendo irradiada na condição de circuito aberto. As idéias de von Seggern foram posteriormente usadas por Gross e

Hessel [4] na interpretação de medidas obtidas a partir de um arranjo experimental mais sofisticado. Usando o arranjo de Gross e Hessel, Chinaglia [5] observou que a curva de emissão secundária de polímeros se modifica com a dose absorvida pelo material sob irradiação. Esse efeito, não considerado pelos autores citados, é muito relevante quando se trabalha com altas correntes de feixe primário ou se irradia amostras por longos períodos de tempo, pois pode modificar o comportamento do potencial de superfície e da corrente através da amostra de uma forma inesperada.

Para se estudar o transporte e armazenamento de cargas em filmes poliméricos sob irradiação, além de ser importante conhecer a curva de emissão total também é necessário métodos experimentais adicionais tais como o Split Faraday Cup (SFC), que foi proposto por Ansbacher e Spear [6,7] e mais tarde utilizado, numa forma modificada, por outros autores. Esse método consiste em colocar o material numa estrutura eletrodo-amostra-eletrodo, inserida em circuito fechado, de modo que a corrente elétrica que atravessa a amostra é medida durante a irradiação. A irradiação penetra a amostra pelo eletrodo frontal e a corrente é medida através de um eletrômetro ligado ao eletrodo oposto. Pode-se também medir a corrente entre o eletrodo frontal e a terra através de um eletrômetro conectado ao eletrodo frontal. Na situação mais geral, pela lei de Kirchhoff, a corrente do feixe é igual à soma das correntes medidas em ambos os eletrômetros, subtraindo-se a corrente devido à emissão total. A penetração do feixe no interior da amostra depende de características do material e da energia do feixe. Numa situação mais geral, a penetração é parcial, de modo que a amostra pode se dividir numa região irradiada e uma não-irradiada. As correntes e potenciais em ambos os eletrodos podem ser monitoradas separadamente durante e após a irradiação.

Utilizando esse arranjo, Gross e colaboradores [8,9] deram uma contribuição muito expressiva, tanto teórica como experimental, para entender os mecanismos de transporte em materiais poliméricos sujeitos a irradiação eletrônica. Grande parte desses trabalhos foram feitos usando microscópios eletrônicos de varredura (SEM) adaptados às necessidades experimentais. Essas adaptações limitavam as possibilidades de medidas, pois não se podia trabalhar com o acelerador em condições muito diferentes daquelas para as quais ele foi projetado, ou seja, não se podia trabalhar com altas correntes de feixe, longos períodos de irradiação, baixas energias de aceleração, etc. Por outro lado, a análise teórica em muitos casos se limitava, devido às dificuldades em se resolver analiticamente sistemas de equações diferenciais, a estudar condições de regime estacionário [10].

A proposta inicial deste trabalho consistia em estudar os efeitos da substituição progressiva de hidrogênio, na cadeia polimérica, por flúor, e através de medidas do coeficiente de emissão, da corrente e do potencial de superfície em amostras submetidas à irradiação eletrônica, estabelecer uma relação entre as propriedades observadas e as modificações químicas realizadas. Com isso, esperávamos ter uma visão mais clara sobre os mecanismos de transporte de cargas em dielétricos, procurando uma relação entre os parâmetros microscópicos e os parâmetros macroscópicos. No entanto, medidas preliminares nessa direção, nos mostraram que a proposta era inviável pois aparentemente não existia uma relação entre as diferenças químicas e as propriedades que estávamos medindo. Em face disto, decidimos restringir os objetivos iniciais, dando ênfase aos aspectos básicos relacionados com os mecanismos de transporte e armadilhamento de carga. Nos pareceu que, somente depois de compreender melhor

esses mecanismos, é que seria possível retornar aos objetivos iniciais.

Neste trabalho vamos reanalisar e estender alguns dos estudos realizados originalmente por Gross e colaboradores, mas agora utilizando um arranjo experimental mais elaborado, semelhante ao utilizado por Gross e Hessel [4].

No capítulo 2, apresentamos alguns aspectos básicos da teoria de emissão e suas consequências no carregamento de polímeros utilizando um feixe de elétrons. Na maioria dos casos, estudaremos medidas obtidas a partir de amostras inseridas em circuito fechado, embora, em algumas situações, resultados obtidos em circuito aberto também serão considerados. Destacamos ainda, a importância da condutividade induzida pela irradiação (RIC).

O detalhamento do equipamento e algumas das montagens experimentais utilizados nas medidas está apresentado no capítulo 3. Abordamos, por exemplo, os componentes básicos e alguns aspectos fundamentais do funcionamento do canhão de elétrons utilizado. Apresentamos também as modificações que foram introduzidas, o sistema de medida utilizado e os materiais estudados.

No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais obtidos em circuito fechado enquanto a amostra estava sob irradiação contínua ou pulsada. A apresentação destes resultados é seguida de uma análise qualitativa, e hipóteses que possam explicar o comportamento observado experimentalmente.

No capítulo 5 apresentaremos os modelos que desenvolvemos para explicar os fenômenos de transporte relacionados aos resultados experimentais durante e após a irradiação. A princípio apresentaremos um modelo mais simplificado, e ao confrontá-lo com os resultados experimentais ficarão evidenciadas suas limitações. Devido à falhas no

ajuste teórico-experimental, o modelo inicial foi sendo aperfeiçoado até que no final do trabalho conseguimos montar um modelo mais elaborado que ajustou-se muito bem aos resultados experimentais obtidos para os diferentes materiais estudados. Em determinadas situações o modelo mais geral se reduz aos casos mais simples.

A adequação dos modelos aos dados experimentais está apresentado no capítulo 6. Este capítulo possibilita avaliar o peso de cada nova consideração feita nos sucessivos modelos, e ainda comparar os resultados obtidos nos ajustes dos dados experimentais com cada um deles.

No capítulo 7 apresentamos as conclusões finais, temas ainda pendentes e propostas para trabalhos futuros.

Um dos métodos matemáticos que foi utilizado para a resolução numérica dos modelos está apresentado no apêndice A.

Capítulo 2

Teoria e técnicas de medidas

2.1 - Amostra irradiada por feixe eletrônico

Quando um material sólido é submetido à irradiação eletrônica, os elétrons do feixe incidente, também chamados de elétrons primários (EP), sofrem processos de espalhamento que podem ser elásticos ou inelásticos. Nos processos elásticos pouca ou nenhuma energia é perdida para o sólido. Para os elétrons espalhados inelasticamente, a perda de energia pode ser atribuída a diversos fatores, tais como: excitação de plasmon, excitação dos elétrons da banda de condução, ionização de elétrons de camadas internas dos átomos que compõem a amostra (Raios-X e elétrons Auger) e geração de Raios-X contínuo (Brensstrahlung). Durante os processos de espalhamento, os elétrons do feixe incidente podem ser absorvidos pelo material, refletidos elástica e/ou inelasticamente e ainda retirar do sólido elétrons que a ele estavam ligados.

Os elétrons refletidos e os que são ejetados do interior do sólido às custas da interação com um elétron primário são chamados, respectivamente, de elétrons retro-espalhados (ER) e elétrons secundários emitidos (ES), constituindo a classe dos emitidos (emissão total).

A relação entre o número dos secundários emitidos, mais o número de retro-

espalhados e o número dos primários depende, entre outras coisas, da energia dos primários, das propriedades físicas e químicas do material irradiado, da limpeza da superfície e do ângulo de incidência dos primários. Define-se como coeficiente de emissão total a razão entre o número dos elétrons que são emitidos e o número dos primários. Ou seja,

$$\sigma = \frac{N^{\circ}dos (ES+ER)}{N^{\circ}dos EP} \quad 2.1$$

A dependência da emissão total com a energia dos elétrons primários (curva de emissão) desempenha um importante papel nos processos de carregamento de um dielétrico. É a curva de emissão que nos permite prever se a amostra irá carregar-se positiva ou negativamente ou, até mesmo, se manter eletricamente neutra. Por isso é fundamental conhecer a curva de emissão eletrônica dos materiais estudados.

2.2 - A curva de emissão

A curva de emissão representada esquematicamente na figura 2.1 apresenta o mesmo aspecto geral para a maioria dos materiais. ξ_I e ξ_{II} são as energias para as quais o número dos emitidos iguala-se ao número dos incidentes, isto é, onde $\sigma = 1$. Os pontos da curva de emissão correspondentes a ξ_I e ξ_{II} são chamados respectivamente de

1º e 2º pontos de cruzamento. Entre estes dois pontos, o número dos emitidos supera o número dos incidentes. Portanto a amostra carrega-se positivamente. ξ_{max} é a energia para a qual a emissão é máxima.

Figura 2.1 - Diagrama mostrando o aspecto geral de uma curva de emissão.

2.3 - Considerações gerais (circuito aberto)

A figura 2.2 mostra esquematicamente a montagem que utilizamos quer para carregar uma amostra, quer para obter a curva de emissão ($\sigma \times \xi$) de um dado material.

Figura 2.2 - Esquema da montagem utilizada para carregar uma amostra ou para obter a curva de emissão total.

O emissor de elétrons (filamento) está a um potencial negativo V_f , enquanto a tela metálica, cuja função é uniformizar o campo elétrico entre a abertura e a amostra, está aterrada. A traseira da amostra, que é metalizada, pode ser aterrada ou polarizada a um potencial V_r . V_s é o potencial na superfície frontal. Se a amostra estiver descarregada e aterrada, seu valor inicial V_{si} será igual a zero; se estiver descarregada mas polarizada seu valor inicial será aproximadamente igual a V_r , pois $L \ll D$.

De qualquer forma, V_s sempre pode ser medido diretamente antes, durante ou após cessada a irradiação, por meio de um capacitor vibrante acoplado a um amplificador lock-in [11].

O potencial V_s também poderá ser determinado a partir da capacitância da

amostra, se partirmos do princípio de que a carga total q na amostra está localizada próxima ou sobre a superfície frontal e se as correntes de fuga puderem ser desprezadas. Neste caso particular, a diferença de potencial V a que a amostra fica submetida será dada por $V = V_s - V_r = Q/C$, onde C é a capacitância da amostra que pode ser medida após o término do experimento, desde que se metalize também a superfície frontal. A carga Q poderá ser determinada integrando-se a corrente que atravessa a amostra. O potencial de superfície V_s será dado, então, por:

$$V_s = V_r + \frac{1}{C} \int_0^t I dt \quad . \quad (2.2)$$

Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados em direção à tela metálica, onde chegam com uma energia cinética $\xi_p = -eV_f$ (e é o módulo da carga do elétron). Ao atravessar a região entre a tela e a amostra, a energia ξ_p sofre uma variação $-eV_s$, de modo que ao atingir a superfície de incidência o elétron terá uma energia efetiva ξ_{ef} dada por

$$\xi_{ef}(t) = \xi_p + e V_s(t) \quad . \quad (2.3)$$

A corrente $I(t)$ medida no eletrômetro ligado à traseira da amostra é dada por

$$I(t) = I_p + I_o(t) + I_{re}(t) \quad , \quad (2.4)$$

onde I_p é a corrente do feixe, I_o é a corrente associada aos elétrons secundários emitidos mais os retro-espalhados e I_{re} é a corrente associada à fração dos emitidos que são eventualmente recapturados pela amostra (o que acontece nos casos em que o potencial

na superfície de incidência for mais positivo que o potencial da tela).

Para facilitar a análise da evolução da corrente é conveniente estudar dois casos em separado.

1º Caso: Potencial de Superfície Negativo ou Zero ($V_s \leq 0$)

Se $V_s \leq 0$, nenhum elétron secundário ou refletido será chamado de volta para a amostra e $I_{re} = 0$. Neste caso a equação 2.4 se reduz a

$$I(t) = I_p + I_o(t) \quad . \quad (2.5)$$

O coeficiente de emissão total, definido inicialmente pela expressão (2.1), pode agora ser escrito, em termos de corrente, como

$$\sigma[\xi_{\sigma}(t)] = -\frac{I_o(t)}{I_p} \quad , \quad (2.6)$$

onde o sinal negativo foi introduzido para deixar σ sempre positivo, visto que I_o e I_p são de sinais contrários.

Das equações 2.5 e 2.6 concluímos, finalmente, que

$$\sigma[\xi_{\sigma}(t)] = 1 - \frac{I(t)}{I_p} \quad , \quad (2.7)$$

que expressa σ em termos de quantidades diretamente mensuráveis.

2º Caso: Potencial de Superfície Positivo

Quando $V_s > 0$, somente elétrons com energia $\xi' > eV_s$ conseguirão deixar a superfície e chegar à tela metálica. Para conhecer a fração destes elétrons que chegam à tela metálica é necessário conhecer a função distribuição de energia, $G(\xi')$, de todos os elétrons que estão deixando a superfície da amostra.

Esta curva para os ES + ER em função da energia dos emitidos tem o aspecto mostrado na figura 2.3, que mostra uma situação na qual $eV_s < \xi_p$. Os elétrons refletidos elasticamente têm energia $\xi_{ef} = eV_s + \xi_p$. O pico de energia mais baixo é o máximo da curva de emissão dos elétrons secundários, enquanto que o pico agudo de alta energia é devido ao elétrons elasticamente espalhados (retroespalhados).

Figura 2.3 - Aspecto da distribuição de energia para os elétrons que deixam a superfície de um material.

A área hachurada representa a fração dos elétrons que num dado instante conseguem vencer o campo elétrico entre a tela e a amostra, deixando-a definitivamente.

Esta é a fração que contribui para a corrente $I(t)$; ela é dada por

$$\int_{eV_s}^{\xi_{ef}} G(\xi') d\xi' \quad (2.8)$$

2.3.1 - Métodos de obtenção da curva $\sigma \times \xi$

Utilizando-se a montagem da figura 2.2, pode-se levantar a curva $\sigma \times \xi$ pelo método dinâmico ou pelo método do pulso de corrente descritos, respectivamente, por von Seggern [3] e por Gross e Hessel [14]. Ambos os métodos utilizam fundamentalmente as equações 2.3 e 2.7 para determinar as coordenadas de um ponto da curva.

No 1º caso, necessita-se das curvas $I(t)$ e $V_s(t)$ que podem ser obtidas por meio de nosso sistema de medidas (seção 3.4). No 2º caso, por outro lado, necessita-se apenas dos valores iniciais da corrente através da amostra e do potencial medido na superfície de incidência, para cada pulso considerado.

Com o método dinâmico estuda-se o comportamento da emissão a partir de uma amostra carregada, ao passo que com o método do pulso de corrente estuda-se a emissão a partir de uma amostra descarregada. Como, sob certas condições, a carga acumulada pela amostra interfere na emissão [4], as curvas obtidas pelos dois métodos acabam sendo diferentes. A diferença maior, entretanto, está na região em torno da energia para a qual a emissão é máxima; para energias efetivas onde ξ_{ef} pode ser considerado maior que $2\xi_{max}$ que inclui a região em torno de ξ_{II} , as curvas se superpõem.

O método de medida dinâmico foi desenvolvido inicialmente para ser empregado em amostras de materiais de muito baixa condutividade, pois a variação da energia do feixe de elétrons primários está diretamente relacionada à variação do potencial de superfície da amostra que está sendo carregada. Para amostras com condutividade relativamente altas, não se teria uma relação direta entre o potencial de

A área não hachurada, igual a

$$\int_0^{\omega_p} G(\xi') d\xi' \quad , \quad (2.9)$$

corresponde à fração dos elétrons recapturados, ou seja, a fração dos que não contribuem para a corrente.

Sendo a soma das duas frações igual a 1 podemos escrever ainda a seguinte identidade:

$$I_s = I_s \int_0^{\xi_p} G(\xi') d\xi' = I_s \int_0^{\omega_p} G(\xi') d\xi' + I_s \int_{\omega_p}^{\xi_p} G(\xi') d\xi' \quad . \quad (2.10)$$

Como o 1º termo corresponde aos elétrons recapturados temos

$$I_s = -I_p + I_s \int_{\omega_p}^{\xi_p} G(\xi') d\xi' \quad . \quad (2.11)$$

Substituindo o 2º termo da equação (2.4) pela expressão (2.11) e lembrando que $I_s = -\sigma[\xi_{ef}(t)] I_p$, resulta finalmente

$$I(t) = I_p \{1 - \sigma[\xi_{ef}(t)] \int_{\omega_p}^{\xi_p} G(\xi') d\xi'\} \quad . \quad (2.12)$$

superfície e a corrente através da amostra. Em alguns casos, dependendo da condutividade, a amostra praticamente nem se carregará.

Para amostras que apresentam condutividade relativamente alta, desenvolveu-se um artifício experimental [12,13] que possibilita contornar este problema com o intuito de obter a curva de emissão. Este artifício consiste na colocação de um filme de material altamente isolante, como por exemplo o Teflon, entre a amostra e o eletrodo inferior do sistema de medidas. Com isso, a carga efetiva, depositada pelo feixe incidente, passa a ficar acumulada na interface entre a amostra e o filme isolante. Isto faz com que o potencial de superfície da amostra cresça proporcionalmente com a corrente injetada pelo feixe incidente, modificando desta forma a energia efetiva dos elétrons primários. Uma característica interessante desse método é que os resultados obtidos são idênticos aos obtidos pelo método do pulso. Isso se deve ao fato de neste caso a carga armazenada ficar na interface e não na superfície, trazendo pouca ou nenhuma influência sobre o mecanismo de emissão. O mesmo aconteceria com uma amostra metálica [12].

Em nosso trabalho utilizaremos, quando necessário, o método do pulso de corrente. Neste método, a curva de emissão é obtida a partir de um conjunto de pulsos de corrente onde apenas o valor inicial da corrente de cada pulso é considerada. Antes de cada pulso, a amostra é descarregada e a energia efetiva inicial é reajustada variando-se convenientemente ou a polarização V_r aplicada na traseira da amostra, ou então a própria energia ξ_p dos primários.

2.4 - O mecanismo de auto-regulação e suas implicações

O mecanismo de auto-regulação [5] que descreveremos nesta seção, desempenha um importante papel quer no carregamento, quer no descarregamento, de uma amostra.

Imaginemos uma situação em que a amostra na figura 2.2 tenha sido polarizada a um potencial $V_r < 0$. Se $V_r < 0$ for escolhido de tal forma que a energia efetiva inicial dos incidentes, dada pela equação 2.3, esteja entre ξ_I e ξ_{II} , a amostra começará a carregar-se positivamente, pois, neste caso o número dos emitidos supera o número dos incidentes. No decorrer do carregamento o potencial de superfície V_s , que é negativo, vai diminuindo em módulo e, como consequência, a energia efetiva ξ_{ef} , dada pela equação 2.3, cresce. Se $\xi_p > \xi_{II}$, o carregamento cessará quando $\xi_{ef} = \xi_{II}$, pois quando isto acontece, $\sigma = 1$ e $I = 0$. A energia efetiva, portanto, não cresce indefinidamente mas, estabiliza-se em ξ_{II} . Neste caso, se V_{sf} é o potencial de superfície quando o carregamento cessa, então $\xi_{ef} = \xi_p + eV_{sf} = \xi_{II}$ e

$$V_{sf} = \frac{\xi_{II} - \xi_p}{e} \quad (2.13)$$

Sendo $\xi_p > \xi_{II}$, V_{sf} será negativo, embora menos negativo que o valor inicial do potencial de superfície, que era igual a V_r . Ou seja, $V_r < V_{sf} < 0$.

Mas, o que acontecerá se $\xi_p < \xi_{II}$?

Com esta condição, o módulo de V_s diminui com a irradiação e atinge o valor

zero, quando $V_s = 0$, $\xi_{ef} = \xi_p$ (pela equação 2.3). Neste caso tem-se também que, $\xi_p < \xi_{II}$ (por hipótese) e $\sigma > 1$, de modo que a amostra ainda não parou de se carregar. Poder-se-ia esperar, portanto, que a amostra continuaria a se carregar positivamente até que ξ_{ef} atingisse o valor de ξ_{II} . Isto, porém, não é o que ocorre. A razão é que, depois que V_s passa pelo zero e começa a ficar positivo, o campo elétrico entre a tela metálica e a amostra (ver fig. 2.2) muda de sentido e elétrons emitidos de baixa energia começam a ser atraídos de volta. A equação 2.3 deixa de valer e passa a vigorar a equação 2.4, mais geral, ou a equação 2.12 que deve ser utilizada toda vez que $V_s > 0$.

O processo se estabiliza quando o número dos emitidos menos o número dos recolhidos torna-se igual ao número dos incidentes, ou, em termos de corrente, quando $I(t) = I_p + I_o + I_{re} = 0$.

Considerando que a energia da maior parte dos emitidos é da ordem de alguns elétron-volts [ref. 11, cap.II], basta que o potencial de superfície fique ligeiramente positivo para que o carregamento cesse, isto é, para que $I(t)$ torne-se igual a zero. Este mecanismo, que faz o potencial de superfície estabilizar-se num valor pouco acima de zero quando $\xi_I < \xi_{efi} < \xi_{II}$ e $\xi_p < \xi_{II}$, é chamado mecanismo de auto-regulação [2,14].

2.5 - Métodos para se carregar uma amostra com feixe eletrônico

2.5.1 - Carregamento positivo

As condições experimentais discutidas na seção anterior, no estudo do

mecanismo de auto-regulação, nos mostrou que existem duas maneiras para se carregar uma amostra positivamente. A condição essencial nos dois casos estabelece que a energia efetiva inicial dos incidentes deveria estar entre ξ_I e ξ_{II} , o que pressupõe o fato de que essas energias devem ser previamente conhecidas. Uma vez obedecida essa condição, podemos escolher 1) $\xi_p > \xi_{II}$ ou 2) $\xi_p < \xi_{II}$.

1ª Condição: $\xi_I < \xi_{eff} < \xi_{II}$ e $\xi_p > \xi_{II}$

Neste caso $I(t) > 0$, a amostra acumula carga positiva, V_s fica mais positivo, ξ_{ef} cresce e quando alcança o valor de ξ_{II} o carregamento cessa, pois neste ponto $\sigma = 1$ e $I(t) = 0$. O potencial de superfície no final do carregamento é dado pela equação 2.13.

Qual é, então, o procedimento para carregar a amostra positivamente a uma ddp previamente estabelecida?

Para responder à esta questão vamos analisar uma situação fictícia. Suponhamos que, para um certo material, $\xi_I = 20$ eV e $\xi_{II} = 2000$ eV. Como proceder para carregar positivamente uma amostra desse material, de modo que fique submetida a uma ddp de +400 V?

Partimos de uma energia ξ_p maior que ξ_{II} , por exemplo $\xi_p = 2200$ eV. Usando, então, a equação 2.13, resulta $V_{sf} = 2000 - 2200 = -200$ V. Se $V_{sf} = -200$ V e $V_{sf} - V_r = +400$ V, então $V_r = -600$ V. Assim, escolhendo $\xi_p = 2200$ eV e $V_r = -600$ V, a amostra carregar-se-á positivamente e ficará submetida a uma ddp de +400 V, ao término do carregamento.

As figuras abaixo mostram esquematicamente as situações a) no início, b) ao final carregamento, e c) depois da amostra aterrada.

Figura 2.4 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo, a) no início, b) ao final da irradiação e c) depois da amostra aterrada.

A ddp máxima V_M que poderemos conseguir procedendo dessa maneira é aproximadamente igual a $(\xi_{II} - \xi_I) / e$. De fato, adicionando $-V_r$ a ambos os membros da equação 2.13 e sabendo que $\xi_{efi} = \xi_p + eV_r$, resulta $eV_{sf} - eV_r = \xi_{II} - (\xi_p + eV_r) = \xi_{II} - \xi_{efi}$. Ou ainda, $e(V_{sf} - V_r) = eV = \xi_{II} - \xi_{efi}$.

Como ξ_{efi} pode ser escolhido pouco acima de ξ_I , resulta

$$V_M \cong \frac{\xi_{II} - \xi_I}{e} \quad (2.14)$$

2ª condição: Usando o mecanismo de auto-regulação, ou seja, fazendo $\xi_I < \xi_{efi} < \xi_{II}$ e $\xi_p < \xi_{II}$

Como no caso anterior, a amostra acumula carga positiva e V_s fica cada vez mais positivo, mas quando alcança um valor ligeiramente acima de zero (0^+) o mecanismo de auto-regulação passa a atuar e o carregamento cessa. Neste caso, uma vez cessado o carregamento, a amostra fica submetida a uma diferença de potencial

$V = V_{sf} - V_r = 0^+ - V_r = -V_r$. Se tivéssemos, por exemplo, escolhido $V_r = -400$ V em vez de -600 V e $\xi_p = 1800$ eV em vez de 2200 eV (dados do exemplo numérico que discutimos no caso anterior), o carregamento cessaria quando V_s estabilizasse em torno de um valor ligeiramente acima de zero volts e a amostra ficaria submetida a uma ddp de $+400$ V.

Os esquemas abaixo ilustram a situação (a) no início, (b) ao final do carregamento e (c) depois que a amostra é aterrada.

Figura 2.5 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo a) no início, b) terminada a irradiação e c) após o aterramento, numa situação em que se utiliza o mecanismo de auto-regulação.

A ddp máxima V'_M que podemos conseguir procedendo desta maneira é aproximadamente igual a $(\xi_p - \xi_I) / e$. De fato, ao final do carregamento tem-se $\xi_{ef} = \xi_p$ e $-eV = eV_r$. Adicionando as duas expressões, obtemos $\xi_{ef} - eV = \xi_p + eV_r = \xi_{efi}$. Como $\xi_{ef} = \xi_p$ e ξ_{efi} pode ser escolhido pouco acima de ξ_I , resulta finalmente $\xi_p - eV'_M \approx \xi_I$ ou

$$V'_M \approx \frac{\xi_p - \xi_I}{e} \quad (2.15)$$

Comparando as equações 2.14 e 2.15 e considerando o fato de que, na 2ª maneira de carregar, $\xi_p < \xi_{II}$, concluímos que $V'_M < V_M$, ou seja, a ddp máxima que se consegue procedendo da 2ª maneira é menor que a conseguida com a primeira.

A principal diferença entre as duas maneiras apresentadas para obter uma amostra carregada positivamente a uma ddp pré-estabelecida, reside na velocidade com que o potencial de superfície final V_{sf} é alcançado. Quando se escolhe $\xi_p > \xi_{II}$, o carregamento é mais lento, porque $\sigma \rightarrow 1$ (ou $\xi_{ef} \rightarrow \xi_{II}$) de maneira assintótica, ou $I(t) \rightarrow 0$ e $V_s(t) \rightarrow V_{sf}$ assintoticamente. Se, por outro lado, $\xi_p < \xi_{II}$, o carregamento se processará de modo bem mais rápido, porque $V_s(t)$ chega em zero antes que $I(t)$ o faça. Como a amostra precisa carregar-se muito pouco depois que V_s passar pelo zero, a estabilização do potencial V_s ocorrerá num tempo relativamente curto quando comparado com a situação em que se escolhe $\xi_p > \xi_{II}$.

2.5.2 - Carregamento negativo

O carregamento negativo também pode ser feito de duas maneiras. Numa delas trabalhamos com a amostra aterrada e escolhemos $\xi_p > \xi_{II}$. Na outra, a amostra é polarizada positivamente e a energia ξ_p é escolhida de tal forma que $\xi_I < \xi_p < \xi_{II}$.

1º método: Amostra aterrada e $\xi_p > \xi_{II}$.

Se a amostra está aterrada, $\xi_{ef} = \xi_p$. Além disso, se $\xi_p > \xi_{II}$, o número total dos emitidos pela superfície é menor que o número dos incidentes, a amostra começa a carregar-se negativamente e o potencial de superfície, cujo valor inicial era zero, começa a ficar cada vez mais negativo. Como consequência, a energia efetiva decresce (equação 2.3). O carregamento cessará quando ξ_{ef} igualar-se a ξ_{II} , pois então o número dos emitidos será igual ao número dos incidentes e $I(t) = 0$. Neste instante, o potencial de superfície final V_{sf} , calculado por meio da equação 2.3, será dado por

$$V_{sf} = \frac{\xi_{II} - \xi_p}{e} \quad (2.16)$$

Como a amostra está aterrada, este é também o valor da tensão a que ela fica submetida uma vez cessado o carregamento, isto é, $V = V_{sf}$.

Consideremos um exemplo numérico para ilustrar o método.

Suponhamos que, para um certo material, $\xi_{II} = 2000$ eV. Se quisermos carregar uma amostra desse material com de modo que $V_{sf} = -500$ V, podemos aterrará-la e bombardeá-la com elétrons de energia $\xi_p = 2500$ eV pois, pela equação 2.16, $\xi_p = \xi_{II} - eV_{sf} = 2000 + 500 = 2500$ eV.

Carregar a amostra como descrito neste exemplo é um processo lento, pois $\xi_{ef} \rightarrow \xi_{II}$ assintoticamente. Uma maneira de acelerar o processo é aumentar a energia ξ_p e interromper a irradiação antes que ξ_{ef} chegue em ξ_{II} . No exemplo anterior poderíamos ter escolhido $\xi_p = 3000$ eV (em vez de 2500 eV) e interromper a irradiação quando o potencial de superfície alcançasse o valor -500 V. Isto é relativamente fácil de fazer porque a evolução do potencial de superfície pode ser acompanhada durante todo o

carregamento.

2º método: Amostra polarizada positivamente e $\xi_I < \xi_p < \xi_{II}$

Se V_r é positivo e está acima de alguns volts, a maioria dos emitidos é chamada de volta e a amostra começa a carregar-se negativamente. A corrente $I(t)$ que atravessa a amostra é dada pela equação 2.4.

Nesta equação, a parcela $[I_a(t) + I_{re}(t)]$, positiva, representa a corrente associada ao número dos elétrons que conseguem deixar definitivamente a superfície da amostra. No início da irradiação ela pode ser desprezada, pois poucos elétrons conseguem deixar definitivamente a amostra. Portanto, $I(t) \approx I_p$.

À medida que a amostra se carrega, o potencial de superfície V_s (inicialmente igual a $V_r > 0$) fica cada vez menos positivo. Quando V_s aproxima-se de zero, o número dos recolhidos diminui e a quantidade dos elétrons que conseguem deixar definitivamente a superfície aumenta, de modo que $I_o + I_{re}$ cresce.

Como essa parcela é positiva e $I_p < 0$, o carregamento cessará quando $I(t)$, dado pela equação 2.4, for igual a zero. O potencial de superfície estabilizar-se-á num valor um pouco acima de zero volts, para $\xi_p < \xi_{II}$. Se o potencial de superfície continuasse decrescendo, mais elétrons conseguiriam deixar definitivamente a superfície; a corrente $I(t)$ ficaria positiva e a amostra carregar-se-ia positivamente. Como consequência o potencial de superfície cresceria outra vez e o equilíbrio se restabeleceria. (Em outras palavras, o mecanismo de auto-regulação também atua neste caso). A diferença entre esta situação e aquela descrita na seção 2.4 reside na polaridade do potencial de

polarização. Na seção 2.4 começamos com $V_{si} = V_r < 0$ e nos aproximamos de $0^+ V$ pela esquerda, ao passo que no presente caso começamos com $V_{si} = V_r > 0$ e nos aproximamos de $0^+ V$ pela direita.

Uma vez cessado o carregamento, a energia efetiva ξ_{ef} será igual a ξ_p e a tensão na amostra igual a $V_{sf} - V_r = 0^+ - V_r = -V_r$. Este será, também, o valor do potencial de superfície depois que a amostra for aterrada.

Consideremos um exemplo para ilustrar este método.

Suponhamos que para um certo material, $\xi_I = 50 \text{ eV}$ e $\xi_{II} = 2000 \text{ eV}$.

Figura 2.6 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento negativo que utiliza o mecanismo de auto-regulação.

Se quisermos carregar uma amostra desse material de modo que $V = V_{sf} = -400 \text{ V}$, podemos polarizá-la com $V_r = +400 \text{ V}$ e bombardeá-la com elétrons de 1800 eV . As figuras 2.7 representam esquematicamente a situação (a) no início do carregamento, (b) ao final do carregamento e (c) depois que a amostra é aterrada. A diferença entre os

dois métodos descritos está na rapidez com que se atinge a carga final. No 1º deles, a $\xi_{ef} \rightarrow \xi_{II}$ assintoticamente, portanto, lentamente; no 2º, $\xi_{ef} \rightarrow \xi_p$ rapidamente, porque o mecanismo de auto-regulação faz $I(t)$ ir para zero abruptamente.

2.6 - Condutividade induzida pela radiação (RIC)

Um efeito que não pode ser desprezado quando se irradia um dielétrico com um feixe de elétrons, é o aumento da condutividade da região irradiada. Este fenômeno, observado não somente para irradiação com elétrons, tem sua origem na ionização dos átomos que compõem a amostra.

Se um polímero com uma condutividade intrínseca muito baixa for irradiado com um feixe de elétrons monoenergético, parcialmente penetrante, apresentará em sua região irradiada uma condutividade muito maior que a da região não irradiada. A condutividade induzida pela radiação (RIC), que neste caso particular também pode ser chamada de condutividade induzida por elétrons (EIC), ocorre devido à formação de um número expressivo de pares elétron-buraco gerados pelo feixe incidente. Os elétrons do feixe incidente, ao penetrarem na amostra, interagem com os elétrons de seus átomos e moléculas, gerando elétrons secundários e buracos. O número de pares elétron-buraco gerados por um elétron primário depende da energia do feixe incidente. Para a maioria dos polímeros assume-se que a energia necessária para se gerar um par elétron-buraco é da ordem de 100eV [15].

Fowler [16] determinou experimentalmente que a condutividade induzida pela

radiação é dada por:

$$g = g_0 \left(\frac{D}{D_0} \right)^\Delta \quad 0,5 \leq \Delta \leq 1 \quad (2.17)$$

onde; D é a taxa de dose da radiação absorvida pelo material, g_0 é a condutividade obtida para uma taxa referência, $D_0 = 1 \text{ rad/s}$. Fowler verificou ainda que após cessada a irradiação, a condutividade da região irradiada persiste por um bom período de tempo, chamando esse comportamento de componente atrasada da condutividade induzida pela radiação (DRIC).

O valor de Δ depende da distribuição em energia das armadilhas no interior do dielétrico sendo, portanto, diferente para cada polímero. Baixas taxas de radiação produzem pequenos valores para Δ e que para medidas pulsadas Δ é praticamente igual a unidade, independente do material polimérico irradiado. Em 1977 Chudleigh [17] observou que a mobilidade dos portadores, por exemplo, é mais alta na região irradiada que na região não irradiada e pode ser modificada com a taxa de irradiação, seguindo uma função tipo potência [15].

A taxa de dose média absorvida por um dielétrico de área A (cm^2) e densidade δ (g/cm^3) irradiado perpendicularmente à sua superfície por um feixe de elétrons monoenergético de energia eV (keV), e alcance médio r é dada pela expressão [15]:

$$D = \frac{I_p V_p \cdot 10^5}{A r \delta} \quad \text{rad/s} \quad (2.18)$$

É comum, em estudos de carregamento por feixe de elétrons considerar-se a

condutividade da região irradiada constante no tempo e no espaço. Dados experimentais mostram no entanto, que durante a irradiação a condutividade em polímeros cresce rapidamente chegando a valores estacionários em tempos da ordem de poucos segundos [9, 18]. Em 1981 Gross et al foi um dos primeiros a verificar que nos estudos de transporte de cargas a dependência da RIC com o tempo não pode ser desprezada [18].

Como a absorção da energia do feixe incidente no interior da amostra depende da profundidade é de se esperar, também, uma dependência espacial da RIC. Em 1976 Matsuoka et al [19] observou uma dispersão no alcance dos elétrons primários introduzindo o conceito da variação da taxa de irradiação com a profundidade. Utilizando esses resultados e também resultados teóricos obtidos por simulação de Monte Carlo [20, 21], Labonte [22] propôs um modelo, verificado experimentalmente, onde considerava a RIC como o produto de duas funções, uma dependente do tempo e outra dependente da posição.

2.7 - Profundidade de escape dos elétrons secundários

Quando irradiamos um sólido com um feixe de elétrons produzimos elétrons secundários. No entanto, somente os elétrons secundários gerados próximos à superfície tem alguma probabilidade de escapar. Elétrons gerados muito abaixo da superfície acabam sendo recapturados não contribuindo para a emissão. A probabilidade de escape (B) dos elétrons secundários produzidos a uma distância x da superfície de incidência decresce exponencialmente, isto é, $B \propto \exp(-x/\lambda)$, onde λ é a profundidade média de

escape. Muitos trabalhos utilizam também a profundidade máxima de escape T . As profundidades média e máxima de escape apresentam características bastante distintas quando irradiamos metais ou substâncias moleculares. Para os metais, a profundidade máxima de escape é independente da energia do feixe primário (ξ_p). Já para substâncias moleculares a profundidade máxima de escape é muito maior que a dos metais, sendo dependente da energia do feixe primário [23]. Na tabela 2.1 apresentamos valores característicos dessas grandezas para metais e isolantes poliméricos [24].

Tabela 2.1 - Profundidade média e máxima de escape para os elétrons secundários gerados em metais e isolantes poliméricos.

Substâncias	λ (nm)	T (nm)
Metais	0,5 - 1,5	5,0
Polímeros	10,0 - 20,0	varia com E_p (aprox. 75,0nm)

2.8 - Medidas com amostras irradiadas em circuito fechado (SFC)

Nas medidas realizadas em circuito fechado a amostra possui eletrodos, em ambas as faces, depositados por evaporação. O eletrodo frontal é fino o suficiente para não absorver uma fração significativa do feixe de elétrons incidente. Esta montagem permite a medida simultânea da corrente em ambas as faces da amostra, e também permite polarizar a amostra através de uma fonte externa conectada a um dos seus eletrodos (frontal ou traseiro, figura 2.7). Esse método, que é muito conveniente para

estudar quantitativamente o transporte e armazenamento de cargas, foi proposto inicialmente por Ansbacher e Spear [6,7] e é chamado de Split Faraday Cup (SFC). O método SFC foi utilizado

inicialmente para estudar a transmissão de elétrons em vários materiais, depois de alcançado o regime estacionário [25]. Mais recentemente passou a ser empregado também como uma

ferramenta de aplicação geral no estudo e determinação de

propriedades de armazenamento, transporte de cargas elétricas [8] e ruptura dielétrica de materiais isolantes [26]. Além disso, a aplicação desse método pode ser especialmente útil na determinação da profundidade média e na quantidade de carga armazenada em amostras isolantes irradiadas por feixe de elétrons.

Um aspecto interessante nesse tipo de montagem se deve ao fato do eletrodo frontal ser mantido, durante o experimento, a um potencial constante (geralmente aterrado). Com isso, a energia efetiva ξ_{ef} , que depende de V_s (eq. 2.3) permanece constante, fazendo com que a emissão, e consequentemente a corrente que efetivamente penetra no volume da amostra, também permaneçam inalterados no decorrer do experimento. Isso equivale a um carregamento com corrente constante. Geralmente considera-se a utilização de um feixe de elétrons monoenergético e uma taxa de perda de energia uniforme, que numa primeira aproximação, leva a um único alcance para os

Figura 2.7 - Esquema experimental utilizado para o modelamento teórico deste trabalho.

elétrons primários e a uma condutividade constante dentro da região irradiada. Estas hipóteses têm sido tomadas com frequência [9, 27, 28] para justificar o valor constante da profundidade de penetração e da condutividade induzida pela irradiação. Apesar dessas suposições simplificarem o tratamento matemático dos processos dinâmicos de transporte, em muitos casos não geram soluções compatíveis com resultados experimentais observados. Nesta tese, proporemos (cap. 5) modelos que levam em consideração a dependência espacial e temporal destas grandezas.

A polarização da amostra pode ser aplicada antes ou depois de iniciada a irradiação com o feixe de elétrons. No caso em que a polarização é aplicada após iniciada a irradiação, deve-se considerar nos modelos a existência de uma densidade de carga espacial diferente de zero, no instante da polarização $t = 0$. Em nossos experimentos polarizamos as amostras sempre antes de iniciar a irradiação. Assim, a densidade de carga espacial inicial é sempre igual a zero para $t = 0$.

Note que este caso difere consideravelmente da irradiação em circuito aberto em que a amostra é carregada às custas da variação da ddp entre o filamento e a superfície da amostra (veja seção 2.5).

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 - O canhão de Elétrons

As amostras utilizadas neste trabalho foram carregadas por irradiação com feixe de elétrons. Na figura 3.1 mostramos o esquema do canhão de elétrons que foi utilizado para essa finalidade. O acelerador de elétrons utilizado opera na faixa de 0,5 keV a

Figura 3.1 - Esquema do canhão de elétrons utilizado (vista frontal).

20 keV, quando se trabalha com um feixe difuso, ou na faixa de 0,5 keV a 12 keV quando se trabalha fazendo um feixe focalizado varrer periodicamente a amostra. Trata-se de um sistema com uma óptica eletrônica conhecida como tetrodo (catodo, grade moduladora, primeiro e segundo anodos) em associação com uma bobina (lente de projeção principal), para focalizar o feixe. O emissor de elétrons pode ser um filamento de tungstênio não toriado no formato de um "V" ou um emissor de óxido igual aos utilizados nos tubos de imagem de televisão. A grade moduladora é o elemento responsável pela limitação, pelo bloqueio e também pela pré-focalização do feixe. Ela é polarizada com uma fonte de baterias de 0-90 V, (fonte F3), ligada em série com as fontes de alta tensão F1 e F2 (fig. 3.1). Considerando todos os elementos que compõem o canhão, a grade é o que está ao potencial mais negativo.

O primeiro anodo atua na focalização do feixe eletrônico, sendo também responsável pela extração dos elétrons do filamento. Ele, como todos os outros elementos, é construído em aço inox (não magnetizável) e é polarizado pela fonte F2 (fig. 3.1), que está isolada da rede por meio de um transformador desacoplador com isolamento superior a 20 kV. Esta fonte, bem como as fontes F3 e F4 têm todos os seus controles (botões e chaves) conectados a materiais com alta isolamento, possibilitando ao operador fazer ajustes, mesmo com o sistema em funcionamento. O segundo anodo é o elemento responsável pela aceleração do feixe eletrônico, pois o mesmo encontra-se aterrado. Ele é o tubo externo (fig. 3.1) no qual estão presas as bobinas que permitem focalizar e defletir o feixe eletrônico.

Para fazer o feixe varrer a amostra, são utilizados dois pares de bobinas, retangulares e chatas, montadas na parte externa do 2º anodo (fig. 3.1), de forma que

cada elemento do par esteja contraposto ao outro. Alimentando-se este arranjo com um duplo gerador de tensões triangulares (um para cada par de bobinas), gera-se um campo magnético que faz o feixe varrer toda a amostra.

3.2 - Sistema de Medidas

Os elementos necessários para efetuar um certo conjunto de medidas são instalados numa base experimental removível, que é mantida na extremidade inferior da câmara de amostras pela própria pressão atmosférica (veja fig. 3.1). As bases experimentais são projetadas para atender especificamente às necessidades de uma ou mais experiências, de modo que experiências diferentes podem eventualmente exigir bases diferentes. Esta base, em particular, é composta por um copo de Faraday, um suporte de amostras, um vibrador para o suporte de amostras e uma tampa com tela metálica (fig. 3.3).

3.3 - O gerador de pulsos

Neste trabalho foi necessário introduzir no acelerador de elétrons um sistema que possibilita irradiar a amostra com um pulso de corrente. Este sistema permite a irradiação contínua bem como a pulsada.

Em um canhão de elétrons pode-se obter um pulso de corrente por dois métodos distintos: a) através da aplicação de um pulso de tensão na grade moduladora ou, b) através da introdução de um obturador mecânico.

As soluções mecânicas (b) geralmente são bastante limitadas em relação às possibilidades de variação da largura do pulso e do tempo de subida do mesmo (rise time). Obturadores mecânicos, por exemplo, apresentam um tempo mínimo de operação da ordem de milissegundo. Sendo assim, optamos pelo uso de um sistema eletrônico (a). Neste caso os fatores que limitam as possibilidades do sistema estão associados principalmente às capacitâncias parasitas, que impõe limitações para o tempo de

Figura 3.2 - Esquema do canhão de elétrons com o gerador de pulso.

subida como para o tempo de descida do pulso. Distorcendo a forma quadrada da onda

original. Na figura 3.2 mostramos o esquema elétrico do sistema experimental utilizado, destacando-se as modificações que foram realizadas.

O gerador de pulsos, que fornece pulsos positivos ou negativos, chaveia a tensão fornecida por uma fonte externa. A duração mínima de um pulso é de $10\ \mu\text{s}$ e a máxima é de $1000\ \text{s}$, com uma vasta possibilidade de valores entre estes dois extremos. Para ligar este gerador ao sistema foi necessário utilizar de um transformador desacoplador para isolá-lo da rede elétrica, pois este fica submetido praticamente ao mesmo potencial do filamento. A tensão necessária para bloquear o feixe é fornecida por uma fonte de baterias de $-90\ \text{V}$. Esta tensão aplicada à grade moduladora é suficiente para impedir que elétrons gerados pelo filamento passem para a região de aceleração, bloqueando desta forma o feixe incidente. Um comando aplicado pelo operador faz com que o potencial aplicado à grade passe de $-90\ \text{V}$ para $0\ \text{V}$, permitindo desta forma que os elétrons gerados pelo filamento passem para a região de aceleração e cheguem até a amostra. O tempo em que o potencial da grade moduladora permanece em zero volts é que determina a largura do pulso de corrente sobre a amostra.

3.4 - Esquema elétrico relacionado à base experimental

A figura abaixo mostra o esquema da base experimental que contém o suporte de amostras, os circuitos de medidas e o copo de Faraday.

Figura 3.3 - Esquema das ligações elétricas entre os vários equipamentos utilizados nas medidas e a base experimental.

3.5 - Copo de Faraday

A medida da corrente do feixe incidente é realizada deslocando-se o feixe para a abertura do copo de Faraday, com o auxílio das bobinas de varredura (fig. 3.2 e 3.4). Estas bobinas geram um campo magnético uniforme em uma pequena região, que é utilizada para defletir o feixe uniformemente. Com isso podemos, através da aplicação de sinais alternados sobrepostos a níveis DC, fazer o feixe varrer uma certa área e ao mesmo tempo posicioná-lo sobre a amostra ou sobre o copo de Faraday. Esse procedimento é em geral realizado no início e/ou no final de cada medida visando monitorar a intensidade do feixe incidente.

3.6 - Suporte de amostras

O suporte de amostra, mostrado esquematicamente na figura 3.4, é composto basicamente por duas partes: uma base e uma tampa. Na base está montado um eletrodo central que é responsável pelo contato elétrico com a traseira da amostra que se encontra presa ao bastidor. A tampa, que possui um orifício central para limitar a área da região irradiada, é fixada à base por parafusos laterais. Como podemos ver na figura 3.4, a tampa prende ao mesmo tempo o bastidor e a amostra à base. A tampa dispõe ainda de uma micro-chave que é utilizada quando efetuamos medidas em circuito fechado.

O suporte de amostras está fixo a uma haste presa à armadura de um eletroímã (ver fig. 3.3). Este conjunto tem a liberdade de oscilar verticalmente sob a ação de um campo magnético criado por uma bobina com núcleo. Uma mola de aço garante a força restauradora do sistema oscilante. Cada vez que um

Figura 3.4 - Esquema do suporte de amostras utilizado.

pulso de corrente atravessa a bobina, a armadura, solidária à haste, é atraída pelo núcleo da bobina fazendo a distância entre a amostra e a tela metálica variar.

A bobina é alimentada por um gerador de pulsos que fornece também o sinal de referência para o amplificador lock-in. Estes pulsos podem ser controlados em amplitude, largura e frequência, possibilitando com isso ajustes na forma de onda gerada pelo capacitor vibrante, formado pela superfície superior da amostra e pela tela metálica.

3.7 - Medida do potencial de superfície

A tela metálica, suspensa sobre a amostra, está presa na tampa que recobre todo o sistema de medidas e dela está eletricamente isolada com Teflon (fig. 3.4). Nesta

montagem a tela constitui uma das placas de um capacitor vibrante, enquanto a amostra constitui o outro eletrodo. Este capacitor é utilizado para medir o potencial de superfície da amostra. Para isto a amostra é posta em vibração. À medida que a amostra se carrega com a incidência do feixe eletrônico, uma corrente elétrica alternada começa a surgir no resistor R (ver fig 3.3) gerando uma tensão AC, cujo valor eficaz pode ser medido por meio de um amplificador tipo lock-in, sintonizado em frequência com o oscilador que alimenta a bobina do eletroímã. Com esta técnica a evolução do potencial de superfície na amostra pode ser acompanhada facilmente, ligando-se a saída do amplificador lock-in a um registrador. A calibração do sistema é feita previamente, aplicando-se potenciais conhecidos na traseira de uma amostra descarregada.

3.8 - Sistema de bombeamento de vácuo

O sistema responsável pela realização do vácuo no interior do acelerador de elétrons é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora. A bomba mecânica, da Edwards de 24 m³/h, é responsável pela realização do vácuo primário no interior do canhão de elétrons, podendo operar também em série com a difusora. A comutação da linha de vácuo, originária na bomba mecânica, para o interior do canhão ou para a bomba difusora é realizada pela válvula 1 (tipo bay pass) mostrada na figura 3.5.

Figura 3.5 - Esquema mostrando o sistema de bombeamento e o canhão de elétrons (vista lateral).

Uma vez realizado o vácuo primário no interior do canhão, a bomba mecânica é ligada em série com a difusora que, com a abertura da válvula borboleta, realiza a etapa final de evacuação. A bomba difusora, também da Edwards, apresenta uma velocidade de bombeamento de 760 l/s. O sistema de vácuo conta ainda com um trap de nitrogênio líquido, que é utilizado para evitar a contaminação da superfície da amostra por vapor de óleo oriundo da bomba difusora. Com esse sistema de bombeamento, a pressão final, alcançada cerca de 30 minutos depois de aquecida a bomba difusora, é da ordem de $2,67 \times 10^{-4}$ Pa (2×10^{-6} Torr).

3.9 - Medidor de pressão

O monitoramento da pressão no interior do canhão é realizado por um medidor de vácuo digital da Edwards. As medidas realizadas por este aparelho são efetuadas através de três sensores distribuídos convenientemente no sistema. Dois desses sensores são do tipo termopar, responsáveis pelas medidas de baixo vácuo e um terceiro do tipo bulbo iônico (ion gauge), responsável pela medida de alto vácuo. Na figura 3.5 pode-se observar a distribuição desses sensores no canhão.

3.10 - Emissores de elétrons

O canhão de elétrons utilizado pode fornecer elétrons de 2 formas distintas: contínua ou pulsada. Estas duas formas de irradiação podem ser aplicadas tanto para o feixe colimado como para o difuso.

3.10.1 - Irradiação contínua

O emissor de elétrons normalmente utilizado em nossas medidas é um fio de tungstênio não torcido de 0,1mm de diâmetro e comprimento útil de 8mm. Este filamento é dobrado na forma de um grampo de cabelo (hair pin) e preso a uma base de alumina

através de capilares de aço inox, figura

3.6. O conjunto é, então, preso a um sistema que possibilita seu alinhamento com os vários elementos eletro-ópticos, responsáveis pela focalização do feixe.

Esse filamento gera uma quantidade relativamente baixa de elétrons, e portanto é utilizado apenas em medidas de longa duração para feixe focalizado.

Figura 3.6 - Montagem do filamento na base de alumina.

3.10.2 - Pulso de corrente

Pulsos de corrente de curta duração exigem o uso de feixe desfocalizado pois, quando se trabalha com o sistema de varredura, o tempo do pulso pode não ser suficiente para o feixe cobrir todo o quadro requerido. Contudo, para medidas rápidas, onde um feixe desfocalizado se faz necessário, cuidado especial deve ser tomado para que a densidade de corrente incidente seja uniforme. Ao utilizar o filamento de tungstênio, para produzir um feixe de elétrons desfocalizado, notamos que a uniformidade de deposição não era muito boa. Aparentemente, ao desfocalizarmos o feixe, ocorre uma projeção da forma do filamento sobre a tela de observação, gerada pelos elétrons do feixe incidente. A figura obtida na tela não apresenta uma forma circular, como gostaríamos, mas sim,

uma forma estendida na direção de um dos eixos do plano cartesiano sobre a tela. Para contornar este problema e também possibilitar um aumento na intensidade da corrente do feixe incidente, resolvemos introduzir um novo emissor de elétrons. Este emissor deveria possuir a superfície de emissão plana, para evitar distorção da imagem projetada, ser de fácil obtenção e ter uma melhor propriedade de emissão que os filamentos de tungstênio.

A substituição do filamento por um novo emissor com essas características, no entanto, não é tarefa não muito fácil. A primeira dificuldade é encontrar materiais que possuam melhor propriedade de emissão. Os melhores materiais para essa aplicação são os que apresentam baixo valor na função trabalho. Esses materiais são geralmente óxidos e na maioria dos casos recobrem filamentos ou superfícies que podem ser aquecidas, pois a maior parte desses óxidos apresentam baixas condutividade elétrica e resistência mecânica.

Figura 3.7 - a) Esquema do novo emissor de elétrons adaptado dos utilizados em tubos de TV. b) Detalhe do emissor de óxido e do filamento.

Essas dificuldades foram contornadas empregando emissores usados em tubos de imagem de televisores, que possuem essas características. O tipo de aquecimento desses emissores é indireto, ou seja, um filamento aquece um pequeno "copo" com o fundo recoberto pelo óxido responsável pela alta emissão (geralmente uma mistura de óxido de bário com óxido de estrôncio), figura 3.7.

Quando colocamos esse emissor para funcionar em nosso sistema ficamos surpresos com a ótima qualidade do feixe e excelente uniformidade da figura observada na tela, assim como a alta densidade de corrente primária.

Com esta nova montagem, foi possível obter correntes na faixa de 10^{-9} A/cm² a 10^{-5} A/cm², que atende às necessidades de nosso trabalho. Contudo, notamos que ao trocar as amostras, o ar que era injetado no interior do canhão degradava o material do emissor. Deveríamos, portanto, manter o emissor em baixo vácuo, enquanto a amostra é trocada, evitando desta forma o contato do emissor com o ar ambiente. Para resolver este problema introduzimos uma válvula tipo gaveta como esquematizado na figura 3.5. Assim, antes de introduzir ar no sistema, fechamos a válvula gaveta isolando a câmara onde se encontra o filamento.

3.10.3 - Forma do pulso de corrente

Para determinar a forma do pulso de corrente que incide na amostra, ou seja, a resposta do sistema emissor de elétrons à aplicação de um pulso de tensão na grade moduladora, irradiamos diretamente o eletrodo da base experimental, com pulsos de

corrente de diferentes durações. Na figura 3.8 apresentamos o resultado dessas medidas para pulsos de 100 ms, 10 ms, 1 ms e 100 μ s. Comparando as figuras pode-se observar que um pulso quadrado de duração 100 μ s, fornecido pelo gerador, tem como resposta um pulso de corrente primária muito distorcido em relação ao original. Já para os pulsos com duração igual ou superior a 1 ms a forma quadrada é razoavelmente mantida.

Figura 3.8 Pulsos de corrente obtidos como resposta do sistema para diferentes pulsos quadrados de largura Δt aplicados na grade moduladora.

Na figura 3.9 apresentamos o tempo de resposta para a subida da corrente primária (rise time) em um pulso de 1 segundo de duração. Esse valor está ao redor de 20 μ s.

Figura 3.9 - Tempo de resposta do sistema para um pulso de tensão aplicado a grade moduladora.

3.11 - As amostras

Neste trabalho, utilizamos amostras de polímeros sintéticos orgânicos, à base de hidrogênio e/ou flúor, obtidos de lotes comerciais, tais como Poli(Tetrafluoretileno-hexafluorpropileno), conhecida comercialmente como TEFLON FEP®, polietileno de alta densidade (HDPE), e polietileno de baixa densidade (LDPE). As amostras foram lavadas em álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e, posteriormente, montadas em bastidores. Em seguida o bastidor é colocado numa máscara para a evaporação de contatos metálicos em ambas as faces. As figuras 3.10 e 3.11 representam esquematicamente a amostra presa ao bastidor e as máscaras que são utilizadas para a evaporação dos eletrodos de alumínio. O diâmetro traseiro e frontal da amostra depois

de presa ao bastidor, é de 43 mm, que corresponde ao diâmetro interno do bastidor. Os eletrodos frontal e traseiro, depositados por evaporação, têm diâmetro de 30 mm.

Figura 3.10 - Máscara utilizada para deposição do eletrodo de alumínio na traseira da amostra.

Figura 3.11 - Máscara utilizada para deposição do eletrodo frontal.

Determinamos também a espessura do eletrodo frontal depositado. O conhecimento desse parâmetro é importante pois, a corrente que penetra efetivamente na amostra depende de sua espessura, como veremos mais adiante.

3.11.1 - Amostras de Teflon FEP®

A fórmula estrutural química do copolímero Poli(Tetrafluoretileno-co-hexafluorpropileno), Teflon FEP®, é mostrada ao lado.

As amostras desse material foram retiradas de folhas fornecidas pela DUPONT com espessura de 25 µm. As principais propriedades deste material são sua baixa condutividade estimada em $10^{-20} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ e alta estabilidade na retenção da carga armazenada com o tempo. Devido à essas características, esse material é empregado como elemento ativo em dispositivos eletroacústicos como por exemplo, nos microfones de eletreto.

3.11.2 - Amostras de Polietileno (PE)

O polietileno é um dos mais importantes polímeros pois tem ampla aplicação industrial em diversos setores: indústria automobilística, eletro-eletrônica, de embalagens, etc. Este homopolímero

apresenta em sua cadeia apenas os

elementos carbono e hidrogênio,

figura ao lado. Existem

basicamente dois tipos de

polietileno: os polietilenos de baixa

densidade (LDPE) com massa

molecular de aproximadamente 50000 g/mol e densidade 0,92 a 0,94 g/cm³, e os de alta

densidade (HDPE) com massa molar de aproximadamente 200000 g/mol e densidade

entre 0,94 e 0,97 g/cm³. Estes materiais se caracterizam ainda pela baixa condutividade

elétrica, sendo por isso bastante utilizados como isolantes em fios e cabos elétricos (neste

caso o LDPE é o mais utilizado). Os filmes de PE com espessuras entre 40 µm e 70 µm

utilizados neste trabalho, foram obtidas a partir de grãos comerciais submetidos a uma

prensagem a quente.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Neste capítulo apresentaremos curvas de emissão, curvas de corrente obtidas em circuito fechado irradiando de forma contínua ou pulsada, as amostras de poli(tetrafluoretileno-co-hexafluorpropileno) (FEP), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE).

4.1 - Curva de emissão total (influência do eletrodo)

As amostras utilizadas neste trabalho, apresentadas na seção 3.11, possuem eletrodos de alumínio depositados por evaporação em ambas as faces. O conhecimento da espessura do eletrodo é um fator importante, pois dele depende tanto o coeficiente de emissão total como a corrente efetivamente injetada na amostra. No início deste trabalho a espessura do eletrodo frontal era controlada apenas observando a olho nú da transparência do metal evaporado durante a deposição. Medidas da condutividade da camada de alumínio depositada ns permitiu estimar que estávamos trabalhando com espessura de eletrodo entre 20 nm e 50 nm, aproximadamente.

Trabalhando com diferentes espessuras de eletrodos teríamos diferentes correntes efetivas injetadas nas amostras, o que dificultaria a comparação dos resultados experimentais. Intuitivamente, nos parecia que para elétrons primários de alta energia

Figura 4.1 - Curvas de emissão total para uma amostra de Teflon FEP com diferentes espessuras do eletrodo de alumínio frontal.

o coeficiente de emissão total deveria ser independente da energia e a partir de uma certa espessura, independente também da própria espessura. Mais recentemente, com a aquisição de uma nova evaporadora que possui controle de espessura de alta resolução, pudemos verificar que nossa hipótese estava correta. Na figura 4.1 mostramos as curvas de emissão total obtidas pelo método do pulso, descrito na seção 2.3.1, para várias amostras de FEP com diferentes espessuras do eletrodo frontal de alumínio. Podemos observar que na região de baixas energias, é visível a dependência do coeficiente de emissão com a espessura do eletrodo. À medida que aumentamos a energia dos elétrons

incidentes, a dependência torna-se cada vez menor. Em torno de $\xi_p = 9 \text{ keV}$, que é a energia que utilizamos na maior parte de nossos experimentos, notamos que as curvas praticamente se superpõem. O desvio máximo no valor de σ para esta energia é de aproximadamente 4%. Como as correntes do feixe primário que utilizamos normalmente são da ordem de $I_p = 6,4 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ podemos estimar um desvio máximo no valor de I_o de aproximadamente $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, ou seja, duas ordens de grandeza menor.

Na figura 4.2, construída a partir de dados extraídos da figura 4.1, mostramos a dependência do $\sigma_{\max}$ com a espessura do eletrodo de alumínio ($\xi_{\max} \approx 300 \text{ eV}$). Podemos observar que o valor de $\sigma_{\max}$ estabiliza-se em torno de 2,7 para espessuras

Figura 4.2 - Dependência do $\sigma_{\max}$ com a espessura do eletrodo frontal para amostras de Teflon FEP.

maiores que 40 nm. Por outro lado, o pico em torno de 20 nm não era esperado, pois, para o alumínio puro $\sigma_{\max} = 1$ [29].

Uma hipótese que pode explicar a existência deste pico é a seguinte: Para a amostra sem eletrodo (1º ponto da fig. 4.2), a emissão é devida somente ao FEP. Quando depositamos uma fina camada de alumínio na superfície da amostra, o coeficiente de emissão passa a ter também, a contribuição da camada de alumínio depositada. No entanto, a contribuição dessa fina camada de alumínio deveria causar um decréscimo no valor do coeficiente de emissão total do sistema eletrodo-amostra, visto que o valor do $\sigma_{\max}$ para o alumínio puro é igual a 1. O fato do coeficiente de emissão total aumentar, pode ser atribuído à formação de uma camada de óxido de alumínio, que apresenta $\sigma_{\max}$ entre 2,6 e 4,7 para $\xi_{\max}$ em torno de 600 eV [24]. À medida que aumentamos a espessura da camada de alumínio depositada, aumentamos também a camada de óxido, favorecendo o aumento da emissão total que ainda é composta pelas duas contribuições. Contudo, a camada de óxido de alumínio passa, a partir de uma dada espessura do eletrodo, a ficar constante. Com isso, passamos a ter um sistema onde a contribuição é oriunda de três materiais diferentes, ou seja, do óxido de alumínio, do alumínio puro e o do FEP. Como o $\sigma_{\max}$ do alumínio puro é o menor, a contribuição deste para a emissão é no sentido de fazê-la decrescer, explicando com isso o decaimento observado experimentalmente. À medida que aumentamos ainda mais a espessura do eletrodo de alumínio depositado, aumentamos a contribuição devido ao alumínio puro ao mesmo tempo que diminuimos a contribuição dada pelo FEP, até que esta última deixa de existir. Com isso, o valor do $\sigma_{\max}$ passa a ficar independente da espessura do eletrodo depositado, visto que as contribuições são neste caso devido à camada de óxido, que é constante e também a uma porção constante da camada de alumínio puro.

Do valor de pico da figura 4.2, podemos concluir que a camada de óxido de

alumínio formada apresenta uma espessura de aproximadamente 20 nm.

Na figura 4.3 apresentamos a dependência da energia do segundo ponto de cruzamento ξ_{II} com espessura do eletrodo. Podemos notar que a curva sobe suavemente, e, para valores de espessura maiores que aproximadamente 30 nm, o valor da energia associada ao segundo ponto de cruzamento permanece praticamente constante e em torno de 2500 eV. Poderíamos esperar para ξ_{II} , um comportamento semelhante ao de σ_{max} , mostrado na figura 4.2. Neste caso porém, o valor de ξ_{II} para o alumínio puro é maior que dos outros componentes (maior que 3000 eV), fazendo o valor de ξ_{II} crescer continuamente e estabilizar-se num valor máximo.

Figura 4.3 - Variação de ξ_{II} de amostras de Teflon FEP com diferentes espessuras do eletrodo frontal.

Na seção 4.2 veremos que é importante o conhecimento deste comportamento

pois, dele depende também a escolha da energia do feixe primário que foi utilizada em nossos experimentos.

4.2 - Influência da carga depositada pelo feixe no coeficiente de emissão total (σ)

Na seção 2.3.1 chamamos a atenção para o fato da carga acumulada no interior da amostra interferir no coeficiente de emissão. Estudando este tipo de problema, Hessel e Gross [4] observaram que para valores da energia efetiva dos primários entre ξ_I e ξ_{II} a carga armazenada modifica consideravelmente o coeficiente de emissão total. Esta modificação no coeficiente de emissão total, foi atribuída à presença de cargas positivas entre a superfície da amostra e a profundidade máxima de escape T dos elétrons secundários. Segundo eles, as cargas positivas funcionam como centro de aprisionamento para os elétrons secundários gerados, alterando com isso, o coeficiente de emissão total resultante. Contudo, à medida que a energia do feixe primário aumenta, a carga positiva passa a ficar armazenada em uma profundidade maior que a profundidade máxima de escape T, deixando portanto, de ter influência no coeficiente de emissão total resultante. Foi observado que para valores de energia pouco acima de ξ_{II} o coeficiente de emissão já não se altera. Como em nosso trabalho queremos manter constante a corrente efetiva do feixe somos forçados, mais uma vez, a trabalhar com energias relativamente altas porque, para estas, o coeficiente de emissão total é praticamente independente da energia. Além disso, a presença de uma polarização

externa também modifica o campo interno na amostra, podendo tornar o coeficiente de emissão dependente desse potencial [30]. Essas duas dependências no valor do coeficiente de emissão total fazem com que a corrente efetiva injetada na amostra não seja constante, podendo mascarar o verdadeiro comportamento da amostra que está sendo estudada (veja as equações 2.6 e 2.13). No caso da carga espacial ela varia com o tempo de irradiação; no caso de polarização, efeito igualmente resultante ocorre pelo fato de trabalharmos com vários potenciais V_r .

4.3 - Medidas em circuito fechado

Quando idealizamos o arranjo experimental necessário para as medidas em circuito fechado, tínhamos por objetivo determinar o comportamento de amostras sujeitas à irradiação contínua ou excitadas por um único pulso de corrente do feixe de elétrons primário. (A essa última irradiação denominamos pulsada.) A partir de medidas, obtidas por esses dois métodos poderíamos investigar não somente o comportamento das cargas injetadas a uma dada profundidade, mas também determinar qual a característica de transporte dos portadores nos materiais analisados, isto é, se dispersivo ou não dispersivo. O arranjo experimental adotado permite polarizar o eletrodo traseiro da amostra, quer usemos irradiação pulsada quer usemos irradiação contínua. Para que isso se tornasse possível, foi necessário introduzir um transformador desacoplador de alta isolamento para ligar a fonte de polarização à rede de energia, evitando com isso, fuga de corrente pela fonte. Neste caso, o eletrodo frontal fica ligado ao terra diretamente ou

através de um eletrômetro, possibilitando determinar também, a corrente através desse eletrodo. Como já mencionado anteriormente, seção 2.7, essa montagem seria ideal, pois desta forma a ddp que acelera os elétrons permaneceria constante, sendo independente do potencial de polarização aplicado na traseira da amostra. Contudo, mesmo para medidas de longa duração, quando pudemos utilizar baixa sensibilidade no eletrômetro, o alto nível de ruído nos obrigou a blindar a fonte com uma gaiola de Faraday, evitando com isso que a fonte funcionasse como uma antena. Esse artifício resolveu muito bem o problema para medidas longas mas, para medidas pulsadas, onde altas sensibilidades são requeridas, o nível de ruído ainda se mantinha muito elevado. Para solucionar o problema, colocamos a fonte ligada diretamente à rede de energia, polarizando, agora, o eletrodo superior (V_s) e eliminando o medidor de corrente naquele ramo do circuito. Essa modificação resolveu o problema do excesso de ruído e nos permitiu medir diretamente a corrente através da amostra. Ao mesmo tempo, entretanto, fez com que a energia efetiva dos elétrons primários passasse a depender do potencial do eletrodo frontal, e tornou impraticável a medida da corrente no ramo que liga o eletrodo frontal à terra. Com isso, para as medidas pulsadas, fêz-se necessário ajustar, convenientemente, a energia do feixe incidente e também a sua corrente, para cada novo potencial de polarização aplicado no eletrodo frontal da amostra. Também tornou-se necessário o conhecer o coeficiente de emissão total para a energia do feixe incidente empregada, pois não se pode mais aplicar a equação 5.2 que determina o valor da corrente efetiva injetada em função das correntes medidas nos eletrodos frontal e traseiro. Assim, para determinarmos a corrente que é efetivamente injetada temos agora que analisar dois casos em separado:

1º Caso - $V_s \leq 0$

Neste caso o campo elétrico entre a tela metálica (aterrada) e a superfície da amostra, figura 3.3, favorece a emissão, isto é, nenhum elétron emitido é trazido de volta para a amostra pelo campo nessa região, ou seja $I_{re} = 0$ e $I_{ef} = I_p + I_o$ (eq. 2.4). Lembrando ainda que $\sigma = -I_o / I_p$, concluímos que:

$$I_{ef} = [1 - \sigma(\xi)] I_p, \quad (4.1)$$

ou seja, I_{ef} é diretamente proporcional a I_p , para uma dada energia.

2º Caso - $V_s > 0$

Se o potencial de superfície é positivo, o campo elétrico entre a tela metálica e a amostra favorece a recaptura dos elétrons emitidos ou seja $I_E \approx 0$ (I_E não é zero porque existe ainda uma pequena fração dos emitidos, constituída de refletidos parcialmente e refletidos elasticamente, que não é recapturada). Assim, utilizando novamente a equação 2.4 ficamos com:

$$I_{ef} = I_p. \quad (4.2)$$

Neste caso I_{ef} é praticamente igual à corrente do feixe primário.

4.3.1 - Medidas sob irradiação contínua

Nesta seção discutimos medidas obtidas na condição de circuito fechado, irradiando a amostra continuamente com o feixe eletrônico, e utilizando o arranjo experimental descrito na seção 3.4. A apresentação dos resultados é seguida de uma análise qualitativa onde destacamos os efeitos que consideraremos relevantes para uma análise quantitativa.

4.3.1.1 - Resultados para amostras FEP

Os dados apresentados nas figuras 4.4 e 4.5 correspondem, respectivamente, aqueles obtidos quando amostras de FEP de 25 μm de espessura foram irradiadas com feixe de elétrons monoenergético de 9 keV, polarizando o eletrodo traseiro negativa e positivamente. Em ambos os casos, o eletrodo frontal com espessura entre 20 nm e 50 nm foi mantido aterrado. Os potenciais de polarização para cada um dos experimentos estão indicados nas respectivas figuras. A corrente do feixe primário para estas medidas foi fixada em $I_p = 4,5 \times 10^{-8}$ A. A área irradiada na amostra mede 7 cm^2 .

Figura 4.4 - Corrente medida no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para uma amostra de Teflon FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV.

Nestas medidas, o feixe de elétrons primários é liberado somente após cessada a corrente de polarização (absorção dielétrica) que surge com a aplicação do potencial V_r no eletrodo traseiro da amostra. Para o caso das amostras de FEP, que tem baixa condutividade intrínseca, nenhuma corrente de fundo foi observada considerando as escalas de medidas que utilizamos, ou seja, a corrente inicial, antes da liberação do feixe era sempre nula.

Na figura 4.4 podemos observar que a corrente inicial, em $t = 0$ s, é negativa para todos os valores de potencial V_r aplicados. Essa corrente inicial negativa se deve à injeção de cargas negativas, pelo feixe de elétrons, no interior da amostra. Estas cargas injetadas contribuem para a corrente medida no eletrodo traseiro de duas formas distintas: uma devido ao seu próprio movimento na região irradiada, outra devido à indução de cargas de sinal oposto no eletrodo traseiro. Uma vez iniciada a irradiação,

os elétrons incidentes passam a gerar pares elétron-buraco na região irradiada. Esses pares são arrastados, na região irradiada pelo campo elétrico que fôra aplicado externamente. Isso é possível pois como já foi dito, a região irradiada apresenta uma condutividade bastante elevada se comparada à condutividade intrínseca da amostra. Este movimento de portadores na região irradiada é responsável pelo rápido crescimento da corrente, que logo assume valores positivos. Em seguida a carga positiva arrastada pelo campo começa a acumular-se no fundo da região irradiada, fazendo com que o campo nesta região passe a decrescer. Isso torna a corrente medida no eletrômetro cada vez menor até que um regime estacionário seja atingido.

Figura 4.5 - Corrente medida no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para uma amostra de Teflon FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV.

No equilíbrio, o campo da região irradiada assume valores tais que a corrente injetada pelo feixe acaba sendo compensada pelo movimento contrário de portadores em

excesso nessa região. Os picos mostrados para tempos maiores que 10 s são obtidos quando bloqueamos a corrente do feixe incidente mantendo ainda o potencial de polarização aplicado. Neste caso, com o bloqueio do feixe, o sistema é retirado do equilíbrio e as cargas injetadas e geradas nesta região movimentam-se com a presença do campo até que uma nova condição de equilíbrio seja estabelecida.

Para estas medidas utilizamos apenas duas amostras, uma para potenciais de polarização positivos e outra para potenciais de polarização negativos. Isso tornou necessária a elaboração de um novo método para descarregar a amostra entre um experimento e outro, onde outro potencial de polarização deveria ser aplicado na traseira da amostra para a realização de um novo experimento.

Uma vez terminado um dado experimento, o feixe eletrônico é bloqueado e fonte de polarização é desconectada, e a traseira da amostra é aterrada. Para descarregar a amostra, tornamos a irradiá-la nesta nova condição com um feixe de elétrons de energia ligeiramente superior ao utilizado no experimento de carregamento. Esta re-irradiação aumenta a condutividade da região que já fora irradiada, mas agora, esta tem uma profundidade ligeiramente maior devido à maior energia dos primários. Esse aumento da condutividade possibilita a retirada do excesso de cargas presente nesta região. Pode parecer ainda que ao término desse experimento possa existir um excesso de carga no interior da amostra, pois o feixe continua a injetar cargas mesmo com a amostra aterrada. Porém, uma vez bloqueado o feixe, a componente atrasada da condutividade induzida pela irradiação mantém a condutividade da região irradiada por algum tempo, possibilitando a continuidade do processo de eliminação da carga espacial. Esse método foi empregado também para descarregar as amostras virgens pois estas, em geral,

exibem uma carga em excesso que interfere nos resultados obtidos de forma a alterar a reprodutibilidade dos resultados. Entretanto, se ocorrer "difusão" da carga previamente injetada para a região não irradiada, esse método de descarga não será eficiente, pois elétrons difundidos estariam além da penetração dos injetados na segunda irradiação. Nesse caso deve-se utilizar amostras virgens para cada nova medida.

Na figura 4.6 apresentamos as medidas obtidas a partir de três experiências realizadas nas mesmas condições, para que possamos ter uma idéia da dispersão dos resultados neste caso. Para isso tomamos como exemplo uma amostra de Teflon FEP, irradiada nas condições descritas no item 4.3.11. A polarização V_r foi fixada em -500 V.

Figura 4.6 - Dispersão dos resultados de três medidas experimentais realizadas com uma amostra de FEP irradiada com $\xi_p = 9$ keV, $I_p = -4,5 \times 10^{-8}$ A.

4.3.1.2 - Resultados obtidos para polietileno de baixa densidade, LDPE

De maneira geral, o método de medida empregado para este experimento foi o mesmo que o utilizado para o experimento com amostras de Teflon FEP, seção 4.3.1.1. Contudo, nas medidas realizadas sob irradiação contínua com amostras de polietileno de baixa densidade, LDPE, foram utilizadas amostras virgens para cada novo potencial de polarização V_r . Utilizamos amostras com espessura de 60 μm e corrente do feixe primário de $I_p = 4,5 \times 10^{-8} \text{ A}$ e $\xi_p = 9 \text{ keV}$. Na figura 4.7 mostramos os resultados obtidos para amostras polarizadas em seu eletrodo traseiro com potenciais negativos.

Figura 4.7- Corrente no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para amostras de LDPE irradiadas com $\xi_p = 9 \text{ keV}$.

Na figura 4.8 apresentamos os resultados obtidos para amostras de LDPE.

Os picos negativos em $t = 0 \text{ s}$, que é mais evidente para $V_r = 0 \text{ V}$, e também

observados na figura 4.4, ocorrem devido à injeção de cargas negativas pelo feixe de elétrons no interior da amostra. Polarizado o eletrodo traseiro, a corrente associada ao movimento de portadores, termalizados e gerados pelo feixe, se acentuam, sobrepondo-se à corrente de injeção.

Figura 4.8 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para amostras de LDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV.

4.3.1.3 - Resultados para polietileno de alta densidade, HDPE

Nas medidas com polietileno de alta densidade HDPE foram, mais uma vez, empregadas amostras virgens para cada potencial de polarização V_r . Amostras utilizadas nestas medidas, neste caso, tinham espessura 50 μm , e foram irradiadas com um feixe de

elétrons de energia $E_p = 9 \text{ keV}$ e corrente $I_p = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$. Nas figuras 4.9 e 4.10 mostramos os resultados obtidos.

Figura 4.9 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado negativamente, para amostras de HDPE irradiadas com $\xi_p = 9 \text{ keV}$.

Estes resultados são semelhantes aos obtidos com LDPE. Se compararmos os resultados obtidos para o Teflon com aqueles do LDPE e HDPE, observaremos que estes últimos apresentam curvas mais suaves, com picos mais arredondados e decaimento menos acentuado.

Figura 4.10 - Corrente no eletrodo traseiro, polarizado positivamente, para amostras de HDPE irradiadas com $\xi_p = 9$ keV.

O decaimento menos acentuado nas curvas do LDPE e HDPE pode estar associado ao fato das cargas injetadas acumularem-se não em forma de uma lâmina de cargas em r , mas como uma distribuição em torno de r , que em princípio poderia se estender para além do alcance dos elétrons primários.

No caso do Teflon FEP, que possui características isolantes melhores que o LDPE e o HDPE, a espessura da região onde os elétrons se depositam seria muito estreita fazendo a curva de corrente decair mais rapidamente.

Outro aspecto que pode ser considerado é a dependência do alcance r dos elétrons primários com a carga armazenada. A fração das cargas injetadas pelo feixe, que fica aprisionada no fundo da região irradiada, pode interferir no alcance r , por efeito de repulsão. Com isso, no início da irradiação, o alcance seria máximo, e, posteriormente,

diminuiria com o tempo. Paralelamente a esse efeito (da carga depositar-se cada vez mais próxima da superfície frontal da amostra), teríamos também a redução da espessura da região onde a condutividade foi modificada pela irradiação (RIC). Estes dois efeitos somados afetam a curva de corrente que passa a decair mais rapidamente. Isto pode explicar os resultados obtidos para o Teflon FEP.

Em 1994 Giacometti e colaboradores [31] estudaram a distribuição da carga espacial em amostras de Teflon FEP irradiadas com feixe eletrônico, utilizando para tanto o método de pulso térmico. Nesse trabalho foram estudadas a distribuição de cargas em amostras irradiadas com e sem a presença de eletrodo de alumínio frontal. Os resultados dessas medidas indicaram existir uma distribuição de cargas negativas próxima da superfície de incidência dos elétrons primários, somente para amostras que possuíam eletrodo frontal.

A presença de uma distribuição de cargas numa profundidade muito menor que o alcance dos primários também foi observada mais recentemente por P. Bloß et al [32] em amostras de Teflon FEP. A técnica de medida utilizada nesse caso foi a modulação de intensidade da luz Laser (LIMM, Laser-Intensity-Modulation-Method) que apresenta maior resolução que a utilizada anteriormente.

Acreditamos que a presença dessa distribuição de cargas, próxima ao eletrodo frontal, seja devido à injeção de elétrons secundários gerados no eletrodo de alumínio para o interior da região irradiada. Isto, se aconteceu, certamente tem influência no resultado final das medidas que fizemos. Contudo, acreditamos que este efeito seja pequeno quando comparado com os citados anteriormente.

4.3.2 - Medidas pulsadas

As medidas realizadas com pulso de corrente têm por objetivo verificar os efeitos da irradiação eletrônica logo no início da irradiação, quando possivelmente, a condutividade induzida ainda não alcançou o estado estacionário. Nestas medidas, utilizamos um feixe desfocalizado com energia efetiva de 9 keV e uma corrente de aproximadamente $4,5 \cdot 10^{-8}$ A. A duração do pulso de corrente primária foi fixada em 100 ms e a polarização da amostra passou a ser realizada agora, no eletrodo frontal. A resposta da amostra ao pulso de corrente foi registrada por meio de um osciloscópio com memória acoplado a um amplificador de corrente.

Quando irradiamos uma amostra com um pulso de corrente, observamos que a resposta medida no eletrodo traseiro tem um transiente inicial sempre negativo. Este comportamento, já evidente nas medidas com irradiação contínua, pode ser melhor visualizado nas medidas de curta duração. Com o bloqueio do feixe, a corrente salta, bruscamente, para valores muito próximos de zero.

4.3.2.1 - Resposta transiente para amostras de Teflon FEP

Foram utilizadas neste experimento amostras de Teflon FEP de 25 μm de espessura confeccionadas conforme descrito na seção 3.11. Nas figuras 4.11 e 4.12 apresentamos resultados dessas medidas para diferentes potenciais de polarização do eletrodo frontal V_s .

Figura 4.11 - Resposta transiente, para uma amostra de Teflon FEP, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiada com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.

Pelas figuras 4.11 e 4.12 observamos que existe uma dependência do valor máximo nas curvas com o potencial de polarização aplicado. Este comportamento se deve principalmente à variação da condutividade na região irradiada e à corrente de deslocamento. Contudo, observando as curvas em que foram aplicados baixos potenciais de polarização, como por exemplo 0 V e ± 200 V, pode-se observar que estas apresentam praticamente os mesmos valores iniciais. Porém, à medida que aumentamos o potencial de polarização os valores iniciais das curvas se deslocam, indicando que pode haver uma dependência do valor inicial com o campo aplicado.

Nas medidas com o eletrodo frontal polarizado positivamente, figura 4.11 (equivalente às polarizadas negativamente no eletrodo traseiro) vemos que no início os valores da corrente são negativos passando rapidamente pelo zero e assumindo valores

positivos. A figura 4.12, onde o potencial de polarização é negativo, também apresenta uma dependência dos valores iniciais com o potencial de polarização.

Figura 4.12 - Resposta transiente para uma amostra de Teflon FEP, com eletrodo frontal polarizado negativamente, irradiada com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.

Mais uma vez, atribuímos este comportamento à variação da condutividade que possibilita o movimento de portadores (tanto injetados pelo feixe primário ou pelo eletrodo, como também os gerados) na região irradiada da amostra.

4.3.2.2 - Resposta transiente para amostras de LDPE

Na figura 4.13 apresentamos os resultados obtidos, usando amostras virgens de polietileno de baixa densidade, LDPE, com espessuras de 70 μm , e eletrodo frontal

polarizado positivamente, irradiada com pulso de 100 ms de duração. Cada amostra foi utilizada uma única vez.

Figura 4.13 - Resposta transiente, para amostras de LDPE, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms, $\xi_p = 9$ keV.

Se compararmos este resultado com o obtido para o Teflon FEP, figura 4.11, veremos que, para o LDPE, há, no início, um crescimento mais acentuado. (Isso deve estar relacionado, provavelmente, à velocidade com que se estabelece a condutividade da região irradiada.) No entanto, para tempos de 50 ms notamos que a corrente passa a decair (em módulo) muito lentamente até que em 100 ms o feixe é bloqueado.

Na figura 4.14 apresentamos os resultados obtidos para amostras virgens de LDPE de 60 μm de espessura polarizadas negativamente. As condições de irradiação utilizadas nesta medida são as mesmas empregadas para potenciais de polarização positivos.

Figura 4.14 - Resposta transiente para amostras de LDPE, com eletrodo frontal polarizado negativamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_p = 9$ keV.

Mais uma vez, se compararmos estes resultados com os obtidos para o Teflon FEP veremos que na fase inicial a resposta transiente da amostra é mais rápida.

4.3.2.3 - Resposta transiente para amostras de HDPE

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam os resultados obtidos para a resposta transiente em amostras virgens de polietileno de alta densidade, HDPE, com espessura de 48 μm , irradiadas com pulso de elétrons de 100 ms, energia $\xi_{ef} = 9$ keV e corrente de feixe primário de aproximadamente $4,5 \cdot 10^{-8}$ A. Os potenciais de polarização estão indicados nas figuras. Cada amostra foi utilizada uma única vez.

Figura 4.15 - Resposta transiente para amostras de HDPE, com eletrodo frontal polarizado positivamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms, $\xi_{ef} = 9$ keV.

Figura 4.16 - Resposta transiente para amostras de HDPE, com eletrodo frontal polarizado negativamente, irradiadas com um pulso de elétrons de 100 ms e $\xi_{ef} = 9$ keV.

Capítulo 5

Modelos

5.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos alguns modelos sobre processos de condução observados em filmes isolantes, irradiados por feixe eletrônico parcialmente penetrantes. Estes levarão em conta fenômenos que ocorrem

Figura 5.1 - Esquema da situação experimental utilizada para o modelamento teórico.

totalmente penetrante (perfis de deposição de carga e energia), condutividades (intrínseca, induzida pela radiação e de carga espacial) e cinéticas de recombinação e armadilhamento de portadores. Iniciaremos pelo "modelo caixa" que é o mais simples. Aqueles mais complexos procuram melhor refletir o processo de deposição de carga e os mecanismos de condução nos materiais poliméricos que usamos em nossa investigação.

A configuração circuital a ser considerada nos modelos que seguem é a de uma

amostra colocada em circuito fechado e mantida a uma ddp constante conforme descrito no capítulo 2, seção 2.8. Os elétrons do feixe incidente são injetados através da superfície frontal da amostra penetrando a uma profundidade $r < L$, medida a partir do eletrodo frontal. Efeitos associados à deposição de carga, à geração de portadores por radiação, à recombinação, ao aprisionamento, aos efeitos de campo, etc determinam a formação de uma distribuição de carga espacial, próxima à posição r . A amostra, nesta situação, fica dividida em duas regiões: 1) região irradiada, de $0 \leq x \leq r$, e 2) região não irradiada, de $r < x \leq L$. A condutividade induzida pela radiação na região 1, chamada de g_1 , é geralmente maior que a condutividade intrínseca g_2 do material (fig. 5.1).

Aplicando-se a lei da conservação da corrente no eletrodo frontal, tem-se a seguinte relação entre as diversas correntes indicadas na figura 5.1:

$$I_p + I_E = I_1 + I_2 \quad (5.1)$$

I_E é a corrente associada aos elétrons emitidos, isto é, $I_E = I_o + I_{re}$.

Como a corrente efetivamente depositada na amostra é dada por $I_{ef} = I_p + I_E$, temos:

$$I_{ef} = I_1 + I_2 \quad (5.2)$$

5.2 - Modelo 1: - Modelo caixa

Vamos admitir neste modelo que o valor de r seja bem definido e que uma lâmina de carga em excesso está localizada em $x = r$. A densidade de corrente na região 2 será devida somente à soma das correntes de condução e da corrente de deslocamento elétrico; ou seja, neste modelo inicial é desprezado o efeito do movimento de carga espacial. Assim, a equação que descreve a densidade de corrente na região 2 é dada por

$$J_2(t) = g_2 E_2(t) + \epsilon \frac{dE_2(t)}{dt} \quad (5.3)$$

onde $E_2(t)$ é o campo elétrico na região 2 e ϵ é a permissividade elétrica do material.

A variação da densidade de carga superficial, $\zeta(t)$, com o tempo é dada por:

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = J_{ef} + g_1 E_1(t) + g_2 E_2(t) \quad (5.4)$$

O primeiro termo à direita da equação 5.4 tem origem na densidade de carga injetada na amostra pelo feixe ($J_{ef} = I_{ef}/A$, onde A é a área da região irradiada). Apesar de constante no tempo, esta densidade de corrente injetada é uma função degrau da seguinte forma: $J_{ef}(x) = J_{ef} [1-S(x-r)]$. O segundo e o terceiro termos do segundo membro da equação 5.4 são devidos às condutividades das regiões irradiada e não irradiada, respectivamente.

Neste primeiro modelo a condutividade da região irradiada g_1 é considerada constante no tempo e uniforme no espaço. Mais adiante veremos que ela pode depender do tempo e da posição.

Aplicando-se a lei de Gauss sobre a lâmina de cargas $\zeta(t)$ e usando-se a condição de circuito fechado obtém-se:

$$E_1(t) = \frac{V_r}{L} + \frac{\zeta(t)}{\epsilon} \left(\frac{L-r}{L} \right) \quad (5.5)$$

e

$$E_2(t) = \frac{V_r}{L} - \frac{\zeta(t)}{\epsilon} \left(\frac{r}{L} \right) \quad (5.6)$$

Substituindo-se E_1 e E_2 na equação 5.4 por estas relações obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d}{dt} \zeta(t) + \beta \zeta(t) = \alpha \quad (5.7)$$

onde:

$$\beta = \frac{g_1}{\epsilon} \left(\frac{L-r}{L} \right) - \frac{g_2}{\epsilon} \left(\frac{r}{L} \right) \quad (5.8)$$

e

$$\alpha = J_{\sigma} + \frac{V_r}{L} (g_1 + g_2) \quad (5.9)$$

A equação 5.7, é uma equação diferencial não homogênea de primeira ordem cuja solução é dada por:

$$\zeta(t) = K(1 - e^{-\beta t}) \quad (5.10)$$

onde $K = \alpha/\beta$.

Substituindo-se $\zeta(t)$ na equação 5.6 pela expressão 5.10 e levando-se o resultado para a equação 5.3 obtém-se:

$$J_2(t) = \frac{(g_2 - g_1)(1 - r/L)}{[g_2 - g_1(L/r - 1)]} \alpha e^{-\beta t} + g_2 \frac{(J_{ef} + g_1 V_r/r)}{[g_2 - g_1(L/r - 1)]} \quad (5.11)$$

Se considerarmos as amostras como sendo isolantes perfeitos, ou seja $g_2 = 0$ e usarmos a relação 5.9, resulta:

$$J_2(t) = \frac{r}{L} \left(J_{ef} + g_1 \frac{V_r}{L} \right) e^{-\frac{g_1(L-r)}{\epsilon L} t} \quad (5.12)$$

Logo, a corrente medida no eletrodo traseiro deve decair exponencialmente com o tempo. Do seu valor inicial ($t = 0$) e da inclinação da curva $\ln J_2 \times t$, poder-se-ia obter g_1 se J_{ef} fosse conhecido. Também, se a condutividade intrínseca g_2 for diferente de zero, uma corrente dependente de V_r e constante no tempo se soma ao decaimento exponencial. Esta corrente é conhecida como corrente de fundo (dark-current).

Em 1974, Gross e colaboradores [9] propuseram um modelo semelhante para analisar o comportamento de amostras de FEP de 25 μm de espessura, sujeitas à irradiação eletrônica com feixe de elétrons de energia entre 10 keV e 50 keV. Nestes experimentos as amostras foram irradiadas em circuito aberto e em curto circuito. O desenvolvimento do modelo foi realizado através da análise de um circuito equivalente

composto por geradores de corrente, capacitores e resistores associados de forma a representar a situação física do experimento.

O resultado dessa análise conduziu à seguinte expressão para a corrente medida no eletrodo traseiro da amostra:

$$I_2(t) = I_0 \frac{r}{L} e^{-\frac{B_1}{\epsilon} \left(\frac{L-r}{L} \right) t} \quad (5.13)$$

Se fizermos $V_r = 0$ na equação 5.12 obtemos o mesmo resultado.

5.3 - Modelo 2: - Modelo caixa com condutividade da região irradiada dependente do tempo

Na seção 2.6 chamamos a atenção para o fato de que a condutividade induzida pela irradiação pode depender do tempo e da posição. No modelo a seguir, iremos introduzir a dependência com o tempo. Para a dependência temporal da RIC consideramos dois instantes distintos. O primeiro deles é o instante em que iniciamos a irradiação da amostra, instante a partir do qual a RIC passa a crescer com o tempo. O segundo, é o instante em que a irradiação é interrompida e que a RIC passa a decrescer com o tempo. Com isto, este novo modelo será capaz de prever o comportamento da corrente, não somente para o período em que a amostra está sujeita à irradiação, como também para depois de interrompida a irradiação. Esperamos que a introdução desta dependência temporal para a RIC, seja especialmente útil para prever o comportamento

de experimentos realizados em curtos intervalos de tempo, e ainda, os instantes iniciais de medidas longas.

Vamos admitir, mais uma vez, que a contribuição de efeitos do deslocamento da carga espacial e de correntes de polarização de dipolos permanentes são desprezíveis em comparação com as contribuições de correntes de deslocamento e da variação da condutividade na região irradiada.

No caso de irradiação eletrônica, consideraremos, como no modelo 1, que o feixe incidente deposita sua carga a uma profundidade bem definida no interior da amostra, contribuindo para a formação de uma lâmina de carga de densidade $\zeta(t)$ que depende também da RIC e do campo elétrico. Consideraremos também que a amostra encontra-se inicialmente descarregada, ou seja, para $t = 0$ $\zeta(0) = 0$. Através de uma fonte externa, ligada ao eletrodo traseiro, é mantida uma ddp constante entre os eletrodos da amostra. Como $\zeta(0) = 0$ os campos elétricos nas regiões irradiada e não irradiada têm valores iniciais igual a V_r / L .

A dependência da condutividade da região irradiada com o tempo pode, em primeira aproximação, ser expressa por:

$$\begin{aligned} g_1(t) &= g_F (1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}}) + g_2 & \text{para } t \leq t_{dest} \\ g_1(t) &= g_1(t_{dest}) e^{-\frac{t - t_{dest}}{\tau_D}} + g_2 & \text{para } t > t_{dest} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Esta dependência temporal da RIC se constitui numa boa aproximação para a

evolução da condutividade induzida pela radiação em muitos dielétricos [9], isto é, cresce exponencialmente tendendo assintoticamente para um regime estacionário cujo tempo de relaxação é τ_c , e depois de bloqueada a irradiação em t_{desl} , decai também exponencialmente com uma nova constante de relaxação τ_D . Pode-se observar que para $t = 0$ (início da irradiação) o valor da condutividade é o intrínseco do material. Para tempos de medidas $\tau_c \ll t < t_{desl}$ teremos $g_1(t) = g_F + g_2$, onde g_F é a condutividade final da região irradiada. Como geralmente $g_F \gg g_2$ podemos desprezar g_2 ficando apenas com $g_1(t) = g_F$. Para $t > t_{desl}$ o valor da condutividade induzida decresce exponencialmente desde g_F até a condutividade intrínseca g_2 . É interessante salientar que para determinados materiais poliméricos observa-se que $\tau_D \gg \tau_c$ [18].

Da figura 5.1, e admitindo que no presente modelo g_1 varia com o tempo, a equação de corrente equivalente à 5.7, agora é dada por:

$$\frac{d}{dt} \zeta(t) + g(t) \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{r}{L} \right) \zeta(t) + g(t) \frac{V_r}{L} = -J_{\phi} \quad (5.15)$$

Esta equação, diferentemente daquela obtida no modelo 1- equação 5.7 - não apresenta solução analítica e deve, portanto, ser resolvida numericamente. Uma vez obtidos os valores de $\zeta(t)$, por resolução numérica, e precedendo de forma análoga aquela adotada no modelo 1, podemos determinar a densidade de corrente $J_2(t)$. Assim temos:

$$I_2(t) = -A \frac{r}{L} \left[g(t) \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{r}{L} \right) \zeta(t) + g(t) \frac{V_r}{L} + J_{\phi} \right] \quad (5.16)$$

5.4 - Modelo 3: - Com condutividade variável com a posição

Neste modelo, consideramos mais uma vez, uma amostra irradiada conforme esquema da figura 5.2. Supomos existir uma dependência da condutividade da região irradiada com a posição. O perfil da condutividade da região irradiada foi proposto levando-se em consideração que os elétrons primários, ao interagirem com a amostra, perdem sua energia próximo de r . Como a condutividade induzida depende da taxa de dose é de se esperar que a mesma dependa da posição.

O perfil da energia absorvida com a posição e portanto, o perfil da RIC

Figura 5.2 - Situação experimental utilizada para o modelamento teórico (modelo 4).

Figura 5.3 - Energia absorvida com a profundidade.

com a posição, foram determinados experimentalmente por Matsuoka [19] em 1976, para placas de PE irradiadas com elétrons de 1 MeV a 3 MeV (fig. 5.3). Em nosso

trabalho aproximamos inicialmente o resultado de Matsuoka por um perfil sigmoidal, ou seja:

$$g(x) = \frac{g_F}{1 + e^{(x-r)/\Delta r}} + g_i \quad (5.17)$$

onde g_F é a condutividade máxima induzida pela irradiação, g_i é a condutividade intrínseca da amostra, r é o alcance dos elétrons primários e Δr é uma medida da largura da região de decaimento.

Na figura 5.4 podemos observar que para $x \gg r$, a componente induzida (RIC) vai para zero e portanto $g(x) \rightarrow g_i$. A largura Δr , que é um parâmetro importante na deposição de carga injetada no material e portanto da curva de condutividade, depende da energia do feixe incidente e de características do material irradiado.

Figura 5.4 - Variação da condutividade e da corrente injetada com a posição.

É de se esperar nesta situação que a corrente efetiva injetada pelo feixe também deve depender da distância. Assim, neste modelo, consideramos uma dependência espacial da densidade de corrente efetivamente injetada pelo feixe, também com perfil sigmoidal, dada pela expressão:

$$J_{ef}(x) = \frac{J_{ef}}{1 + e^{(x-r)/\Delta r}} \quad (5.18)$$

As funções $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ dadas pelas equações 5.17 e 5.18 são tentativas mais realistas que o modelo caixa e, como veremos no capítulo 6, utilizando estes perfis ajustamos muito bem os dados experimentais obtidos para o FEP, o HDPE e o LDPE.

EQUAÇÕES

As equações básicas que descrevem os mecanismos de transporte em amostras irradiadas são:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = - \frac{\partial}{\partial x} (J_{ef}(x) + g(x)E(x,t)) \quad (5.19)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = - \rho(x,t) \quad (5.20)$$

onde $\rho(x,t)$ é a densidade volumétrica de portadores que se forma no material como

consequência dos elétrons injetados pelo feixe, da RIC e do potencial aplicado. Assim como nos modelos 1 e 2, $\rho(x,t)$ não é a carga injetada pelo feixe. Esta densidade de carga depende do movimento dos portadores criados pela radiação na região irradiada, e do sentido do movimento destes portadores que, por sua vez depende do sinal do campo elétrico. É o movimento desses portadores livres que deixam as densidades de cargas $\zeta(t)$ e $\rho(x,t)$ positivas ou negativas.

A equação 5.21 que é conhecida como equação da corrente total contém três termos: 1) corrente devida aos elétrons do feixe; 2) corrente devida à condutividade (intrínseca e gerada pela RIC) e; 3) corrente de deslocamento.

$$J(t) = J_{\phi}(x) + g(x) E(x,t) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.21)$$

Esta equação é obtida a partir da equação de Poisson, equação 5.20, e da equação da continuidade, equação 5.19.

Em modo de circuito fechado as condições de contorno e iniciais são:

$$\int_0^L E(x,t) dx = V_r \quad (\text{Cond. de contorno}) \quad (5.22)$$

$$E(x,0) = -V_r/L \quad ; \quad \rho(x,0) = 0 \quad (\text{Cond. iniciais}) \quad (5.23)$$

Berkley [20] apresentou uma expressão para $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ que apresenta um máximo na região irradiada. Ele determinou, por simulação de Monte Carlo, o perfil de deposição de energia e deposição de carga. Neste trabalho, Berkley obtém os perfis deposição de energia e deposição de carga para uma amostra de Teflon PTFE de 25 μm de espessura, irradiada com $\xi_p = 40 \text{ keV}$. Na figura 5.5 apresentamos o perfil de deposição de energia obtido por Berkley. Comparando este perfil com o obtido por Matsuoka vemos que este último apresenta formas muito menos arredondadas em sua parte inicial e final, aproximando-se mais de uma parábola truncada.

Como os dados utilizados por Berkley são os que mais se aproximam daqueles por nós utilizados, passamos a empregar, ainda com as equações deste modelo, os perfis extraídos do trabalho de Berkley. Assim, a partir da figura 5.5 obtivemos uma equação para $g(x)$ que tem sua forma dada pela expressão:

$$g(x) = 1,36 g_0 \left[-2,922 \left(\frac{x}{r} \right)^2 + 2,426 \left(\frac{x}{r} \right) + 0,496 \right], \quad \text{para } 0 \leq x \leq r$$

e

$$g(x) = g_2 \quad \text{para } x > r.$$

(5.24)

Como podemos observar, utilizamos nesta equação a forma reduzida para a distância, podendo assim, utilizá-la independentemente do valor r . O fator 1.36, que

multiplica toda equação, foi introduzido para manter as áreas entre as curvas parabólica e sigmoidal iguais, visto que a intensidade da corrente depende desta área. Isto permite comparar diretamente os resultados obtidos a partir dos diferentes perfis.

Também do trabalho de Berkley extraímos, a partir da curva de deposição de carga pelo feixe, o perfil da corrente efetivamente injetada. Sabendo que $\rho(x) = d J_{ef}(x)/dx$, pode-se obter $J_{ef}(x)$, integrando-se a curva de deposição. Procedendo assim, resulta:

$$J_{ef}(x) = 1,81 J_0 \left[1 + 1,8709 \left(\frac{x}{r} \right)^4 - 1,8676 \left(\frac{x}{r} \right)^3 - 0,8845 \left(\frac{x}{r} \right)^2 - 0,1188 \left(\frac{x}{r} \right) \right]$$

para $0 \leq x \leq r$,

(5.25)

e

$$J_{ef}(x) = 0 \quad \text{para } x < 0.$$

O fator 1,81, nesta função quártica, tem também a função de manter iguais as áreas entre este perfil e o sigmoidal,

utilizado anteriormente. Na figura 5.5 mostramos o aspecto geral das curvas de $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ que utilizamos. No restante deste capítulo e no capítulo 6 estas formas para $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ serão

Figura 5.5 - Perfis de $g(x)$ e $J_{ef}(x)$.

denotadas respectivamente, por **sigmoidal-sigmoidal**, que chamaremos de **SS** e **parabólico-quártico**, que chamaremos de **PQ**.

5.5 - Modelo 4: - Considerando movimento da carga espacial

O tratamento teórico que fizemos até o momento, modelos 1, 2 e 3, tem como característica principal o fato de que, ao iniciarmos a irradiação sobre a amostra, a condutividade da região irradiada se alterar. Isso ocasiona uma dinâmica no movimento dos portadores que, como vimos, depende principalmente das propriedades atribuídas à RIC. No entanto, ao levarmos em conta a variação da condutividade da região irradiada em nossas equações, estamos incorporando efeitos tais como geração de portadores pelo feixe, recombinação, aprisionamento e soltura de portadores em armadilhas, entre outros. Colocar g_1 explicitamente nas equações tem pontos positivos, no que se refere principalmente à relativa simplicidade de se obter a solução dos modelos e o ajuste por comparação com os dados experimentais. Isso se deve ao fato de que, ao incorporarmos na RIC uma porção de outros efeitos, reduzimos expressivamente o número de equações necessárias à solução do problema e, conseqüentemente, o número de parâmetros a serem ajustados. Com isso, os valores dos parâmetros obtidos no ajuste dos dados são mais confiáveis (solução única). Assim, utilizando estes modelos, fomos capazes de estimar muitos desses parâmetros e verificar seu comportamento à medida que a sofisticação dos modelos evoluía.

As equações 5.26 a 5.30 são as equações necessárias para se introduzir explicitamente o movimento dos portadores positivos e negativos, a geração e recombinação de portadores, o armadilhamento e soltura de portadores e, também, a limitação no preenchimento das armadilhas (trap-filling).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c^+(x,t) + \rho_t^+(x,t)) &= \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} (\mu^+ \rho_c^+(x,t) E(x,t)) - \\
&- \alpha_1 \rho_c^+(x,t) \rho_t^-(x,t) - \alpha_2 \rho_c^-(x,t) \rho_t^+(x,t)
\end{aligned} \tag{5.26}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c^-(x,t) + \rho_t^-(x,t)) &= \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} (\mu^- \rho_c^-(x,t) E(x,t) - J_{\text{eff}}(x)) - \\
&- \alpha_2 \rho_c^-(x,t) \rho_t^+(x,t) - \alpha_1 \rho_c^+(x,t) \rho_t^-(x,t)
\end{aligned} \tag{5.27}$$

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \rho_c^+(x,t) + \rho_t^+(x,t) - \rho_c^-(x,t) - \rho_t^-(x,t) \tag{5.28}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^+(x,t) = \frac{\rho_c^+(x,t)}{\tau_t^+} \left(1 - \frac{\rho_t^+(x,t)}{\rho_m^+} \right) - \frac{\rho_t^+}{\tau_d^+} \tag{5.29}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^-(x,t) = \frac{\rho_c^-(x,t)}{\tau_t^-} \left(1 - \frac{\rho_t^-(x,t)}{\rho_m^-} \right) - \frac{\rho_t^-}{\tau_d^-} \tag{5.30}$$

Como nos modelos anteriores $J(t)$ pode ser obtida das equações 5.26, 5.27 e 5.28 resultando:

$$J(t) = -J_{ef}(x) + (\mu^+ \rho_c^+(x,t) + \mu^- \rho_c^-(x,t)) E(x,t) + e \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.31)$$

Nessas equações,

$\Gamma(x)$ é a taxa de geração de portadores devido a radiação.

α_1 e α_2 , são os coeficientes de recombinação.

ρ_c^+ e ρ_c^- , são as intensidades das densidades de carga positivas e negativas livres.

ρ_t^+ e ρ_t^- , são as intensidades das densidades de carga positivas e negativas presas nas armadilhas.

ρ_m^+ e ρ_m^- , são as densidades máximas de carga positivas e negativa permitidas nas armadilhas.

$J_{ef}(x)$ representa o valor absoluto da corrente efetivamente injetada pelo feixe que, como no modelo anterior, é considerada dependente da posição.

μ^+ e μ^- , são as mobilidades dos portadores positivos e negativos.

Como ρ_c^+ , ρ_c^- , ρ_t^+ , ρ_t^- , μ^+ , μ^- e J_{ef} são valores absolutos, os sinais dos termos onde estas grandezas aparecem são colocados explicitamente. Nestas equações admitimos que a recombinação ocorre apenas entre portadores livres e aprisionados - recombinação via armadilha. Consideramos também apenas um nível de armadilhamento para cada sinal de portador.

Para resolver este modelo mais completo teríamos que usar 5, das 6 equações acima, para obter as funções ρ_c^+ , ρ_c^- , ρ_t^+ , ρ_t^- e o campo E. J(t) poderia, desta forma, ser obtida levando estas funções para a equação 5.31. No entanto, J(t) pode ser utilizada como uma das incógnitas. Isso é possível pois a equação 5.31 é obtida a partir das equações 5.26, 5.27 e 5.28, podendo, portanto, substituir uma delas.

Caso 1 - Carregamento negativo e cargas negativas fixas

A primeira aproximação que faremos será considerar que os portadores de um sinal possuem mobilidade bem maior que os de sinal oposto. Essa aproximação é bastante boa, do ponto de vista prático, pois para a maioria dos polímeros isolantes há o predomínio no movimento de portadores de um único sinal [33]. Se por exemplo considerarmos os portadores negativos como sendo os fixos as equações anteriores se simplificam para:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_c^+(x,t) + \rho_t^+(x,t)) = & \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} (\mu^+ \rho_c^+(x,t) E(x,t)) - \\ & - \alpha_1 \rho_c^+(x,t) \rho_t^-(x,t) \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^-(x,t) = \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} J_{\sigma}(x) - \alpha_1 \rho_c^+(x,t) \rho_t^-(x,t) \quad (5.33)$$

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \rho_c^+(x,t) + \rho_t^+(x,t) - \rho_t^-(x,t) \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^+(x,t) = \frac{\rho_c^+(x,t)}{\tau_t^+} \left(1 - \frac{\rho_t^+(x,t)}{\rho_m^+} \right) - \frac{\rho_t^+}{\tau_d^+} \quad (5.35)$$

$$J(t) = -J_{eq}(x) + \mu^+ \rho_c^+(x,t) E(x,t) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.36)$$

Observe que a equação de balanço, 5.30, foi eliminada nesta primeira aproximação. Temos agora um sistema com 4 incógnitas, ρ_c^+ , ρ_t^+ , ρ_t^- e E , e 4 equações linearmente independentes. Entretanto, para o ajuste sobre os resultados experimentais, a equação 5.36, que é derivada das demais, é usada por ser ela a equação de corrente.

Consideramos que, conforme a polaridade V_t aplicada, ocorre injeção de cargas positivas para o interior da amostra (o eletrodo frontal é considerado óhmico e o traseiro bloqueante). Neste caso $\rho_c^+(x,t)$ passa a ser escrita como:

$$\rho_c^+(x,t) = \rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t) \quad (5.37)$$

onde $\rho_0^\pm$ é a densidade de portadores positivos e negativos que se teria numa situação

de equilíbrio apenas com geração e recombinação de portadores como efeito da irradiação, $\Delta \rho_c^+$ ao excesso de carga positiva injetada pelo eletrodo frontal . Com isso, obtemos para a equação de Poisson a seguinte expressão.

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t) + \rho_i^+(x,t) - \rho_i^-(x,t) \quad (5.38)$$

A aproximação que faremos agora será considerar que $\rho_i^- \approx \rho_0^+$, pois avaliamos quantitativamente que o excesso de carga negativa depositada pelo feixe ($\Delta \rho_i^-$) é muito pequeno comparada ao valor gerado pela radiação ρ_0^- (de igual intensidade de ρ_0^+). Com isso, conseguimos reduzir em uma o número de equações necessárias para resolver nosso modelo, ficando apenas com três equações, ou seja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t) + \rho_i^+(x,t)) &= \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} [\mu^+ (\rho_0^+(x,t) + \\ &+ \Delta \rho_c^+(x,t)) E(x,t)] - \alpha_1 (\rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t)) \rho_i^-(x,t) \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \Delta \rho_c^+(x,t) + \rho_i^+(x,t) \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^+(x,t) = \frac{\rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t)}{\tau_t^+} \left(1 - \frac{\rho_t^+(x,t)}{\rho_m^+} \right) - \frac{\rho_t^+}{\tau_d^+} \quad (5.41)$$

e a equação delas derivada:

$$J(t) = -J_{ef}(x) + \mu^+ (\rho_0^+(x,t) + \Delta \rho_c^+(x,t)) E(x,t) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.42)$$

Para determinar o valor de $J(t)$ utilizamos as equações 5.40, 5.41 e 5.42. Nesta equações, $J_{ef}(x)$ e $\rho_0^+(x,t)$ são conhecidos a priori. Para $J_{ef}(x)$ utilizamos as mesmas equações descritas no modelo 3, equações 5.18 ou 5.25 (perfil sigmoidal ou quártico). Por outro lado vamos supor $\rho_0^+(x,t) = g(x,t) / \mu$, onde $g(x,t)$ é a condutividade induzida pela irradiação, que será considerada como sendo dada pela expressão,

$$g(x,t) = g(x) (1 - e^{-t/\tau_c}) \quad (5.43)$$

$g(x)$ é dada pelas expressões 5.17, se o perfil for sigmoidal, ou 5.24 se for quártico.

Para ajustar o modelo aos dados experimentais utilizamos os perfis SS e PQ, que também foram utilizados para ajustar os dados com o modelo 3.

Caso 2 - Carregamento negativo e cargas positivas fixas

Considerando os portadores positivos como sendo os fixos teremos para o modelo as equações 5.44 a 5.48 (obtidas de maneira análoga à que nos levou das equações 5.26-5.31 às 5.39-5.42):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_0^-(x,t) + \Delta \rho_c^-(x,t) + \rho_t^-(x,t)) = \Gamma(x) - \frac{\partial}{\partial x} [\mu^- (\rho_0^-(x,t) + \\ + \Delta \rho_c^-(x,t)) E(x,t) - J_{\text{eff}}(x,t)] - \alpha_2 [\rho_0^-(x,t) + \Delta \rho_c^-(x,t)] \rho_t^+(x,t) \end{aligned} \quad (5.44)$$

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = -\Delta \rho_c^-(x,t) - \rho_t^-(x,t) \quad (5.45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t^-(x,t) = \frac{\rho_0^-(x,t) + \Delta \rho_c^-(x,t)}{\tau_t^-} \left(1 - \frac{\rho_t^-(x,t)}{\rho_m^-} \right) - \frac{\rho_t^-}{\tau_d^-} \quad (5.46)$$

$$J(t) = -J_{\text{eff}}(x) + \mu^- (\rho_0^-(x,t) + \Delta \rho_c^-(x,t)) E(x,t) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.47)$$

Condição de contorno

$$\int_0^L E(x,t) dx = -V_r \quad (5.48)$$

Condições iniciais

$$E(x,0) = -V_r/L \quad ; \quad \Delta \rho_c^+(x,0) = \rho_i^+(x,0) = 0 \quad (5.49)$$

O tratamento que demos neste modelo difere consideravelmente daquele dado anteriormente por Gross e Oliveira [34], Berkley [20] e mais recentemente por Sessler [1]. Estes pesquisadores consideram a condutividade induzida pela radiação e o movimento de carga espacial separadamente em suas equações. Contudo, quando uma amostra é irradiada com um feixe de elétrons, além da carga depositada pelo feixe, temos também cargas de ambos os sinais que são geradas. Em princípio, não somos capazes de distinguir quais destes portadores, gerados ou injetados, podem ser considerados como constituindo a carga espacial, ou em outras palavras, não somos capazes de fazer distinção entre os portadores gerados e injetados. Complicação extra surge quando incluímos em nossos modelos o aprisionamento de portadores, pois neste caso somente

os portadores considerados na carga espacial é que participariam do mecanismo de aprisionamento e liberação, ficando os gerados pelo feixe excluídos desse mecanismo. As equações que apresentamos abaixo, adaptadas do trabalho de Sessler para a nossa condição de contorno, representam matematicamente essas idéias.

$$J(t) = -J_g(x) + g(x,t) E(x,t) + \mu \rho_c E(x,t) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E(x,t) \quad (5.50)$$

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \rho_c + \rho_t \quad (5.51)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t = \frac{\rho_c(x,t)}{\tau_t} \left[1 - \frac{\rho_t}{\rho_m} \right] \quad (5.52)$$

$$\int_0^L E(x,t) dx = V_s \quad (5.53)$$

O aprisionamento de portadores considerado por Sessler, sem a possibilidade de liberação (eq. 5.52), não foi levado em conta por Gross e Oliveira, e Berkley.

Para entender melhor as aproximações embutidas no modelo de Sessler, identificamos os portadores fixos e móveis. Uma aproximação final nos conduziu a um sistema de equações que podem ser comparadas diretamente com as utilizadas no modelo de Sessler. Comparando, por exemplo as equações 5.39-5.42 com as utilizadas por Sessler, 5.50-5.52, vê-se que no modelo de Sessler está implícito que:

- i. os portadores móveis são positivos,
- ii. $\rho_t^- \approx \rho_0^+$,
- iii. apenas uma parte da densidade volumétrica de carga livre pode ser presa nas armadilhas (a parcela $\Delta \rho_c^+$ na nossa notação).

Capítulo 6

Comparação dos resultados com os modelos desenvolvidos

6.1 - Introdução

A teoria desenvolvida no capítulo 5 levaram em conta fenômenos que ocorrem durante, e após o processo de irradiação em amostras no modo circuito de corrente. Neste capítulo vamos apresentar, de forma sucinta, os ajustes dos modelos apresentados no capítulo 5, com os resultados mostrados no capítulo 4. Dos ajustes serão obtidos, e discutidos, parâmetros físicos dos materiais (FEP, LDPE e HDPE).

6.2 - Teflon FEP

Apesar de o Teflon FEP ser um material já muito estudado, até o momento não foi elaborado um modelo realista que explique a evolução da corrente através da amostra sob irradiação eletrônica parcialmente penetrante. Vamos aproveitar os resultados do

Teflon FEP para mostrar que o modelo mais simples (modelo caixa) apresenta um ajuste razoavelmente bom, mas ainda é incompleto. Os modelos seguintes são progressivamente mais completos, pois adicionam fenômenos omitidos nos mais simples, mas acabam, por consequência incorporando mais parâmetros.

6.2.1 - Ajustes utilizando o modelo caixa

Nas figuras 6.1 e 6.2 mostramos os ajustes obtidos para duas amostras de Teflon FEP de 25 μm de espessura, submetidas a potenciais de polarização V_r negativos e positivos, irradiadas continuamente com um feixe de energia $E_{\text{ef}} = 9 \text{ keV}$ e corrente $I_p = 4,5 \times 10^{-8} \text{ A}$. A irradiação foi feita em circuito fechado, conforme descrito na seção 2.8.

Figura 6.1 - Ajuste teórico para potenciais de polarização, V_r , negativos, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente. Pontos: experimentais; linhas: teóricos.

Figura 6.2 - Ajuste teórico para potenciais de polarização, V_r , positivos, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente. Pontos: experimentais; linhas: teóricos.

Podemos observar que apesar de um ajuste relativamente bom, o modelo não reproduz o pico de corrente negativa que aparece no início da medida, bem visível para $V_r = -200$ V (Fig. 6.1). Nos ajustes dessas curvas, pela equação 5.12, usamos parâmetros, como a permissividade elétrica, espessura da amostra e área da região irradiada, conhecidos a priori. Assim, os parâmetros efetivamente ajustados foram: a profundidade de penetração dos elétrons primários (r), corrente efetiva injetada pelo feixe (I_{ef}) e a condutividade da região irradiada (g_1). O valor de g_2 foi considerado nulo, sendo uma boa aproximação, uma vez que seu valor tabelado é aproximadamente $10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

A tabela 6.1 apresenta os valores de grandezas experimentais usadas nos

experimentos das curvas 6.1 e 6.2, enquanto que a tabela 6.2 apresenta os parâmetros de ajuste.

Tabela 6.1 - Valores de grandezas experimentais utilizados nos experimentos com amostras de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	Valor
Constante dielétrica	ϵ (F.cm ⁻¹)	2,1
Condutividade na região não irradiada	g_2 (Ω .cm) ⁻¹	0,0
Espessura da amostra	L (μ m)	25,0
Área da região irradiada na amostra	A (cm ²)	7,0

Tabela 6.2 - Parâmetros médios utilizados no ajuste das curvas das figuras 6.1 e 6.2, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo	V _r (negativo)	V _r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μ m)	0,8	0,9
Condutividade na região irradiada	g_1 (Ω .cm) ⁻¹	9,5x10 ⁻¹⁴	6,5x10 ⁻¹⁴
Corrente efetiva injetada	I _{ef} (A)	-6,0x10 ⁻⁹	-6,0x10 ⁻⁹

A profundidade de penetração r foi usada como parâmetro de ajuste, e seu valor pode ser avaliado, com relativa precisão, pela relação de Glelhile [15]:

$$\log r_p = -5,100 + 1,358 \log \xi_p + 0,215 \log^2 \xi_p - 0,043 \log^3 \xi_p \quad (6.1)$$

onde r_p é dado em g/cm^2 e ξ_p deve ser dado em keV. Utilizando esta expressão, obtivemos para o Teflon FEP o valor $r \approx 1,0 \mu\text{m}$, para $\xi_p = 9 \text{ keV}$.

Uma outra avaliação da profundidade de penetração r , para o caso do Teflon FEP, pode ser obtida se considerarmos que a carga medida no eletrodo traseiro é consequência da variação da capacitância da amostra. Essa variação ocorre com o aparecimento de um eletrodo virtual na profundidade r , fazendo com que o capacitor tenha uma espessura final igual a $L - r$. Assim, temos:

$$\Delta Q = \Delta C V_0 \quad (6.2)$$

O valor ΔQ pode ser obtido pela integral da curva de corrente e o valor V_0 é o potencial de polarização aplicado. Assim temos:

$$r = \frac{\beta L}{1 + \beta} \quad (6.3)$$

$$\text{onde } \beta = \frac{L}{A \varepsilon V_0} \Delta Q \quad \text{e} \quad \Delta Q = \int_0^{t_f} I_2(t) dt$$

t_f é o tempo final da irradiação.

Utilizando a expressão 6.3 temos para a profundidade de penetração os valores médios apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3- Profundidade de penetração média, admitindo que a carga injetada fica acumulada nesta posição.

Potencial de polarização, V_r	Profundidade de penetração, r , (μm)
Positivo	$\sim 1,0$
Negativo	$\sim 0,9$

A partir dos parâmetros que foram utilizados nos ajustes das figuras 6.1 e 6.2 podemos determinar a densidade de carga e os campos elétricos nas regiões irradiada e não irradiada previstos. Nas figuras 6.3 e 6.4 pode-se observar o comportamento da densidade de carga, ζ , que é depositada em r em função do tempo de irradiação, para os vários potenciais de polarização V_r , aplicados na traseira da amostra.

Figura 6.3 - Curvas teóricas obtidas para a densidade de carga em função do tempo, armazenada em r para uma amostra de Teflon FEP polarizada com potências V_r positivos, e irradiada com elétrons de energia 9 keV.

Figura 6.4 - Curvas teóricas obtidas para a densidade de carga em função do tempo, armazenada em r para uma amostra de Teflon FEP polarizada com potenciais V_r negativos, e irradiada com elétrons de energia 9 keV.

Nas figuras 6.5 e 6.6 pode-se observar a dependência do campo elétrico na região irradiada em função do tempo para diferentes potenciais de polarização positivos e negativos, respectivamente. Pode-se observar, na figura 6.5, que o campo elétrico inicial é negativo mas, com o decorrer do tempo este torna-se cada vez menos negativo, passando pelo zero e estabilizando-se em um valor positivo de aproximadamente $1,4 \times 10^4$ V/cm. Já para a figura 6.6, onde utilizamos potenciais de polarização V_r negativos, pode-se observar que o campo elétrico E_1 , inicialmente positivo, decresce com o tempo, mas não cruza o eixo do zero, estabilizando-se também em torno de $1,4 \times 10^4$ V/cm.

Figura 6.5 - Curvas teóricas obtidas para o campo elétrico, E_1 , em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada positivamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.

O campo elétrico no regime estacionário para a região irradiada, sempre positivo, é o responsável pelo escoamento do excesso de carga injetada pelo feixe nesta condição. Se considerarmos que o valor da condutividade obtido para a região é de $g_1 = 6 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o campo elétrico $E_1 = 1,4 \times 10^4 \text{ V/cm}$, e tomando ainda a área da amostra como 7 cm^2 obtém-se para esta região uma corrente de aproximadamente $5,9 \times 10^{-9} \text{ A}$. Essa corrente tem sentido oposto à corrente de injeção, I_{ef} , e aproximadamente a mesma intensidade, anulando a corrente nessa região e mantendo, portanto, constante o valor da carga armazenada. Contudo, observando as figuras 6.7 e 6.8, vê-se que o campo elétrico na região não irradiada pouco se modifica, independentemente do sinal de polarização aplicado. Isso mostra que o campo devido ao potencial V_r é dominante nessa região.

Figura 6.6 - Curvas teóricas para o campo elétrico, E_1 em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada negativamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.

Figura 6.7 - Curvas teóricas obtidas para o campo elétrico, E_2 em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada positivamente e irradiada com elétrons com energia 9 keV.

Figura 6.8 - Curvas teóricas obtidos para o campo elétrico, E_2 , em função do tempo, para uma amostra de Teflon FEP polarizada negativamente e irradiada com elétrons com energia 9keV.

Este modelo, que considera principalmente os efeitos de corrente de deslocamento na região não irradiada e condutividade induzida na região não irradiada, ajusta muito bem as curvas de $I_2(t)$ para tempos próximos de 5 segundos, mas falha para tempos muito inferiores e muito superiores à esse valor.

6.2.2 - Ajustes utilizando o modelo caixa com condutividade dependente do tempo

O modelo 2 apresentado na seção 5.3 foi desenvolvido considerando a condutividade da região irradiada dependente do tempo, dada pela expressão 5.14. Para

ajustar os dados experimentais obtidos para irradiação contínua temos que determinar, ou pelo menos estimar, o valor da constante de crescimento τ_c , que é o tempo característico do crescimento exponencial da condutividade induzida pela irradiação. Para isso, utilizaremos os resultados obtidos através das medidas transientes (100 ms de irradiação).

Em princípio, poderíamos obter o valor de τ_c diretamente através do ajuste com os dados experimentais obtidos em medidas com irradiação contínua (pulso maior que 10s). Para isso, teríamos antes, que estimar o tempo de resposta do sistema de medidas. Neste caso, o tempo de resposta do sistema deve ser suficientemente rápido para que a evolução da condutividade no tempo possa ser observada. Para isso devemos conhecer as condições nas quais o experimento foi realizado. Se considerarmos que amostras de Teflon FEP possuem capacitância de aproximadamente 0,5 nF e que, a resistência do eletrômetro utilizado nas medidas de corrente foi de $10^7 \Omega$ obtemos um tempo de resposta do sistema da ordem de 5 ms. Este tempo pode ser considerado curto se comparado ao tempo total da medida. No entanto, devemos diminuir a escala de tempo de nossas medidas, possibilitando com isso observar melhor a fase inicial da curva de corrente. Para isto, introduzimos o método de medida pulsado que utiliza agora, no lugar do eletrômetro, um amplificador de corrente e no lugar do registrador, um osciloscópio com memória. Assim, através da aplicação de um pulso de corrente, de 100 ms, com o feixe de elétron primário, podemos estimar a constante de tempo τ_c , além de alguns outros parâmetros.

Nas figuras 6.9 e 6.10 apresentamos os ajustes das medidas transientes, utilizando o modelo 2 onde a condutividade da região irradiada depende do tempo, para

amostras polarizadas com potenciais negativos e positivos.

Figura 6.9 - Ajuste teórico obtido com o modelo 2, $g = g(t)$, para medidas transientes em amostras de Teflon FEP polarizadas com potenciais V_{s+} positivos.

Figura 6.10 - Ajuste teórico obtido com o modelo 2, $g = g(t)$, para medidas transientes em amostras de Teflon FEP polarizadas com potenciais V_{s-} negativos.

A curva teórica ajusta muito bem a subida inicial da corrente, obtendo com isso o valor de τ_c , mais a queda subsequente não é bem ajustada. Apesar disto a constante de decaimento τ_D também pode ser estimada. Na tabela 6.4 mostramos os parâmetros de ajustes obtidos para potenciais de polarização V_r negativos e positivos.

Tabela 6.4 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.9 e 6.10, para amostras de Teflon FEP irradiadas com um pulso de corrente primária na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)	V_r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	0,9	0,7
Condutividade final da região irradiada	g_E ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$6,4 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-13}$
Constante de crescimento de $g_I(t)$	τ_c (ms)	2	2
Constante de decaimento de $g_I(t)$	τ_D (ms)	20	10
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$-9,0 \times 10^{-9}$	$-1,0 \times 10^{-8}$

Uma vez obtido o valor do parâmetro τ_c e τ_D nas medidas transientes, podemos voltar e ajustar as curvas obtidas com irradiação contínua. Na figura 6.11 podemos observar como ficaram agora os ajustes para as curvas de corrente sob irradiação contínua, obtidos utilizando-se o modelo 2, para uma amostra de Teflon FEP polarizada negativamente.

Figura 6.11 - Ajuste teórico obtido utilizando-se o modelo 2, $g = g(t)$ para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente.

Pela figura 6.11 podemos observar que este modelo é capaz de ajustar melhor, não somente os dados iniciais da curva de corrente experimental, onde os valores iniciais são sempre negativos (inset), mas também os resultados experimentais obtidos para tempos posteriores a interrupção do feixe de elétrons. O modelo caixa tradicional (modelo 1) não ajusta nem a subida inicial da corrente sob irradiação e nem a curva de corrente depois de desligado o feixe.

Na tabela 6.5 apresentamos os parâmetros de ajuste que foram utilizados nos ajustes apresentados na figura 6.11.

Comparando os parâmetros da tabela 6.5, obtidos para irradiação contínua, com os contidos na tabela 6.4, para medidas transientes, podemos observar que em sua grande maioria estes são concordantes, excetuando-se o valor da constante de decaimento τ_D que para medidas longas, apresenta um valor muito maior que o obtido para as medidas

transientes, ou seja, 1 s e 20 ms respectivamente. Vale observar que os ajustes transiente e contínuo foram feitos com as mesmas equações. No caso do contínuo, fig. 6.11, sempre que o feixe é desligado aparecem picos de corrente, todos idênticos. O modelo ajusta muito bem esses picos, mas o significado de τ_D não deve ser o mesmo para os dois casos.

Tabela 6.5 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.11, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)
Profundidade de penetração do feixe	$r \text{ (}\mu\text{m)}$	0,9
Condutividade final da região irradiada	$g_F \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$	$9,0 \times 10^{-14}$
Constante de crescimento de $g_l(t)$	$\tau_c \text{ (ms)}$	2,0
Constante de decaimento de $g_l(t)$	$\tau_D \text{ (s)}$	1,0
Corrente efetiva injetada	$I_{ef} \text{ (A)}$	$2,0 \times 10^{-8}$

As curvas obtidas para a densidade de carga e campo elétrico por este modelo são muito semelhantes às obtidas com o modelo 1.

Na figura 6.12 apresentamos os ajustes obtidos com o modelo 2 em experimentos onde a amostra foi polarizada com potenciais V_r positivos e irradiada com um feixe de elétrons de energia 9 keV. Mais uma vez, podemos observar que a variação temporal da condutividade induzida pela irradiação, prevista por este modelo, é fator determinante para a explicação completa dos fenômenos observados experimentalmente. Observa-se também aqui, o pico de corrente no sentido positivo sempre que o feixe é desligado. Esses picos, são também para V_r positivo, ajustados pelo modelo.

Figura 6.12 - Ajuste teórico obtido utilizando-se o modelo 2, $g = g(t)$ para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente e polarizada positivamente.

Os parâmetros que foram utilizados no ajuste teórico das curvas da figura 6.12 estão apresentados na tabela 6.6. Se compararmos estes parâmetros com os obtidos para o regime transiente e para irradiação contínua com V_r negativo, tabelas 6.4 e 6.5, veremos que estes são razoavelmente concordantes entre si.

Tabela 6.6 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.12, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	$r \text{ (}\mu\text{m)}$	0,9
Condutividade final da região irradiada	$g_F \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-14}$
Constante de crescimento de $g_1(t)$	$\tau_c \text{ (ms)}$	2,0
Constante de decaimento de $g_1(t)$	$\tau_D \text{ (s)}$	1,0
Corrente efetiva injetada	$I_{ef} \text{ (A)}$	$-1,0 \times 10^{-8}$

A variação da densidade de carga e dos campos elétricos nas regiões irradiada e não irradiada prevista pelo modelo, são mais uma vez muito semelhantes às obtidas com o modelo 1 sendo por este motivo, omitidas.

O valor de $\tau_c = 2$ ms mostra que a condutividade induzida pela irradiação, RIC, cresce rapidamente no tempo, não tendo com isso influência significativa no ajuste da parte central das curvas. Contudo, este modelo pode prever o comportamento inicial da curva de corrente onde obtivemos valores de corrente iniciais negativos e proporcionais à corrente efetiva injetada pelo feixe incidente, comportamento este que não é possível de ser obtido com o modelo 1. Este modelo possibilitou também o ajuste das curvas de corrente mesmo depois de bloqueado o feixe de elétrons incidente.

6.2.3 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - Perfis SS

Esse modelo leva em consideração a variação espacial da condutividade. Por razões didáticas evitamos colocar a variação temporal da condutividade induzida pela radiação. Por esse motivo os ajustes no início e logo depois de desligada a irradiação, ficam prejudicados.

Na figura 6.13 apresentamos os resultados teóricos comparados aos experimentais obtidos para uma amostra de Teflon FEP polarizada negativamente, utilizando o modelo 3, que considera a condutividade da região irradiada dependente da posição, conforme descrito na seção 5.4.

Figura 6.13 - Ajuste teórico, linhas contínuas, obtido para o Teflon FEP, utilizando o modelo 3 e perfis SS, onde a condutividade da região irradiada é dependente da posição.

Comparando estes resultados com os obtidos para os modelos 1 e 2 podemos observar que este último é capaz de ajustar muito bem toda a parte central e final da curva de corrente. Na tabela 6.7 apresentamos os parâmetros que foram utilizados no ajuste das curvas da figura 6.13.

Tabela 6.7 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.13, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	0,6
Largura da região de decaimento	Δr (μm)	0,1
Condutividade final da região irradiada	g_0 ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$1,3 \times 10^{-13}$
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$-6,0 \times 10^{-9}$

O valor de $\Delta_r = 0,1 \mu\text{m}$ obtido no ajuste dos dados indica que a RIC não decai abruptamente em r para o valor intrínseco, como supusemos nos modelos 1 e 2. Vemos com este modelo que a variação da RIC com a posição é um fator importante a ser considerado nos modelos. Esta nova consideração faz a curva teórica se ajustar muito bem aos dados experimentais sobretudo para a parte final das curvas de corrente. Contudo, como já mencionamos, o modelo é insuficiente para ajustar a parte inicial das curvas de corrente e também os resultados obtidos para baixos valores de polarização, como por exemplo para o potencial de polarização $V_r = -200\text{V}$.

Na figura 6.14 apresentamos os resultados previstos pelo modelo para a densidade de carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função do tempo e da posição para o potencial de polarização $V_r = -800 \text{ V}$. Pode-se observar desta figura que as cargas ficam depositadas inicialmente ao redor da profundidade de penetração dos primários, aumentando sua densidade rapidamente com o tempo. Observamos também, que o máximo desta distribuição avança para além da profundidade de penetração r , para tempos de irradiação crescentes.

A variação do campo elétrico com a posição está apresentada na figura 6.15. Como para os modelos 1 e 2, mais uma vez podemos observar que o campo elétrico na região irradiada decresce rapidamente com o tempo de irradiação, enquanto o campo elétrico na região não irradiada sofre um pequeno acréscimo.

Figura 6.14 - Evolução do perfil da densidade de carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da profundidade para diferentes tempos de irradiação.

Figura 6.15 - Variação do perfil do campo elétrico em função da posição para diferentes tempos de irradiação.

Utilizando ainda o modelo 3, ajustamos os dados experimentais obtidos também para irradiação contínua, mas agora com potenciais de polarização positivos. Estes ajustes estão apresentados na figura 6.16.

Figura 6.16 - As linhas contínuas representam o ajuste teórico obtido com o modelo 3 para uma amostra de FEP irradiada continuamente.

Vemos que este novo modelo demonstra ser mais apropriado para explicar os resultados experimentais obtidos para a parte central e final das curvas de corrente obtidas pela irradiação contínua para as amostras de Teflon FEP.

Na tabela 6.8 apresentamos os parâmetros que foram utilizados nos ajustes das curvas da figura 6.16.

Tabela 6.8 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.16, para uma amostra de Teflon FEP irradiada continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	$r \text{ (}\mu\text{m)}$	0,7
Largura da região de decaimento	$\Delta r \text{ (}\mu\text{m)}$	0,13
Condutividade final da região irradiada	$g_0 \text{ (}\Omega.\text{cm)}^{-1}$	7.0×10^{-14}
Corrente efetiva injetada	$I_{ef} \text{ (A)}$	$-6,0 \times 10^{-9}$

Nas figuras 6.17 e 6.18 apresentamos mais uma vez a variação da densidade de portadores armazenados, ρ , com o tempo e a posição na região próxima à profundidade de penetração dos primários. Vemos que também para os portadores negativos, ocorre um deslocamento da posição do máximo em direção ao interior da amostra à medida que aumentamos o tempo de irradiação.

Figura 6.17 - Evolução do perfil de carga armazenada, $\rho(x,t)$ com o tempo e a posição para V_r positivo.

Na figura 6.18 podemos observar a evolução espacial e temporal do campo elétrico próximo da profundidade de penetração dos primários. Como nos modelos 1 e 2, o campo elétrico na região irradiada tem seu sentido invertido se o tempo de irradiação for suficientemente longo. Como observado anteriormente essa inversão do campo elétrico gera nesta região uma corrente de igual módulo mas sentido oposto à corrente de injeção, fazendo com que o sistema entre em equilíbrio. Neste novo modelo porém, observamos ainda um pequeno deslocamento dos portadores para além da profundidade de penetração r , figuras 6.14 e 6.17. Este deslocamento ocorre, pois agora consideramos que a condutividade entre as regiões irradiada e não irradiada decresce lentamente. Embora decrescente, a condutividade entre a região irradiada e não irradiada faz os portadores avançarem para o fundo desta região. É este deslocamento que gera uma pequena corrente que é a responsável pelo ajuste da parte final das curvas obtidas experimentalmente, o que não ocorria nos modelos anteriores.

Figura 6.18 - Evolução do perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da distância para diferentes tempos de irradiação.

6.2.4 - Ajustes teóricos obtidos com o modelo 4 - considerando movimento da carga espacial - Perfis SS

Vamos levar em conta, neste modelo, as variações espacial e temporal da condutividade. Na apresentação dos ajustes a seguir, tomaremos como ponto de partida as formas sigmoidais para os perfis da condutividade e da densidade de corrente efetivamente injetada. A utilização destes perfis, tem por objetivo dar continuidade lógica ao trabalho, podendo estabelecer uma comparação entre os resultados obtidos com o modelo 3 e este. Os ajustes obtidos com os perfis PQ, para o FEP foram muito próximos dos obtidos com os perfis SS. Por estes últimos apresentarem melhores resultados acabamos não apresentado neste trabalho os ajustes obtidos com os perfis PQ.

O modelo 4, que apresentamos na seção 5.5 e que será utilizado agora para o ajuste das curvas de corrente, tem como condição que um dos portadores de cargas seja fixo. Como já discutido anteriormente, esta aproximação é boa pois, para a maioria dos polímeros a mobilidade dos portadores positivos e negativos são diferentes, prevalecendo o movimento de um deles. Para o caso do FEP o portador de carga de maior mobilidade é o positivo [33], e por isso utilizamos nestes ajustes a condição em que os portadores de carga negativos são fixos.

Nas figuras 6.19 e 6.20, apresentamos mais uma vez, os pontos experimentais obtidos para o FEP e que foram apresentados na seção 4.3.1.1. As linhas contínuas representam os resultados dos ajustes obtidos com o modelo 4 usando os perfis SS.

Figura 6.19 - Ajuste para o FEP utilizando o modelo 4, perfis sigmoidais para $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ e V_r negativos.

Figura 6.20 - Ajuste para o FEP utilizando o modelo 4, perfis sigmoidais para $g(x)$ e $J_{ef}(x)$ e V_r positivos.

Na tabela 6.9 apresentamos os parâmetros que foram utilizados para os ajustes

das figuras 6.19 e 6.20. A constante de crescimento da condutividade da região irradiada foi tomada dos ajustes com o modelo 2, tabela 6.4.

Observando as figuras vemos que obtivemos uma boa concordância entre o modelo e os resultados experimentais. Observamos que a mobilidade, a máxima densidade de portadores permitida nas armadilhas e a condutividade final da região irradiada são muito próximos aos citados na literatura [1]. O valor do tempo de soltura dos portadores aprisionados foi considerado, para o ajuste, como sendo um tempo infinito.

Tabela 6.9 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente das figuras 6.19 e 6.20, para amostras de FEP irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo	V_r (negativo)	V_r (positivo)
Mobilidade do portador positivo	μ (cm ² /V.s)	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$
Mobilidade do portador negativo	μ (cm ² /V.s)	0	0
Condutividade final da região irradiada	g_f (Ω .cm) ⁻¹	$8,0 \times 10^{-14}$	$7,0 \times 10^{-14}$
Profundidade de penetração do feixe	r (μ m)	1,0	1,0
Largura da região de decaimento	Δr (μ m)	0,1	0,1
Constante de crescimento de $g(x,t)$	τ_c (ms)	2,0	2,0
Tempo de armadilhamento	τ_t (s)	2,0	10,0
Dens. máxima de portadores aprisionados nas armadilhas	ρ_m (C/cm ³)	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$-6,0 \times 10^{-9}$	$-6,0 \times 10^{-9}$

Nas figuras 6.21, 6.22 e 6.23 apresentamos, respectivamente, o comportamento previsto pelo modelo 4 para a densidade de carga aprisionada em função da profundidade e do tempo de irradiação, da densidade de carga livre e do campo elétrico no interior da amostra. Destas figuras podemos observar que a carga positiva é injetada para o interior da amostra. Contudo, a densidade de carga livre decresce rapidamente com o tempo, que juntamente com o comportamento previsto para o campo elétrico explica, mais uma vez, o fato da corrente ir para zero mesmo mantendo-se a irradiação aplicada. Observando ainda a figura 6.21, onde obtém-se uma densidade máxima de portadores aprisionados de aproximadamente $1,4 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^3$, podemos concluir que as armadilhas não são completamente preenchidas ($\rho_m = 2,0 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^3$).

Figura 6.21 - Densidade de portadores aprisionados previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r negativos.

Figura 6.22 - Densidade de portadores livres previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r negativos.

Figura 6.23 - Campo elétrico previsto pelo modelo 4 com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente, obtido do ajuste da curva de $V_r = -800\text{V}$ da figura 6.19.

As figuras 6.24 a 6.26 apresentam os resultados obtidos para a densidade de carga aprisionada, densidade de carga livre e a variação do campo elétrico previstos pelo modelo 4 mas, agora, para potenciais de polarização V_r positivos. Destas figuras podemos observar que não ocorre injeção de portadores para o interior da amostra, como no caso anterior (V_r negativo). Neste caso, observa-se que ocorre um recuo das densidades de carga para a região mais próxima do eletrodo frontal.

Figura 6.24 - Densidade de portadores aprisionados previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r positivos.

Figura 6.25 - Densidade de portadores livres previsto pelo modelo 4, com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente com ξ_p 9 keV e potenciais de polarização V_r positivos.

Figura 6.26 - Campo elétrico previsto pelo modelo 4 com perfis SS, para uma amostra de FEP irradiada continuamente, obtido do ajuste da curva de $V_r = 800$ V da figura 6.20.

6.3 - Amostras de polietileno de baixa densidade, LDPE

Os ajustes teórico-experimentais para as amostras de LDPE mostraram que os modelos 1 e 2 são inadequados. A curva de corrente experimental decai muito mais lentamente que o previsto pelos modelos. Contudo a comparação dos resultados experimentais com os modelos 3 e 4 foram muito bons, como veremos a seguir. Na tabela 6.10 apresentamos os parâmetros experimentais que foram utilizados nos ajustes apresentados nas seções seguintes.

Tabela 6.10 - Parâmetros experimentais que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente para as amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Constante dielétrica	ϵ (F.cm ⁻¹)	2,5
Condutividade na região não irradiada	g_i (Ω .cm) ⁻¹	0,0
Espessura da amostra	L (μ m)	60
Área da região irradiada na amostra	A (cm ²)	7,0
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	-6,0x10 ⁻⁹

6.3.1 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - Perfis SS

Na figura 6.27 mostramos a comparação entre as curvas teóricas e os pontos experimentais obtidos para amostras de polietileno de baixa densidade, LDPE, irradiadas na condição de circuito fechado e polarizada com potenciais positivos, conforme descrito na seção 4.3.1.2

Figura 6.27 - Ajuste teórico-experimental obtido com o modelo 3 para amostras de LDPE polarizadas negativamente.

Na tabela 6.11 apresentamos os parâmetros que foram utilizados no ajuste das curvas da figura 6.27.

Tabela 6.11 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.27, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	1,5
Largura da região de decaimento	Δr (μm)	0,2
Condutividade final da região irradiada	g_0 ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$1,0 \times 10^{-13}$
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$-6,0 \times 10^{-9}$

Nas figuras 6.28 e 6.29 apresentamos os resultados teóricos obtidos com o modelo 3 para a evolução do perfil da carga armazenada, $\rho(x,t)$ e do campo elétrico no interior da amostra, previstos pelo modelo no ajuste da curva de $V_r = -800$ V da figura 6.27.

Figura 6.28 - Evolução da carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da posição para diferentes tempos de irradiação.

Figura 6.29 - Perfil do campo elétrico com a posição para vários tempos de irradiação.

Na figura 6.30 apresentamos os resultados dos ajustes obtidos com o modelo

3 - perfis SS, para o LDPE irradiado agora com potenciais de polarização positivos.

Figura 6.30 - Ajuste teórico obtido com o modelo 3 para amostras de LDPE polarizadas positivamente.

Na tabela 6.12 apresentamos os parâmetros que foram utilizados nos ajustes das curvas da figura 6.30.

Tabela 6.12 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.30, para uma amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	1.2
Largura da região de decaimento	Δr (μm)	0,7
Condutividade final da região irradiada	g_0 ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$1,0 \times 10^{-13}$
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$-6,0 \times 10^{-9}$

Quando polarizado positivamente, o ajuste nos dá um valor relativamente grande de Δr para o LDPE, mostrando que a largura da fronteira entre as regiões irradiada e não irradiada é bem mais larga que para o FEP e mesmo para o LDPE, quando polarizado negativamente. Provavelmente isso se deve ao fato de que a condutividade intrínseca do LDPE ser maior que a do FEP e os portadores negativos são mais móveis (maior mobilidade) que os positivos. Esse fator é que determina o decaimento mais lento nas curvas de corrente se comparadas as obtidas para a amostra de Teflon FEP. Nas figuras 6.31 e 6.32 podemos observar que, de fato, o centróide de carga avança para o interior da amostra.

Figura 6.31 - Perfil da carga armazenada, $\rho(x,t)$ em função da posição para vários tempos de irradiação.

Como observado para o FEP, para valores positivos de polarização, o campo elétrico tem no final do carregamento, o seu sentido invertido - na região irradiada (fig. 6.32).

Figura 6.32 - Perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da posição para diferentes tempos de irradiação.

6.3.2 - Ajustes utilizando o modelo 4: - Considerando movimento da carga espacial - Perfis PQ.

Para o ajuste dos dados experimentais do LDPE com o modelo 4, consideramos que os portadores móveis são os negativos [33]. Assim, utilizamos no modelo as equações que pressupõem que os portadores positivos estão fixos.

A figura 6.33 apresentada abaixo mostra o ajuste da curva transiente obtida com o modelo 4 para os potenciais de polarização $V_r = -500\text{ V}$ e $V_r = -800\text{ V}$. O objetivo deste ajuste foi obter a constante de crescimento da condutividade τ_c para ser utilizado posteriormente no ajuste das curvas obtidas pela irradiação contínua. Desses ajustes obtivemos $\tau_c = 0,8\text{ ms}$.

Figura 6.33 - Ajuste das medidas transientes com o modelo 4 para a obtenção da constante τ_c .

Na figura 6.34 apresentamos o ajuste dos dados experimentais apresentado na

seção 4.3.1.2, para potenciais de polarização negativos, utilizando o modelo 4 e perfis PQ. Os parâmetros empregados para o ajuste das curvas experimentais com o modelo teórico desta figura estão apresentados na tabela 6.13. Não foi possível, com esse modelo ajustar a corrente após o desligamento do feixe eletrônico.

Figura 6.34 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o LDPE polarizado negativamente utilizando o modelo 4.

Nas figuras 6.35, 6.36 e 6.37 apresentamos a variação da densidade de carga aprisionada, variação da densidade de carga livre e do campo elétrico, em função da posição e diferentes tempos, obtidos do ajuste da figura 6.42 para curva de $V_r = -800\text{ V}$.

Observamos que não há injeção de portadores para a região não irradiada (fig. 6.35 e 6.36). Na figura 6.35 vemos também que o preenchimento das armadilhas na região irradiada é relativamente intenso, ou seja, para $t = 20\text{ s}$ a grande maioria das

armadilhas estão preenchidas atingindo a sua densidade máxima $\rho_m = 6,0 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^3$. O campo elétrico na região irradiada, que é positivo, decresce com o tempo de irradiação mas mantém, ao final do processo de carga da amostra, o seu sentido inicial.

Tabela 6.13 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.34, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)
Mobilidade do portador positivo	$\mu \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$	0
Mobilidade do portador negativo	$\mu \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$	$5,0 \times 10^{-11}$
Condutividade final da região irradiada	$g_f \text{ (}\Omega.\text{cm)}^{-1}$	$5,4 \times 10^{-14}$
Condutividade na região não irradiada	$g_i \text{ (}\Omega.\text{cm)}^{-1}$	0
Profundidade de penetração do feixe	$r \text{ (}\mu\text{m)}$	2,5
Constante de crescimento de $g(x,t)$	$\tau_c \text{ (ms)}$	0,8
Tempo de armadilhamento	$\tau_t \text{ (s)}$	10,0
Tempo de soltura	$\tau_d \text{ (s)}$	$1,0 \times 10^{20}$
Dens. máxima de portadores aprisionados	$\rho_m \text{ (C/cm}^3\text{)}$	$6,0 \times 10^{-4}$

Figura 6.35 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 através do ajuste da figura 6.34.

Figura 6.36 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e através do ajuste da figura 6.34.

Figura 6.37 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 obtido com o ajuste da figura 6.34.

Na figura 6.38 apresentamos o resultado obtido com o modelo 4 - perfis PQ para o ajuste da curva de corrente de uma amostra de LDPE polarizada positivamente e irradiada nas condições descritas na seção 4.3.1.2. Podemos observar que mais uma vez os resultados previstos pelo modelo são bons se comparados aos obtidos experimentalmente. Os parâmetros que foram utilizados no ajuste dos dados estão apresentados na tabela 6.14.

Figura 6.38 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o LDPE polarizado positivamente utilizando o modelo 4.

Nas figuras 6.39, 6.40 e 6.41 apresentamos o comportamento previsto pelo modelo para a densidade de carga aprisionada, densidade de carga livre e campo elétrico, em função da posição, respectivamente, obtidos do ajuste dos dados da figura 6.38 e utilizando a curva com $V_r = -800$ V. Os resultados da figura 6.39 mostram que para o LDPE ocorre injeção dos portadores negativos para o volume da amostra mesmo não tendo sido preenchidas completamente as armadilhas da região irradiada. A figura 6.40 que apresenta a variação da densidade de portadores livres com a posição, confirma a alta injeção de portadores para a região não irradiada. Na figura 6.41 vemos que mais uma vez, o campo elétrico na região irradiada, que é inicialmente negativo, inverte seu sentido assumindo finalmente valores positivos.

Tabela 6.14 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.38, para amostras de LDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V _r (positivo)
Mobilidade do portador positivo	μ (cm ² /V.s)	0
Mobilidade do portador negativo	μ (cm ² /V.s)	1,0x10 ⁻¹⁰
Condutividade final da região irradiada	g_f (Ω.cm) ⁻¹	5,6x10 ⁻¹⁴
Condutividade na região não irradiada	g_i (Ω.cm) ⁻¹	0
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	2,3
Constante de crescimento de g(x,t)	τ_c (ms)	0,8
Tempo de armadilhamento	τ_t (s)	13,0
Tempo de soltura	τ_d (s)	1.0x10 ²⁰
Dens. máxima de portadores aprisionados	ρ_m (C/cm ³)	6,0x10 ⁻⁴

Figura 6.39 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 através do ajuste da figura 6.38.

Figura 6.40 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e através do ajuste da figura 6.38.

Figura 6.41 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 e obtido com o ajuste da figura 6.38.

6.4 - Amostras de polietileno de alta densidade, HDPE

Nesta seção apresentamos os resultados do ajuste teórico obtido com o modelo 3 para amostras de polietileno de alta densidade, HDPE, irradiadas continuamente conforme descrito no capítulo 4, seção 4.3.1.3. Também para o HDPE não foi possível obter ajustes satisfatórios das curvas experimentais com os modelos 1 - modelo caixa e modelo 2 - condutividade da região irradiada dependente do tempo. Com o modelo 3 - com a condutividade dependente da posição, obtivemos bons ajustes somente com os perfis sigmoidais.

Na tabela 6.15 apresentamos os parâmetros experimentais que mantivemos fixos nos ajustes dos dados experimentais com os modelos teóricos.

Tabela 6.15 - Parâmetros experimentais que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente para as amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Constante dielétrica	ϵ (F.cm ⁻¹)	2,5
Condutividade na região não irradiada	g_i (Ω .cm) ⁻¹	0,0
Espessura da amostra	L (μ m)	50
Área da região irradiada na amostra	A (cm ²)	7,0
Corrente efetiva injetada	I_{ef} (A)	$6,0 \times 10^{-9}$

6.4.1 - Ajustes utilizando o modelo 3: - Condutividade variável com a posição - perfis SS.

Na figura 6.42 apresentamos os resultados dos ajustes teórico-experimentais obtidos utilizando-se o modelo 3 - perfis SS, para amostras de HDPE polarizadas com potenciais V_r negativos. Os parâmetros de ajustes utilizados estão apresentados na tabela 6.16.

Figura 6.42 - Ajuste teórico obtido com o modelo 3 - perfis SS, para amostras de HDPE polarizadas negativamente.

Tabela 6.16 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.42, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (negativo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	1,0
Largura da região de decaimento	Δr (μm)	0,57
Condutividade final da região irradiada	g_F ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$2,75 \times 10^{-13}$

Mais uma vez, pelas figuras 6.43 e 6.44, podemos observar que este modelo prevê também para o HDPE um avanço do perfil de carga com o tempo de irradiação para além da profundidade de penetração dos primários.

Figura 6.43 - Perfil da carga armazenada no interior da amostra, $\rho(x,t)$ em função da posição para diferentes tempos de irradiação.

Figura 6.44 - Perfil do campo elétrico no interior da amostra em função da posição para diferentes tempos de irradiação.

Na figura 6.45 apresentamos o ajuste teórico-experimental obtido para amostras de HDPE irradiadas continuamente e polarizadas com V_r positivos.

Figura 6.45 - Resultado do ajuste teórico obtido com o modelo 3 - perfis SS, para amostras de HDPE polarizadas com V_r positivos.

Os parâmetros empregados nos ajustes dos dados da figura 6.45 estão apresentados na tabela 6.17.

Tabela 6.17 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.45, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	1,0
Largura da região de decaimento	Δr (μm)	0,34
Condutividade final da região irradiada	g_F ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$1,36 \times 10^{-13}$

6.4.2 - Ajustes utilizando o modelo 4: - Considerando movimento da carga espacial - Perfis PQ.

Os ajustes dos dados obtidos pela irradiação contínua em amostras de HDPE foram, como no caso do LDPE, realizados considerando-se que os portadores livres são os negativos.

Na figura 6.46 apresentamos os resultados obtidos do ajuste da curva de corrente com o modelo 4 - perfis PQ, que como para os casos anteriores, considera também a variação da condutividade da região irradiada com o tempo. Os parâmetros que foram utilizados no ajuste estão apresentados na tabela 6.18. Vemos que para o caso do HDPE polarizado negativamente, nosso modelo é bastante falho na previsão dos

resultados obtidos experimentalmente.

A constante de crescimento da condutividade da região irradiada τ_c foi estimada pelo ajuste do modelo 2 com as medidas transientes que utilizam V_r positivos.

Figura 6.46 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o HDPE, polarizado negativamente, utilizando o modelo 4 - perfis PQ.

Os parâmetros de ajuste utilizados para fitar os dados experimentais das curvas da figura 6.46, estão apresentados na tabela 6.18.

Tabela 6.18 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.46, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Mobilidade do portador positivo	μ (cm ² /V.s)	0
Mobilidade do portador negativo	μ (cm ² /V.s)	$5,0 \times 10^{-11}$
Condutividade final da região irradiada	g_f ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$1,1 \times 10^{-14}$
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	2,3
Constante de crescimento de $g(x,t)$	τ_c (ms)	10,0
Tempo de armadilhamento	τ_t (s)	10,0
Tempo de soltura	τ_d (s)	$1,0 \times 10^{20}$
Dens. máxima de portadores aprisionados	ρ_m (C/cm ³)	$6,0 \times 10^{-4}$

Nas figuras 6.47, 6.48 e 6.49 apresentamos para o HDPE, polarizado com $V_r = -800$ V, a variação da densidade de carga aprisionada, a variação da densidade de carga livre e o campo elétrico, com a profundidade, obtidos do ajuste com o modelo 4. Da figura 6.47 vemos que as armadilhas da região irradiada são rapidamente preenchidas; ao mesmo tempo, da figura 6.48, vemos que a densidade de portadores livres se mantém bastante elevada. O comportamento do campo elétrico, também para este caso, apresenta de forma geral o mesmo comportamento já observado anteriormente.

Figura 6.47 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ através do ajuste da figura 6.46.

Figura 6.48 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, através do ajuste da figura 6.46.

Na figura 6.43 apresentamos o resultado do ajuste com o modelo 4 - perfis PQ para amostras de HDPE irradiadas continuamente e polarizadas com potenciais V_r positivos. Os parâmetros que foram utilizados nos ajustes estão apresentados na tabela 6.19.

Figura 6.49 - Ajuste dos dados experimentais obtidos para o HDPE, polarizado positivamente, utilizando o modelo 4 - perfis PQ.

Na tabela 6.19 apresentamos os parâmetros utilizados no ajuste dos dados da figura 6.49.

Tabela 6.19 - Parâmetros médios que foram utilizados no ajuste das curvas de corrente da figura 6.49, para amostras de HDPE irradiadas continuamente na condição de circuito fechado.

Grandeza	Símbolo e unidade	V_r (positivo)
Mobilidade do portador positivo	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0
Mobilidade do portador negativo	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	$5,0 \times 10^{-11}$
Condutividade final da região irradiada	g_f ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	$1,0 \times 10^{-13}$
Profundidade de penetração do feixe	r (μm)	$1,5 \times 10^{-4}$
Constante de crescimento de $g(x,t)$	τ_c (ms)	10,0
Tempo de armadilhamento	τ_t (s)	14,0
Tempo de soltura	τ_d (s)	$1,0 \times 10^{20}$
Dens. máxima de portadores aprisionados	ρ_m (C/cm^3)	$6,0 \times 10^{-4}$

Nas figuras 6.50, 6.51 e 6.52 apresentamos respectivamente o comportamento da densidade de carga aprisionada, densidade de carga livre e o campo elétrico, em função da profundidade obtidos do ajuste da figura 6.49. Vemos das figuras que também para o HDPE a injeção de portadores negativos para além da região irradiada é bastante intensa. O preenchimento das armadilhas na região irradiada é também muito intenso, favorecendo com isso a injeção dos portadores. Vemos que para este caso a profundidade máxima obtida pelos portadores em $t = 20$ é de aproximadamente duas vezes a profundidade inicial.

Figura 6.50 - Densidade de portadores aprisionados em função da posição e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ através do ajuste da figura 6.49.

Figura 6.51 - Densidade de portadores livres em função da posição para diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, através do ajuste da figura 6.49.

Figura 6.52 - Campo elétrico em função da profundidade e diferentes tempos de irradiação previsto pelo modelo 4 - perfis PQ, para o ajuste da figura 6.49.

Capítulo 7

Comentários finais, conclusões e sugestões

7.1 - Introdução

Apesar de construído há praticamente dez anos, o canhão de elétrons utilizado neste trabalho foi, até recentemente, empregado somente para o estudo de propriedades de emissão de superfície [5, 11, 12]. Este trabalho, que foi realizado em paralelo com o trabalho de mestrado do aluno Lucas F. Santos [13] (em polímeros condutores) é pioneiro no Grupo de Polímeros B. Gross, no estudo de mecanismos de transporte de portadores em meios dielétricos.

Foram feitas medidas com amostras de Teflon FEP e de polietilenos. A diferença estrutural básica entre esses materiais é que os polietilenos são à base de hidrogênio e o FEP à base de flúor. Como se pode observar, essa variação de composição química não chega a influenciar substancialmente o comportamento da corrente $J(t)$ medida em circuito modo de corrente durante e após a irradiação por feixe eletrônico, como inicialmente suspeitávamos.

Os modelos que foram desenvolvidos levaram em consideração a radiação não totalmente penetrante, produzindo assim uma região irradiada e outra não irradiada. Na

irradiada surge um aumento na condutividade devido à geração de portadores de ambos os sinais - condutividade induzida pela radiação (RIC). Partimos do clássico modelo de caixa, tanto para a corrente quanto para a condutividade, e discutimos a validade de tratamentos mais recentes que separam cargas livres e aprisionadas, ambas geradas pela radiação, nas equações de transporte.

Sempre trabalhamos na condição de deposição de cargas negativas. Um dos modelos, por nós usado, tem a flexibilidade de se poder escolher qual tipo de portador móvel (responsável pela condução) e de portador fixo (rapidamente aprisionado na estrutura do material). Esse modelo, o quarto por nós desenvolvido, é o mais completo e que incorpora mais parâmetros. No entanto, a combinação da análise dos resultados de ajustes obtidos com mais de um modelo, foi importante para melhor compreender os fenômenos envolvidos e para uma melhor definição dos valores de parâmetros obtidos.

7.2 - Considerações finais e conclusões sobre os modelos

Podemos, sumariamente, descrever a aplicação dos quatros modelos, bem como sua importância na análise dos materiais estudados.

7.2.1 - Modelo Caixa

Não obtive êxito no ajuste das medidas experimentais dos polietilenos. Para o Teflon FEP, no entanto, os ajustes, tanto para polarizações positivas quanto negativas, foram razoavelmente bons. Os valores da condutividade induzida obtidos nos ajustes para

as duas polaridades de campo, balizaram os ajustes obtidos com os modelos mais sofisticados. Apesar do bom ajuste para a amostra de FEP, este modelo não prevê a subida inicial de corrente e nem ajusta a curva de corrente para tempos longos.

7.2.2 - Modelo caixa com $g_1(t)$

Esse modelo ainda não explica os resultados experimentais obtidos com amostras de polietileno. Já, nos ajustes com o FEP, a melhora é sensível em relação ao modelo anterior. Apesar de não apresentar um perfeito ajuste da subida inicial da curva de corrente, o comportamento por ele previsto é próximo ao dos resultados experimentais. Continua, entretanto, não ajustando as curvas para tempos longos. Para esses ajustes, são obtidos valores de tempo de subida da condutividade induzida (τ_c) e tempo de queda (τ_D). O valor de τ_c é usado como parâmetro nos modelos mais elaborados.

7.2.3 - Modelo com condutividade variável com a posição

O modelo que considera a condutividade induzida variável com a posição ajusta, razoavelmente bem, as curvas de corrente obtidas com o LDPE e o HDPE. Na análise do FEP esse modelo teve êxito no ajuste para tempos longos, que não foi conseguido com os modelos anteriores. Nesse modelo a deposição de carga pelo feixe

não é abrupta como nos modelos caixas sendo, portanto, necessário a introdução da largura da região de decaimento, Δr , como parâmetro de ajuste. Esse parâmetro de ajuste, entretanto, tem um valor muito bem definido, pois fora do valor ajustado a curva teórica tende a se distanciar muito da forma da curva experimental. Esse modelo, para as amostras de polietileno, fornecem valores diferentes de Δr para as polaridades positivas e negativas.

7.2.4 - Modelo considerando movimento de carga espacial

Nesse modelo introduzimos vários outros parâmetros devido ao grande número de fenômenos agora considerados: mobilidade da carga espacial e das cargas geradas pela radiação, tempo de captura nas armadilhas e densidade máxima de portadores capturados. Entretanto, os demais parâmetros usados foram aqueles obtidos nos modelos anteriores.

Esse modelo, ajusta bem as curvas de corrente dos três materiais usados, e apresenta as curvas de perfis de densidade de cargas livres e aprisionadas, e do campo elétrico ao longo de toda a amostra. Ele é, ainda, um modelo mais realista pois considera, ainda que não explicitamente, os fenômenos cinéticos de geração-recombinação, captura-soltura (trap-detraping) e preenchimento de armadilhas (trap filling)

7.3 - Curva de emissão

O resultado que obtivemos para a curva de emissão de amostras com diferentes camadas de alumínio depositadas, mostrou-se muito importante no estabelecimento das condições experimentais utilizadas. Utilizando a curva de $\sigma_{\text{máx}}$ versus a espessura do eletrodo, pudemos verificar que esta representa uma boa possibilidade de se avaliar a camada de óxido de alumínio formada nos eletrodos depositados.

7.4 - Sugestões para trabalhos futuros

7.4.1 - Determinação do perfil da carga armazenada

O conhecimento do perfil da carga armazenada seria um dado experimental de relevada importância para o desenvolvimento dos modelos. Com base nestas informações poderíamos balizar melhor os resultados previstos pelo modelo dando aos mesmo um maior grau de confiabilidade. A análise que fizemos na literatura parece indicar que o método mais adequando para este tipo de medida seria o LIMM. Este método apresenta, dependendo da condições em que é realizado, uma resolução que atualmente está em aproximadamente 0,3 μm . Com esse valor, o método ainda é pouco confiável na determinação do perfil de deposição de cargas em nossas amostras de Teflon FEP onde a profundidade de injeção e a largura da região de decaimento são baixas. Contudo, para as amostras de polietileno os resultados poderiam ser um pouco mais confiáveis.

7.4.2 - Medida de corrente termoestimulada

As medidas de corrente termoestimulada podem contribuir para avaliar a densidade máxima de portadores presos nas armadilhas, ρ_m , além de fornecer a energia de ativação desses portadores. Assim, mais este parâmetro de ajuste poderia ser estimado tornando os fenômenos previstos pelos modelos mais próximos da realidade.

7.4.3 - Aperfeiçoamento do modelo

O passo natural nesse momento seria resolver o sistema de equações do modelo 4 sem aproximação dada pela equação 5.37. Assim, teríamos que resolver agora um sistema com quatro equações: equações 5.32 à 5.35. A comparação dos resultados previstos por este modelo mais completo, pode ser especialmente útil não somente para melhor explicar o comportamento dos materiais estudados mas, também, para explicitar as limitações da aproximação que introduzimos no modelo 4.

7.4.4 - Medidas de tempo de voo

A introdução do gerador de pulsos no canhão de elétrons revelou que nosso sistema é limitado quanto a largura mínima de um pulso em 1 ms. Contudo, para medidas de tempo de voo em materiais que apresentam portadores de baixa mobilidade,

a largura desse pulso é ainda, pequena o suficiente, para que a medida possa ser realizada (o tempo de trânsito dos portadores deve ser muito menor que a largura do pulso). Nestas medidas temos contudo de tomar muito cuidado com os efeitos da variação da condutividade da região irradiada que, como vimos, produz elevados valores de corrente, valores estes que podem se sobrepor ao produzido pelo deslocamento de portadores através da amostra. Dos estudos que realizamos neste trabalho concluímos que para estas medidas devemos trabalhar com baixas energias de aceleração dos elétrons primários, minimizando a profundidade de penetração dos elétrons primários e conseqüentemente da região onde a condutividade é modificada. Isso equivale, nos casos onde se utiliza um pulso de luz, a um alto valor no coeficiente de absorção eletroóptico. Se houver necessidade de se fazer medidas com pulsos de menor duração, todo o sistema óptico do canhão de elétrons (eletrostático) deve ser repensado, procurando-se sempre minimizar as capacitâncias parasitas.

Referências Bibliográficas

- [1] Sessler G.M. - IEEE Tras. on Elect. Insul., Vol. 27, No 5, pg. 961-973, october (1992).
- [2] Gross, B.; von Seggern, H.; West, J.E. - J. Appl. Phy. 58, 2333 (1984).
- [3] von Seggern, H. - IEEE Tras. Nuc. Sci. NS-32, 1503 (1985).
- [4] Hessel, R.; Gross, B. - IEEE Tras. on Elect. Insul., 27, No4,p831, August (1992).
- [5] Chinaglia, D.L.; Dissertação de Mestrado- IFQSC/USP (1992).
- [6] Ansbacher F. and Ehrenberg.W. - Proc.Phys. Soc. A 64 , 362 (1951).
- [7] Spear W.E. - Proc. Phys. Soc. B 68 , 991 (1955).
- [8] Gross,B.; Sessler G.M. and West.J.E. - Appl. Phys. Lett. 22, 315 (1973).
- [9] Gross, B.; Sessler G.M. and West.J.E. - Appl. Phys. 45 , 2841 (1974).
- [10] Gross, B. Oliveira, L.N. - J. Appl. Phy. 46, No7, pg.3132-38, july (1975).
- [11] Hessel. R; - Tese de Doutorado - IFQSC/USP (1990)
- [12] Pintão, C. A. F. - Tese de Doutorado. IFSC/USP (1996).
- [13] Santos. L.F. - Dissertação de Mestrado. IFSC/USP (1998).
- [14] Gross, B.; Hessel, R. - IEEE, Tras. on Elect. Insul. 26, No. 1, p.18 (1991).
- [15] Sessler. G.M. - Physical Principles of Electrects In: Electrets, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980).
- [16] Fowler, J.F. - Proc. Roy. Soc. (London), 236A, 464 (1956).

- [17] Chudleigh, Pw. - J. Appl. Phys., 47, p 4475 (1976).
- [18] Gross, B. Faria, R.M. and Ferreira, G.F.L. J. - Appl. Phys. 52, p 571 (1981).
- [19] Matsuoka, et al. - IEEE, Tras. Nuc. Sci. Vol. NS-23, p 1447 Oct. (1976).
- [20] Berkley, D.A. - J. Appl. Phys. Vol. 50, p 3447, May (1979).
- [21] Adesida, I. et al - J. Appl. Phys. Vol. 51, p 5962, Nov. (1980).
- [22] Labonte, K - Annual Report, Conf. on Elec. Insulation and Dielectric Phenomena, (1981).
- [23] Goto K. and Ishikawa k. - Japanese Jour. of Appl. Phys. Vol 7, N° 3, p227 (1968)
- [24] Seiler, H. - J. Appl. Phys. 54, No11, R1 (1983).
- [25] W.E. Spear, Proc. Phys. Soc. Lond. B68. p991 (1955).
- [26] B.Gross. and P. Günther - IEEE Transactions on Nuclear Science, vol 40 No 2 pg 83-87 (1993).
- [27] C. Bowlt and W. Ehrenberg - J. Phys. C, 2, 159 (1969).
- [28] L.F. Santos, Chinaglia D.L., Faria R.M. - Syntetic Metals - aceito para publicação (1999).
- [29] Decker, A.J. - Solid State Physics, Prentice-Hall, Inc, Sixth printing, p. 422 (1962).
- [30] Olesik J. and Całusiński B., Thin Solid Films, 238, pg 271-275 (1994).
- [31] Giacometti J.A. Minami G. DeReggi A.S., Dickens B and Chinaglia D.L.- Proc. 8th Int. Symp. on Electrets, Paris pp 212-217 (1994).
- [32] Bloß P., Stefen M., Schäfer H. Yang G-M. and Sessler G.M., J. Phys. D: Appl. Phys. **30** pp1668-1675 (1997).
- [33] Ieda M., Mizutani T. Ikeda S., IEEE Tras. on Elect. Insul., vol. EI-21, No. 3, pg 301-306, june (1986).

- [34] Gross, B. Oliveira, L.N. - J. Appl. Phy. 45, No11, pg 4724-29, November (1974).
- [35] Gross B., Sessler, G.M., von Seggern and West J. E. Appl. Phys, Lett. 34 (9), 1 May (1979).
- [36] Forsythe, G.E. & Wasow, W.R. - Finite-Difference Methods for Partial Differential Equations. John Wiley & Sons, Inc., (1967).
- [37] Smith, G.D. - Numerical Solution of Partial Differential Equations. Oxford University Press, (1974).

Apêndice A

Métodos numéricos e computacionais

A.1 - Modelos que utilizam resolução numérica

Os modelos apresentados nas seções 5.3, 5.4 e 5.5, não possuem solução analítica sendo, portanto, necessário recorrer a métodos numéricos para resolvê-los. Os métodos numéricos empregado neste trabalho são basicamente três; Runge-Kutta de 4ª ordem com passo fixo ou variável; integração pelo método de Simpson generalizado; e o método das diferenças finitas.

Por ser o método das diferenças finitas um método um pouco mais elaborado e talvez menos conhecido, faremos a seguir uma pequena apresentação do mesmo.

A.2 - Método das diferenças finitas

O método das diferenças finitas [36,37] emprega uma rede retangular, no plano x - t formada por linhas igualmente espaçadas, paralelas aos eixos x e t . As linhas paralelas ao eixo dos x têm espaçamento Δt e as paralelas ao eixo dos t possuem espaçamento Δx . As soluções aproximadas para as equações diferenciais são encontradas nos pontos de intersecção destas linhas, chamados pontos de rede (figura A.1). Os índices k e j são usados para designar os pontos da rede com coordenadas $x_k = k\Delta x$ e $t_j = j\Delta t$ de maneira que o campo elétrico $E(k,j)$ e as densidades de carga na banda de condução $\rho_c(k,j)$ e nas armadilhas $\rho_i(k,j)$ representam os valores destas funções no ponto de coordenada (x_k, t_j) . As soluções aproximadas são obtidas pela substituição de cada derivada da equação

diferencial, num ponto da rede, por quocientes entre diferenças envolvendo os valores das funções neste ponto e/ou em um pontos vizinhos. Este processo resulta em equações algébricas para as funções nos pontos da rede, que propagam a solução de uma linha do tempo para a próxima.

Figura A.1 - Ilustração da rede de pontos usada no método das diferenças finitas.

Para exemplificar suponha que desejemos resolver o seguinte sistema de equações diferenciais;

$$c \frac{\partial}{\partial t} E(x, t) = J(t) - \mu \rho_c(x, t) E(x, t) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t(x,t) = \frac{\rho_c(x,t)}{\tau_t} - \frac{\rho_t(x,t)}{\tau_d} \quad (\text{A.2})$$

$$\rho_c(x,t) = \epsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) - \rho_t(x,t) \quad (\text{A.3})$$

Para escrever estas equações na forma de diferenças finitas escrevemos as derivadas como razões entre duas **diferenças finitas** em vez de **diferenciais**, o que transforma as equações diferenciais em equações algébricas. Assim,

$$\epsilon \frac{[E(k,j+1) - E(k,j)]}{\Delta t} = J(j) - \mu \rho_c(k,j) E(k,j) \quad (\text{A.4a})$$

$$\frac{\rho_t(k,j+1) - \rho_t(k,j)}{\Delta t} = \frac{\rho_c(k,j)}{\tau_t} - \frac{\rho_t(k,j)}{\tau_d} \quad (\text{A.5a})$$

A derivada espacial do campo elétrico, equação de Poisson, pode ser escrita de três maneiras distintas:

$$\rho_c(k,j) = \epsilon \frac{E(k,j) - E(k-1,j)}{\Delta x} - \rho_t(k,j) \quad (\text{A.6a})$$

$$\rho_c(k,j) = \epsilon \frac{E(k+1,j) - E(k,j)}{\Delta x} - \rho_t(k,j) \quad (\text{A.6b})$$

$$\rho_c(k,j) = \epsilon \frac{E(k+1,j) - E(k-1,j)}{2\Delta x} - \rho_t(k,j) \quad (\text{A.6c})$$

A forma (A.6a) é conhecida como diferença para trás. A equação (A.6b) é conhecida como diferença para frente, e a equação (A.6c), como diferença central, sendo esta última que utilizamos em nosso trabalho.

Sendo conhecidos E e ρ_t em todos os pontos $0 \leq k \leq M$ da linha j, estas equações permitem a determinação destes na linha j+1.

Uma outra alternativa para resolver este sistema de equações seria:

$$\epsilon \frac{[E(k,j+1) - E(k,j)]}{\Delta t} = J(j+1) - \mu \rho_c(k,j+1)E(k,j+1) \quad (\text{A.4b})$$

$$\frac{\rho_t(k,j+1) - \rho_t(k,j)}{\Delta t} = \frac{\rho_c(k,j+1)}{\tau_t} - \frac{\rho_t(k,j+1)}{\tau_d} \quad (\text{A.5b})$$

$$\rho_c(k,j+1) = \epsilon \frac{E(k+1,j+1) - E(k-1,j+1)}{2\Delta x} - \rho_t(k,j+1) \quad (\text{A.6d})$$

Onde apresentamos somente a forma equivalente para a equação (A.6c).

O método que usa as equações (A.4a) (A.5a) e (A.6a-c) é conhecido como **Método das Diferença Finitas Explícito**. Aquele que usa as equações (A.4b) (A.5b) e (A.6d), como em nosso caso em particular, é conhecido como **Método das Diferenças Finitas Implícito**.

Nos métodos das diferenças finitas explícitos, sempre se usa os valores já conhecidos no tempo t_j para se calcular os valores novos ainda desconhecidos na linha $j + 1$ (ou no tempo t_{j+1}). No segundo caso, método das diferenças finitas implícitos, usa-se os valores novos, ainda desconhecidos, o que faz com que as equações algébricas assim obtidas sejam acopladas. Contudo, observando o segundo termo do segundo membro da eq. (A.4b) vemos que este termo dá um caráter não linear a esta equação, o que resulta, obviamente, num sistema algébrico também não linear. Para simplificar a resolução deste sistema substituímos $\mu\rho E$ por $\mu\rho\langle E \rangle$ e fazemos o cálculo iterativamente considerando na primeira iteração;

$$\langle E^{(0)}(k, j+1) \rangle = E(k, j) \quad (\text{A.7})$$

O que resulta em $E^{(0)}(k, j+1)$. Posteriormente fazemos novas iterações usando sempre o valor obtido anteriormente ou seja:

$$\langle E^{(n)}(k, j+1) \rangle = E^{(n-1)}(k, j+1) \quad (\text{A.8})$$

onde, $1 \leq n \leq \text{nit}$.

Este procedimento pode ser repetido quantas vezes for necessário; nos nossos cálculos usamos entre 2 e 6 iterações ($2 \leq \text{nit} \leq 6$) para cada incremento do tempo, tomando como valor inicial para a próxima linha de tempo o valor da anterior, ou seja, $\langle E^{(0)}(k, j+1) \rangle = E(k, j)$.

Este processo iterativo também é utilizado para se calcular a densidade de corrente $J(t)$.